



Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit.

S. Horn¹, R. Warnecke², F. Haider¹, S. Maisch¹

¹Universität Augsburg, Institut für Physik,
Universitätsstraße 1, 86135 Augsburg

²Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH,
Hafenstraße 30, 97424 Schweinfurt

1. Einleitung

Es ist mittlerweile weitgehend akzeptiert, dass die Korrosionsbeanspruchung im Bereich der Endüberhitzer in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung wesentlich durch eine chlorierende Atmosphäre und chlorid/sulfatreiche Salzschmelzen verursacht wird. Basierend auf elektrochemischen Messungen in verschiedenen Anlagen, die mittels in der Nähe der Überhitzer eingebrachten elektrochemischen Sonden durchgeführt wurden, wurde ein Modell des Korrosionsangriffs auf Überhitzerrohre in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung entwickelt. Dieses basiert auf den elektrochemischen Signaturen der Sonden und dem auf solchen Sonden entstehenden Belagsaufbau, der dem auf Überhitzerrohren entspricht.

Nach diesem Modell bildet sich anfänglich auf dem Überhitzerrohr eine Eisenchloridschicht, die nach einer gewissen Zeit eine konstante Dicke aufweist. Über der Eisenchloridschicht entwickelt sich eine Eisenoxidschicht. Die Entwicklung der Schichtdicken von Eisenchlorid und Eisenoxid ist zusammen mit der Abzehrung (gemessen in μm) in Abb. 1 gezeigt [EFRE-Korr EU16, 2007]. Diese Messungen wurden im 3. Zug der MVA Schweinfurt durchgeführt (Abgastemperatur 550 °C, Rohrwandtemperatur 430 °C).

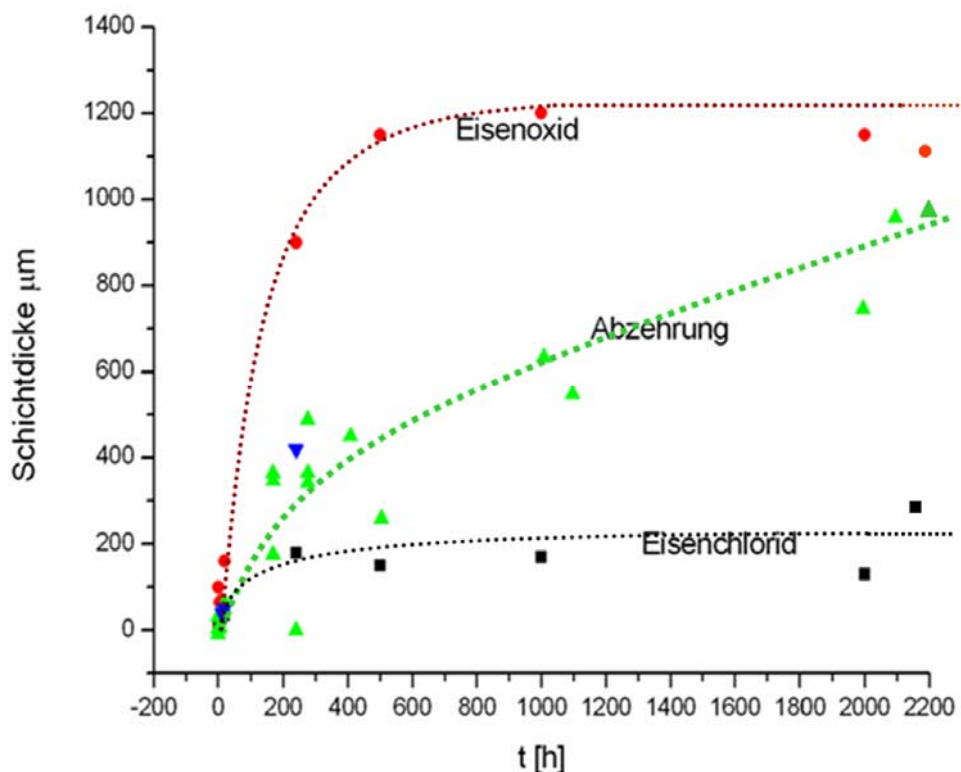


Abbildung 1: Variation der Schichtdicken und des Abtrags als Funktion der Zeit. Die Chloridschicht sättigt nach ca. 200 h, die Oxidschicht nach etwa 400h, während die Abzehrung fortschreitet. (3. Zug; 430°C Rohrwandtemperatur / 550°C Abgastemperatur)

Für höhere Temperaturen wird die Sättigung der Schichtdicken in kürzerer Zeit erreicht [Maisch, 2009]. Während Eisenchlorid und Eisenoxidschicht sättigen nimmt die Abzehrungsrate nach einer erhöhten Anfangsphase mit zunehmender Verweilzeit ab. Für eine Verweilzeit größer als 1000 h wird die Abzehrungsrate konstant, d.h. die Abzehrung wird proportional zur Verweilzeit in der Anlage. Dies deutet darauf hin, dass nach einer Anfangsphase, in der Eisen zu Eisenchlorid und Eisenoxid umgewandelt wird, zumindest der größte Teil des abgetragenen Eisens durch diese Schichten nach außen abtransportiert wird. Nach dem vorgeschlagenen Modell erfolgt der Abtransport des Eisens durch Bildung von FeCl_3 , das bei den Überhitzertemperaturen von 430 °C gasförmig vorliegt (z.B. in Form von $(\text{FeCl}_3)_2$). FeCl_3 bildet sich dabei aus FeCl_2 durch von außen nachgeliefertes Chlor. Dieses Modell entspricht dem einer beschleunigten Oxidation bei Anwesenheit einer Eisenchloridschicht. Die beschriebene Situation entspricht der von [Latreche] geschilderten, wobei dabei die Korrosion von Metallen in Chlorhaltiger Atmosphäre behandelt wird. Für das Auftreten einer beschleunigten Oxidation bei Anwesenheit einer Eisenchloridschicht werden dabei reduzierende Bedingungen vorausgesetzt. Im Gegensatz zu der von [Latreche] untersuchten Situation, in der Chlorgas die einzige Quelle von Chlor darstellt, und sich auf dem Metall nur Eisenchlorid- und Eisenoxidschicht bilden können, ist die Situation auf einem

Überhitzerrohr in einer Anlage zur thermischen Abfallverwertung komplexer. Quellen für das nachgelieferte Chlor können hier das im Abgas vorhandene HCl und das durch Sulfatierung von Chloriden oder durch Oxidation von Eisenchlorid gebildete Cl_2 sein. Die wesentlichen Prozesse des Modells zur Beschreibung der Korrosion unter solchen Bedingungen sind in Abb. 2 zusammengefasst [EFRE-Korr EU16, 2007].

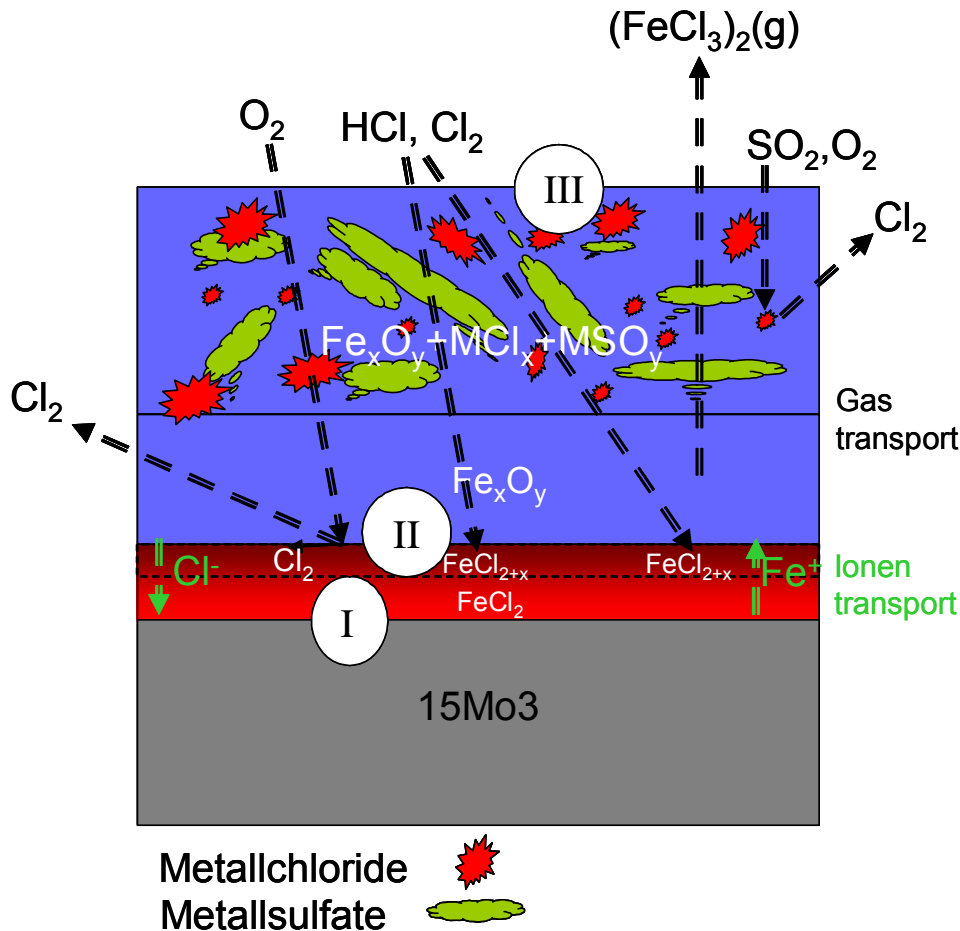


Abbildung 2: schematisches Modell der Transportvorgänge und chemischen Reaktionen in der Nähe der Überhitzerrohrwand.

Es wurde in [EFRE-Korr EU16, 2007] weiter gezeigt, dass bei Unterbinden der Nachlieferung von Chlor der Prozess der Korrosion rasch zum Erliegen kommt, d.h. die Nachlieferung von Chlor ist essentiell für den Korrosionsfortschritt. Aus diesem Grund sollen Quellen und Transport des Chlors zur Rohrwand näher beleuchtet werden.

Quellen des Chlors

Chlor wird im Abgas in Form partikulärer Chloride (überwiegend in Form von NaCl , KCl und CaCl_2), gasförmiger Chloride oder als HCl zum Überhitzerrohr transportiert. Dabei ist der Dampfdruck von CaCl_2 bei den in der Nähe des Überhitzers herrschenden

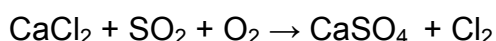
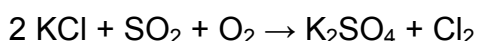
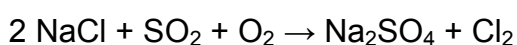
Temperaturen vernachlässigbar. Durchgeführte Partikeleinfangversuche zeigen [Horn, 2008], dass die abgeschiedenen Partikel überwiegend aus NaCl und KCl bestehen, die einen Durchmesser von einigen Hundert Nanometern (Maximum der Größenverteilung bei 200 nm) haben. Zusätzlich finden sich wenige größere Partikel mit Durchmessern von einigen zehn Mikrometern, die aus CaO oder CaCl₂ bestehen. Wegen des größeren Durchmessers der CaCl₂ Partikel im Vergleich zu den Alkalichloriden ist die Menge des transportierten Chlors in Form von NaCl und KCl bzw. CaCl₂ ungefähr gleich. Die Menge der abgeschiedenen Chloride in Form von Partikeln berechnet sich aus diesen Messungen zu 7×10^{-8} [mol/(cm² s)]. Diese Zahl lässt sich nicht direkt auf ein Überhitzerrohr übertragen, da die Haftwahrscheinlichkeit von dem Material, auf dem die Partikel abgeschieden werden abhängt (im vorliegenden Fall wurde Silizium als Substrat verwendet).

Die Abscheiderate von Chloriden aus der Gasphase lässt sich unter vereinfachenden Annahmen einer reinen Gasdiffusion abschätzen. Da die Kollisionsdurchmesser der Chloride und entsprechende Kollisionsintegrale in der vorliegenden Atmosphäre nicht bekannt sind, muss dabei von einem Fehler bis zu einem Faktor drei ausgegangen werden. Ausgehend von den Dampfdrücken der Chloride bei 550 °C (Abgas) und 430 °C (Rohrwand) ergibt sich eine Abscheiderate von ungefähr 5×10^{-10} [mol/(cm² s)]. Diese ist also auch bei Berücksichtigung eventueller Fehler bedeutend geringer als die durch Partikel transportierte Chloridmenge. Die vorliegenden auf Partikeleinfang auf Siliziumsubstraten beruhenden Abschätzungen könnten durch weitere Messungen, insbesondere Messung der Abscheidung von Partikeln auf Substraten die den Überhitzerrohren eher entsprechen und entsprechende Hafteigenschaften aufweisen, präzisiert werden.

Interessant ist im Zusammenhang mit der Haftwahrscheinlichkeit von Partikeln die folgende Beobachtung. Für eine statistisch signifikante Anzahl ist die Oberfläche von abgeschiedenen CaCl₂ – Partikel mit KCl oder NaCl bedeckt (Abb. 4), d.h. man kann davon ausgehen, dass sich an der Oberfläche dieser Partikel Mischchloride aus CaCl₂ und NaCl bzw. KCl bilden. Wie das Phasendiagramm in Abb. 5 zeigt, gibt es dabei Konzentrationsbereiche, in denen der Schmelzpunkt des Mischchlorids im Bereich der Temperaturen des Abgases am Überhitzers liegt, d.h. zumindest die Partikeloberfläche kann als Schmelze vorliegen und die Haftwahrscheinlichkeit beeinflussen.

Chemische Reaktionen

Die für die Freisetzung von Chlor aus den abgeschiedenen Chloriden relevanten chemischen Reaktionen sind



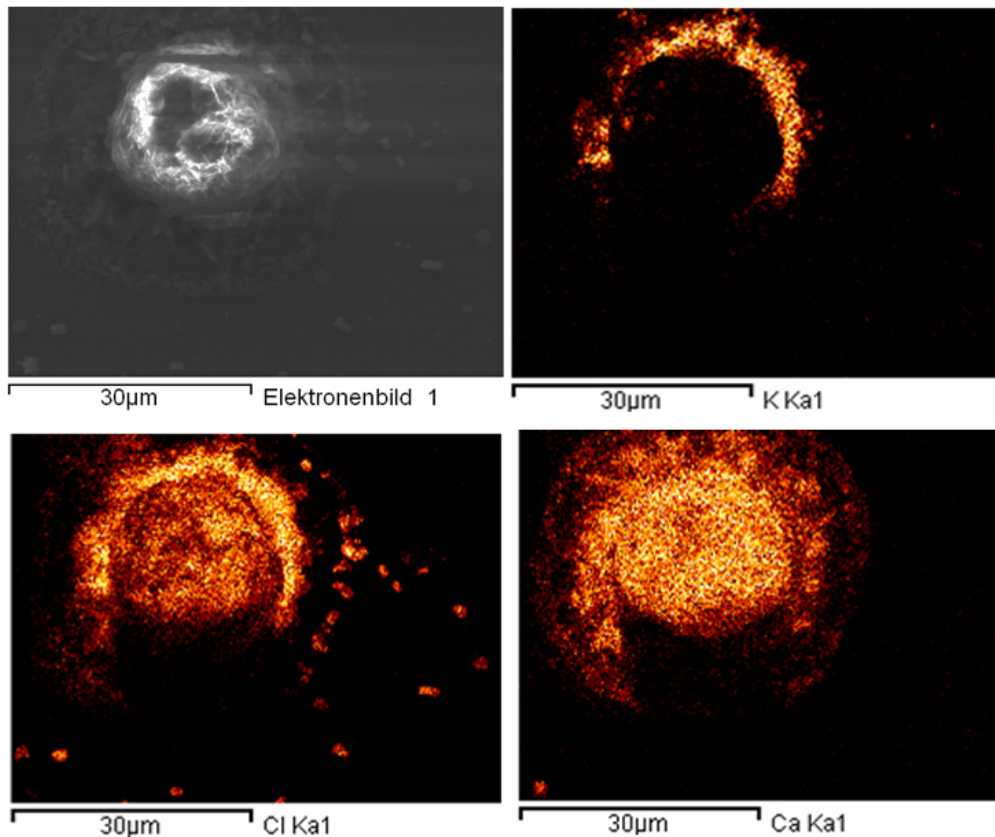
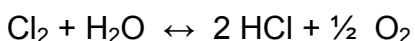
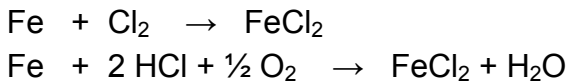


Abb. 4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines abgeschiedenes CaCl_2 – Partikel mit KCl – Hülle (oben links) sowie mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie erstellte orts aufgelöste Elementanalyse: Kalium (oben rechts), Chlor (unten links), Kalzium (unten rechts).

Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt von der Morphologie der Partikel und der Art des Chlorids ab. Beobachtung des Partikeleinfangs und Untersuchungen des Belags zeigen, dass CaCl_2 , trotz größeren Partikeldurchmessers, schneller sulfatiert wird als die Alkalichloride. Die Kinetik der Sulfatisierung bestimmt die Freisetzungsrates von Cl_2 und ist damit ein wichtiger Parameter für die Korrosion. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass die Sulfatisierung in Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff abläuft, d.h. es stellt sich, abhängig von Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck, ein Gleichgewicht zwischen Cl_2 und HCl ein:



Chlor kann sowohl als Cl_2 als auch als HCl zur Korrosion beitragen. Für die Bildung der beobachteten Eisenchloridschicht am Rohr sind die folgenden chemischen Reaktionen relevant:



Folglich spielt der Transport von Cl_2 und HCl aus dem Außenbereich des Belags zur Rohrwand eine wichtige Rolle.

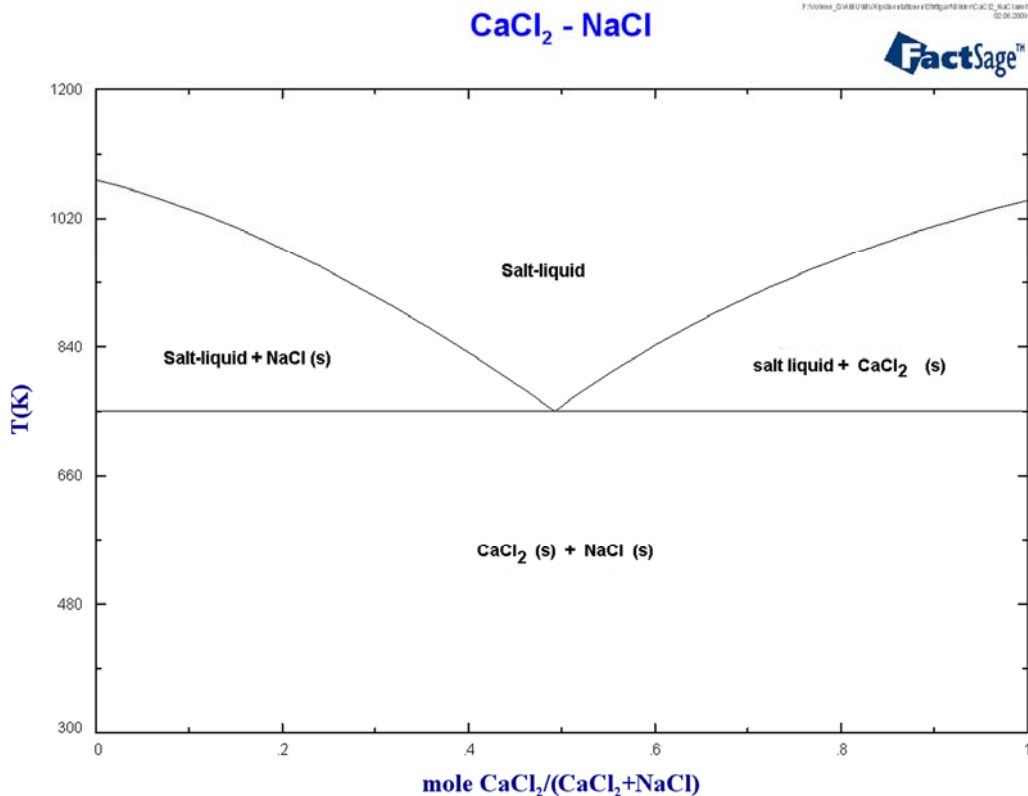
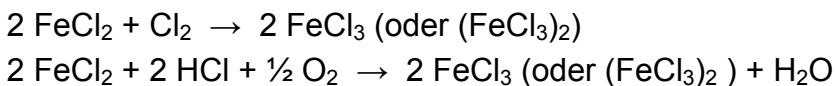


Abb. 5: CaCl_2 – NaCl – Phasendiagramm. Die minimale Schmelztemperatur liegt bei $T = 750 \text{ K}$

Der Abtransport des Eisens geschieht in Form von FeCl_3 . Die entsprechenden chemischen Reaktionen sind



Transportvorgänge

Für das Maß der Korrosion sind also nach dem bisher Gesagten die folgenden Größen relevant.

1. Antransport und Abscheidung von Chloridpartikeln
2. Konzentration von HCl im Abgas (eventuell)
3. Kinetik der Sulfatierung von Chloriden
4. Transport des Chlors zur Rohrwand
5. Abtransport des Eisens in Form von FeCl_3

Die Relevanz von Punkt 1 wurde mit Hilfe von on-line Korrosionsmessungen demonstriert [Maisch, 2009]. Bei identischer Rohrwandtemperatur und ähnlicher Abgastemperatur findet man, dass der elektrochemisch gemessene Korrosionsstrom ungefähr proportional der Anströmgeschwindigkeit, und damit proportional der angelieferten Chlormenge ist (siehe auch [Warnecke, 2009]).

Der Partialdruck von HCl im Abgas beträgt ungefähr 10^{-3} bar. Wendet man die Diffusionsgesetze analog zu den oben betrachteten gasförmigen Chloriden auch hier an, so ergibt sich ein um einen Faktor hundert höherer Fluss zum Belag. Damit wäre die zum Belag in Form von HCl transportierte Chlormenge von der gleichen Größenordnung wie die der Partikelfracht.

Zur Kinetik der Sulfatierung der angelieferten Chloride liegen zurzeit nur unzureichende Daten vor. Insbesondere wäre es wünschenswert die Sulfatierung von NaCl, KCl und CaCl_2 als Funktion der Partikelgröße zu kennen, um die Bedeutung dieses Schritts für die Korrosionsrate einschätzen zu können.

Für den Transport des Chlors (HCl , Cl_2) zur Rohrwand kommen die folgenden Prozesse in Frage:

1. Diffusion in der Gasphase
2. Knudsen Diffusion
3. Festkörperdiffusion

Der Diffusionskoeffizient einer gasförmigen Spezies in einer anderen (im vorliegenden Fall Cl_2 oder HCl in einem (N_2 , O_2 , H_2O) – Gemisch) ist gegeben durch

$$D = CT^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (1)$$

M_1 , M_2 sind die Massen der beiden jeweiligen gasförmigen Spezies, die Konstante C beinhaltet die Kollisionsdurchmesser der relevanten Moleküle, das so genannte Kollisionsintegral sowie den herrschenden Gesamtdruck. Die Kollisionsdurchmesser und Kollisionsintegrale variieren nur schwach für die unterschiedlichen Moleküle und die Variation wird bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt. Nach Formel (1) wirkt sich der Massenunterschied der zu betrachtenden diffundierenden Moleküle nur wenig auf den Diffusionskoeffizienten aus.

Nach Untersuchungen von Harpeng [HARPENG,2006] stellen die Beläge aufgrund ihrer porösen Struktur keine nennenswerte Barriere für den Gastransport dar, so dass die Gasdiffusion für den Chlortransport bis zur Eisenoxidschicht ein gutes Modell darstellen sollte. Die poröse Struktur des Belags kann durch einen so genannten Labyrinthfaktor berücksichtigt werden, der umso kleiner wird, je geringer die Porosität des Belags ist. Insbesondere findet ein Belagswachstum auch noch statt, nachdem sich eine konstante Korrosionsrate eingestellt hat, d.h. die Dicke des Belags hat keinen direkten Einfluss auf die Korrosionsrate. Damit kann man annehmen, dass der Transport des Chlors durch den Belag nicht den limitierenden Faktor für die Korrosion darstellt.

Einige quantitative Informationen über den Chlortransport zum Überhitzerrohr können aus der Entwicklung der Schichtdicken von FeCl_2 , Fe_2O_3 und der Abzehrung des Stahlrohrs, gemessen mittels einer Sonde in der Nähe des Überhitzers im dritten Zug der MVA Schweinfurt, gewonnen werden (Abb. 1). Unter Berücksichtigung der Dichten von FeCl_2 , Fe_2O_3 und Eisen können die Schichtdicken in Mole umgerechnet werden und damit eine Wachstumsrate der Schichten, bzw. die Abzehrung des Stahlrohrs in $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$ angegeben werden. Dabei können zwei Bereiche unterschieden werden: zum einen der Anfangsbereich (kleine Zeiten) der durch ein FeCl_2 und Fe_2O_3 Schichtwachstum sowie eine hohe Abzehrung gekennzeichnet ist und zum zweiten der Bereich oberhalb von 1000 h, der durch konstante FeCl_2 und Fe_2O_3 Schichtdicken und eine niedrigere konstante Abzehrung charakterisiert ist.

Innerhalb der ersten 200 h wächst die FeCl_2 Schicht um 200 μm , die Fe_2O_3 Schicht um 1000 μm und das Stahlrohr wird um 800 μm abgezehrt. Dies entspricht einer Wachstumsrate von FeCl_2 um ungefähr $7 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$, von Fe_2O_3 um $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$ und einer Abzehrung von $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$. Das bedeutet, dass rund 5% der abgezehrten Eisenatome in FeCl_2 , 2/3 in Fe_2O_3 (2 pro Molekül) und der Rest wahrscheinlich als FeCl_3 verdampfen. Nach 1000 h findet kein Wachstum der FeCl_2 und Fe_2O_3 Schichten mehr statt. Die Abzehrung (rund 200 μm in 1000 h) berechnet sich zu $8 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$, was einer Abzehrung von 1.7 mm pro Jahr entspricht. Da kein weiteres Wachstum von FeCl_2 und Fe_2O_3 Schicht mehr beobachtet wird, liegt es nahe

anzunehmen, dass das Eisen in Form von FeCl_3 abtransportiert wird, wie im obigen Modell beschrieben [EFRE-Korr EU16, 2007]. Die Abzehrrate gibt ein Maß für die zur Rohrwand transportierte Chlormenge, die für große Zeiten mindestens, bei vollständiger Umsetzung zu FeCl_3 , dreimal so groß sein sollte wie die Menge des abtransportierten Eisens.

Vergleicht man die Menge des abtransportierten Eisens für kleine und für große Zeiten, so ergibt sich eine Abnahme um einen Faktor von rund 200. Diese Abnahme ist mit der Ausbildung der beobachteten Schichtstruktur in Zusammenhang zu bringen, die den Transport von Chlor zur Rohrwand oder den Abtransport des FeCl_3 nach außen behindert.

Die Zeitabhängigkeit der Dicke der FeCl_2 – Schicht kann grundsätzlich durch eine modifizierte Tedmon Gleichung beschrieben werden. Diese lautet

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x} - k_2 \quad (2)$$

Hier ist k_1 ein Maß für den Transport von Chlor durch die FeCl_2 Schicht zur Rohrwand. Dieser Transport nimmt mit wachsender Schichtdicke x ab. Die Konstante k_2 beschreibt den Abtransport des Eisenchlorids durch FeCl_3 Verdampfung. Da die Schichtdicke x für hohe Zeiten (x_∞) konstant bleibt gilt dann

$$\frac{dx_\infty}{dt} = \frac{k_1}{x} - k_2 = 0 \Rightarrow x_\infty = \frac{k_1}{k_2} \quad (3)$$

Um ein besseres Verständnis der Transportvorgänge zu entwickeln, wäre es wünschenswert Parameter, die diese Transportvorgänge beeinflussen gezielt zu variieren. Das ist bisher nur unzureichend geschehen. Allerdings existieren zwei Experimente, die als ein erster Ansatz für eine solche Variation gelten können. Einmal wurde die Chloridabscheidung auf einer Sonde, die in der Nähe der Überhitzer im dritten Zug der MVA Schweinfurt eingebracht wurde, durch ansprühen mit NaCl - haltigen Aerosol im Vergleich zum Normalbetrieb um circa einen Faktor 2 erhöht [EFRE-Korr EU-16, 2007]. Es wurde ein Ansteigen der Korrosion bei einer gleichzeitigen deutlichen Zunahme der FeCl_2 – Schichtdicke (um einen Faktor 2) beobachtet (Abb. 6).

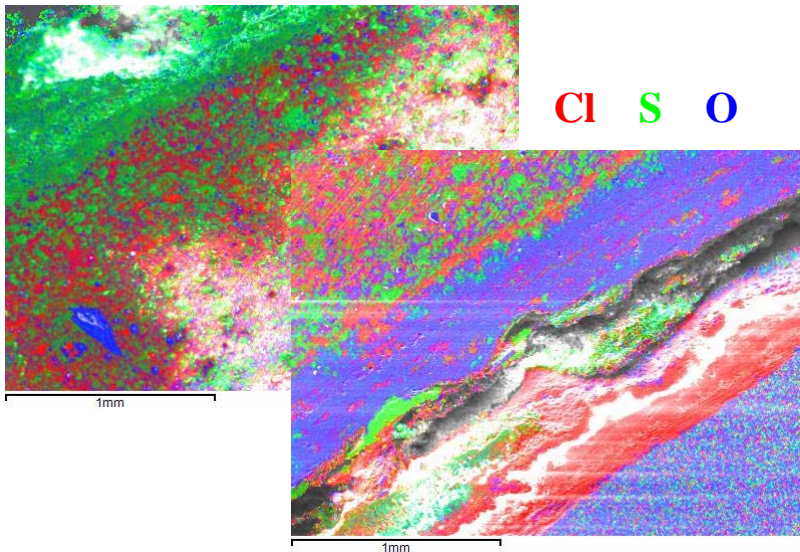


Abbildung 6:
Überlagerung der Elementverteilungen von **Chlor**, **Schwefel** und **Sauerstoff** an der Grenze zwischen Stahl (rechts unten im Bild) und Belag (links oben) eines Sondenkörpers nachdem er NaCl-Aerosol ausgesetzt war

Ein weiteres Experiment wurde im zweiten Zug der Anlage in Schweinfurt durchgeführt [Maisch, 2009]. Hier wurden zwei Sonden gleichzeitig in verschiedenen Positionen eingebracht. Die Sonden wurden jeweils auf eine Rohrwandtemperatur von 430 °C geregelt. Der Unterschied in der Rauchgastemperatur, der die beiden Sonden ausgesetzt waren, betrug maximal 40 K. Nach CFD – Simulationen bestand allerdings ein Unterschied in der Anströmgeschwindigkeit der Sonden, und zwar um einen Faktor 3.5 (7 m/s zu 2 m/s). Die Korrosionsrate in der stärker angeströmten Sonde war im Vergleich zu der schwächer angeströmten Sonde deutlich erhöht, ebenso die Dicke der Eisenchloridschicht.

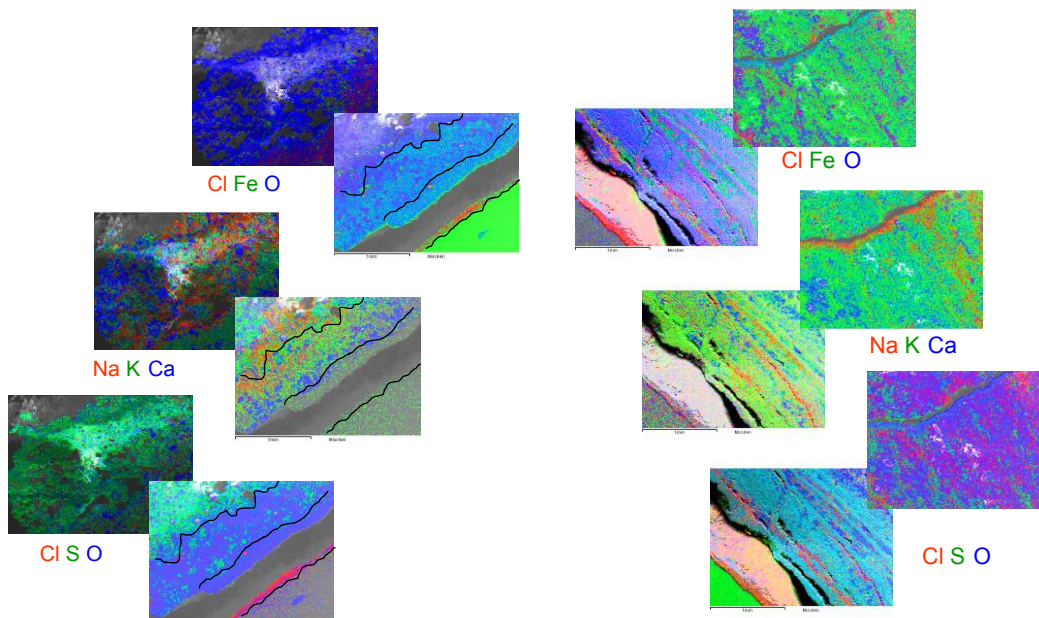


Abbildung 7: Elementverteilung mittels REM/EDX in Korrosionsprodukten und Belägen auf den Sonden aus dem 2. Zug [Maisch, 2009], links: VW, rechts: RW, Verweilzeit jeweils ca. 300 h, jede Farbe spiegelt ein Element wieder (**Chlor**, **Schwefel**, **Sauerstoff** bzw. **Chlor**, **Eisen**, **Sauerstoff** bzw. **Natrium**, **Kalium**, **Calcium**)

Es kann davon ausgegangen werden, dass mit der erhöhten Anströmgeschwindigkeit eine erhöhte Chloridabscheidung auf der Sonde einhergeht und folgerichtig einem erhöhten Chlortransport zur Rohrwand. Die Dicke der rohrnahen Eisenchloridschicht steigt somit bei erhöhtem Chlortransport zum Rohr. Nach Gleichung (3) wird bei einer Erhöhung des Chlortransportes zum Rohr das Verhältnis k_1/k_2 größer. Da die Korrosionsrate zunimmt werden sowohl k_1 als auch k_2 zunehmen, k_1 aber stärker. Dadurch kommt es zu einem Wachstum der Eisenchloridschicht, wobei nach Gleichung (2) durch dieses Wachstum der Chlortransport durch die Schicht mit der Zeit abnimmt. Bei einer bestimmten Schichtdicke gilt dann wieder Gleichung zwei. Das bedeutet, dass die Korrosionsrate im betrachteten Temperaturbereich durch die Menge des zur Eisenchloridschicht transportierten Chlors und das Abdampfen des FeCl_3 bestimmt ist, während der Transport durch die Eisenchloridschicht nicht limitierend wirkt. Die hohe Durchlässigkeit der Eisenchloridschicht gegenüber Chlor ist konsistent mit gemessenen hohen Diffusionskonstanten der Chlordiffusion in SrCl_2 und $(\text{Sr},\text{Y})\text{Cl}_2$ Mischkristallen [Goff, 1992]. Die Menge des zum Rohr transportierten Chlors scheint proportional zur Menge des auf den Belag angelieferten Chlors zu sein, wie das Verhalten der Sonde bei erhöhter Anströmung und bei Ansprühen durch ein Aerosol zeigen.

Zusammenfassung

Wie gezeigt wurde lassen sich aus der Entwicklung der Schichtdicken von Eisenchlorid und Eisenoxid Schlüsse über das Transportverhalten des Chlors in Rohrnähe ziehen. Für eine weitergehende Betrachtung des Transportverhaltens relevanter Spezies im Belag und in Korrosionsschichten wäre eine Untersuchung der Schichtentwicklung bei unterschiedlichen Rohrtemperaturen und Chlorantransport, z.B. durch Aerosole, wünschenswert, um eine Trennung einzelner Transportprozesse zu ermöglichen.

Danksagung

Die Autoren danken dem bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz und der Europäischen Union für die Unterstützung im Rahmen von Efreccorr II – EU46.

Literatur

[EFRE-Korr EU-16, 2007] Haider F., Horn S., Waldmann B., Warnecke R., Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung – Charakterisierung und Analyse der Beläge und des Korrosionsangriffs in MVA, Projekt-Schlussbericht, Schweinfurt, 2007

[GOFF, J.P., 1992] Goff G.P., Hayes W., Hull S., Hutchings M.T., Ward R.C.C., Diffusion of chlorine in single-crystal (Sr,Y)Cl_{2.03}, Physica B 182 (1992) 307-312

[HORN, 2008] Horn S., Haider F., Waldmann B., Warnecke R., Quantifizierte Betrachtung des Stoffübergangs in Belägen und Korrosionsschichten zur Beschreibung der Korrosionsgeschwindigkeit, VDI-Wissensforum, Seminar 430508, Oberhausen, 2008

[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

[LATRECHE, 2009] Latreche H., Doublet S., Schütze M., Development of Corrosion Assessment Diagrams for High Temperature Chlorine Corrosion. Part I: State of the Art and Development of the Basis for a New Extended Approach, Oxid Met. DOI 10.1007/s11085-009-9147-0, 2009

[MAISCH, 2009] Validierung des Korrosionsdiagramms und Einfluss der Strömung auf die Korrosionsgeschwindigkeit, S. Maisch, R. Warnecke, B. Waldmann, F. Haider, S. Horn, , In: Feuerung und Kessel – Belä-g-e und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen, VDI-Fachkonferenz, Stuttgart, 2009

[WARNECKE, 2009] Warnecke R., Entwicklung zur Beschreibung der Hoch-Temperatur-Chlor-Korrosion, In: Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion – in Großfeuerungsanlagen, VDI-Fachkonferenz, Stuttgart, 2009