

Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten

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

VDI-Wissensforum (Hrsg.): Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen
(Seminar 430505),
Hannover, 14.-15. Juni 2005

Einleitung

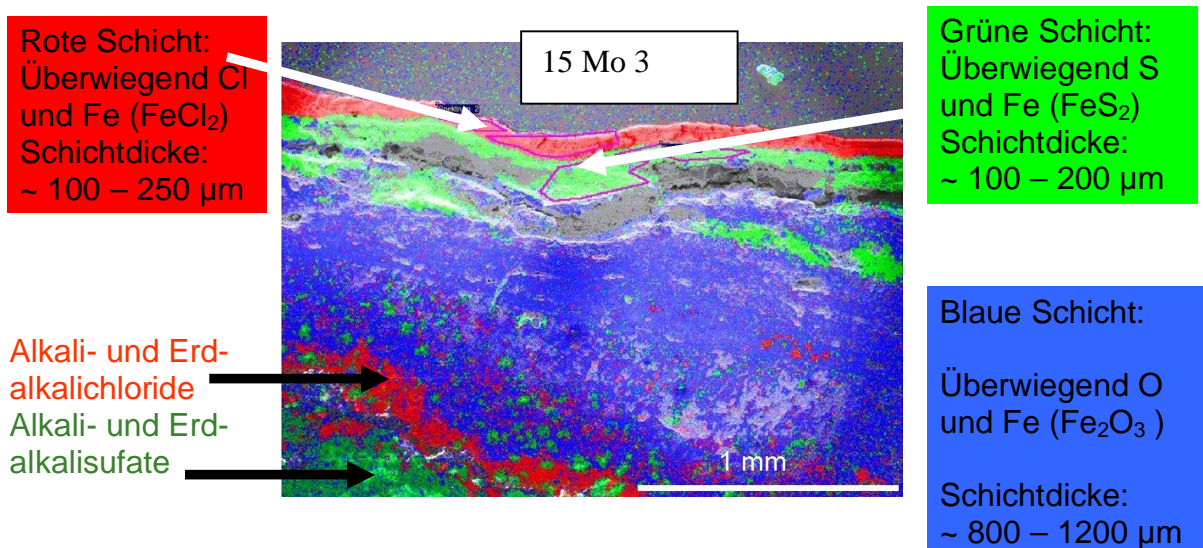
Die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer wird als wesentlich durch eine chlorierende Atmosphäre und chlorid/sulfatreiche Salzschnmelzen verursacht angenommen. Allerdings sind wesentliche Details der Korrosionsmechanismen und des zeitlichen Ablaufs des Korrosionsangriffs und deren Zusammenhang 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 zeitliche Verlauf des Korrosionsangriffs über einen Zeitraum von drei Monaten auf Stahlproben (Legierung 15 Mo 3) einer Sonde dokumentiert, die in unmittelbarer Nähe des Überhitzers angebracht wurde. Die Sonde enthielt 15 Mo 3 Ringe mit einem den Überhitzerrohren entsprechenden Durchmesser. 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 Röntgenfluoreszenzanalyse (REM/EDX) charakterisiert. Zusätzlich zu den per Sonde eingebrachten Proben wurde ein Überhitzerrohr nach dreimonatigem Verbleib in der Anlage untersucht, um eine Verbindung zwischen den Ergebnissen bezüglich des chemischen Aufbaus der Beläge und des Korrosionsprodukts der Sondenproben und einem Überhitzerrohr herzustellen. Die Stabilität der nachgewiesenen chemischen Phasen wurde durch eine einfache Modellrechnung mit dem Programmpaket „FactSage“ überprüft. Zusätzlich wurde über einen Zeitraum von sechs Wochen an der gleichen Stelle in der Nähe des Überhitzers mit einer Sonde gleicher Bauart der Korrosionsangriff durch Messung des Polarisationswiderstands erfasst.

Ergebnisse

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

Abb.1 Chemische Zusammensetzung des rohrnahen Bereichs (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 Ort) aufweist. Daran schließt sich eine eisen- und schwefelreiche Schicht an, die als FeS_2 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. Weiter außen wurden Alkali- und Erdalkalichloride und Alkali- und Erdalkalisulfate nachgewiesen. Abb.2 zeigt den prinzipiellen Schichtaufbau in Rohrnähe.

Abb.2 Prinzip des Schichtaufbaus in Rohrnähe eines Überhitzerrohrs nach dreimonatigem Verbleib in der Anlage

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: $\Delta t = 0.5 \text{ h}, 1 \text{ h}, 4 \text{ h}, 12.5 \text{ h}, 20.5 \text{ h}, 10 \text{ d}, 3 \text{ Wochen}$ und 6 Wochen . Abb.2 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.

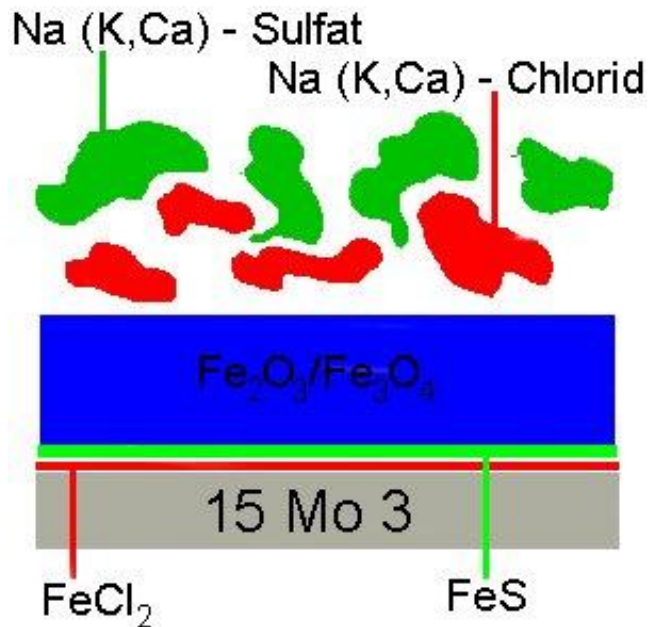
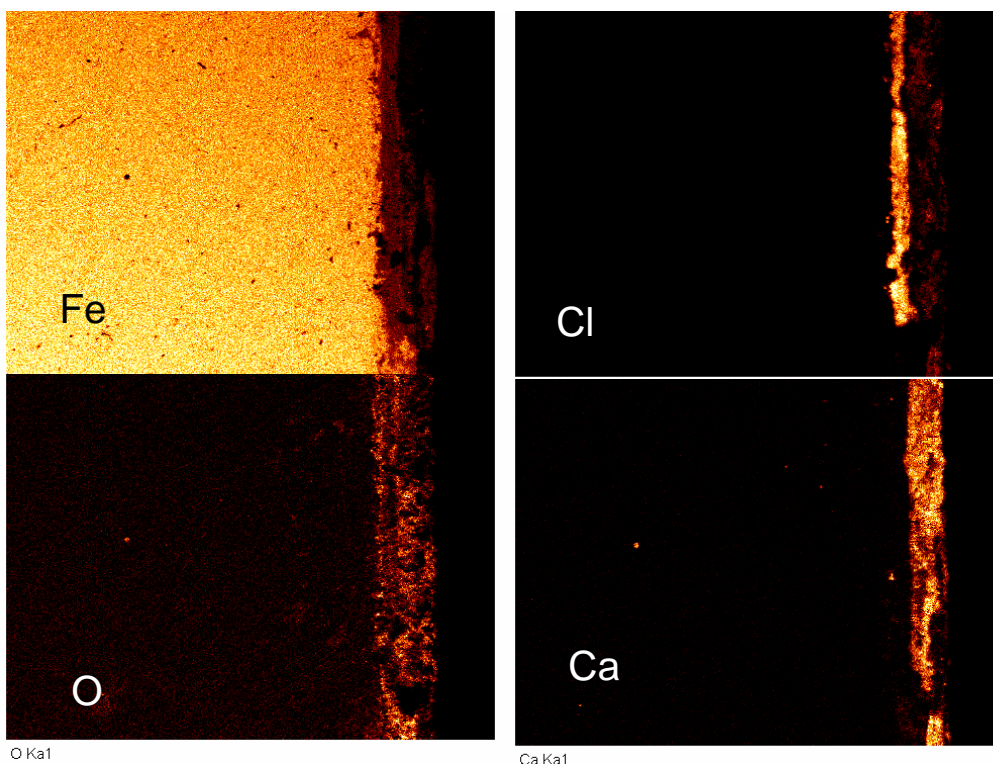


Abb.3 REM/EDX Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage.

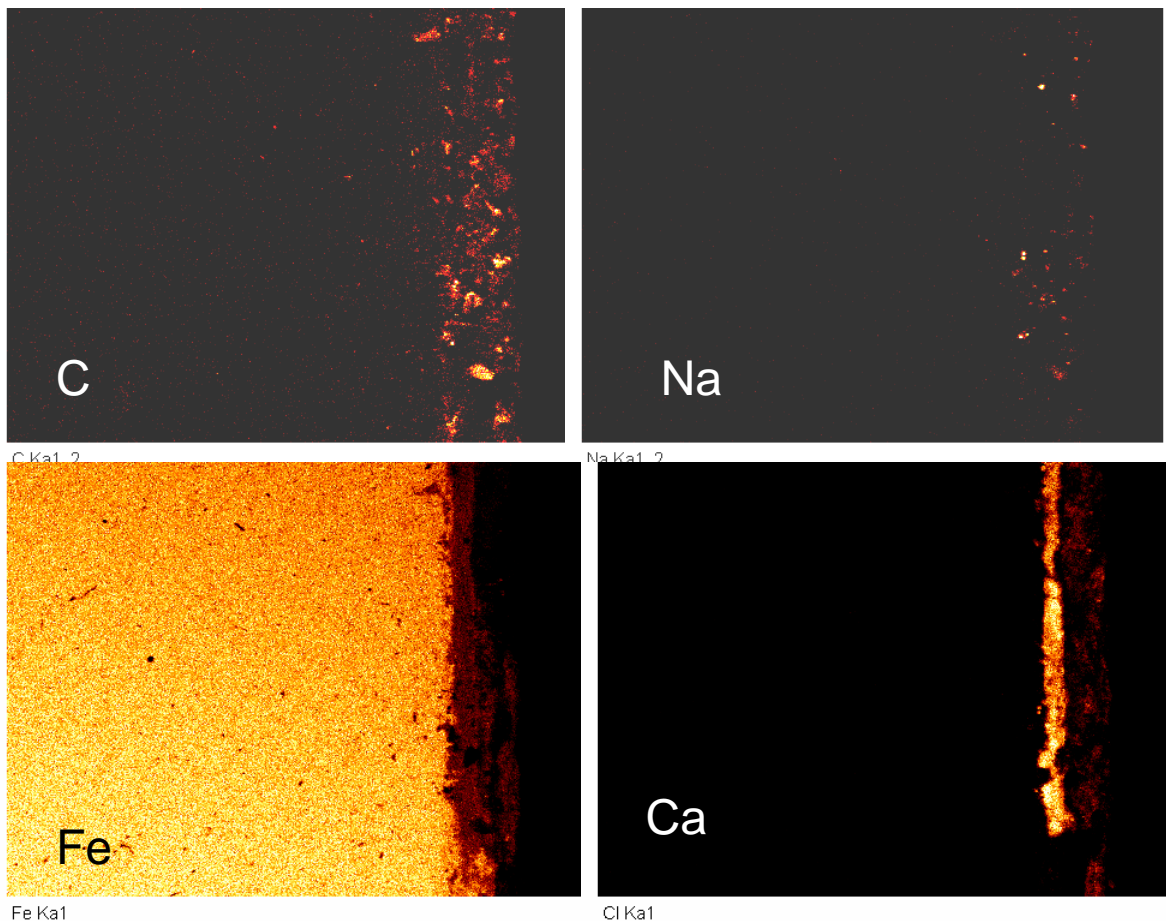


O Ka1

Ca Ka1

Die Analyse zeigt die Existenz einer wohl ausgebildeten FeCl_2 – Schicht, in der keine anderen Kationen signifikanter Konzentration nachgewiesen werden konnten, bereits nach einer halben Stunde. Interessant ist die Tatsache, dass im gezeigten Bereich in der an die FeCl_2 –Schicht angrenzenden Schicht nur Ca und O nachgewiesen wird, und Schwefel nicht auftritt. Es ist nahe liegend, die Entstehung der Eisenchloridschicht einer Reaktion zwischen Eisen (Eisenoxid) und CaCl_2 (in Form von auftretenden Partikeln) zuzuordnen. Auffällig ist ein hoher Kohlenstoffanteil in Rohrnähe, der eventuell auf reduzierende Bedingungen verursacht durch die Präsenz von Kohlenwasserstoffen während der Reaktion hindeutet.

Abb.4 REM/EDX Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage.



Eine typische andere Stelle des gleichen Rings zeigt Abb. 5. Auch hier findet man auf dem 15 Mo 3 Ring eine FeCl_2 – Schicht, in der angrenzenden Schicht aber zusätzlich Eisenoxid und NaCl und Schwefel, den letzteren wahrscheinlich in der Form von Na- und Ca – Sulfat. Insgesamt zeigt der Ring folgende charakteristischen Eigenschaften:

1. Eine wohl ausgebildete FeCl_2 – Schicht
2. Die Präsenz von Alkali- und Erdalkalichloriden, die wahrscheinlich als Quelle für die Bildung der FeCl_2 – Schicht dienen.
3. Beginn der Ausbildung einer Eisenoxidschicht auf der Eisenchloridschicht

Eine Reaktion des Fe_2O_3 (Fe_3O_4) mit CaCl_2 oder NaCl und KCl ist eigentlich nur unter reduzierenden Bedingungen zu erwarten.

Abb. 5a REM/EDX Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage

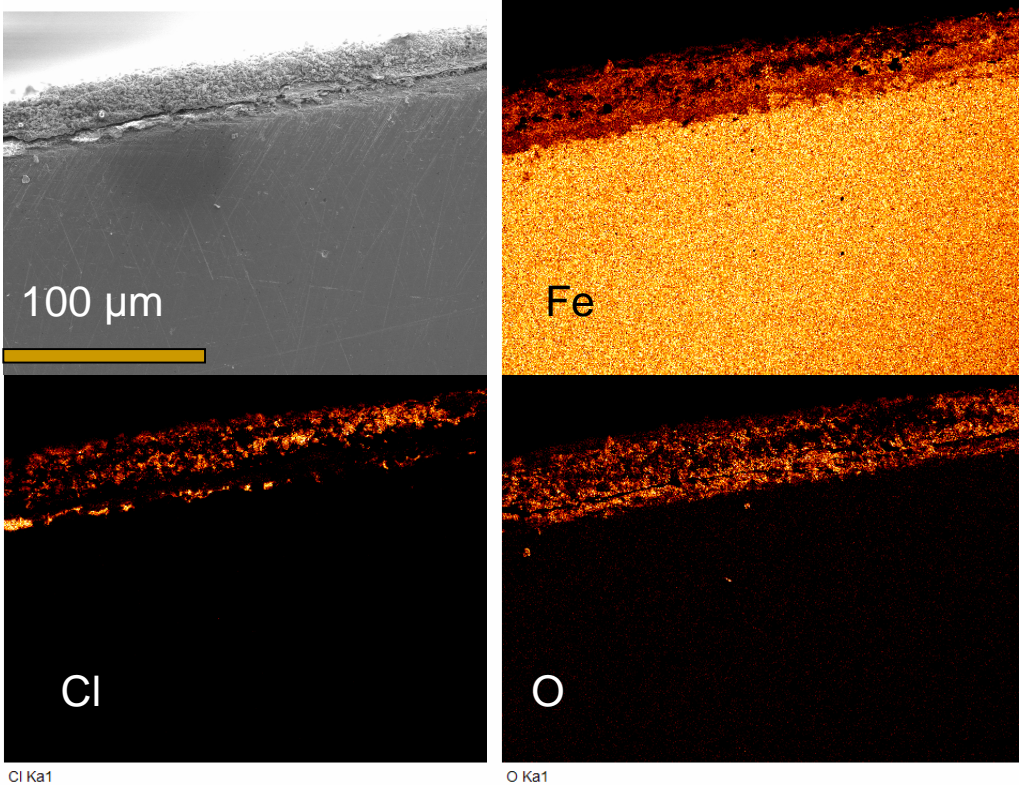
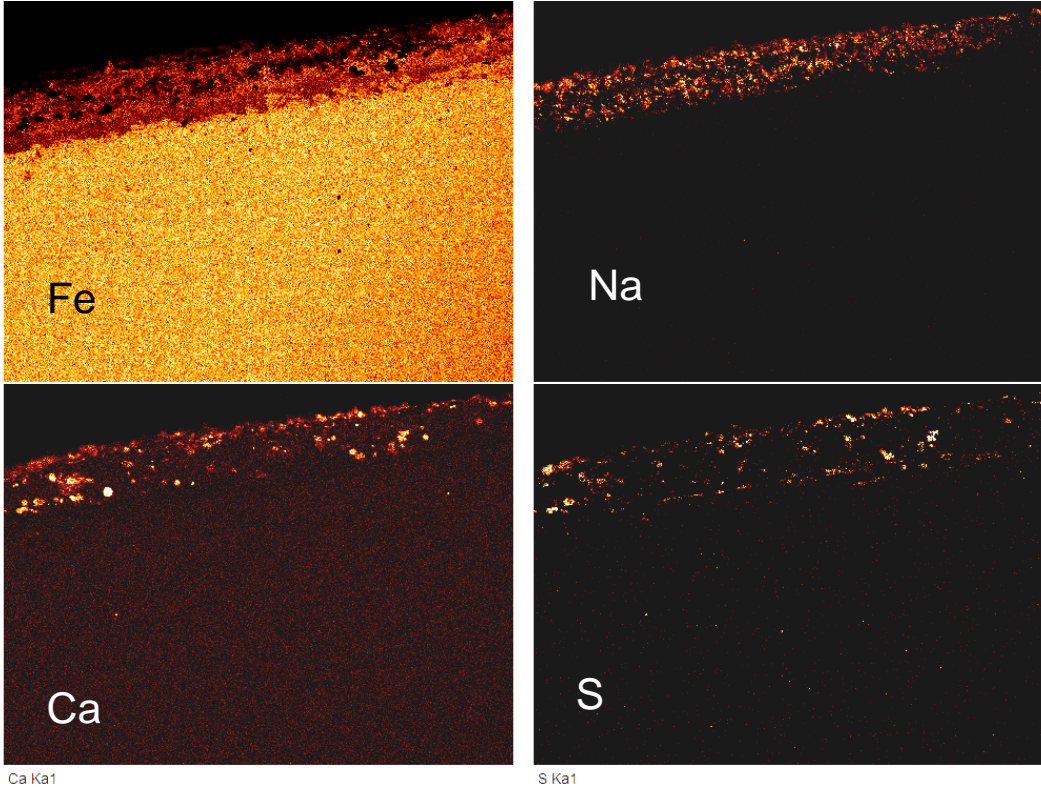


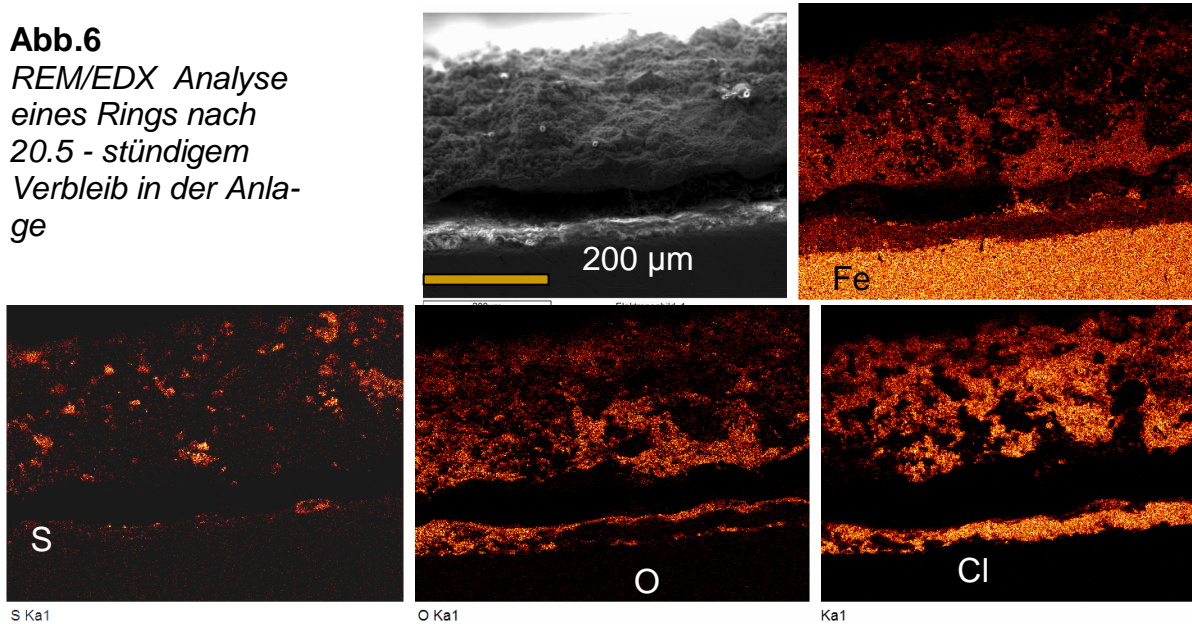
Abb. 5b REM/EDX Analyse eines Rings nach halbstündigem Verbleib in der Anlage



Im Folgenden (Abb. 6 und Abb.7) sind beispielhaft für die Entwicklung der Schichten die Situationen für $\Delta t = 20.5.h$ und $\Delta t = 10 d$ gezeigt. Nach 20.5 – stündigem Verbleib in der Anlage findet man eine qualitativ gleiche Situation vor wie zuvor, d.h. eine wohl definierte $FeCl_2$ – Schicht, darauf eine nun weiter angewachsene Eisenoxidschicht, dazu, weiter außen liegend, ein Gemisch von Alkali- und Erdalkalichloriden und –sulfaten.

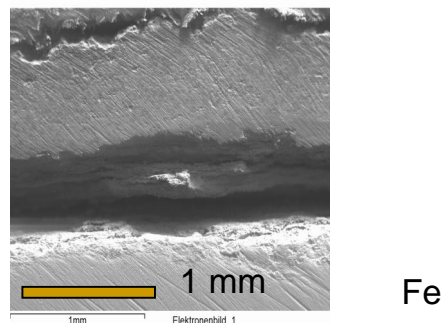
Abb.6

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



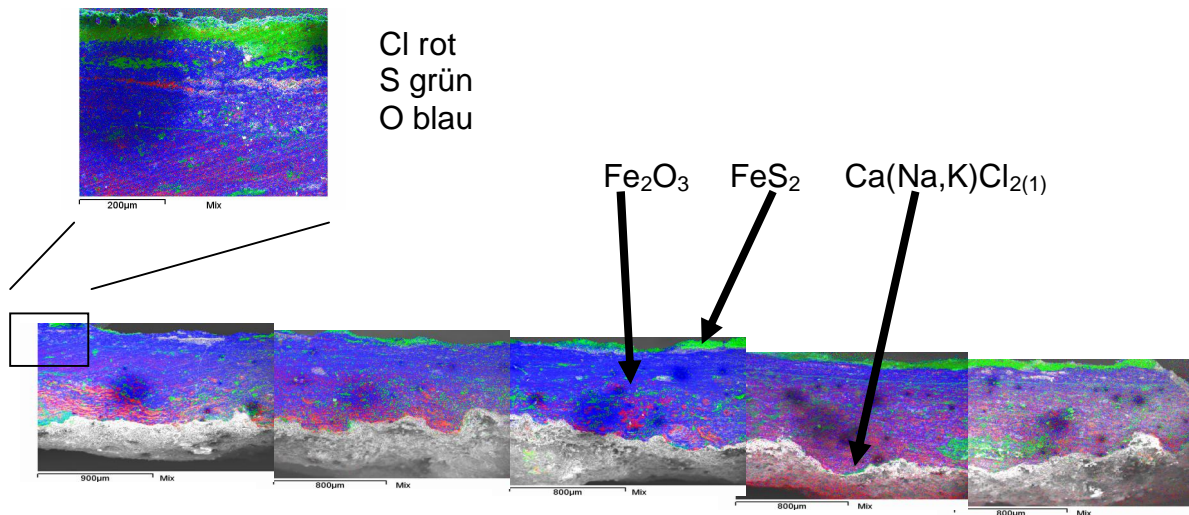
Nach zehn Tagen (**Abb. 7**) tritt erstmal im Anschluss an die $FeCl_2$ – Schicht und die Eisenoxidschicht eine geschlossene schwefelhaltige Schicht, wahrscheinlich in Form von Sulfaten (Ca, Na, K) auf.

Abb.7 *REM/EDX Analyse eines Rings nach 10 - tägigem Verbleib in der Anlage*



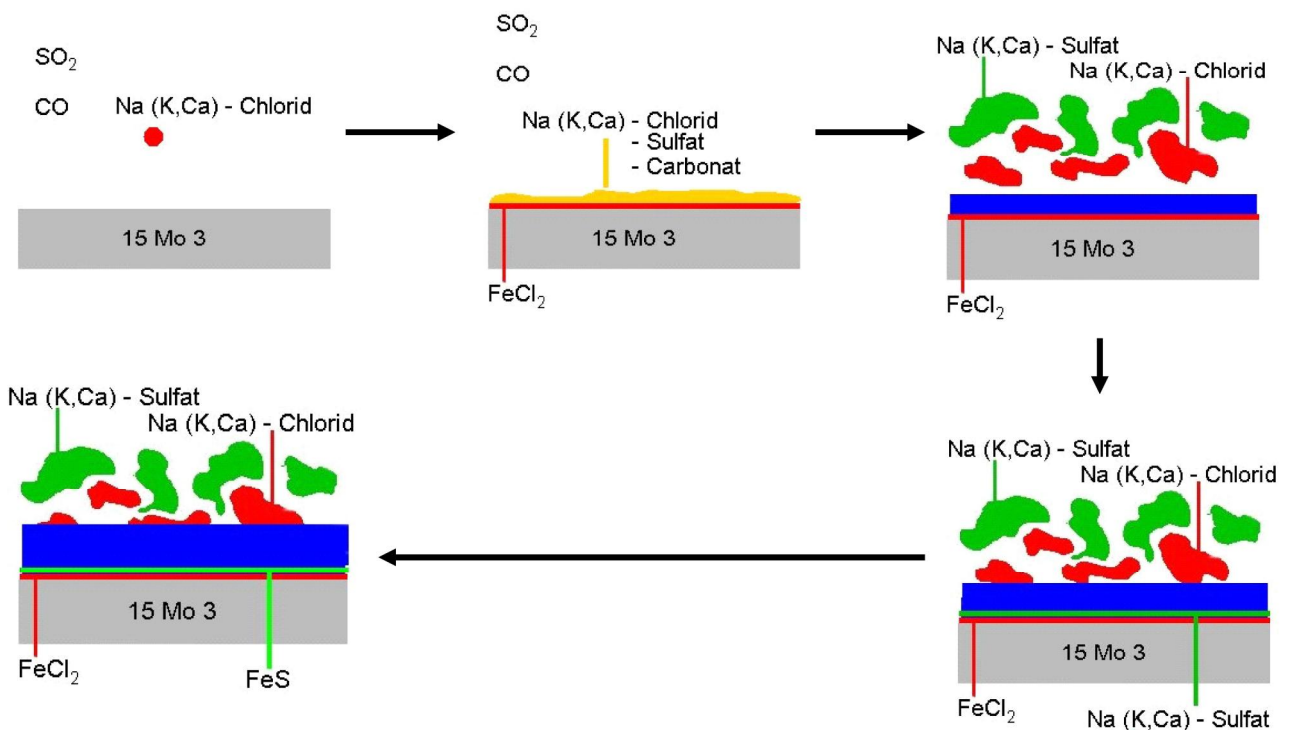
Nach sechs Wochen (Abb. 8) ergibt sich ein dem Überhitzerrohr sehr ähnlicher Aufbau. Die Abbildung zeigt einen vom Rohr abgefallenen Teil des Korrosionsprodukts und Belags. An den grün gekennzeichneten Bereich schließt sich eine Eisenchloridschicht, und darauf der 15 Mo 3 Stahl an.

Abb.8 REM/EDX Analyse eines Rings nach sechswöchigem Verbleib in der Anlage
Analyse zeigt, dass grün gekennzeichnete Bereich FeS_2 darstellt



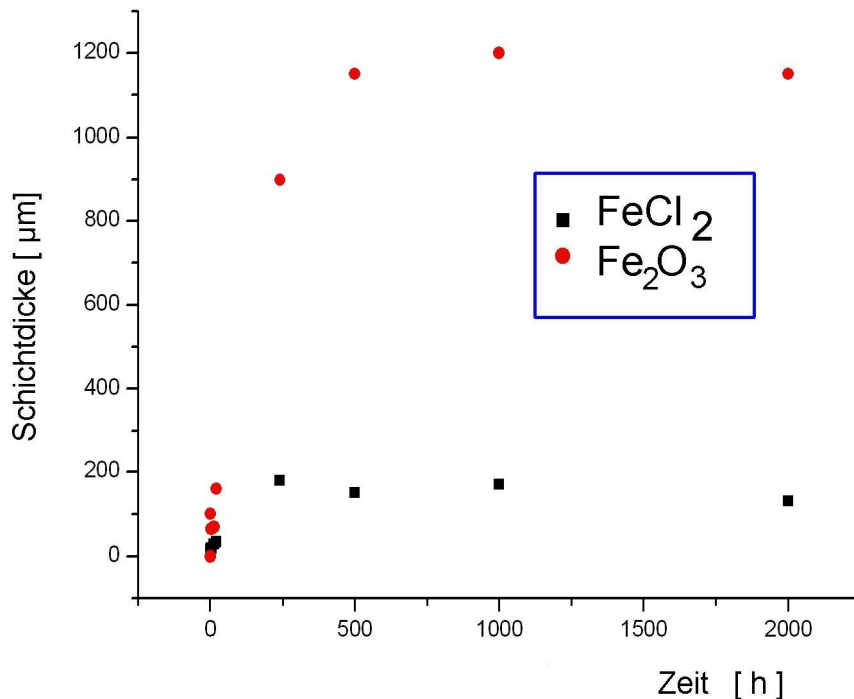
Die grün gekennzeichneten Bereiche ergeben sich nach einer Analyse als FeS und damit ergibt sich ein sehr ähnlicher chemischer Aufbau zu dem drei Monate in der Anlage verbliebenen Überhitzerrohr. Die Entwicklung des Schichtaufbaus ist noch einmal in Abb.9 schematisch zusammengefasst.

Abb. 9 Entwicklung (schematische) des Schichtaufbaus in Rohrnähe



Die Entwicklung der Schichtdicken als Funktion der Zeit ist in Abb. 10 gezeigt. 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.

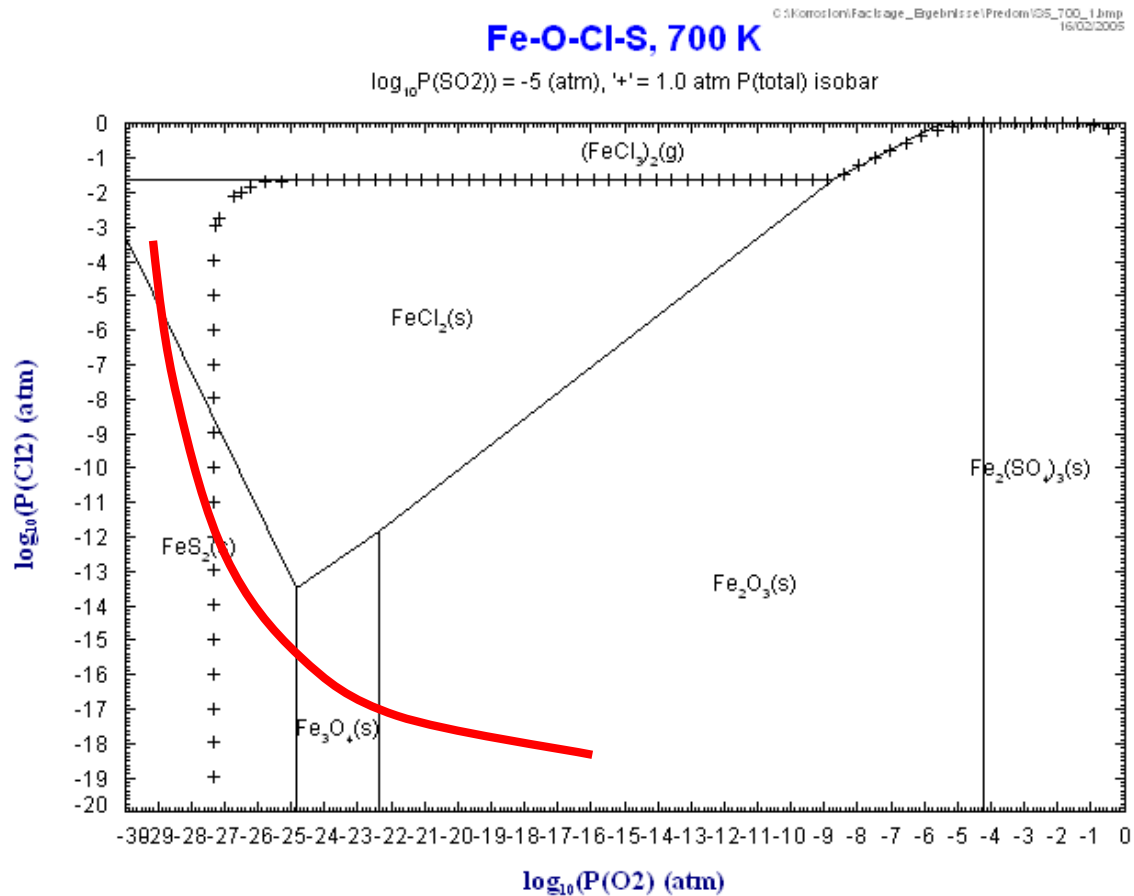
Abb. 10



Die bisherigen Messungen lassen folgende spekulative Schlussfolgerungen zu. Die Tatsache, dass die FeCl_2 – Schicht sättigt, deutet darauf hin, dass entweder nach einer Zeit von rund 200 h kein Chlor mehr zur Rohrwand transportiert wird, oder ein Gleichgewicht zwischen Chlortransport zur Rohrwand und von der Rohrwand nach außen vorliegt. Die Entstehung der Eisenoxidschicht auf der Eisenchloridschicht deutet auf einen Transport von Fe-Ionen durch die Eisenchloridschicht hin mit einer sich anschließenden Oxidation, während der wieder Chlor freigesetzt wird. Die Entstehung der Sulfatschichten für $\Delta t > 10$ d ist wahrscheinlich auf die für die Entstehung von freiem Chlor verantwortlich gemachte Sulfatierung von Alkali- und Erdalkalichloride zurückzuführen. Die Tatsache, dass nach $\Delta t > 6$ Wochen auf der Eisenchloridschicht eine FeS_2 -Schicht entsteht, deutet auf einen extrem niedrigen Sauerstoffpartialdruck in Rohrnähe hin. Der Mechanismus, der aus außen liegenden Sulfaten eine Sulfitschicht auf der Eisenchloridschicht entstehen lässt, ist aus den derzeit vorliegenden Messungen nicht ableitbar. Die Beobachtung, dass die Dicke der Eisenoxidschicht sättigt während der Korrosionsprozess weiter fortschreitet, deutet darauf hin, dass Eisenoxid im Außenbereich mit Chloriden reagiert und umgewandelt wird. Um den Schichtaufbau und die sich darin abspielenden chemischen Reaktionen weiter zu verstehen, sind Rechnungen zur Stabilität der auftretenden Phasen unter verschiedenen Bedingungen notwendig. Erste Ergebnisse solcher Rechnungen sind in Abb. 11 und Abb. 12 gezeigt. 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

Cl₂ – und O₂ – Partialdruck bei einer Temperatur von 700 K (427 °C). Bei hohem Cl₂ – Partialdruck und niedrigem O₂ – Partialdruck liegt die FeCl₂ – Phase stabil vor. Bei Absenkung des Cl₂ – Partialdrucks wird FeS₂ stabil. Erhöht man bei abnehmenden Cl₂ – Partialdruck den O₂- Partialdruck durchläuft man die Stabilitätsgebiete für Fe₃O₄ und Fe₂O₃. Mit weiter zunehmenden O₂-Partialdruck

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



erreicht man das Stabilitätsgebiet von Eisensulfat. Nimmt man an, dass der Cl₂ – Partialdruck an der Rohrwand am höchsten und der O₂-Partialdruck am niedrigsten ist, lässt sich die Existenz der FeCl₂ – Schicht erklären. Weiter kann man annehmen, dass der Cl₂ – Partialdruck mit wachsendem Abstand von der Rohrwand abnimmt und der O₂-Partialdruck zunimmt. Die durch die rote Linie im Stabilitätsdiagramm gegebenen Partialdrücke sind dann konsistent mit der beobachteten Schichtfolge. Bei Annahme eines Gleichgewichts wären die Schichtdicken durch die Partialdrücke festgelegt. In Realität ist dies sicher eine zu einfache Annahme, da die Partialdrücke nicht konstant und die Schichtdicken auch von der Kinetik des Systems abhängen werden. Allerdings deuten die scharfen Grenzen zwischen den Schichten darauf hin, dass die Verhältnisse nahe an stabilen Gleichgewichten sind. Die Größe des O₂-Partialdrucks spielt wahrscheinlich auch in der Anfangsphase der Schichtbildung eine Rolle. So zeigen Rechnungen, dass die Bildung von Eisenchlorid aus Alkali- und Erdalkalichloriden nur unter reduzierenden Bedingungen erfolgt, die durch Anwesenheit von CO (oder Kohlenwasserstoffen) und SO₂ geschaffen werden können.

Zusammenfassung

Mittels einer Sonde wurde zeitabhängig der Aufbau des Korrosionsprodukts und des angrenzenden Belags auf 15 Mo 3 Ringen studiert und mit dem eines Überhitzerrohrs nach dreimonatigem Verbleib in einer Anlage verglichen. 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 Ergebnisse können als Grundlage für ein Modell der Korrosionsvorgänge in Müllverbrennungsanlagen dienen, und damit die Möglichkeit eröffnen, durch Kontrolle von Betriebsparametern auf die Bedingungen, die zu erhöhter Korrosion führen, eventuell Einfluss zu nehmen.