

Transport der Schadstoffe zur Korrosionsfront- Modell für die Korrosion im Bereich 300 °C bis 500 °C Rohrwandtemperatur

S. Horn ^(a), F. Haider ^(a), B. Waldmann ^(a), R. Warnecke ^(b)

**(a) Univ. Augsburg, Institut f. Physik
Universitätsstr. 1
D-86135 Augsburg**

**(b) Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,
Hafenstraße 30
D-97424 Schweinfurt**

1. Einleitung

Die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer wird als wesentlich durch eine chlorierende Atmosphäre und chlorid/sulfatreiche Salzschmelzen verursacht angenommen. Durch den Einsatz von Sonden, die zum Einen die Aufzeichnung eines online Korrosionssignals erlauben und zum Anderen durch Probennahme im laufenden Betrieb der Anlage die Untersuchung des zeitabhängigen Belagsaufbau erlauben, ist in den letzten Jahren gelungen eine zuverlässige Basis von Daten zum Aufbau der Überhitzerbeläge und dem Korrosionsverhalten als Funktion der Zeit zu erstellen [Haider,2005; Haider,2005; Horn, 2005; Horn 2006]. Mit Hilfe dieser Daten kann nun der Versuch unternommen werden, ein schlüssiges Modells zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge zu entwickeln. Ein solches Modell ist wichtig, um eventuelle korrosionsmindernde Maßnahmen von Prozessseite her zu ergreifen.

In diesem Beitrag soll basierend auf dem chemischen Aufbau von Korrosionsprodukt und Belägen einer im Überhitzerbereich eingesetzten Sonde und dem online gemessenen elektrochemischen Korrosionssignaturen ein Modell zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge an Überhitzern vorgestellt werden. Voraussetzung dafür ist die Äquivalenz des Korrosionsangriffs auf Sondenkörper und realen Überhitzerrohren. Diese Äquivalenz wurde durch Vergleich mikroskopischer Untersuchungen von Korrosionsprodukt und dem sich daran anschließendem Belag auf Sonde und Überhitzerrohren sowie durch den betragsmäßig gleichen Massenverlust von Rohren und Sondenkörpern gleichen Materials aufgezeigt [Horn, 2006]. Abb. 1a zeigt den mittels Rasterelektrodenmikroskopie und energiedissipativer Röntgenfluoreszenz (REM/EDX) gemessenen schichtartigen Aufbau des rohrnahen Bereichs eines Überhitzerrohres und Abb. 1b den entsprechenden Bereichs eines Sondenkörpers.

Es wird eine Schichtfolge von Eisen/Eisenchlorid/Eisensulfid/Eisenoxid beobachtet. Die äußere Eisenoxidschicht ist von Alkali- und Erdalkalisulfaten durchsetzt. Die Eisensulfidschicht wird nicht in allen Anlagen beobachtet. Die zeitliche Entwicklung der Schichtdicken der einzelnen Schichten ist in Abbildung 2 gezeigt, zusammen mit der Abzehrung.

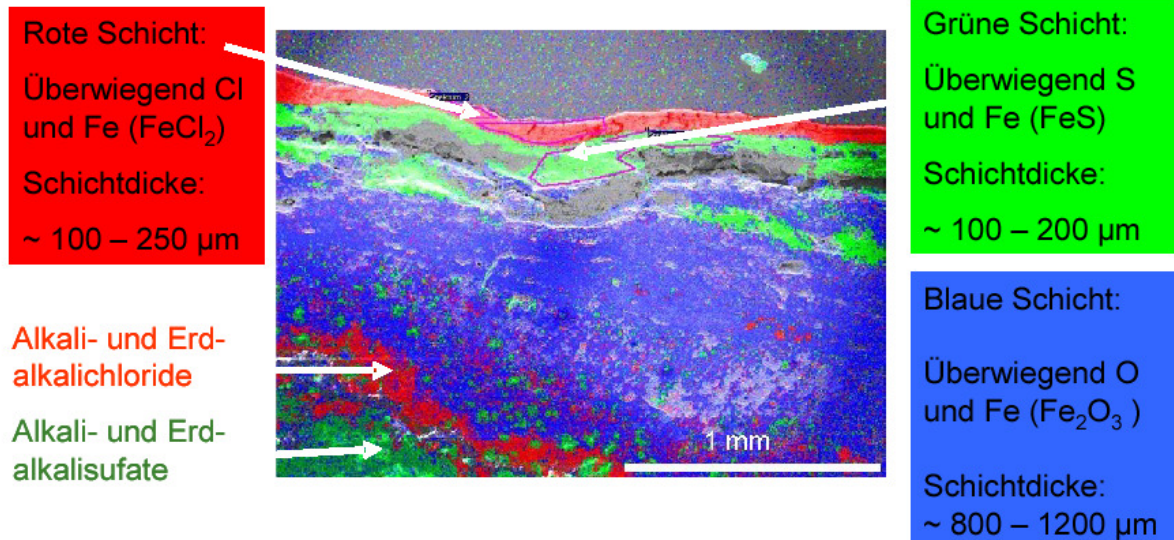


Abbildung 1a: EDX- Analyse eines Anlagenrohrs drei Monate nach der letzten Reinigung

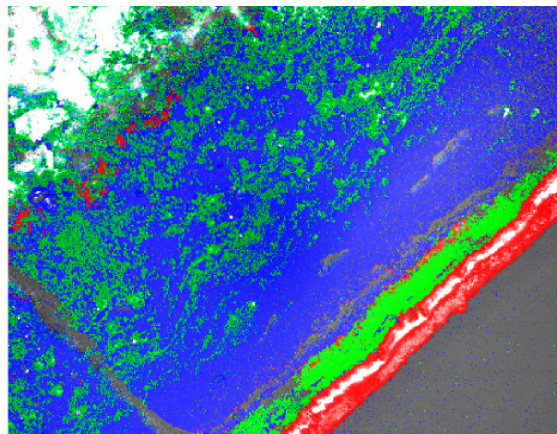


Abbildung 1b: EDX- Analyse eines Sondenkörpers der drei Monate dem Rauchgas in unmittelbarer Nähe des Überhitzers ausgesetzt war (Farbcode entspricht Abb.1 a).

Die Dicke der Eisenchloridschicht zeigt bereits nach rund 200 h eine Sättigung, die Eisenoxidschicht nach ungefähr 400 h. Da die Abzehrung weiter fortschreitet bedeutet dies, dass nach Eintritt der Sättigung entweder Eisen durch die entstandenen Schichten direkt nach außen transportiert wird, z.B. als gasförmiges Produkt, oder aber sich ein stationärer Zustand einstellt, indem sich Aufbau und Abbau der Schichten von Eisenchlorid und Eisenoxid im Gleichgewicht befinden. Im folgenden Kapitel sollen die möglichen chemischen Reaktionen, die zu einem solchen stationären Zustand führen könnten mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen untersucht werden.

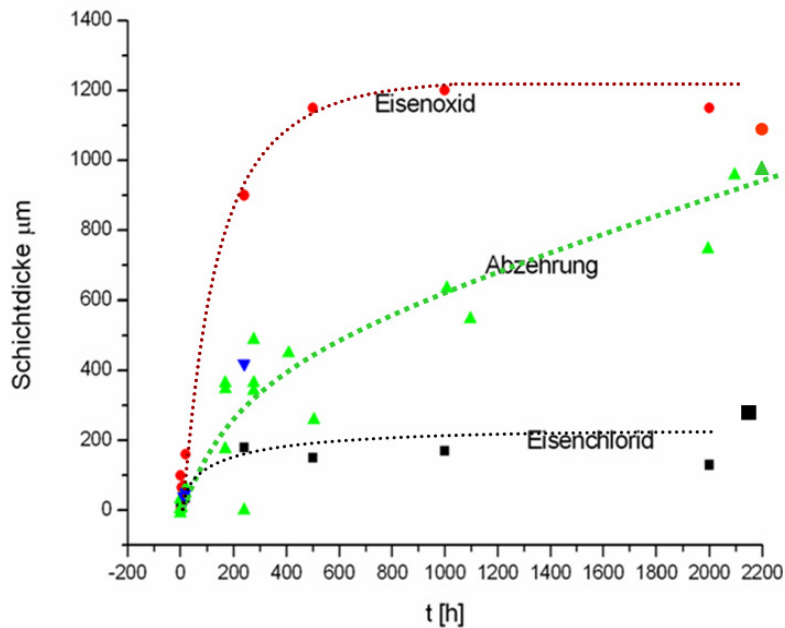


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der Dicke von Chlorid- und Oxidschicht auf Sondenkörpern

2. Thermodynamische Rechnungen

Um den Schichtaufbau und die sich darin abspielenden chemischen Reaktionen weiter zu beleuchten, wurden Rechnungen zur Stabilität der auftretenden Phasen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Messungen zeigten, dass nahe der Rohrwand in dominanter Konzentration in allen untersuchten Anlagen die Elemente Fe, Cl und O gefunden werden, die den Phasen FeCl_2 und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ zugeordnet werden. Etwas weiter außen folgen die Elemente Ca, und dann Na, K sowie S. Analysen nach kurzer Verweilzeit der Sonde (< 30 Minuten) in der Anlage zeigen, dass sich zuerst Ca - enthaltende Verbindungen (CaCl_2) abscheiden. Unter bestimmten Bedingungen ist auch die Bildung einer Eisensulfidschicht möglich.

Im Folgenden sollen zunächst die in der rohrnahen Schichtstruktur des Korrosionsprodukts auftretenden Grenzschichten mittels thermodynamischer Rechnungen beleuchtet werden. Natürlich muss bei diesen Rechnungen berücksichtigt werden, dass die Annahme von Gleichgewichtszuständen nicht erfüllt sein wird, d.h. kinetisch bestimmte Prozesse werden nicht korrekt beschrieben. Dennoch zeigen die Rechnungen die Plausibilität des entwickelten Modells der Vorgänge im rohrnahen Bereich.

Nach den oben präsentierten Untersuchungen treten folgende idealisierte Grenzschichten auf:

Grenzschicht 1: $\text{Fe}/\text{FeCl}_{2+x}$

Grenzschicht 2: $\text{FeCl}_2/(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Die FeCl_2/FeS – Schicht wird zunächst nicht betrachtet, da sie nur in der MVA Schweinfurt auftritt)

Grenzschicht 3: $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Cl}_2 + \text{SO}_2)$

Die Annahme, dass diese die Grenzschichten bildenden Phasen fast chemisch rein sind, wird durch die REM/EDX Analyse unterstützt und ist konsistent mit thermodynamischen Rechnungen, deren Ergebnis in Abb. 3 gezeigt ist.

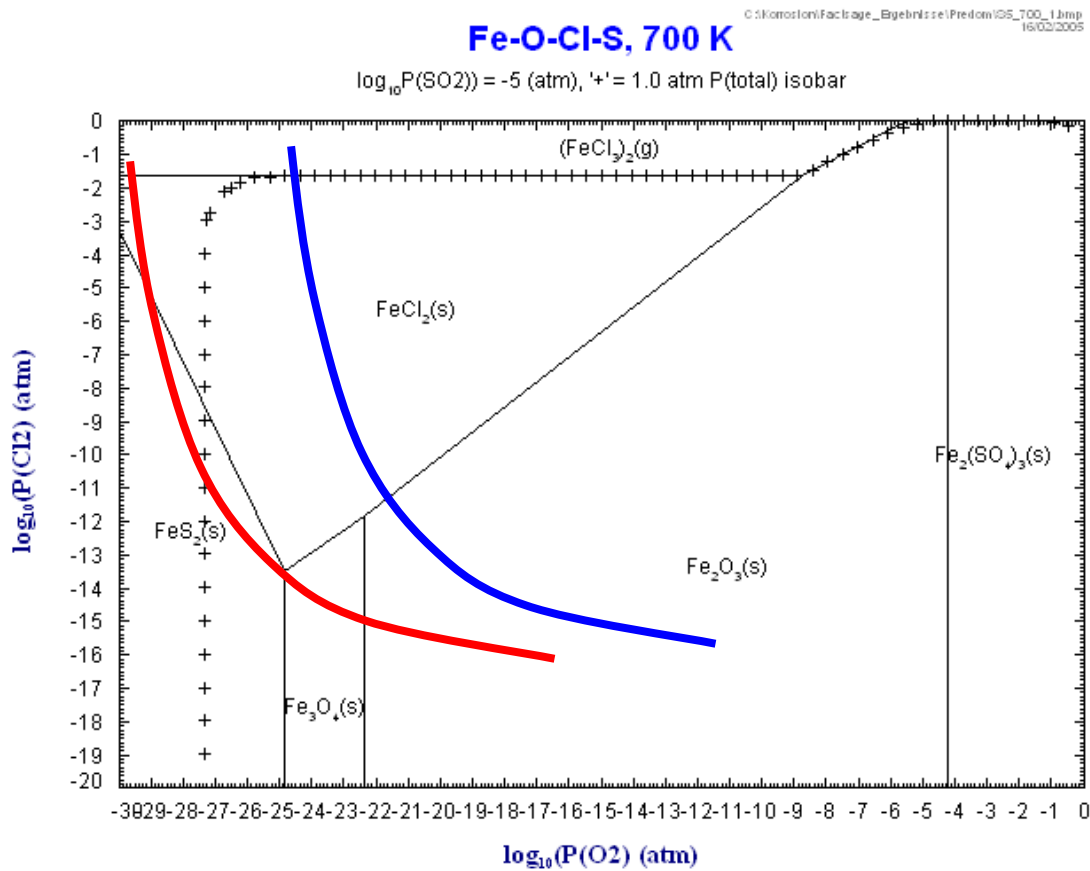


Abbildung 3: Fe-O-Cl-S – Stabilitätsdiagramm

Abbildung 3 zeigt ein Stabilitätsdiagramm für die Verbindungen von Fe in einer Atmosphäre von O, Cl und SO_2 . Der Partialdruck des SO_2 wird hierbei auf dem in der MVA Schweinfurt erwarteten Wert festgehalten, die Partialdrücke von Cl und O sind die unabhängigen Variablen. Man erhält man eine Abfolge der Phasen Fe_2O_3 – FeS_2 – FeCl_2 mit fallendem Sauerstoffpartialdruck (rote Linie). Für hohen Cl-Partialdruck kann gasförmiges FeCl_3 gebildet werden. Bei erhöhtem Cl-Partialdruck oder erhöhtem Sauerstoffpartialdruck tritt die Sulfidphase nicht auf (blaue Kurve).

Grenzschicht 1: Fe/ FeCl_{2+x}

Das Phasendiagramm des Systems Fe – Cl ist in Abbildung 4 gezeigt. Aufgetragen ist auf der vertikalen Achse die Temperatur, auf der horizontalen Achse das Verhältnis Fe/Cl.

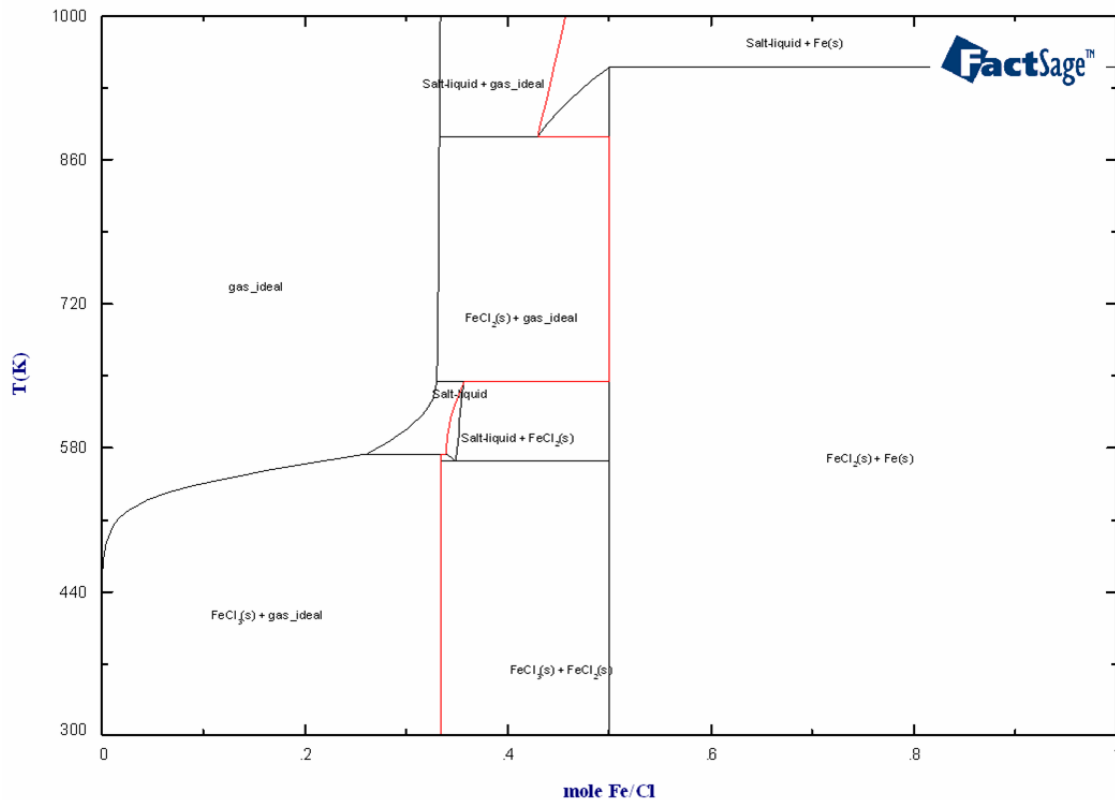
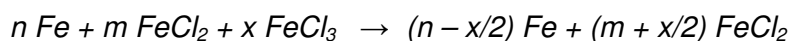


Abbildung 4: Fe – Cl Phasendiagramm

Ab einem Verhältnis $0.3 < \text{Fe/Cl} < 0.5$ koexistieren die Phasen FeCl_2 und FeCl_3 . Dabei existiert für Temperaturen $560 \text{ K} < T < 650 \text{ K}$ ein Bereich, in dem Salzschnmelze und feste FeCl_2 Phase koexistieren. Für Temperaturen über 650 K , wie die Oberflächentemperatur der im vorliegenden Fall untersuchten Überhitzerrohre oder Sondenkörper, koexistieren feste FeCl_2 Phase und Gasphase ($(\text{FeCl}_3)_2$). Bei Abkühlen des Korrosionsproduktes startend von Überhitzertemperaturen von $T = 700 \text{ K}$ (427 °C) kann bei gleichzeitig hohem Chlor Partialdruck also ein Bereich der reinen Eisenchloridschnmelze durchlaufen werden. Wie in [Haider, 2007] gezeigt wird, wird das von auf dem Belag abgeschiedenen Chloriden durch Sulfatierung freigesetzte Cl zum Inneren des Rohrs transportiert. Es kann angenommen werden, dass dieses Chlor in der FeCl_2 Schicht gelöst wird und zu folgender Reaktion an der Grenzschicht Fe/FeCl_2 führt:



Elektrochemisch betrachtet löst sich Fe im Elektrolyten FeCl_{2+x} und wird durch den Elektrolyten nach außen zur Grenzschicht 2: $\text{FeCl}_2/(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ transportiert.

Eine zu klärende Frage ist, wie die beobachtete FeCl_2 Schicht entsteht. Zu Beginn des Korrosionsprozesses, d.h. bei Abscheidung von Partikeln auf dem unbedeckten Rohr, sind die wesentlichen Reaktionspartner Eisen, Sauerstoff, SO_2 und Chloride. Abbildung 5 zeigt die Phasen, die bei $T = 700 \text{ K}$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe_2O_3 , CaCl_2 und SO_2 im thermischen Gleichgewicht entstehen können. Dabei wurde angenommen, dass das Rohr mit einer anfänglichen Oxidschicht bedeckt ist. Für den Korrosionsprozess ist von Bedeutung, dass unter diesen Bedingungen FeCl_2 entstehen kann, wie es in unseren Kurzzeitexperimenten auch beobachtet wurde.

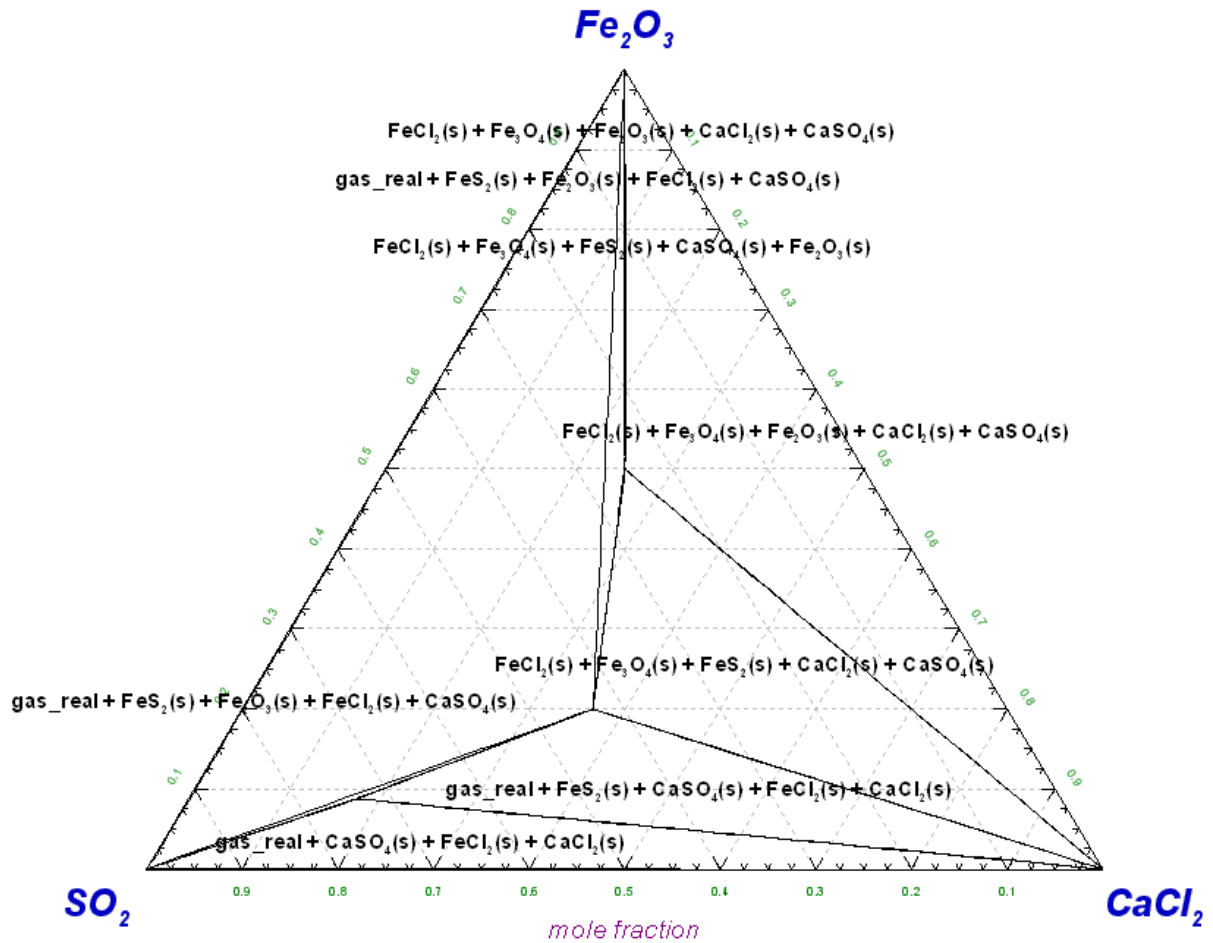


Abbildung 5: Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und CaCl₂ entstehenden Phasen bei 700K

Ersetzt man CaCl₂ durch NaCl oder KCl (Abbildung 6) so ergeben die Rechnungen eine stabile Eisenoxidschicht und Natriumsulfat als feste Phasen, d.h. es findet kein korrosiver Angriff statt. Dieses Ergebnis weist auf eine besondere Rolle des CaCl₂ bei der Bildung der beobachteten FeCl₂ – Schicht zumindest in der Anfangsphase des Korrosionsangriffs hin. Diese besondere Rolle schlägt sich auch in der Beobachtung nieder, dass die Ca – Konzentration in der Anfangsphase der Bildung von Korrosionsprodukt und Belag nahe der Rohrwand in stark erhöhter Konzentration vorliegt und auch nach einem Zeitraum von bis zu drei Monaten in der Regel in größerer Nähe zur Rohrwand zu finden ist als Na und K. Der Grund für diese besondere Rolle des CaCl₂ scheint in der hohen Bildungsenthalpie für CaSO₄ zu liegen, die ausreicht um Fe₂O₃ zu reduzieren.

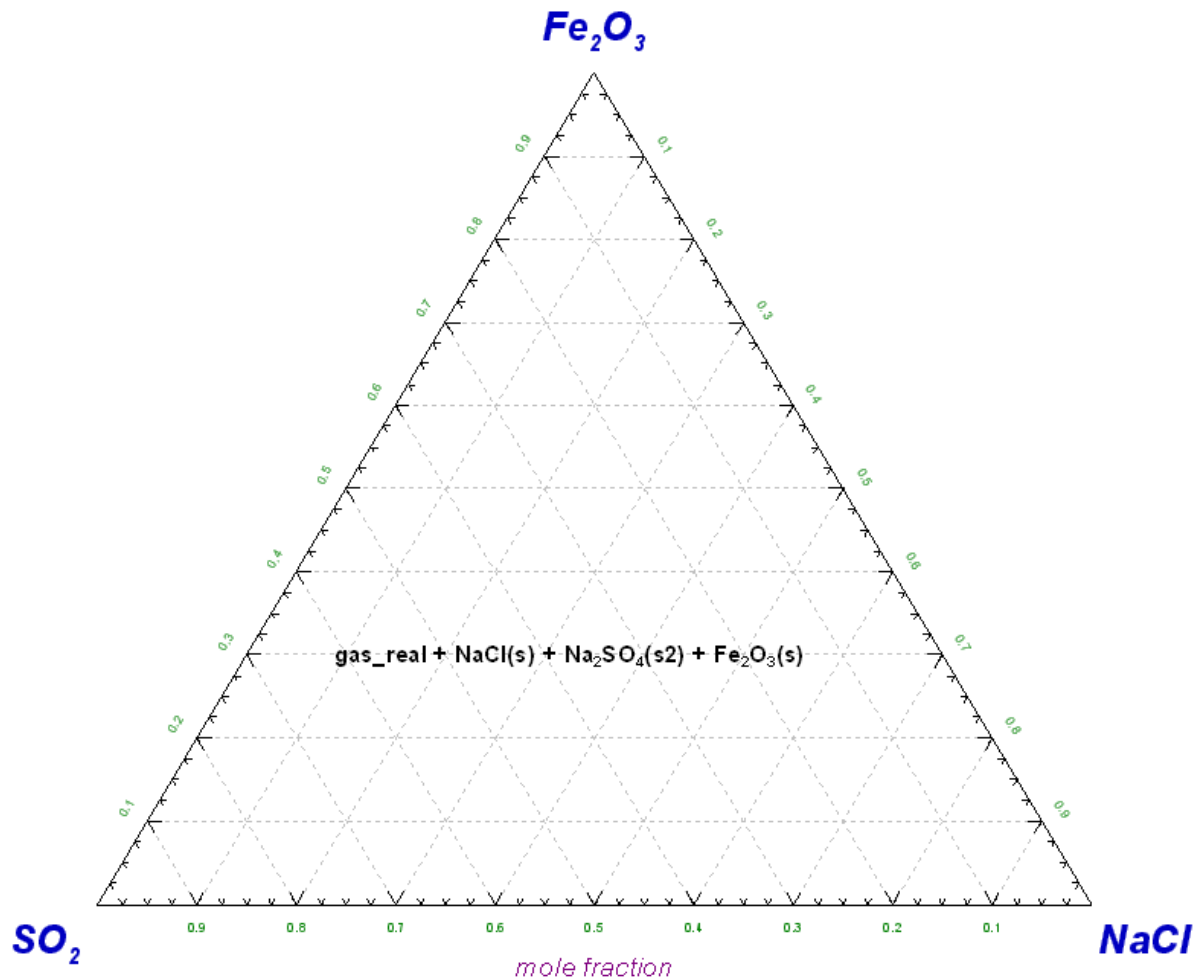
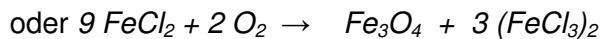


Abbildung 6: Diagramm der aus Fe₂O₃, SO₂, und NaCl entstehenden Phasen bei 700 K,

Grenzschicht 2: FeCl₂/(Fe₃O₄ + Fe₂O₃)

An dieser Grenzschicht können die folgenden chemischen Reaktionen ablaufen:



Das von der Rohrwand kommende Fe wird oxidiert, von außen durch die Sulfatierung entstehendes Cl₂ wird in der FeCl₂ Schicht gelöst, d.h. FeCl₂ wandelt sich formal zu FeCl₃ um. Die Plausibilität dieser Betrachtung wird durch die Existenz der entsprechenden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht gestützt (Abbildung 7). Es ergeben sich zwei Gebiete, in denen die festen Phasen FeCl₂, Fe₂O₃ bzw. FeCl₂, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ koexistieren. Die gasförmige Gleichgewichtsphase besteht in diesem Fall aus (FeCl₃)₂.

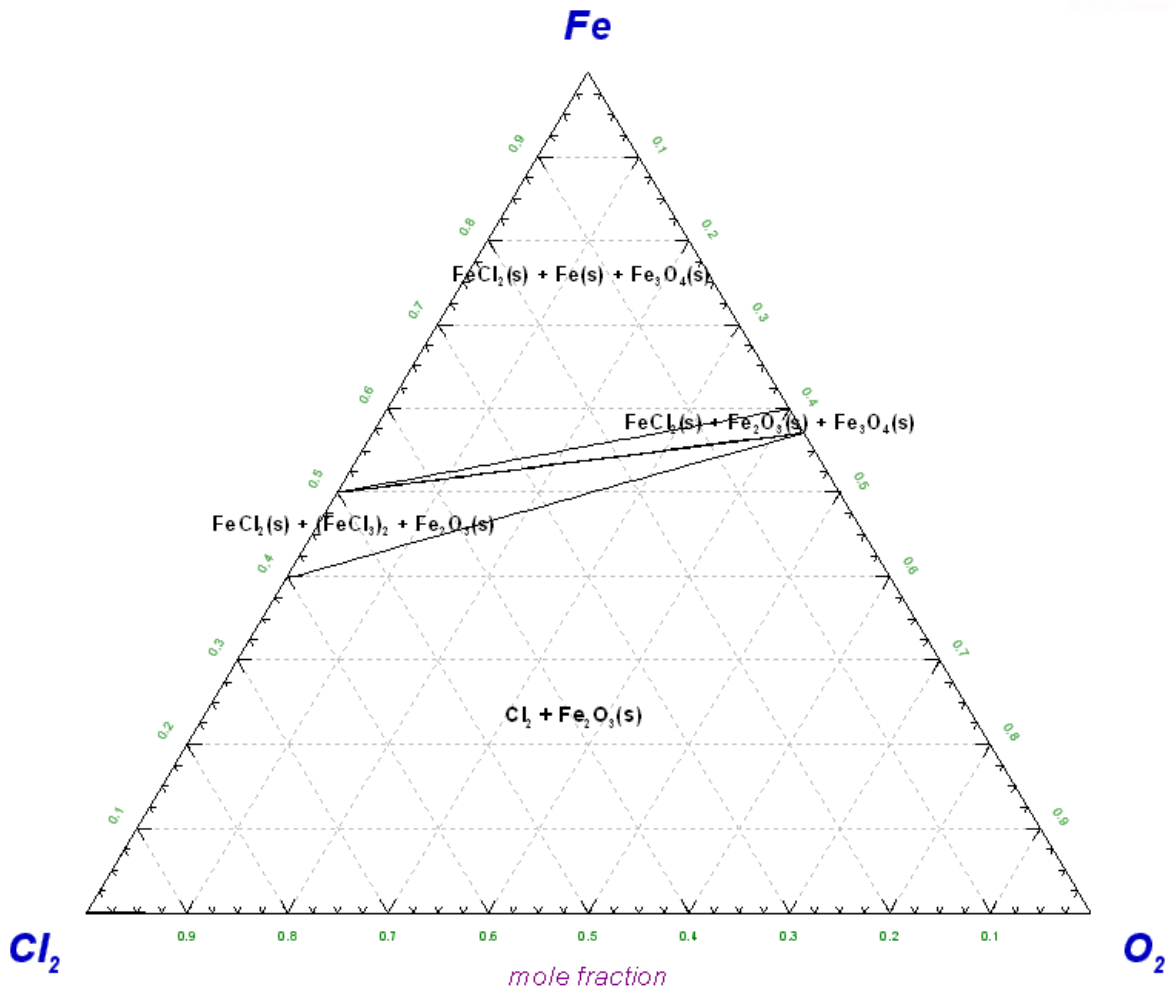
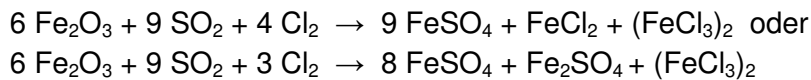


Abbildung 7: Diagramm der aus Fe, Cl₂ und O₂ entstehenden Phasen bei 700 K

Grenzschicht 3: Fe₂O₃ / (SO₂ + Cl₂)

Chemische Reaktionen:



Die dritte Grenzschicht Fe₂O₃/Cl₂ / SO₂ soll den von der Rohrwand aus gesehen äußeren Rand der Eisenoxidschicht repräsentieren. Die aus der beobachteten Sättigung der Dicke der Fe₂O₃ – Schicht legt nahe, dass diese sich entweder a. an dem von der Rohrwand aus gesehen äußeren Rand der Eisenoxidschicht in der Anwesenheit von Cl₂ und SO₂ wieder auflöst, oder aber an Grenzschicht 2 kein Eisenoxid mehr gebildet wird, sondern Fe in der Form des dort entstehenden (FeCl₃)₂ direkt abgegeben wird. Die Möglichkeit der Auflösung der Fe₂O₃ – Schicht durch teilweise Umwandlung in (FeCl₃)₂ ist thermodynamisch gegeben, wie Abbildung 8 zeigt.

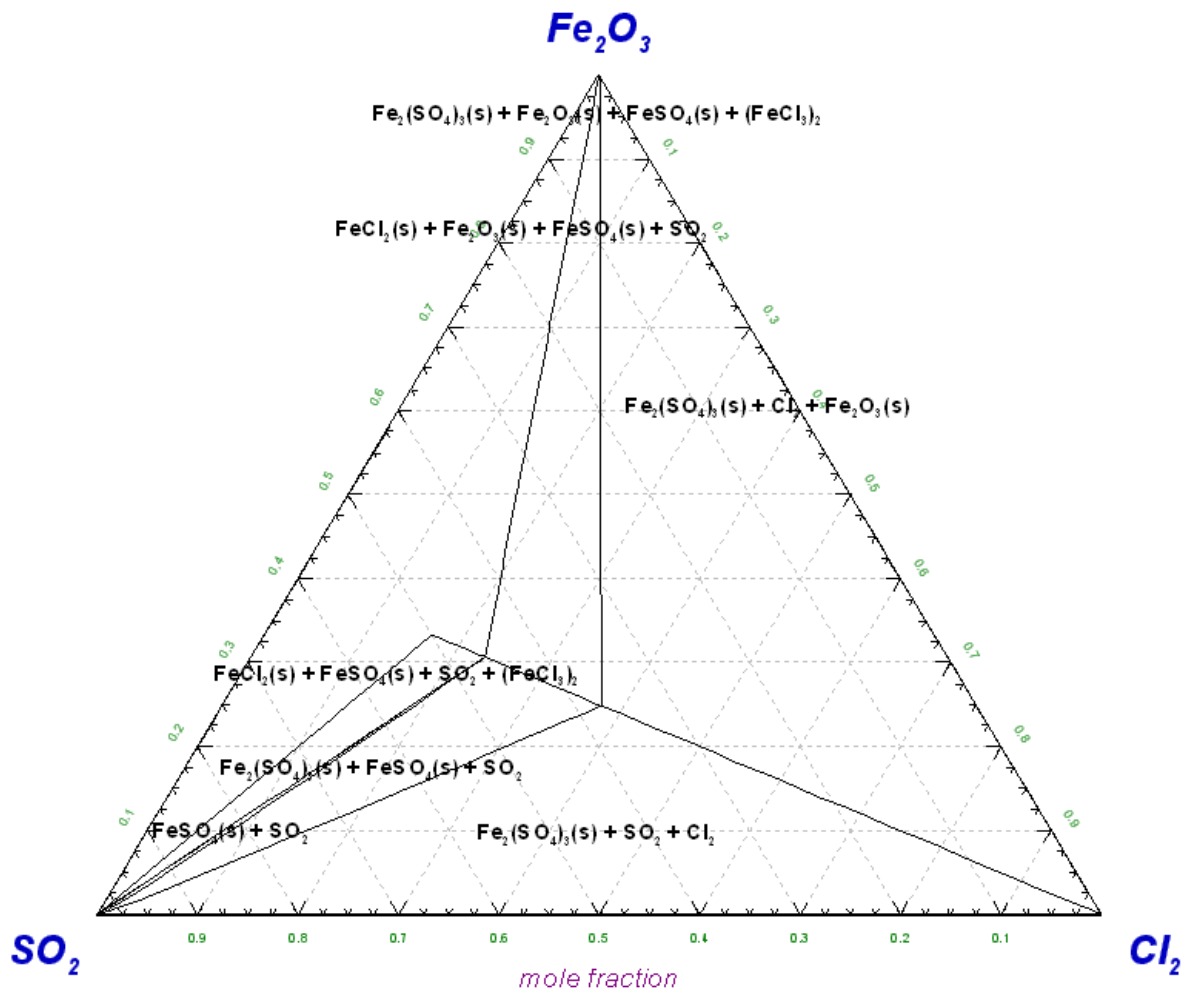


Abbildung 8: Phasendiagramm des Systems Fe₂O₃ – Cl₂ – SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms befindet sich gasförmiges (FeCl₃)₂ im Gleichgewicht mit den Feststoffphasen.

Grenzschrift FeCl₂/FeS_x

Mögliche chemische Reaktionen



Wie Abbildung 9 zeigt, besteht im thermodynamischen Gleichgewicht die Möglichkeit der Bildung von FeS₂ aus den Komponenten Fe, Cl₂, O₂ und SO₂. Durch kleine Änderungen im Cl₂/O₂ Verhältnis kann die Bildung dieser Phase unterdrückt werden, so dass sie nicht in allen untersuchten MVA beobachtet wird.

In der bisherigen Diskussion wurde der mögliche Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosion nicht berücksichtigt. Der Grund hierfür ist, dass in Rohrnähe (Überhitzer) in überwiegendem Maße Chloride, Oxide und Schwefelverbindungen nachgewiesen wurden. Die einzige Ausnahme hierbei ist eine Anlage AX, die eine signifikante kohlenstoffreiche Schicht auf den Überhitzerrohren aufweist. Allerdings befindet sich der Überhitzer der Anlage AX bedeutend

näher am Feuerraum, so dass dieses Ergebnis nicht direkt auf die anderen Anlagen übertragbar ist. Zurzeit kann ein Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosion (außer bei Anlage AX) statistisch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Nimmt man in den thermodynamischen Rechnungen CO als Komponente hinzu, wird die Entstehung von FeCl_2 am Rohr, die Entstehung einer FeS_n – Schicht zwischen FeCl_2 – Schicht und der Eisenoxid-

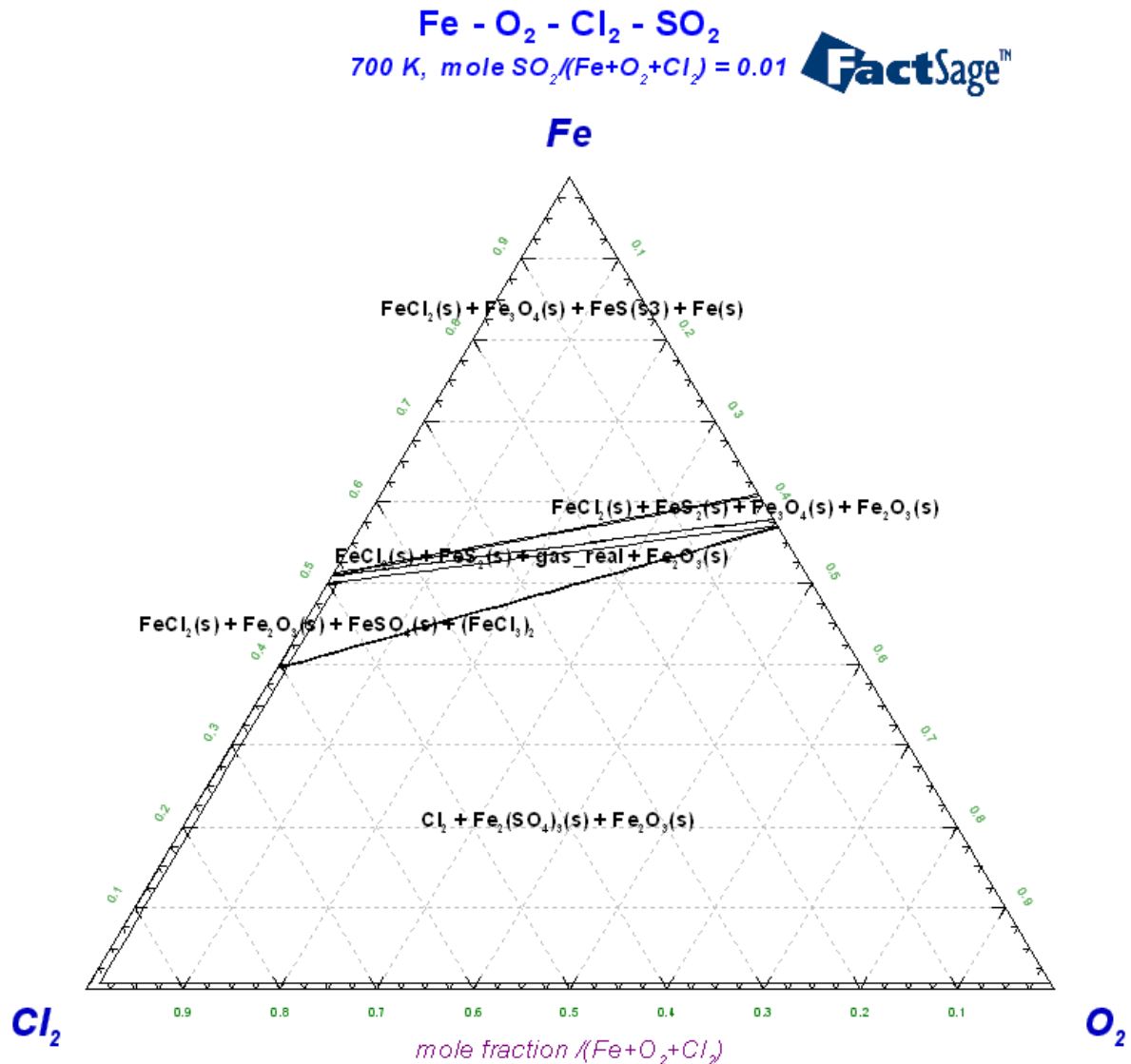


Abbildung 9: Phasendiagramm des Systems Fe – Cl₂ – O₂ - SO₂. In ausgewählten Bereichen des Diagramms koexistieren FeCl_2 , FeS und FeS_2 und Fe_2O_3 und Fe_3O_4 .

schicht und die Auflösung der Fe_2O_3 – Schicht durch die reduzierende Wirkung des CO begünstigt.

3. Modellbildung und Vergleich mit Messergebnissen

Aus der Beobachtung der Schichtstruktur, ihrer zeitlichen Entwicklung und der Betrachtung möglicher ablaufender chemischer Reaktionen wird das in Abbildung 9 dargestellte Modell

für den zeitlichen Ablauf des Korrosionsangriffs auf Überhitzerrohre in einer MVA vorgeschlagen.

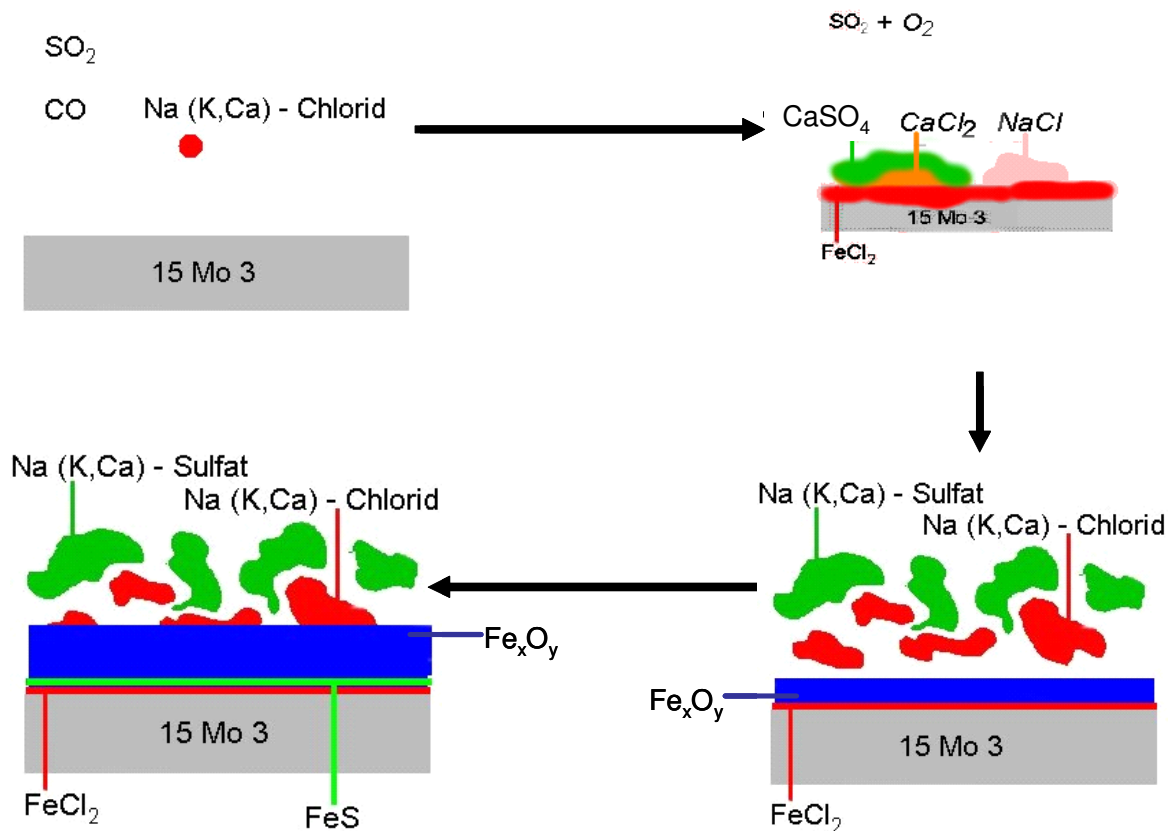


Abbildung 9: zeitliche Entwicklung der Schichtstruktur an der Grenzfläche zwischen Stahl und Belag

Der erste Schritt in diesem Modell besteht in der Ablagerung von Alkali- und Erdalkalichloriden auf dem nackten Stahl. Die zeitaufgelösten Messungen des Belagsaufbaus ergaben, dass sich in den ersten ein bis vier Stunden überwiegend Calciumchlorid abscheidet. Die thermodynamischen Rechnungen belegen, dass sich aus diesen CaCl_2 -Partikeln, Eisen und dem aus dem Abgas gelieferten SO_2 , CaSO_4 und mit dem dabei freigesetzten Chlor aus Fe_2O_3 , FeCl_2 bilden kann.

Mit fortschreitender Zeit werden auch andere Chloride (NaCl , KCl) abgelagert, die auf dem Wege der Sulfatierung für eine weitere Bereitstellung von Chlor sorgen. Das Chlor wandert zu der bereits ausgebildeten Eisenchloridschicht (FeCl_2). Dort kommt es durch Chlorüberschuss einerseits zur Bildung von FeCl_3 , das sofort wieder verdampft und somit zu einem kontinuierlichen Abtrag der FeCl_2 -Schicht führt; andererseits kann Cl in der FeCl_2 -Schicht gelöst werden, woraufhin FeCl_{2+x} entsteht. An der Grenzschicht $\text{Fe}/\text{FeCl}_{2+x}$ wird der Überschuss an Chlor durch das Lösen von Fe -Ionen in die FeCl_{2+x} -Schicht wieder abgebaut. Eisenionen, die durch die Chloridschicht nach außen transportiert werden, können dort mit Sauerstoff zu Fe_xO_y oxidiert werden. Dadurch entsteht die beobachtete Eisenoxidschicht, während Alkali- und Erdalkalichloride und Alkali- und Erdalkalisulfate nach außen verdrängt werden.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen ergeben keine Hinweise auf Schmelzen. Eine Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts im Temperaturbereich $610\text{ K} < T < 750\text{ K}$ zeigte keine sprunghaften Änderungen des Leitwerts, der beim Auftreten flüssiger Phasen in diesem Temperaturbereich erwartet werden würde. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Polarisationsleitwerts ist eher typisch für einen thermisch aktivierten, diffusionskontrollierten Prozess. Auch zeigen thermodynamische Rechnungen im relevanten Temperaturintervall bei den gefundenen chemischen Zusammensetzungen keine flüssigen Phasen. 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. Die bei Messung des temperaturabhängigen Korrosionsleitwerts bestimmte Aktivierungsenergie beträgt ungefähr 36 kJ/mol . Dieser Wert ist verträglich mit typischen Werten für die Aktivierungsenergie der Diffusion in Halogeniden [CRAWFORD, 1972].

Wie die Messungen zeigen, bildet sich nach ca. 10 Tagen eine im Sinne eines stationären Zustands stabile Schichtstruktur aus (vom Rohr ausgehend Stahl – Eisenchlorid – (Eisensulfid) – reines Eisenoxid – Eisenoxid mit eingelagerten Chloriden und Sulfaten – Belag). Um die Sättigung der jeweiligen Schichtdicke zusammen mit der voranschreitenden Abzehrung des Stahls zu erklären, muss für jede Phase mindestens ein Wachstums- und ein Auflösungsprozess existieren. Für das Wachstum der Schicht wie auch für die Auflösung müssen plausible Transportpfade für mindestens eine Spezies gefunden werden.

Im Belag werden ständig chloridhaltige Partikel deponiert. Einen zusätzlichen Beitrag bildet die Kondensation von Chloriden aus der Gasphase, wobei aufgrund des geringen Partialdrucks dieser Beitrag nicht signifikant ist. Durch Reaktion mit SO_2 oder SO_3 sulfatieren diese Chloride und setzen Chlor frei. Ein Transport des freigesetzten Chlors nach innen ist über die gesamte Reisezeit möglich, da nach Untersuchungen von Harpeng [HARPENG, 2006] die Beläge aufgrund ihrer porösen Struktur keine nennenswerte Barriere für Gastransport darstellen. Wie oben bereits ausgeführt, reagiert Chlor an der Grenzfläche Eisenoxid-Eisenchlorid mit FeCl_2 teilweise zu (bei dieser Temperatur gasförmigem) FeCl_3 . Ein Teil des Cl wird in das Chloridgitter unter Bildung von überstöchiometrischem FeCl_{2+x} eingebaut. Dies geht, falls das überschüssige Chlor nicht Zwischengitterplätze besetzt, mit Fe-Leerstellen einher und erklärt damit die hohe Beweglichkeit der Eisenionen in der Eisenchloridschicht. Bei Besetzung der Zwischengitterplätze würden stattdessen die Cl-Ionen hohe Beweglichkeit besitzen, wie es die Regel für Zwischengitteratome besagt. Ebenso ist eine gewisse Durchlässigkeit des Belags für Sauerstoff gegeben, obwohl die Beweglichkeit von Sauerstoff in Fe_2O_3 durch Festkörperdiffusion vernachlässigbar ist, und die Eisenoxidschicht somit eine gute Barriere darstellt. Bei hinreichend kleinen Sauerstoffpartialdrücken könnte die Eisenoxidbildung unterdrückt werden und der Abbau des Eisens vollständig über das Verdampfen von $(\text{FeCl}_3)_2$ erfolgen. Insbesondere soll noch einmal betont werden, dass die FeCl_2 – Schicht alleine nicht korrodierend wirkt, sondern erst bei Antransport von weiterem Chlor als Katalysator für die Korrosion wirkt (siehe Heizexperiment ohne Zufuhr von Chlor [Haider 2007])

Die im Kapitel 2 beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Die gestrichelten Pfeile stellen den Gasphasentransport dar, die durchgezogenen die chemischen Reaktionen.

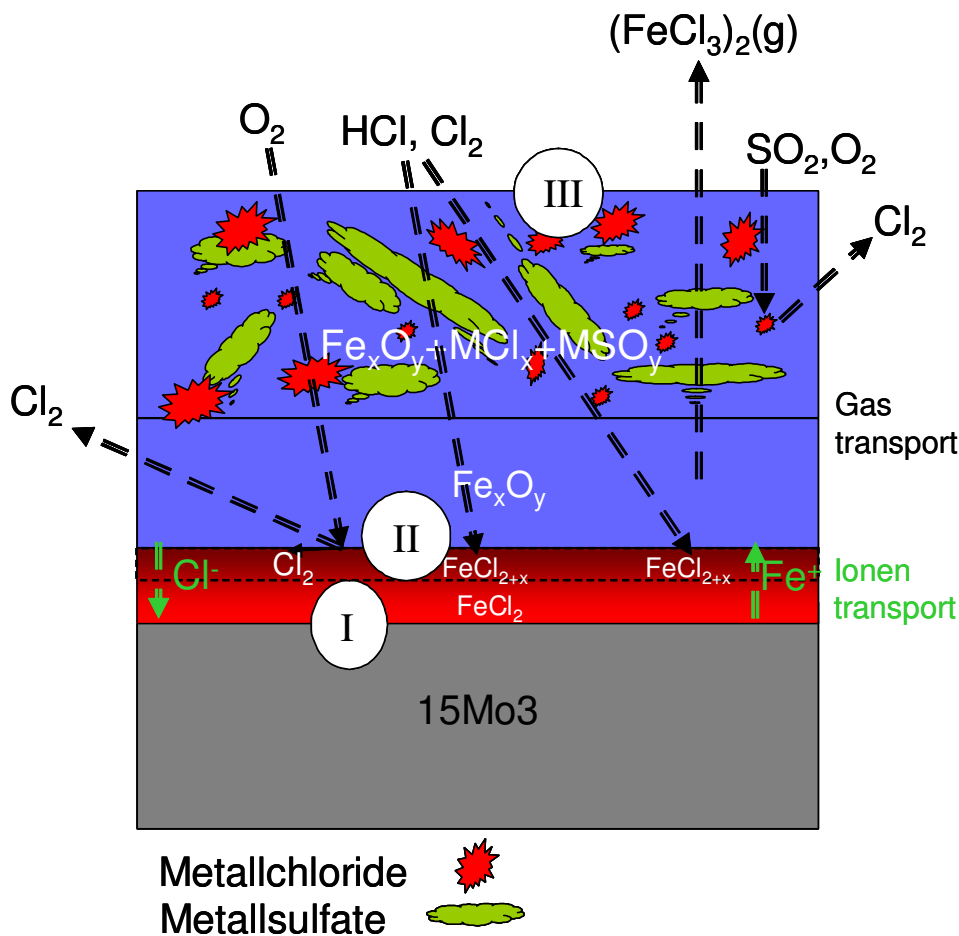


Abbildung 10: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen

Im Folgenden soll versucht werden, dieses qualitative Bild halbquantitativ zu überprüfen:

Setzen wir die mittlere Abzehrung an der Rohrwand in Übereinstimmung mit den Messungen mit ca. 2mm/a an, ergibt eine einfache Umrechnung eine Transportstromdichte für Eisen von

$$j_{Fe} = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

Um stationäre Schichtdicken zu erhalten, muss durch jede Grenzfläche diese Eisenstromdichte transportiert werden. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten: es kann ein auswärts gerichteter ionischer Transport von Fe^{2+} oder von Fe^{3+} stattfinden, es kann ein Gegenstrom von Anionen erfolgen (so dass ein scheinbarer Transport des Fe durch eine Wanderung der jeweiligen Schicht einwärts erfolgt), oder es kann ein molekularer Transport einer Fe-Verbindung über die Gasphase stattfinden. Andererseits müssen die jeweiligen Transportpfade so selektiv sein, dass die thermodynamischen Bedingungen (Partialdrücke der gasförmigen Reaktanden) vorliegen, wie sie für die Koexistenz der jeweiligen Phasen an der Grenzfläche vorliegen müssen. Im Folgenden sollen die jeweils nötigen Transportkoeffizienten abgeschätzt und auf Plausibilität überprüft werden:

Für den Transport von Fe durch die Chloridschicht kann zunächst die Diffusionskonstante abgeschätzt werden aus dem ersten Fick'schen Gesetz:

$$j_{Fe} = -D_{Fe} \frac{\partial c_{Fe}}{\partial x}$$

Für den die Diffusion treibenden Konzentrationsgradienten des Eisens setzen wir als Konzentration innen (am Stahl) die von reinem Eisen:

$$c_{Fe}^{rein} = 7.9 \text{ g/cm}^3 = 0.14 \text{ mol/cm}^3$$

Beträgt an der Grenzfläche Chlorid – Oxid die Eisenkonzentration die Hälfte dieses Wertes und ist die Dicke der Chloridschicht $d_{\text{Chlorid}}=100\mu\text{m}$, ergibt sich ein Gradient der Konzentration von:

$$\frac{\partial c_{Fe}}{\partial x} \approx \frac{c_{Fe}^{rein} - c_{Fe}^{\text{Chlorid}}}{d_{\text{Chlorid}}} = 7 \text{ mol/cm}^4$$

Hieraus folgt ein Diffusionskoeffizient von

$$D_{Fe} \approx 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Dieser Wert ist zwar hoch, aber durchaus realistisch für Diffusion in relativ offenen Kristallstrukturen mit einer hohen Defektdichte. Die Kristallstruktur von FeCl_2 besteht aus Cl^- -Oktaedern mit zentralem Fe-Atom, die über Kantenverknüpfungen zu einer Fläche angeordnet sind. Sowohl zwischen den Oktaedern wie auch zwischen den einzelnen Lagen befindet sich hinreichend freies Volumen. Ein ähnlicher Wert des Diffusionskoeffizienten würde sich für die Cl^- Diffusion ergeben.

Die einwärts gerichtete molekulare Stromdichte für Sauerstoff durch das Oxid kann ebenfalls abgeschätzt werden: Der Diffusionskoeffizient für ideale Gase (als solches soll der Sauerstoff hier behandelt werden) ist

$$D_{id} = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{8RT}{9\pi m_M}}$$

Hierbei ist n die molare Dichte des gesamten Gases, σ der mittlere Streuquerschnitt (für den die Bindungslänge im Quadrat multipliziert mit π gesetzt werden kann), R die Gaskonstante, T die Temperatur und m_M die molare Masse. Für Sauerstoff ergibt sich bei 700K ein Diffusionskoeffizient von $D_{\text{O}_2}=3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Nehmen wir an, dass der Belag keine nennenswerte Oxidsenke bildet, herrscht an der Außenseite des Oxids ein Partialdruck von ca. 0.1 bar, entsprechend einer molaren Dichte von $c_{\text{O}_2}= 4.5 \text{ mol/m}^3$. Diese Konzentration fällt über der Oxidschichtdicke $d=1\text{mm}$ auf einen Wert nahe Null, so dass der Konzentrationsgradient

$$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial x} \approx 4.5 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^4$$

beträgt. Aus dem Fick'schen Gesetz folgt damit eine Sauerstoffstromdichte

$$j_{O_2} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

Dieser Wert muss allerdings noch deutlich reduziert werden, da durch das Oxid nur ein kleiner Teil als freies Volumen (bzw. freier Transportquerschnitt) zur Verfügung steht. Hätte das Oxid eine freie (durchgehende) Porosität von 1%, würde sich der Sauerstoffstrom entsprechend um einen Faktor 100 reduzieren.

Der Diffusionskoeffizient für FeCl_3 , das an der Grenzschicht $\text{FeCl}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ bei Chlorüberschuss entsteht, ist durch die größere Molmasse um einen Faktor $(32/127)^{0.5} \approx 0.5$ kleiner. Die Stromdichte ist im Vergleich zum Sauerstoff bedeutend kleiner, da der Konzentrationsgradient hier über der Eisenoxidschicht sicher weit geringer ist als der des Sauerstoffs.

Dies ist sicher nur eine sehr grobe Abschätzung, die zu einem immer noch zu hohen Sauerstoffstrom führt. Es ist zurzeit noch unklar, was zu einer weiteren Reduktion der Sauerstoffkonzentration in Rohrnähe führen könnte, oder ob stark unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Prozesse eine Erklärung für die Schichtstruktur und Transportvorgänge sein könnten.

Würde das FeCl_3 sehr viel schneller gebildet als es zu Eisenoxid weiterreagiert, könnte es trotz hinreichendem Sauerstoffdruck eine gewisse Strecke durch Gasdiffusion überwinden und erst im Außenbereich des Eisenoxids oder außerhalb des Belags reagieren. Die bisherigen Überlegungen stützen sich wesentlich auf Gleichgewichtsthermodynamik und lassen Fragen der Reaktionskinetik weitgehend außer acht. Leider fehlen für die Reaktionskinetik vielfach fundierte Daten, so dass diese Frage ungeklärt bleibt.

Als letzter Punkt wäre noch die Auflösung des Oxids an seiner Außenseite zu erklären. Hier wäre denkbar (und von den oben erläuterten thermodynamischen Rechnungen gestützt), dass durch Reaktion des Fe_2O_3 mit Cl_2 bei Anwesenheit von SO_2 wieder gasförmiges $(\text{FeCl}_3)_2$ entsteht und abtransportiert wird.

Es soll schließlich noch geprüft werden, ob das hier entwickelte Modell mit weiteren Befunden dieses Projekt und anderen Untersuchungen verträglich ist:

- Untersuchungen an zehn Anlagen ergaben in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen einen signifikanten Unterschied der Abzehrung zwischen An- und Abströmseite. Da in unserem Modell die primäre Cl-Quelle aus der Sulfatierung fester Chloridpartikel rührt und anströmseitig deutlich mehr Partikel angelagert werden, passt dieser Befund zu unserem Modell. Für gasförmige kondensierende Chloride hingegen sollte dieser Unterschied nicht ausgeprägt sein.
- Zudem wurde gefunden, dass eine höhere Strömungsgeschwindigkeit die Korrosionsrate steigert. In von uns durchgeführten Messungen mit zwei übereinander angeordneten elektrochemischen Sonden bewirkte dies ein niedrigeres Signal der oberen Sonde. Die Erklärung wäre entsprechend Punkt 1, dass eine höhere Partikelfracht pro Zeit und Fläche die Menge freigesetzten Chlors erhöht und damit die Korrosion beschleunigt.
- Wird kein Chlor nachgeliefert, kommt die Korrosion nahezu zum Erliegen. Dies zeigen Experimente von M. Spiegel und ist in Übereinstimmung mit unserem Nachheizexperiment [Haider, 2007], bei dem nach wenigen Tagen ein starker Abfall des Korrosionssignals gefunden wurde. Nach dem präsentierten Modell findet der Fe-

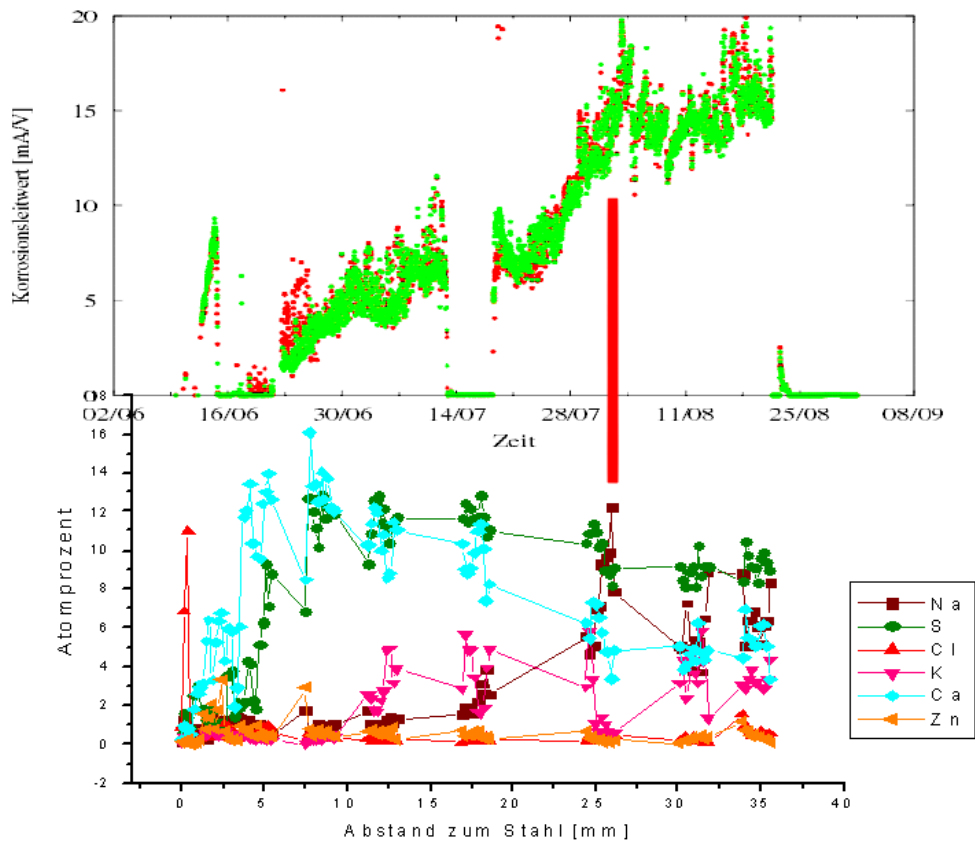
Transport durch die Chloridschicht aufgrund der nicht stöchiometrischen Zusammensetzung der FeCl_2 -Schicht und der Abtransport über gasförmiges FeCl_3 statt. Ohne Cl-Nachlieferung sind beide Prozesse nicht möglich.

- Erreicht die verfügbare Cl-Menge einen Mindestwert, dann sind Verfahrenstechnik und Konstruktion der Anlage für die Korrosionsrate entscheidend. Verschiedene Anlagen weisen bei ähnlichen Randbedingungen unterschiedliche Korrosionsraten auf. Insbesondere haben Gleichstromfeuerungsanlagen eine geringere Korrosionsrate. Dieser bisher nicht wirklich verstandene Befund lässt sich wiederum erklären, wenn nicht gasförmige Chloride sondern Chloride in Form von Partikeln der entscheidende Auslöser sind. Neben der Gesamtmenge an verfügbarem Chlor ist auch Ort und Geschwindigkeit der Freisetzung entscheidend. Hier dürfte die Größe und chemische Zusammensetzung der Partikel von entscheidender Bedeutung sein, denn kleine Partikel setzen das Chlor wesentlich schneller frei.

Eine weitere Möglichkeit der Überprüfung des Modells könnte auf folgende Weise durchgeführt werden: eine erhöhte Partielabscheidung sollte in der Belagsanalyse durch Nachweis der entsprechenden Kationen möglich sein. Die ungefähre Zeit der erhöhten Abscheidung kann aus dem Abstand zum Rohr abgeschätzt werden. Dann kann ein Vergleich mit dem online Korrosionssignal zu diesem Zeitpunkt erfolgen. Ein erster Versuch für einen solchen Vergleich zeigt die Abbildung 11. Im unteren Panel der Abbildung ist die Elementkonzentration als Funktion des Abstands von der Rohrwand aufgetragen, darüber der Korrosionsleitwert als Funktion der Zeit. Mit Hilfe der Wachstumsrate des Belags wurde die Abstandsskala mit der Zeitskala synchronisiert. Dabei muss beachtet werden, dass nur Kationenkonzentrationen in Abständen berücksichtigt werden, die durch das Wachstum der inneren Eisenoxidschicht und der damit verbundenen Verdrängung von Belagsmaterie nicht beeinflusst werden. Der in Abbildung 11 eingezeichnete rote vertikale Balken kennzeichnet einen Ort maximaler Natriumkonzentration, der umgerechnet auf eine Zeitskala mit einem erhöhten Korrosionsleitwert übereinstimmt. Hier sind aber weitere sorgfältige Untersuchungen notwendig, um einen solchen Zusammenhang eindeutig aufzuzeigen.

4. Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Versuchen und Analysen konnte ein Modell der Korrosionsvorgänge auf den Stahloberflächen der Überhitzerrohre entwickelt werden. Dieses Modell ist in der Lage, die beobachtete Schichtbildung und deren Veränderungen unter verschiedenen Bedingungen zu erklären. Eine quantitative Beschreibung unter Einbeziehung der Transportvorgänge ist zurzeit noch nicht möglich. Hierzu sind weitere Messungen notwendig, die insbesondere die Frage des Sauerstoffpartialdrucks als Funktion des Abstands von der Rohrwand betreffen.



Literatur

[CRAWFORD, 1972] CRAWFORD, J. H.; SLIFKIN, L.M.: Point Defects in Solids, Vol.1, General and Ionic Crystals. In: . New York, London: Plenum Press, 1972

[Haider, 2005] Haider F., Horn S., Waldmann B.; Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten; VDI-Wissensforum, Hannover 2005

[Haider, 2006] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R.; Einsatz von Korrosionssonden zum Aufspüren ungünstiger betriebstechnischer Zustände; Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg

[Haider, 2007] Haider F., Horn S., Waldmann B.; Warnecke, R Korrosionssonden-Ergebnisse zu Messungen in verschiedenen Anlagen, VDI-Wissensforum, Frankfurt 2007.

[HARPENG, 2006] HARPENG, J. ; R. WARNECKE: Analyse von Belägen für verfahrenstechnische und konstruktive Aussagen . In: VDI Wissensforum Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen. Seminar Nr. 430506, Würzburg, 25./26.04.2006

[Horn, 2005] Horn S, Haider F., Warnecke R., Chemische Wechselwirkungen von Belägen und Korrosionsgrenzschichten, Seminar VDI - Wissensforum: Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Hannover (2005)

[Horn, 2006] Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R.; Vorgänge im Belag und an der Korrosionsfront- sind Schmelzen zur Erklärung der Überhitzer-Korrosion erforderlich? Beläge und Korrosion, Verfahrenstechnik und Konstruktion in Großfeuerungsanlagen; VDI-Wissensforum; Seminar 430506; 2006 Würzburg