

Beeinflusst Kohlenstoff in den Belägen die Korrosion?

**S. Horn
R. Warnecke**

Beeinflusst Kohlenstoff in den Belägen die Korrosion

Prof. Dr. Siegfried Horn, Universität Augsburg
Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, GKS, Schweinfurt

1 Einleitung

Die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer ist wesentlich verursacht durch eine chlorierende Atmosphäre und chlorid-/sulfatreiche Salzschnmelzen. Begünstigt werden können solche Vorgänge durch eine reduzierende Atmosphäre, die die Bildung einer oxidischen Schutzschicht an der Oberfläche der Überhitzerrohre behindern kann. Obwohl eine reduzierende Atmosphäre im Bereich der Rauchgase nicht zu erwarten ist, könnte sie unmittelbar im Bereich der Oberfläche der Überhitzerrohre unter den sich bildenden Belägen auftreten. Eine mögliche Ursache könnte die Anwesenheit von Kohlenstoff in diesem Bereich darstellen, der zu einer Reduzierung des Sauerstoffpartialdrucks beitragen kann. In welcher Form Kohlenstoff in die Reaktionszone der Überhitzerrohroberfläche eingebracht werden könnte, ist nicht vollkommen klar. Die vorliegende Untersuchung dient dem Zweck, den Bereich der Überhitzerrohroberfläche, das Korrosionsprodukt und die angrenzenden Beläge auf die Anwesenheit von Kohlenstoff, und damit die Möglichkeit einer dadurch verursachten reduzierenden Atmosphäre, zu untersuchen.

Um einen räumlich aufgelösten Nachweis des Kohlenstoffs zu erreichen wurde als Methode die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie gewählt. Dabei ist der Nachweis von Kohlenstoff nicht unproblematisch, da die dazu verwendete charakteristische Röntgenstrahlung wegen ihrer geringen Energie eine hohe Absorption aufweist, die insbesondere in inhomogenen Matrices zu Verfälschungen bei der Absolutbestimmung von Konzentrationen führt. Dennoch lassen sich vergleichende Aussagen machen und insbesondere erhöhte Kohlenstoffkonzentrationen in Abhängigkeit des Orts nachweisen.

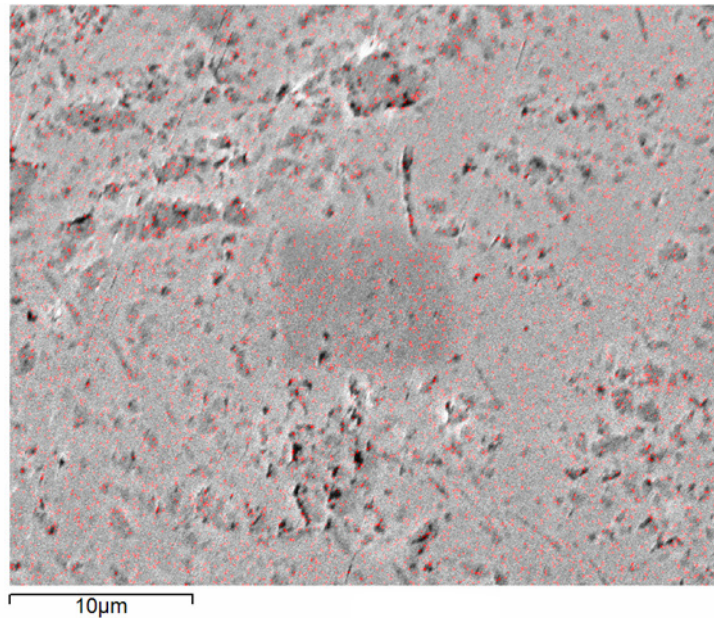
Aussagen darüber, in welcher Form der Kohlenstoff vorliegt (Carbid, Carbonat, usw.) sind auf der Basis der Untersuchungen noch nicht möglich.

Untersucht wurden die Grenzbereiche zwischen Überhitzerrohr (Material 15 Mo 3), Korrosionsprodukt und Belag, sowie Verschalung (Material Sicromal 8), Korrosionsprodukt und Belag.

2 Ergebnisse

2.1 Unkorrodiertes Rohr

Abb. 1 zeigt die Schlifffläche eines unkorrodierten 15 Mo 3 Rohrs.



Kohlenstoff wird in den rot markierten Bereichen, hauptsächlich als Cementit, nachgewiesen. Durch die inhomogene Verteilung ist eine quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehalts nicht möglich. Erwartet wird eine Konzentration von ungefähr 1 At.-% (Atom-%). Aufgrund des Fehlers der Absorptionskorrektur, die von einer homogenen Kohlenstoffverteilung ausgeht, ergeben sich rund 2 At.-%. Auffällig ist, dass im Bereich des äußeren Randes des Rohrs eine schichtartige Struktur auftritt, in deren Bereich eine hohe Konzentration von Löchern und anderen Defekten beobachtet wird (**Abb. 2a und b**)

Abb. 2a

Elektronenmikroskopische Aufnahme des äußeren Rands eines 15 Mo 3 Rohrs

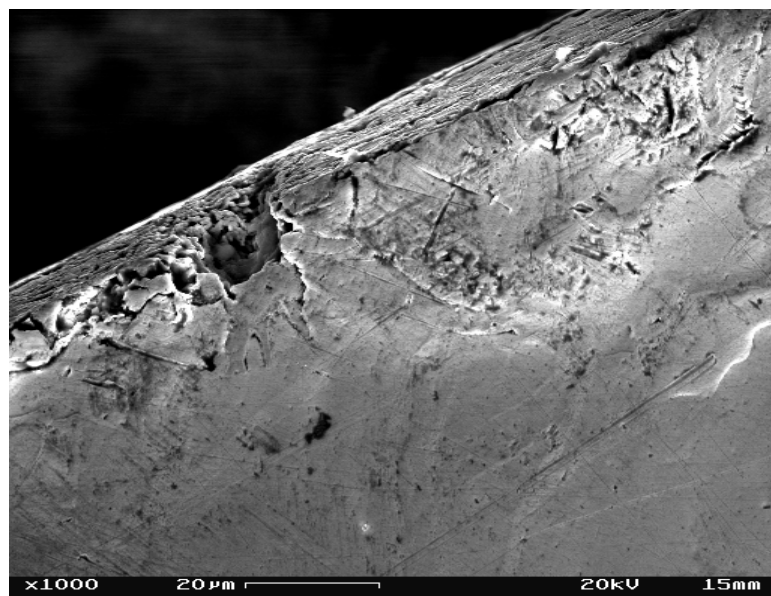
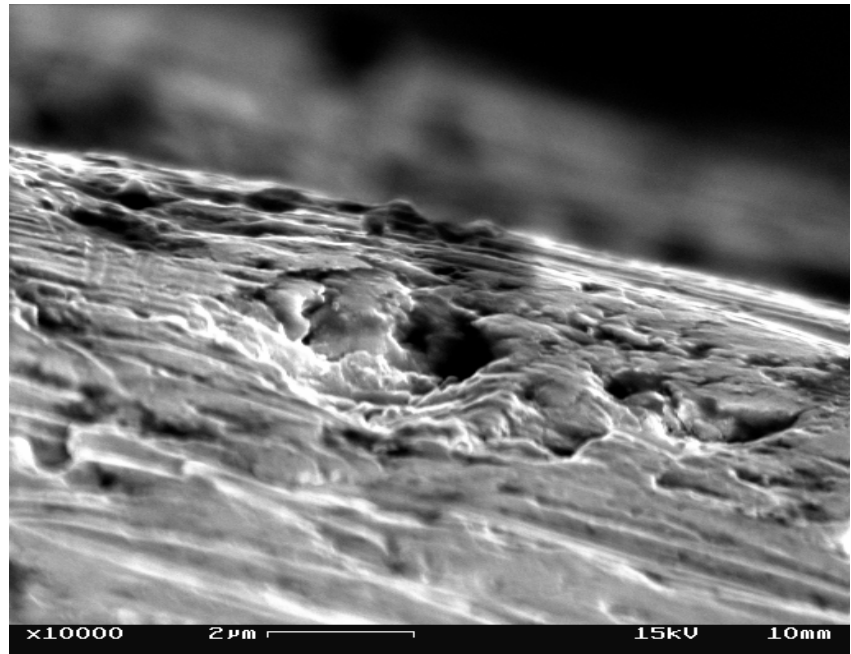


Abb. 2b

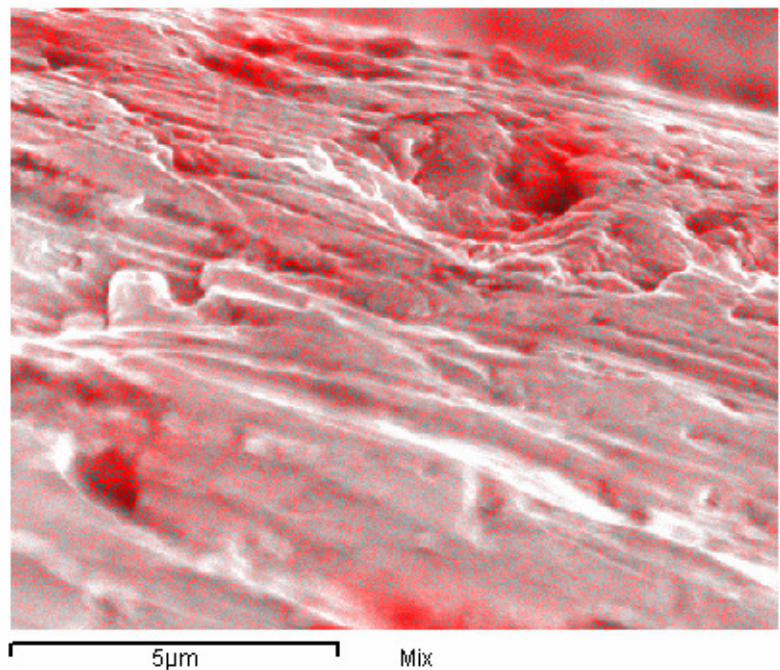
Vergrößerter Ausschnitt aus dem Randbereich eines 15 Mo 3 Rohrs



Diese schichtartige Struktur tritt bei Rohren aus unterschiedlicher Produktion auf. Auffällig ist eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration in diesem Bereich, die bei der Herstellung bzw., Nachbehandlung der Rohre auftreten könnte. Derartige Mulden könnten Sammelstellen für Eutektika sein. In diesen Mulden könnte dann elektrochemische Korrosion ablaufen, ähnlich wie bei wässriger Korrosion. Dazu zeigt **Abb. 2c** ein elektronenmikroskopisches Bild, dem die Verteilung der Kohlenstoffkonzentration rot überlagert ist

Abb. 2c

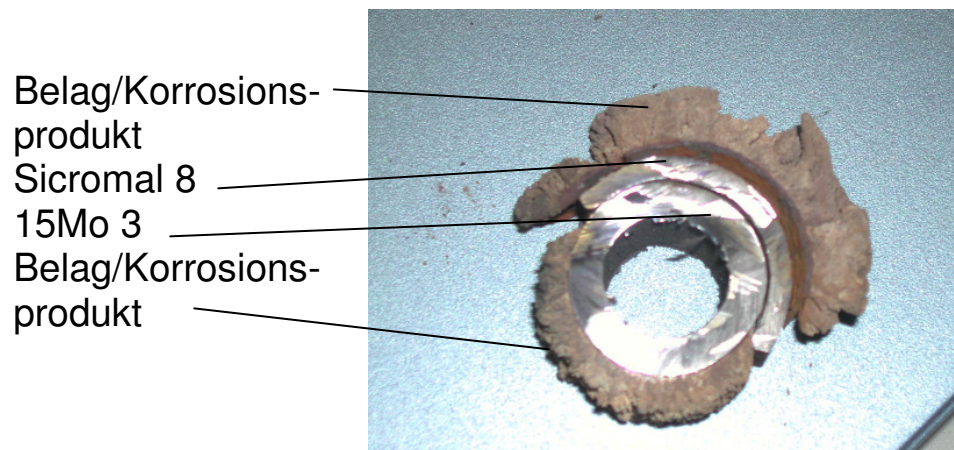
Aufnahme des äußeren Rands eines 15 Mo 3 Rohrs. Der nachgewiesene Kohlenstoff ist rot gekennzeichnet



2.2 Korrodiertes Rohr

Die hier untersuchten korrodierten Proben sind in **Abb. 3** gezeigt. Die Ablagerungen auf dem Sicromal 8 waren dem anströmenden Rauchgas zugewandt, die Beläge auf dem 15 Mo 3 Stahl entstammen der Rauchgas-abgewandten Seite.

Abb. 3:
Probenstück



Zuerst wurde die Oberfläche des **Sicromal 8** untersucht, von der Belag und Korrosionsprodukt mechanisch entfernt worden waren. Die Analyse eines Bereichs von 2 x 2 mm ergab die in **Tabelle 1** gezeigten mittleren Werte. Insbesondere im Fall des Kohlenstoffs ist der Absolutwert aus den oben erwähnten Gründen mit einem möglichen großen Fehler anzunehmen. Fest steht dennoch, dass die Kohlenstoffkonzentration höher als im reinen Sicromal 8 ($< 2\%$) ist. Zusätzlich werden Natrium, Schwefel und Chlor in erheblicher Konzentration gefunden. Das Konzentrationsverhältnis von Alkalimetallen zu Schwefel und Chlor deutet darauf hin, dass ein Teil des Eisens in Form von Chlorid und/oder Sulfat vorliegt.

Tabelle 1

Element	Gew.-%	Atom-%
C K	3.79	9.40
O K	26.48	49.32
Na K	1.13	1.47
Al K	0.78	0.86
Si K	0.77	0.81
S K	1.57	1.46
Cl K	4.29	3.61
K K	0.53	0.40
Ca K	0.25	0.19
Cr K	5.36	3.07
Mn K	0.33	0.18
Fe K	54.38	29.02
Zn K	0.16	0.07

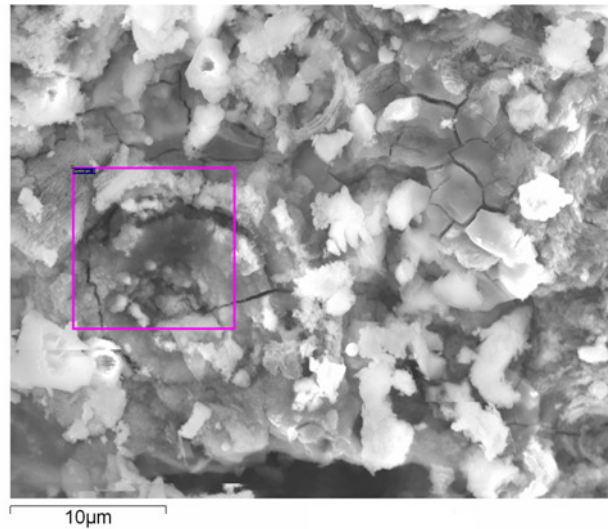
Tabelle 2

Element	Gew.-%	Atom-%
C K	6.25	15.72
O K	22.79	43.02
Na K	0.15	0.20
Al K	0.38	0.42
Si K	0.33	0.36
S K	1.48	1.39
Cl K	5.11	4.35
K K	0.20	0.16
Ca K	0.07	0.05
Cr K	3.73	2.17
Mn K	0.27	0.15
Fe K	59.04	31.93
Zn K	0.20	0.09

Eine mit höherer Auflösung durchgeführte Messung zeigt, dass die Oberfläche aus schollenförmigen Strukturen besteht, die teilweise von im Elektronenbild dunklen oder hellen Bereichen überdeckt sind. An diesen drei charakteristischen Formationen wurden Analysen über einen Bereich von wenigen Mikrometern vorgenommen. Der violett gerahmte Bereich in **Abb. 4** zeigt den Bereich, dessen Elementkonzentrationen in **Tabelle 2** wiedergegeben sind.

Abb. 4

Schollenförmige Strukturen auf der korrodierten Sicromal 8 Oberfläche. Das violette Viereck kennzeichnet den Bereich der durchgeführten Analyse (s. Tabelle 3)



Auffällig ist die stark erhöhte Kohlenstoffkonzentration, einhergehend mit einer signifikanten Chlorkonzentration, während die Konzentration von Alkalimetallen eher gering ist. Dies deutet darauf hin, dass das Chlor zumindest teilweise in Form von Eisenchlorid vorliegt. **Abb.5** zeigt den Bereich der in **Tabelle 3** wiedergegebenen Analyse (violett gerahmt) der schollenförmigen Strukturen.

Abb. 5

Analysenbereich einer schollenförmiger Struktur auf korrodiertem Sicromal 8

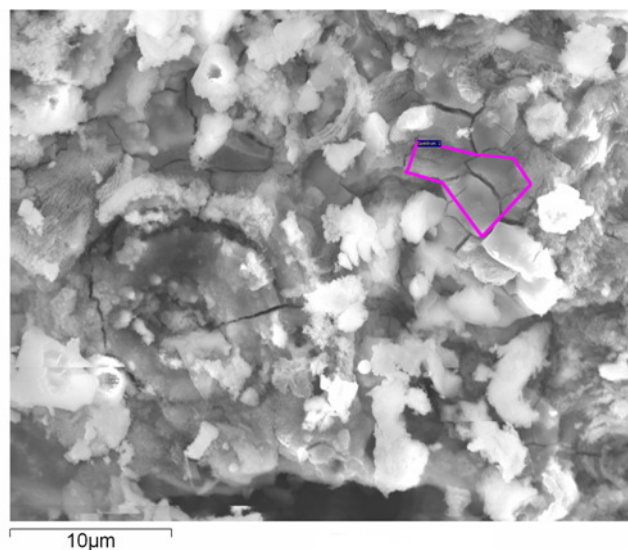


Tabelle 3

Element	Gew.-%	Atom-%
C K	1.19	3.26
O K	24.08	49.65
Na K	0.27	0.39
Al K	0.61	0.75
Si K	0.71	0.83
P K	0.02	0.02
S K	1.60	1.65
Cl K	2.85	2.65
K K	0.12	0.10
Cr K	4.62	2.93
Mn K	0.38	0.23
Fe K	63.28	37.38
Ca K	0.13	0.10
Zn K	0.03	0.02

Während sich Alkalimetall- und Schwefelkonzentration in diesem Bereich im Vergleich zu **Tabelle 2** nicht signifikant ändern, ist die Kohlenstoff- und Chlorkonzentration deutlich niedriger. Das Sauerstoff-Eisen(Chrom)-Verhältnis in beiden Bereichen ist konsistent mit der Annahme, dass Eisen hauptsächlich in Form von Magnetit oder Hämatit vorliegt.

Das Ergebnis der Analyse eines im Elektronenbild hellen Bereichs (**Abb. 6**) zeigt **Tabelle 4**. Die Alkalimetallkonzentration ist im Vergleich zu den beiden zuvor analysierten Bereichen erhöht, ebenso die Sauerstoffkonzentration. Das legt die Vermutung nahe, dass hier Alkalimetallsulfate, oder, da der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zu dem Bereich der reinen Schollen auch hier erhöht

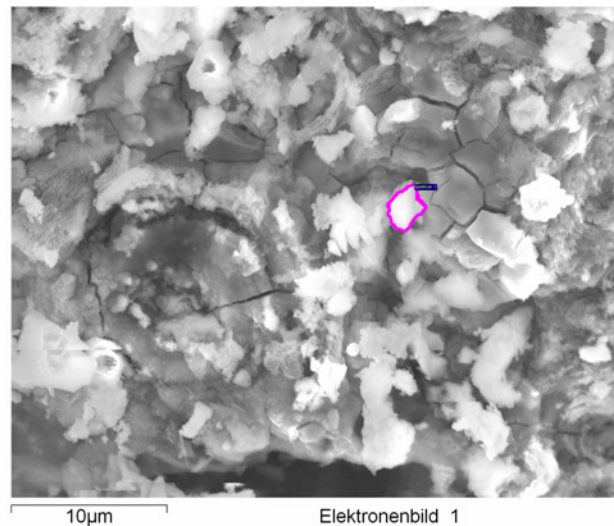
ist, eventuell Alkalicarbonate vorliegen. Dafür spricht auch die reduzierte Eisenkonzentration in diesem Bereich.

Tabelle 4

Element	Gew.-%	Atom-%
C K	3.27	7.39
O K	34.64	58.79
Na K	1.06	1.25
Al K	0.62	0.63
Si K	0.65	0.63
S K	2.13	1.80
Cl K	4.58	3.51
K K	0.47	0.33
Ca K	0.10	0.07
Cr K	2.63	1.37
Mn K	0.59	0.29
Fe K	48.83	23.74
Ni K	0.22	0.10
Zn K	0.17	0.07

Abb. 6

Analysenbereich einer hellen Ablagerung auf korrodiertem Sicromal 8



Eine definitive Aussage, in welcher Form der nachgewiesene Kohlenstoff vorliegt, lässt sich zur Zeit nicht treffen. Mögliche Formen sind u.a. Ruß, Carbonat und Carbide.

Um die Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration als Funktion der Tiefe zu untersuchen, wurde ein Linienprofil eines Sicromalquerschnitts gemessen (**Abb. 7**). Hohe Spektrennummern entsprechen Spektren nahe der korrodierten Sicromal Oberfläche. Die aus den Spektren bestimmten Konzentrationen von Kohlenstoff, Chrom und Mangan sind in **Abb. 8** (beliebige Einheiten) dargestellt. Während der Chromgehalt zur Oberfläche hin leicht abzunehmen scheint, steigt der Kohlenstoffgehalt nahe der korrodierten Oberfläche an.

Abb. 7 Position der Punkte der Konzentrationsbestimmung

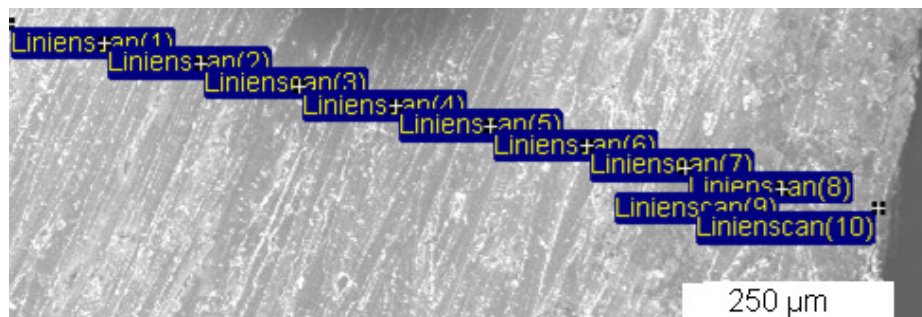
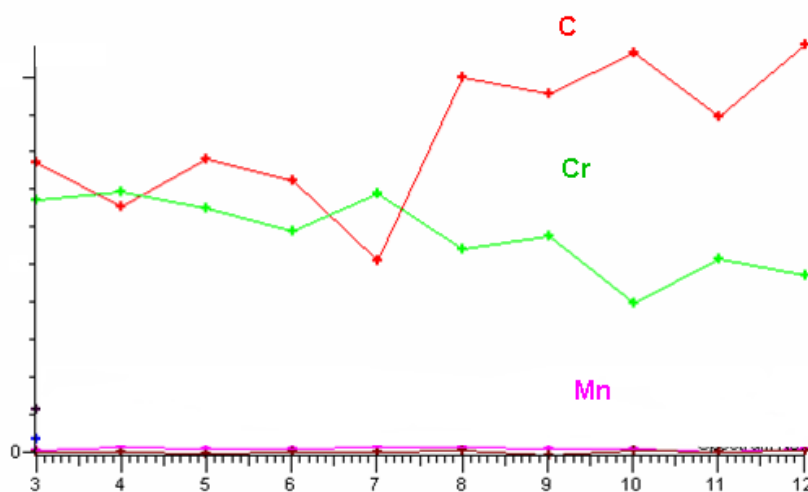


Abb. 8 Konzentration von Kohlenstoff, Chrom und Mangan in beliebigen Einheiten



Im Gegensatz zum rohrnahen Bereich (als rohrnaher Bereich wird hier und im Folgenden der Bereich des Korrosionsprodukts und des rohrwandnahen Rohr-Bereichs bezeichnet) konnte im Belag kein Kohlenstoff nachgewiesen werden (**Abb. 9**). Dieses Ergebnis lässt sich auf verschiedene Weise deuten:

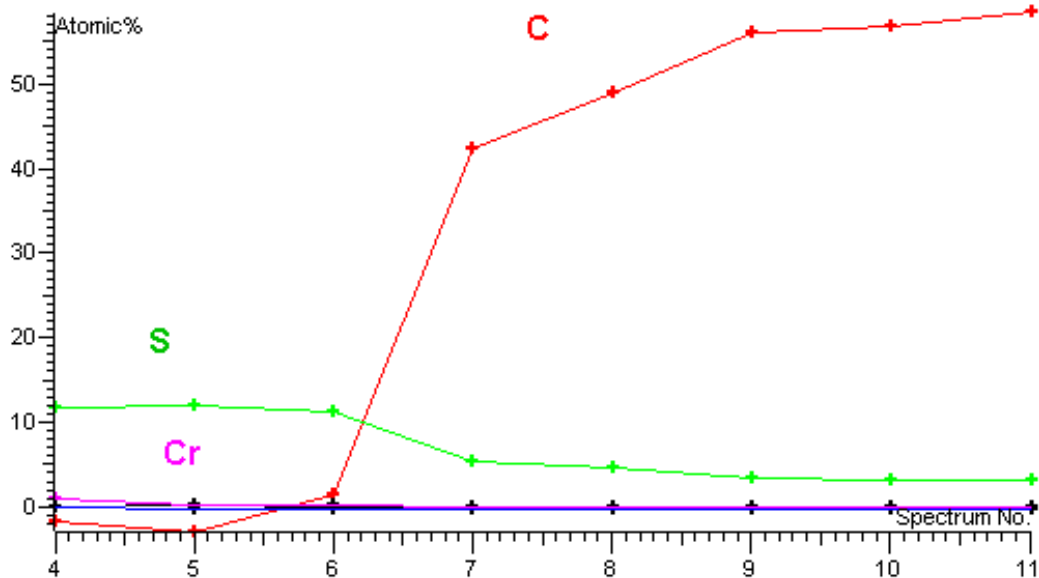
1. Der Kohlenstoff wird (z.B. in der Form von Ruß) beim Hochfahren des Kessels abgeschieden, bevor sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.
2. Der Kohlenstoff dringt als gasförmige Komponente (z.B. CO, CO₂ oder als Zersetzungsprodukt von Carbonaten) in Rohrnähe ein
3. Der Kohlenstoff wird aus dem Stahl herausgelöst und reichert sich in Rohrnähe an

Zum Vergleich soll nun der rohrnahe Bereich eines korrodierten 15 Mo 3 Stahls betrachtet werden, und zwar in einem dem Rauchgasstrom abgewandten Bereich. Es wurden dazu zunächst Tiefenprofile des Übergangs von Rohr zu Korrosionsprodukt aufgenommen, um die mögliche Anwesenheit von Kohlenstoff nahe der Rohrwand nachzuweisen. Tatsächlich zeigt sich in einigen Profilen eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration beim Übergang von Rohr zu Korrosionsprodukt. Ein solches Profil ist in **Abb. 10** gezeigt, in der die Intensität von Fe, Mn und C K-Kante als Funktion des Ortes aufgetragen ist. Der Übergang von Rohr zu Korrosionsprodukt wird durch den Abfall der Intensität in Fe- und Mn-Signal angezeigt (**Abb. 10b und c**). Im Bereich dieses Abfalls tritt eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration auf (**Abb. 10a**). Eine quantitative Analyse gemittelt über einen Teil von 15 Mo 3, Korrosionsprodukt und Belag (**Abb. 11**) ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Wieder lässt sich Kohlenstoff in diesem Grenzbereich nachweisen, und zwar deutlich erhöht gegenüber der Analyse, die nur den angrenzenden Belag erfasst (**Abb. 12, Tabelle 6**). Der Belag weist gegenüber dem rohrnahen Bereich eine deutlich höhere Konzentration von Schwefel und Kalium auf, während Chlor nicht nachzuweisen ist. Die Aufnahme eines Linienprofils über einen Teil des Belags (**Abb.13**) zeigt eine ausgeprägte Korrelation zwischen Kalium- und Schwefelkonzentration und legt somit nahe, dass die beiden Elemente in der Form von Kaliumsulfat vorliegen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Erwartung, dass in diesem Bereich der Anlage die Sulfatierung der Chloride erfolgt ist.

Abb. 9

Linienprofil der Grenze zwischen Belag und Korrosionsprodukt auf Sicromal 8

**Tabelle 5**

Elementkonzentration im Grenz-
bereich 15 Mo3/Korrosions-
produkt/Belag

Element	Gew.-%	Atom-%
C K	3.51	9.01
O K	24.32	46.91
Na K	2.69	3.62
S K	2.58	2.48
Cl K	0.98	0.85
K K	1.70	1.34
Ca K	0.53	0.41
Cr K	0.18	0.11
Fe K	59.77	33.03
Zn K	0.66	0.31
Pb M	1.23	0.18

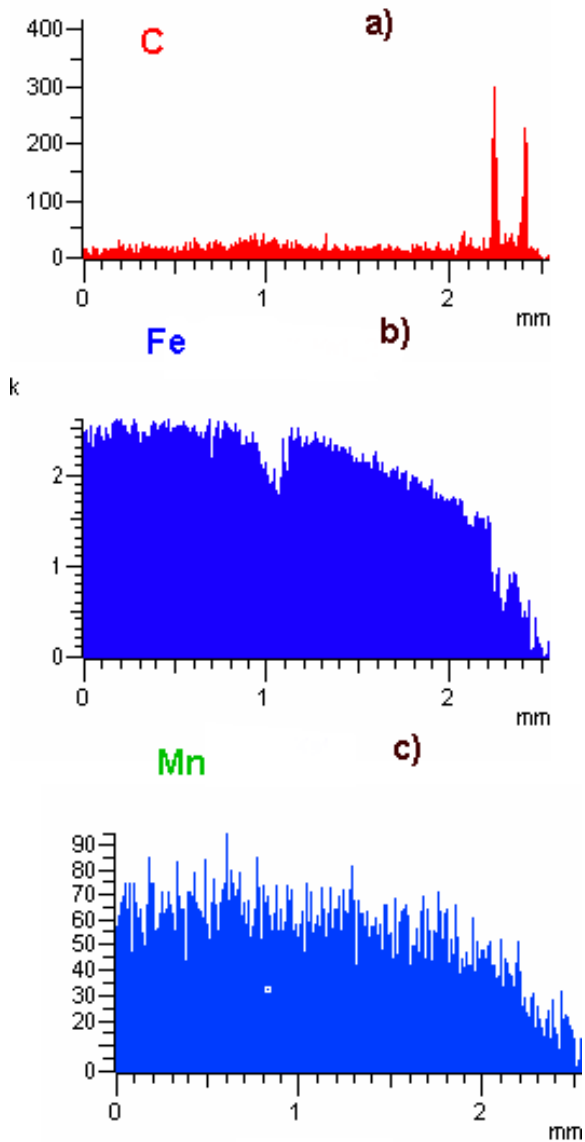
Tabelle 6

Elementkonzentration im Belag

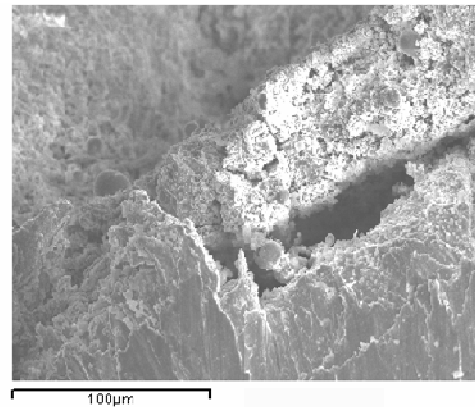
Element	Gew.-%	Atom-%
C K	1.47	2.85
O K	41.97	61.13
Na K	3.53	3.58
Si K	5.34	4.43
S K	16.83	12.23
Cl K	0.01	0.00
K K	19.41	11.57
Ca K	2.19	1.28
Ti K	0.10	0.05
Fe K	0.26	0.11
Zn K	4.17	1.49
Pb M	3.42	0.39

Abb. 10

Linienprofil im Bereich der Grenzfläche Korrosionsprodukt/15 Mo 3

**Abb. 11**

Bereich der chemischen Analyse im Grenzgebiet 15 Mo 3/Korrosionsprodukt/Belag (s. Tabelle 5)

**Abb. 12**

Bereich der chemischen Analyse im Belag

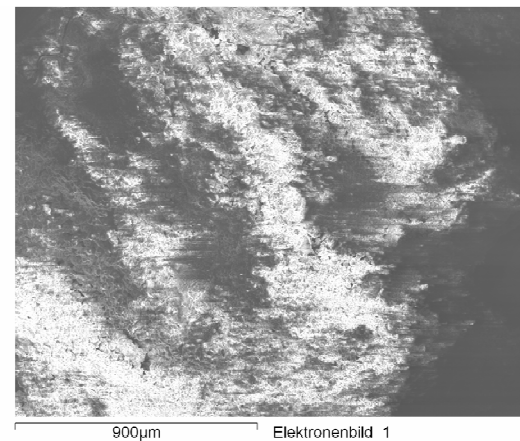
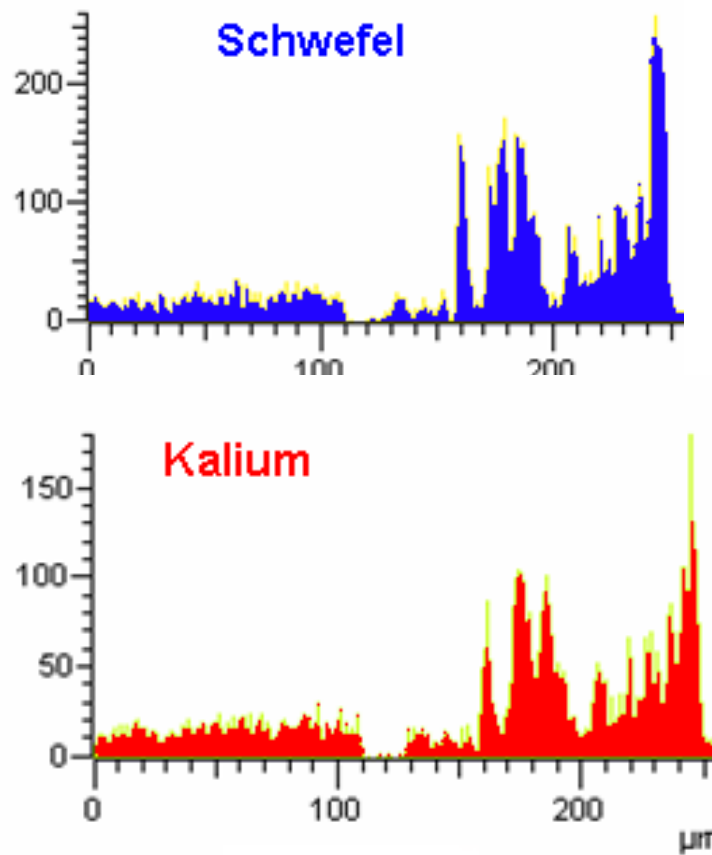
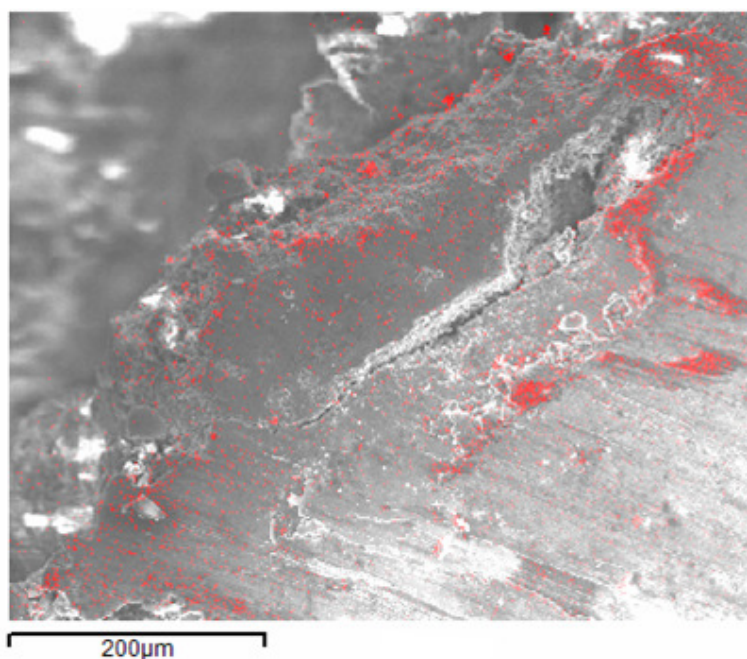


Abb. 13

Räumliche Korrelation zwischen Schwefel- und Kaliumkonzentration in Belag



Wie bereits im Fall des korrodierten Sicromal 8 lässt sich im rohrnahen Bereich um 15 Mo 3 also eine erhöhte Konzentration von Kohlenstoff nachweisen. Von Interesse ist nun die Frage, ob der Kohlenstoff mit charakteristischen Angriffspunkten der

Abb. 14 Kohlenstoffverteilung (rot) im rohrnahen Bereich (15 Mo 3)

Korrosion in Verbindung gebracht werden kann. Dazu wurde die räumliche Verteilung des Kohlenstoffs im Bereich der Grenzschicht zwischen Korrosionsprodukt und Rohroberfläche mittels eines zweidimensionalen Mapping erfasst und über das Elektronenbild des gleichen Bereichs gelegt (**Abb. 14**). Das Bild zeigt, dass der Kohlenstoff in Inseln hoher Konzentration vorliegt, die insbesondere an der Grenzschicht zwischen Rohrwand und Korrosionsprodukt zu finden sind. Dabei scheint es, als ob der Kohlenstoff von außen in das Metall eindringt. Es wäre allerdings verfrüht aus den bisherigen Messungen Mechanismen ableiten zu wollen, über die der Kohlenstoff zum Korrosionsprozess beiträgt.

3 Zusammenfassung

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzmessungen durchgeführt am Rasterelektronenmikroskop zeigen im rohrnahen Bereich von im Überhitzerbereich eingesetzten 15 Mo 3 Rohren und Sicromal 8 Verschalung eine im Vergleich zu Belag und Metall erhöhte Kohlenstoffkonzentration. Eine Absolutbestimmung der Konzentration ist wegen der schwierigen Absorptionskorrektur nicht möglich. Die Messungen erlauben keine Aussage über die Form, in der der Kohlenstoff vorliegt. Hier können Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie mit Massenspektroskopie zur Aufklärung beitragen. Es ist nahe liegend anzunehmen, dass die Anwesenheit von Kohlenstoff zu einer Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks beiträgt und damit die Bildung von Metallchlorid begünstigt. Das wäre konsistent mit dem Befund auf Sicromal 8, auf der Bereiche mit hoher Kohlenstoffkonzentration auch eine erhöhte Chlorkonzentration aufwiesen. Ein Abgleich zwischen der Menge des möglicherweise vorhandenen Kohlenstoffs und dem Potential zur Verdrängung von Sauerstoff wird derzeit durchdacht. Zum jetzigen Zeitpunkt kann eine solche Aussage allerdings nur Spekulation sein. Auffallend ist weiterhin, dass die Beläge im Vergleich zum rohrnahen Bereich eine nur geringe Kohlenstoffkonzentration aufweisen, so dass Kohlenstoffablagerungen in Form von Ruß u.ä. nach Erreichen des normalen Betriebs unwahrscheinlich sind. In diesem Zusammenhang ist die erhöhte Kohlenstoffkonzentration in dem bei 15 Mo 3 Rohren nachgewiesenen Schichtartigen Randbereich interessant. Der Kohlenstoff könnte danach bereits beim Produktionsprozess der Rohre eingebracht werden (z.B. durch Besprühen mit organischem Korrosionsschutzmittel). Gleichzeitig bilden die an Löchern und anderen Defekten reichen Randbereiche solcher Rohre gute Ansatzpunkte für einen Korrosionsangriff, z.B. durch Salzsäure.

Dank

Die Untersuchungen werden im Rahmen eines von der EU und dem Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen geförderten Projektes durchgeführt. Für die Möglichkeit der Bearbeitung dieses interessanten Themas danken wir den beiden fördernden Institutionen. Besonderer Dank gilt dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz für die operative Unterstützung.