Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront Sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer - Korrosion erforderlich ?

S. Horn, F. Haider, B. Waldmann und R. Warnecke

Einleitung

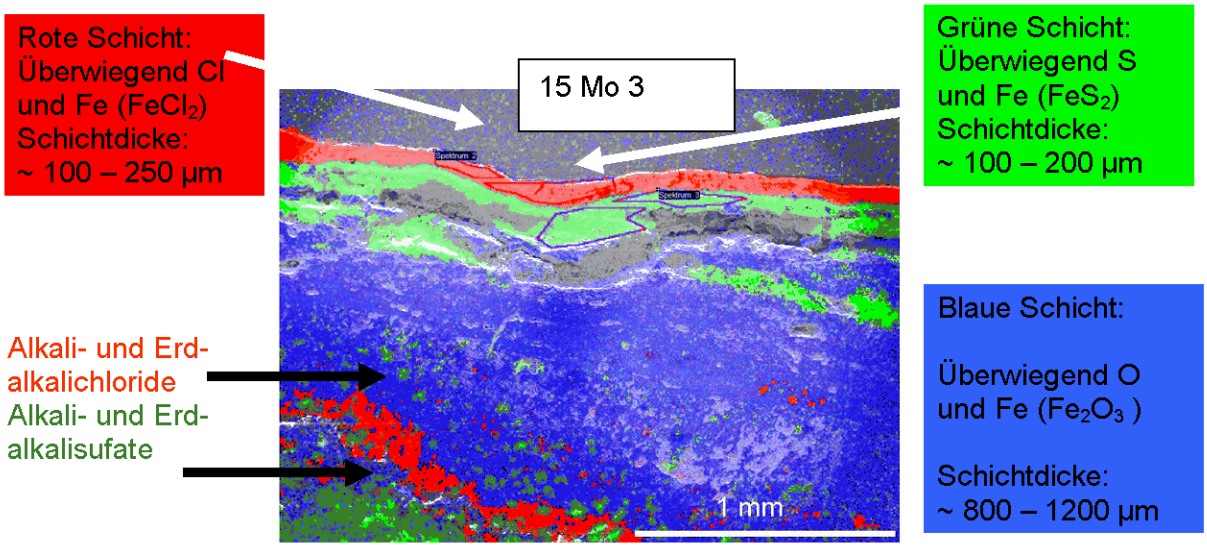
Die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer wird als wesentlich durch eine chlorierende Atmosphäre und chlorid/sulfatreiche Salzschmelzen verursacht angenommen. Allerdings sind wesentliche Details der Korrosionsmechanismen und des zeitlichen Ablaufs des Korrosionsangriffs und deren Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Belagsschichten noch nicht vollständig geklärt. Die Entwicklung eines schlüssigen Modells zur Beschreibung dieser Vorgänge ist aber wichtig, um eventuelle korrosionsmindernde Maßnahmen von Prozessseite her zu ergreifen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde der chemische Aufbau von Korrosionsprodukt und rohrnahen Belägen an Überhitzerrohren zweier MVAs untersucht und mit denen einer Sonde verglichen, die für ungefähr der gleichen Zeit (drei Monate) den Bedingungen in unmittelbarer Nähe des Überhitzers ausgesetzt war. Sowohl die Überhitzerrohre als auch die Proben der Sonde bestanden aus 15 Mo 3 Stahl. Vor Einbringen der Sonde wurden die Ringe auf eine Temperatur von 430 °C eingeregelt. Die aus der Anlage entnommenen Ringe wurden im Rasterelektronenmikroskop mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (REM/EDX) charakterisiert. Diese Untersuchungen dienten dem Nachweis, dass der Korrosionsangriff auf Überhitzerrohre und Sonde in gleicher Weise erfolgt. Die Stabilität der nachgewiesenen chemischen Phasen wurde durch Modellrechnungen mit dem Programmpaket „FactSage“ überprüft. Es konnte gezeigt werden, dass der chemische Aufbau von Korrosionsprodukt und rohrnahen Belägen an Überhitzerrohren und Sonde gleichartig ist. Es entstehen räumlich deutlich separierte Gebiete unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Insbesondere die Grenzschichten dieser Gebiete wurden mittels thermodynamischer Rechnungen auf mögliche chemische Reaktionen untersucht. Zusätzlich wurde mittels der Sonde die zeitliche Entwicklung des Schichtaufbaus untersucht.

Ergebnisse

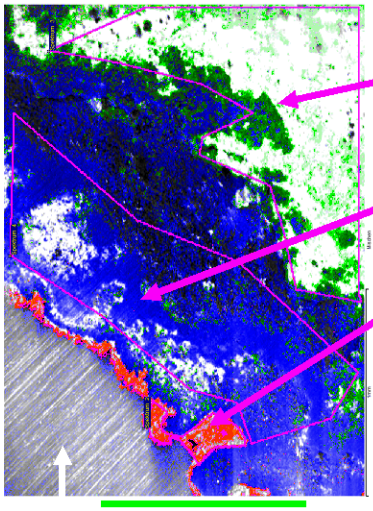
Abb.1 zeigt den Aufbau des Korrosionsprodukts im rohrnahen Bereich eines Überhitzerrohrs der MVA Schweinfurt nach dreimonatigem Verbleib in der Anlage. Die nachgewiesenen

Abb.1 *Chemische Zusammensetzung des rohrnahen Bereichs (MVA Schweinfurt, Querschnitt)*



Phasen sind in ausgeprägten Schichten angeordnet. Unmittelbar an das Rohr anschließend findet sich eine $FeCl_2$ – Schicht, die eine Dicke von 100 – 250 µm (abhängig vom der Position auf der Rohroberfläche relativ zur Anströmrichtung) aufweist. Daran schließt sich eine eisen- und schwefelreiche Schicht an, die als FeS_x ($x < 1$) identifiziert wurde, und deren Dicke 100 – 200 µm beträgt. Darauf liegt eine Eisenoxidschicht (die Eisenoxidschicht kann aus Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 oder einem Gemisch dieser Verbindungen bestehen) von 800 -1200 µm Dicke. An der Außenseite der Fe_2O_3 – Schicht wurden Alkali- und Erdalkalichloride, weiter außen Alkali- und Erdalkalisulfate nachgewiesen. Abb.2 zeigt den Schichtaufbau eines Überhitzerrohrs einer zweiten MVA. Auch hier ist eine sich an die Rohrwand anschließende Eisenchloridschicht zu sehen, an die sich eine Eisenoxidschicht anschließt.

Abb.2 *Chemische Zusammensetzung des rohrnahen Bereichs (MVA Zwei, Querschnitt)*



Elemen	Masse	Atom
O K	42.93	62.90
Na K	6.50	6.63
Al K	0.64	0.55
Si K	1.59	1.33
S K	17.31	12.65
Cl K	0.97	0.64
Ca K	3.67	
Ti K	0.15	0.07
Mn K	0.09	0.04
Fe K	6.07	2.55
Cu K	0.23	0.09
Zn K	6.19	2.22

O K	28.38	56.08
Na K	1.58	2.17
Al K	0.13	0.15
Si K	0.31	0.35
S K	2.06	2.03
Cl K	1.46	1.30
K K	2.50	2.02
Cr K	0.07	0.04
Mn K	0.21	0.12
Fe K	62.03	35.11
Ni K	0.13	0.07
Cu K	0.13	0.06
Zn K	1.02	0.49

$FeCl_{1.6} + H_2O?$

Elemen	Massen	Atom
O K	21.83	42.71
Al K	1.96	2.27
Si K	0.21	0.23
S K	0.37	0.36
Cl K	37.20	32.85
K K	0.04	0.03
Ca K	0.03	0.03
Mn K	1.37	0.78
Fe K	36.71	20.58
Co K	0.29	0.16

$Fe_2O_3 + (Na,K)_2SO_4$

Die Schichtdicke von Eisenchlorid und Eisenoxid sind vergleichbar zu der des Überhitzerrohrs aus der MVA Schweinfurt. An die Eisenoxidschicht schließt sich eine aus Alkali- und Erdalkalisulfaten an. Im Unterschied zur MVA Schweinfurt tritt keine Eisensulfidschicht im Anschluss an die Eisenchloridschicht auf und es ergibt sich keine erhöhte Chloridkonzentration an der Außenseite der Eisenoxidschicht.

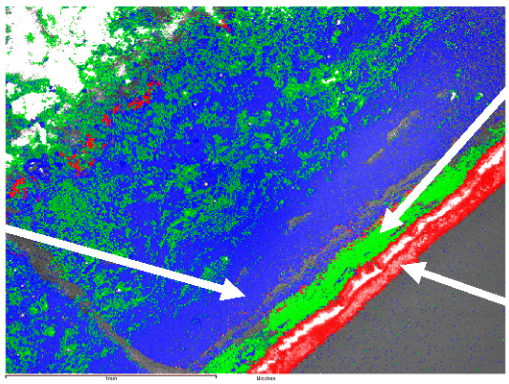
Der Vergleich mit der an der MVA Schweinfurt eingesetzten Sonde gefundenen Schichtstruktur zeigt eine fast identische Schichtstruktur (Abb. 3), d.h. eine Schichtfolge Eisenchlorid, Eisensulfid und Eisenoxid. Dabei fällt auf, dass die sich die Eisenoxidschicht als Funktion des Abstands von der Rohrwand noch einmal in zwei Bereiche unterteilen lässt: unmittelbar an die Eisensulfidschicht anschließend liegt eine fast reine Eisenoxidschicht vor, während in größerer Entfernung ein Gemisch von Eisenoxid und Alkali- und Erdalkalisulfaten auftritt. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet ein Schichtwachstum der Eisenoxidschicht von der Röhrwand nach außen, wodurch früher gebildete Sulfate nach außen transportiert werden.
In manchen Bereichen ist die Eisensulfidschicht weniger stark ausgeprägt, wie Abb. 4 zeigt. Auch im Fall der Sonde zeigt sich wie bei dem Überhitzerrohr der MVA Schweinfurt eine erhöhte Konzentration von Chloriden am äußeren Rand der Eisenoxidschicht.

Abb.3 *Schichtaufbau an Sonde nach 3 Monaten mit ausgeprägter Eisensulfidschicht*

Schichtaufbau an Sonde entspricht dem des Überhitzerrohrs der Anlage Schweinfurt

$FeS_{0.8}$ + O oder $FeSO_4$ + $FeS_{0.75}$

Element	Massen %	Atom %
C K	0.48	1.25
O K	29.99	58.03
Na K	0.44	0.59
Al K	0.19	0.21
Si K	0.68	0.75
S K	1.27	1.23
Cl K	0.99	0.86
K K	0.45	0.35
Ca K	0.97	0.75
Ti K	1.12	0.72
Fe K	62.82	34.83

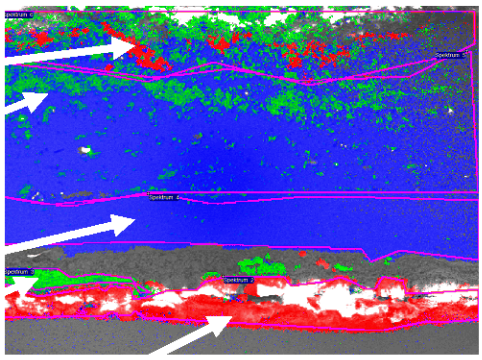


$FeCl_{1.9}$ + H_2O ? + C

Element	Massen %	Atom %
C K	12.80	30.79
O K	10.87	19.64
Na K	0.35	0.44
Al K	0.25	0.27
Si K	0.62	0.64
S K	21.27	19.17
Cl K	3.54	2.89
Ca K	0.52	0.38
Fe K	49.62	25.68

Element	Massen %	
C K	14.83	35.16
O K	7.25	12.91
Na K	0.09	0.12
Al K	0.58	0.62
Si K	0.43	0.44
Cl K	40.06	32.19
K K	0.07	0.05
Ca K	0.27	0.19
Mn K	0.50	0.26
Fe K	34.53	17.61

Abb.4 *Schichtaufbau an Sonde nach 3 Monaten mit schwach ausgeprägter Eisensulfidschicht*



Element	Atom %
C K	24.43
O K	45.79
Na K	6.13
Mg K	0.34
Al K	0.49
Si K	1.13
S K	4.95
Cl K	3.71
K K	1.02
Ca K	3.72
Fe K	7.34
Zn K	0.59

Element	Atom %
C K	4.48
O K	61.12
Na K	0.33
Mg K	0.20
Al K	0.57
Si K	1.23
S K	3.74
Cl K	0.66
K K	0.53
Ca K	2.89
Fe K	23.99

Element	Atom %
C K	5.39
O K	58.47
Na K	0.27
Al K	0.13
Si K	0.57
S K	0.83
Cl K	0.61
K K	0.39
Ca K	0.37
Fe K	31.97

Element	Atom %
C K	39.30
O K	28.02
Na K	0.61
Al K	0.32
Si K	2.30
S K	11.65
Cl K	1.36
K K	0.21
Ca K	0.35
Cr K	0.36
Fe K	14.89

Element	Atom %
C K	50.85
O K	17.71
Na K	0.23
Al K	0.36
Si K	0.38
S K	0.24
Cl K	16.98
Fe K	12.51

?

Fe_2O_3 + $CaSO_4$ + NaCl

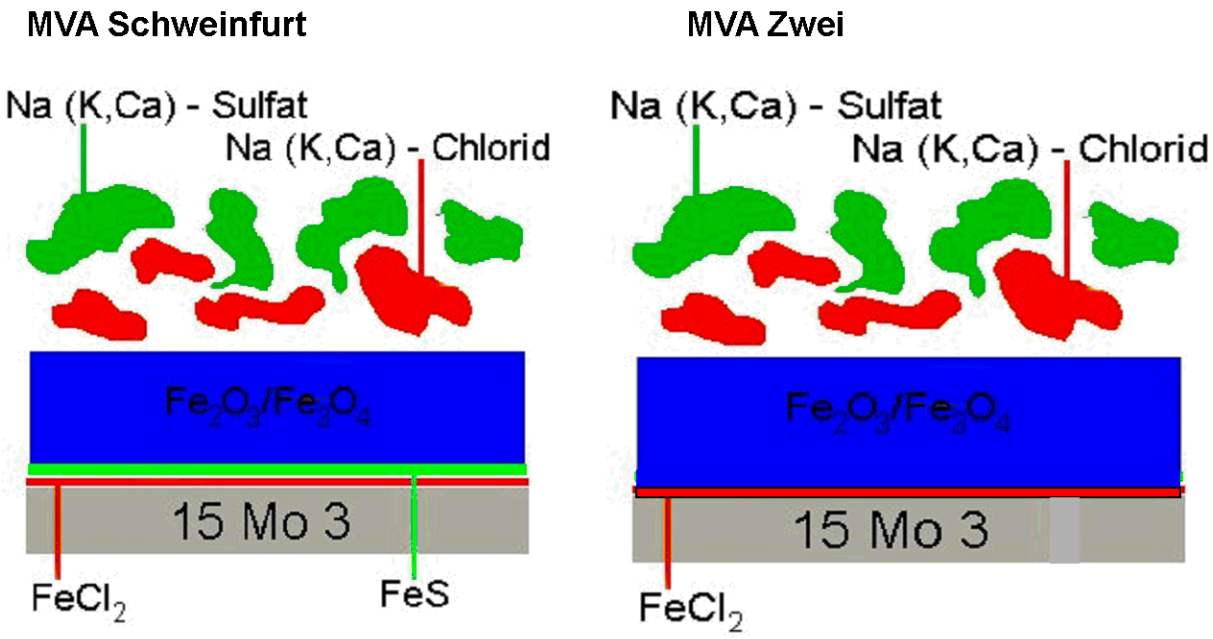
Fe_2O_3 + $CaSO_4$ + O

Fe_2O_3 + O

$FeSO_4$ + $FeS_{0.7}$

$FeCl_{1.4}$ + H_2O + C

Abb.5 *Prinzip des Schichtaufbaus in Rohrnähe eines Überhitzerrohrs nach dreimonatigem Verbleib in der Anlage*



Der prinzipielle Schichtaufbau ist noch einmal in Abb. 5 wiedergegeben.

Um die Frage der Entstehung eines solchen Schichtaufbaus zu klären, wurden mit Hilfe einer Sonde nun 15 Mo 3 Ringe gleichen Durchmessers für die folgende Zeitdauern Δt in die Nähe des Überhitzers gebracht an dann analysiert: Δt = 0.5 h, 1 h, 4 h, 12.5 h 20.5 h, 10 d, 3 Wochen und 6 Wochen. Die folgenden Abbildungen zeigen einige repräsentative Beispiele.

Abb.6 *REM/EDX Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage.*

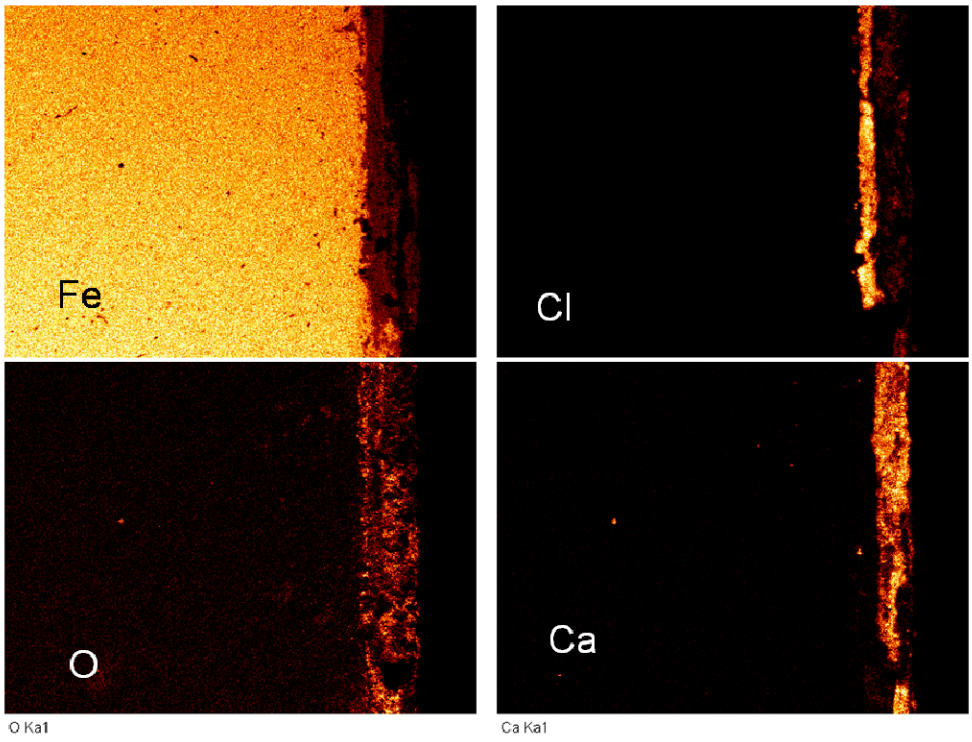
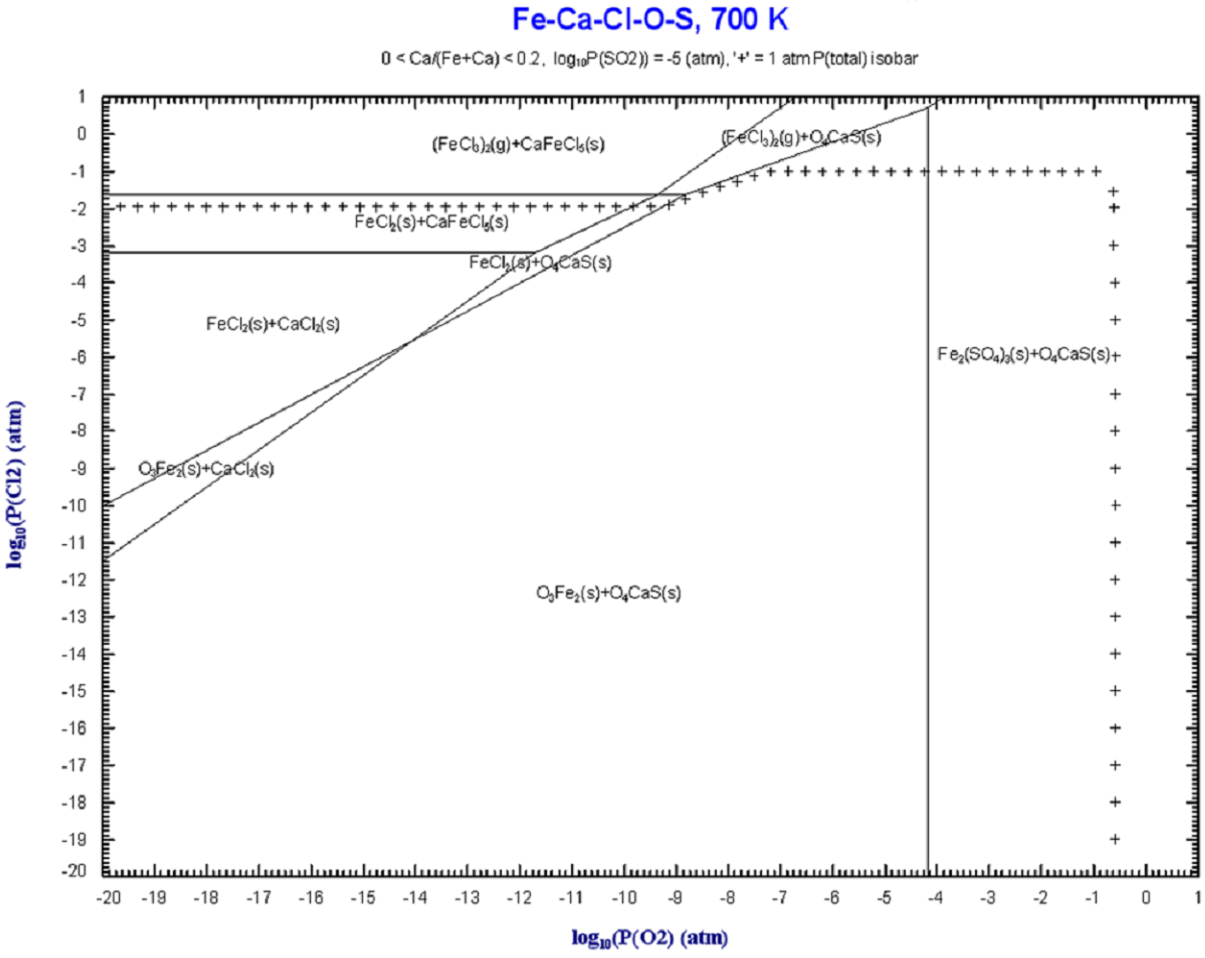


Abb.6 zeigt die Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage. Die hellen Bereiche in den gezeigten vier Bildern repräsentieren jeweils das im Bild angegebene Element. Die Analyse zeigt die Existenz einer wohl ausgebildeten $FeCl_2$ – Schicht nach bereits nach einer halben Stunde. in der keine anderen Kationen signifikanter Konzentration nachgewiesen werden konnten, Interessant ist die Tatsache, dass im gezeigten Bereich in der an die $FeCl_2$ –Schicht angrenzenden Schicht nur Ca und O nachgewiesen wird, und kein Schwefel auftritt. Es ist nahe liegend, die Entstehung der Eisenchloridschicht einer Reaktion zwischen Eisen (Eisenoxid) und $CaCl_2$ (in Form von auftreffenden Partikeln) zuzuordnen. Auffällig ist ein hoher Kohlenstoffanteil in Rohrnähe, der eventuell auf reduzierende Bedingungen verursacht durch die Präsenz von Kohlenwasserstoffen während der Reaktion hindeutet. Die Möglichkeit einer Reaktion von Fe, O, und $CaCl_2$ zu $FeCl_2$ und $CaCl_2$ wird durch das mittels des Programms Factsage berechneten Predominance Diagramms bestätigt (Abb. 7).

Abb. 7



Nach 20.5 – stündigem Verbleib in der Anlage (Abb.8) findet man weiter eine wohl definierte $FeCl_2$ – Schicht, darauf eine nun weiter angewachsene Eisenoxidschicht. Weiter außen liegend befindet sich ein Gemisch von Alkali- und Erdalkalichloriden und –sulfaten.

Nach zehn Tagen (**Abb. 9**) tritt erstmal im Anschluss an die $FeCl_2$ – Schicht und die Eisenoxidschicht eine geschlossene schwefelhaltige Schicht, wahrscheinlich in Form von Sulfaten (Ca, Na, K) auf.

Abb.8
REM/EDX Analyse eines Rings nach 20.5 - stündigem Verbleib in der Anlage

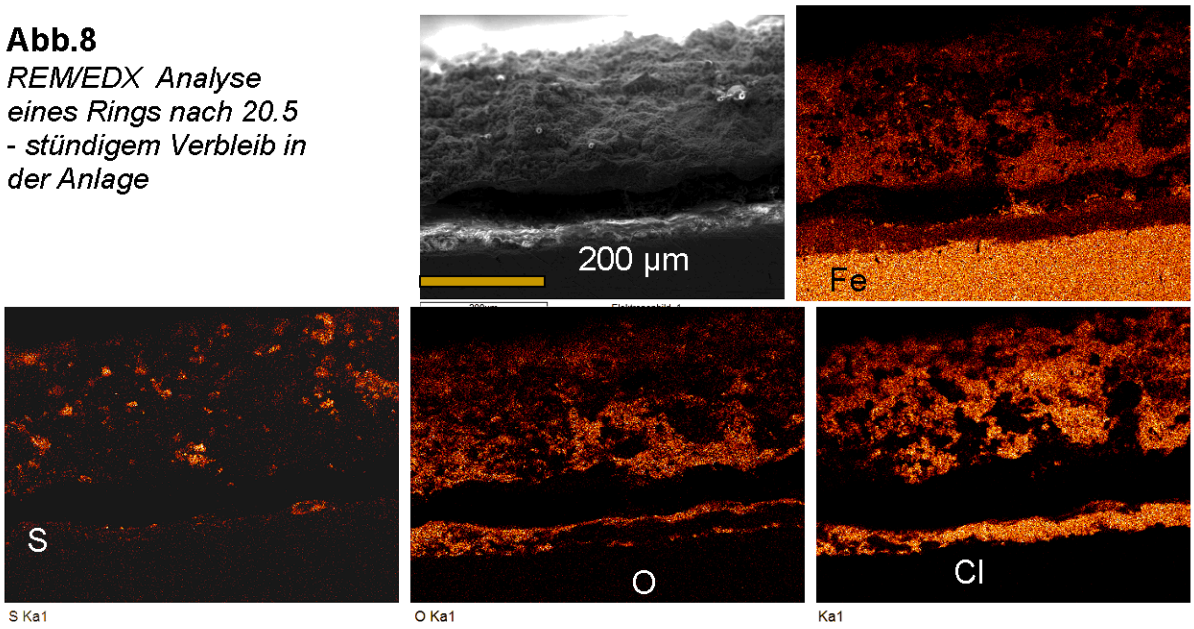
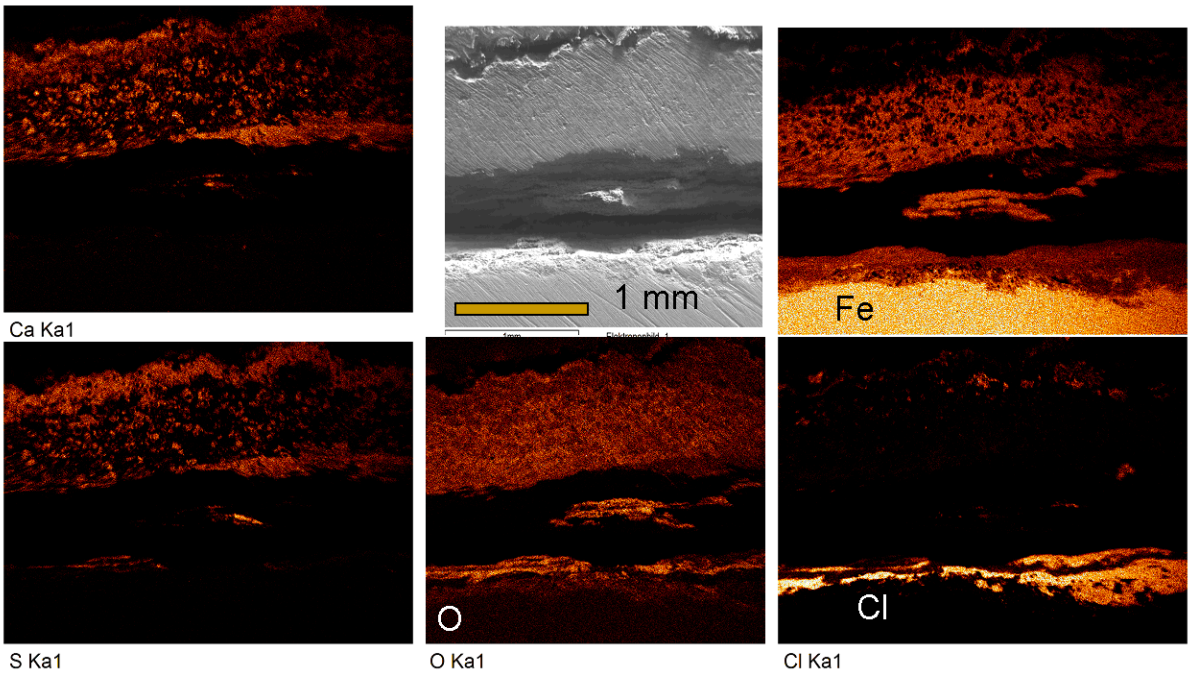
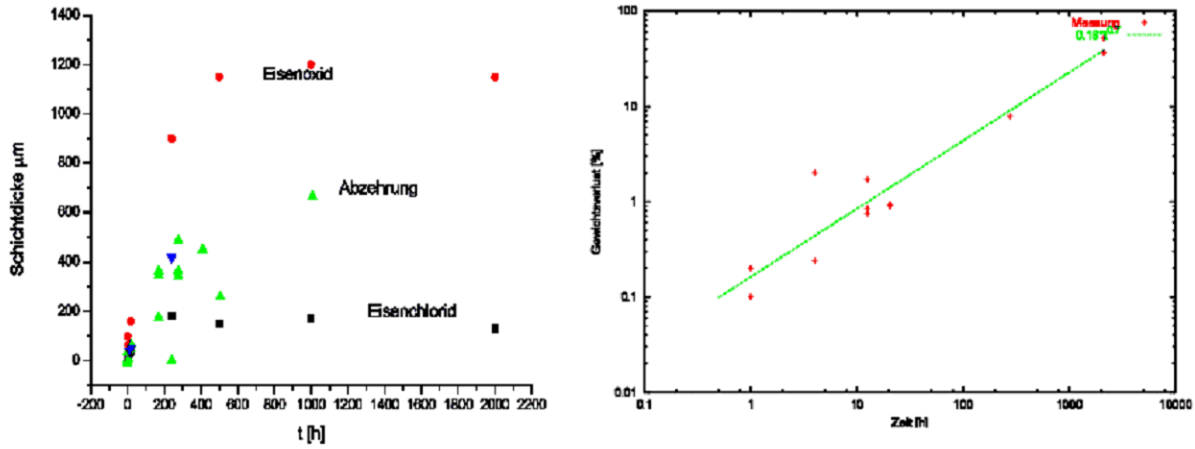


Abb.9 *REM/EDX Analyse eines Rings nach 10 - tägigem Verbleib in der Anlage*



Im weiteren Verlauf entwickelt sich der Schichtaufbau zu dem in Abb. 3 bzw. Abb. 4 gezeigtem. Der Verlauf des Wachstums der Schichtdicken von Eisenchlorid und Eisenoxid ist in Abb. 10 dargestellt. Nach einem anfänglichen starken Anstieg der Schichtdicken beobachtet man, dass die $FeCl_2$ – Schichtdicke nach rund 200 h, die Fe_2O_3 – Schichtdicke nach rund 600 h sättigt. Da der Abtrag weiterhin zunimmt bedeutet das, dass die Eisenoxidschicht sich mit zunehmendem Abstand von der Rohrwand wieder auflöst. Analysen im Abstand 2mm <d <6mm zeigen nur noch kleine Eisenkonzentrationen und auch nur eine vernachlässigbare Chlorkonzentration.

Abb. 10 *Variation der Schichtdicken und des Abtrags als Funktion der Zeit. In der rechten Abbildung ist der Abtrag im logarithmischen Maßstab dargestellt.*



$FeCl_2$ – Schichtdicke sättigt nach rund 200 h, Fe_2O_3 – Schichtdicke nach 600 h

$FeCl_2$: Gleichgewicht zwischen Zu- und Abtransport von Cl oder kein Abtransport ?

Fe_2O_3 : Umwandlung an Grenze zu Belag und Verdampfen ?

Um den Schichtaufbau und die sich darin abspielenden chemischen Reaktionen weiter zu verstehen, sind Rechnungen zur Stabilität der auftretenden Phasen unter verschiedenen Bedingungen notwendig. Der gemessene Schichtaufbau spiegelt sich in dem in Abb.11 gezeigten Stabilitätsdiagramm wieder. Das Diagramm zeigt die stabilen Phasen bei der Anwesenheit von Eisen, Sauerstoff, Chlor und Schwefel als Funktion von Cl_2 – und O_2 – Partialdruck bei einer Temperatur von 700 K (427 °C). Bei hohem Cl_2-Partialdruck und niedrigem O_2 – Partialdruck liegt die $FeCl_2$ – Phase stabil vor. Bei Absenkung des Cl_2 – Partialdrucks wird FeS_2 stabil. Erhöht man bei abnehmenden Cl_2 – Partialdruck den O_2-Partialdruck durchläuft man die Stabilitätsgebiete für Fe_3O_4 und Fe_2O_3. Mit weiter zunehmenden O_2-Partialdruck . Bei Verschiebung der in Abb. 11 eingezeichneten roten Kurve im Diagramm zu erhöhten Cl-Partialdrücken wird das Auftreten einer Eisensulfidschicht vermieden.

In dem gezeigten Diagramm treten keine flüssigen Phasen auf. Eine Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts im Temperaturbereich 610 K < T < 750 K zeigte keine sprunghaften Änderungen des Leitwerts, der mit dem Auftreten neuer chemischer Phasen erwartet werden sollte. Das legt nahe, dass zumindest in diesem Temperaturbereich keine Übergänge flüssig - fest auftreten. Auch bei kalometrischen Messungen von rohrnahen Belägen und Korrosionsprodukt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 K konnten keine Hinweise auf das Auftreten von Schmelzen gefunden werden. Der Korrosionsleitwert zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur, aus der auf einen thermisch aktivierten Prozess geschlossen werden kann, der den Korrosionsangriff bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt ungefähr 0.4 eV, ein Wert der auch im Bereich von durch Festkörperdiffusion bestimmten Prozessen liegt.

Zum Abschluss sollen die in der Schichtstruktur des Korrosionsprodukts auftretenden Grenzschichten mittels thermodynamischer Rechnungen etwas beleuchtet werden. Es treten folgende Grenzschichten auf:

Grenzschicht 1: Fe/FeClx
Grenzschicht 2: FeClx/Fe2O3
Grenzschicht 3: Fe2O3/CaCl2 / SO2

Die Annahme, dass diese Grenzschichten chemisch rein sind, ist eine durch die REM/EDX Analyse unterstützte Näherung.

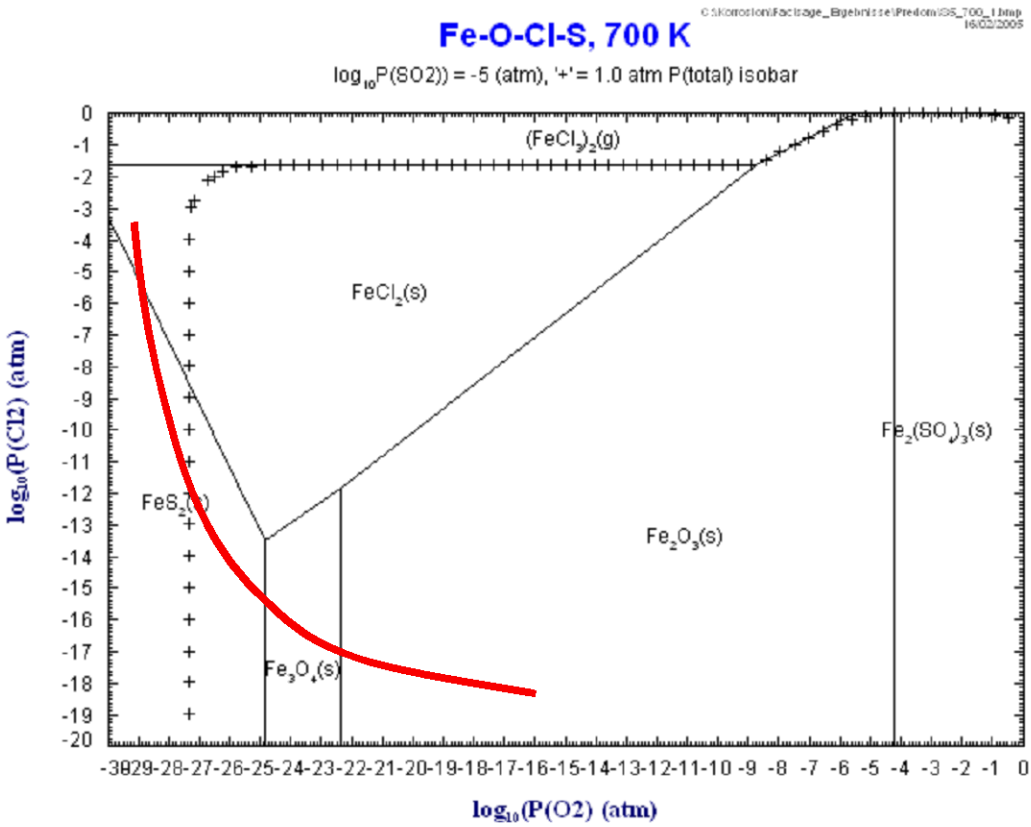
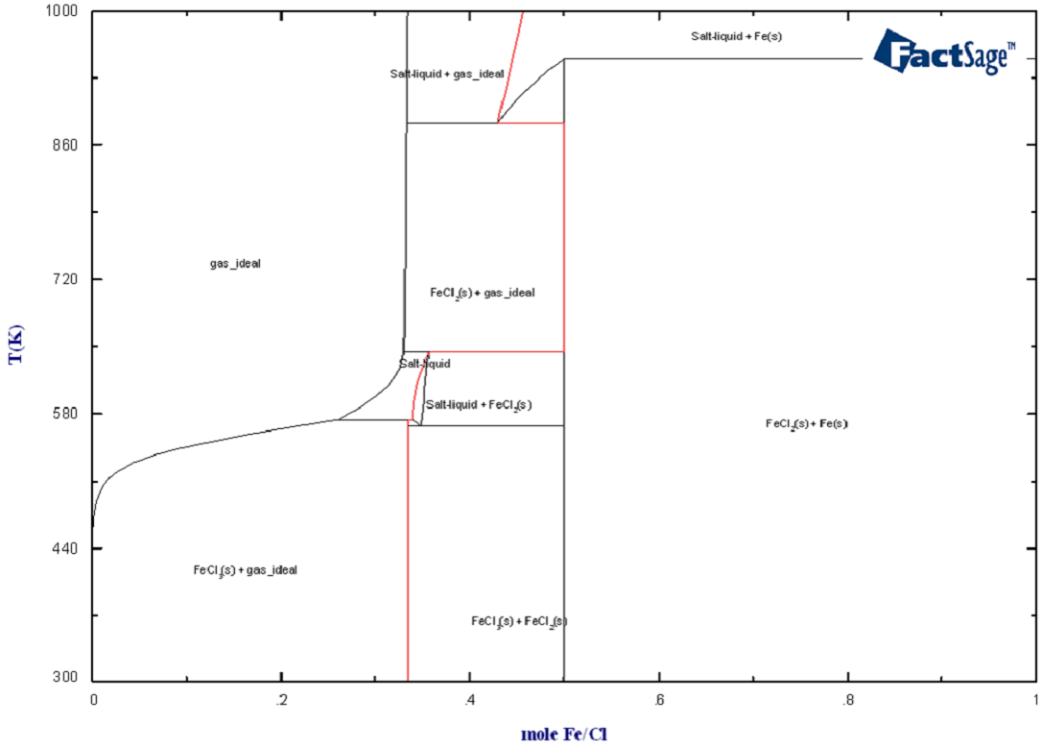


Abb. 11 *Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm*

Das Phasendiagramm Fe – Cl ist in Abb. 12 gezeigt. Aufgetragen ist auf der vertikalen Achse die Temperatur, auf der horizontalen Achse das Verhältnis Fe/Cl.

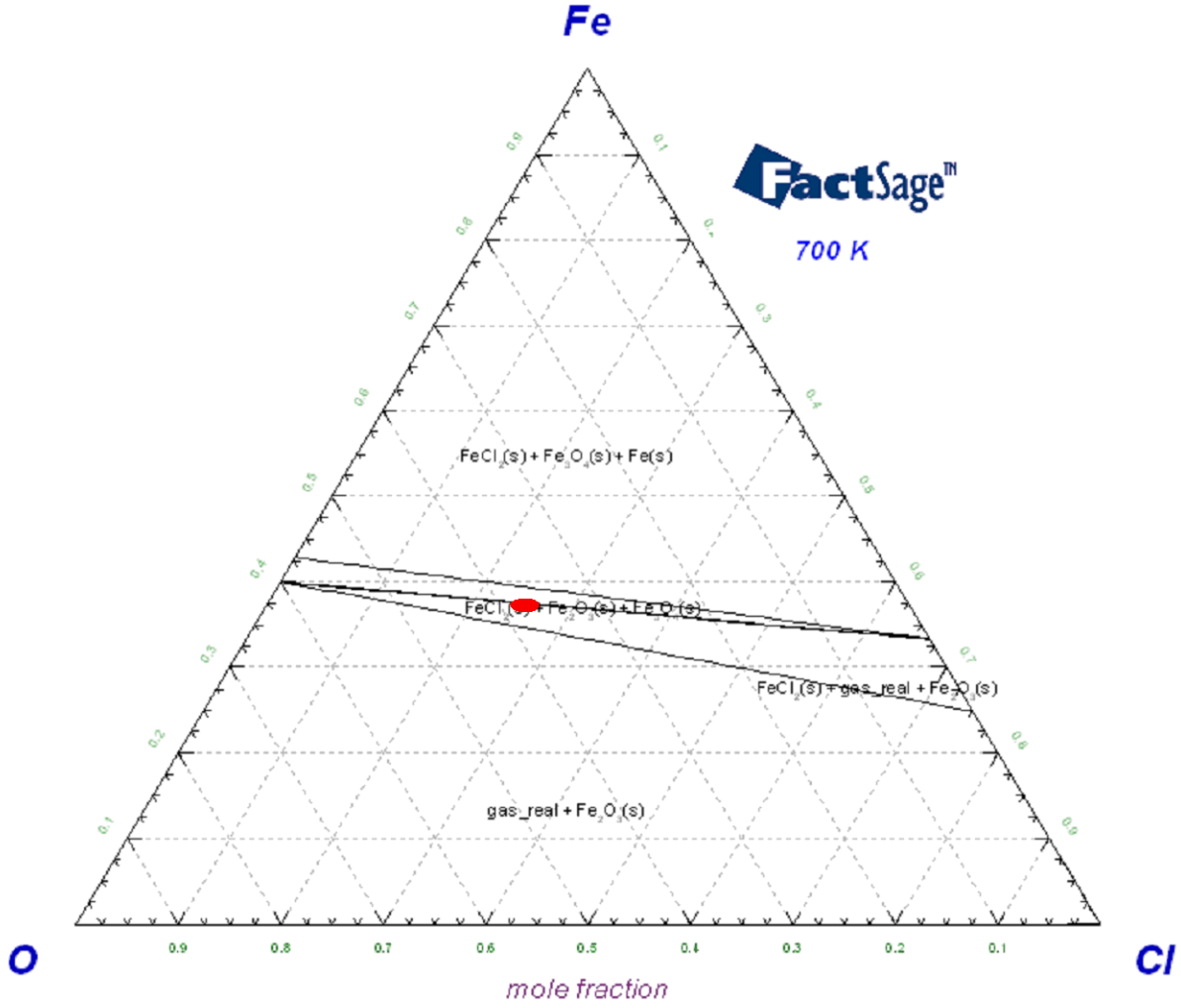
Abb. 12 Fe – Cl Phasendiagramm



Ab einem Verhältnis Fe/Cl < 0.5 existiert für Temperaturen 560 K < T < 650 K eine Bereich in dem Flüssigkeit und feste $FeCl_2$ Phase koexistieren. Für höhere Temperaturen, also Temperaturen, die denen eines Überhitzerrohrs entsprechen, koexistieren feste $FeCl_2$ Phase und Gasphase.

Die Grenzschicht FeClx/Fe_2O_3 wird durch das ternäre Phasendiagramm in Abb.13 angenähert.

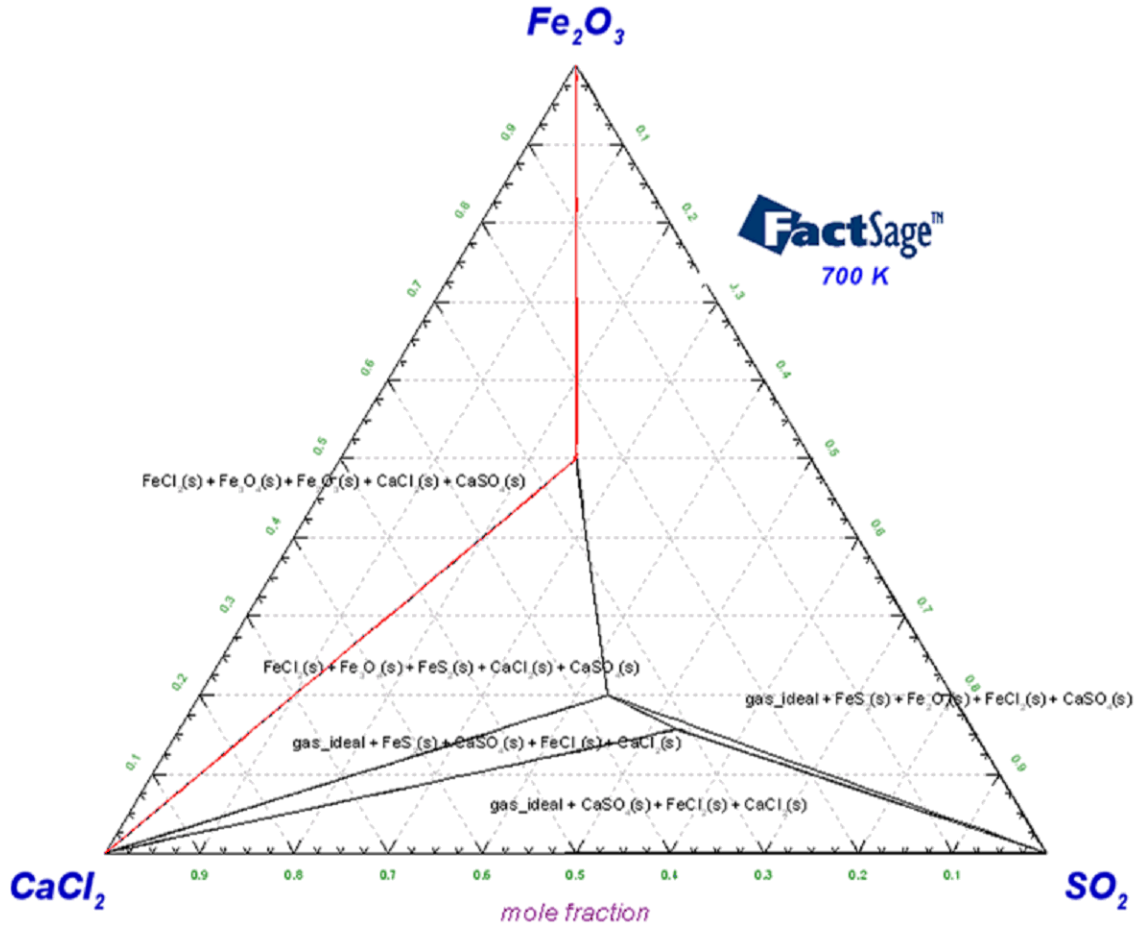
Abb. 13 *Ternäres Phasendiagramm Fe – O - Cl*



Der rote Punkt im Phasendiagramm markiert die Komposition $FeCl_2$: Fe_2O_3 = 1 : 1. Es ist ersichtlich, das zusätzlicher Sauerstoff $FeCl_2$ zu Fe_2O_3 unter Freisetzung von Chlor oxidiert, das dann für einen weiteren korrosiven Angriff zur Verfügung steht.

Die dritte Grenzschicht Fe_2O_3/CaCl2 / SO2 soll den äußeren Rand der Eisenoxidschicht repräsentieren. Um die aus der Sättigung der Fe_2O_3 – Schicht abgeleitete Auflösung dieser Schicht zu erklären, ist es denkbar, das unter der reduzierenden Wirkung von SO_2 (CO) und der Anwesenheit von Chloriden eine Reaktion des Eisenoxids zurück zu $FeCl_2$ stattfinden kann. Das in Abb. 14 gezeigte ternäre Phasendiagramm weist Bereiche auf, in denen solch eine Reaktion möglich zu sein scheint.

Abb. 14 Ternäres Fe_2O_3 – $CaCl_2$ – SO_2 Phasendiagramm



Natürlich muss bei diesen Rechnungen berücksichtigt werden, dass die Annahme von Gleichgewichtszuständen nur eine Näherung sein kann, d.h. kinetisch bestimmte Prozesse werden nicht korrekt beschrieben.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass sich mittels einer Sonde für den Korrosionsangriff auf Überhitzerrohre repräsentative Ergebnisse erzielen lassen. Basierend darauf wurde mittels einer Sonde der zeitabhängige der Aufbau des Korrosionsprodukts und des angrenzenden Belags auf 15 Mo 3 Ringen studiert. Dabei konnte ein Modell für die Entwicklung des Schichtaufbaus entwickelt werden und durch Rechnungen auf die Bedingungen geschlossen werden, die zu einem solchen Aufbau führen. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen ergeben keine Hinweise auf Schmelzen. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Polarisationsleitwerts ist nicht untypisch für einen thermisch aktivierten diffusionskontrollierten Prozess. Rechnungen, die auf der Bedingung des thermischen Gleichgewichts basieren, zeigen mögliche Reaktionen an auftretenden Grenzflächen auf, die die als Grundlage für ein Modell der Korrosionsvorgänge in Müllverbrennungsanlagen dienen können.