

# Bestimmung der Korrosionsanfälligkeit von Verdampferrohren

VGB Kraftwerkstechnik 1981 (9) pg 773-782

W.M.M. Huijbregts

## Einführung

Hochtemperaturkorrosion in Verdampferrohren im Temperaturbereich 200 bis 350 °C wird meistens durch saures Kesselwasser verursacht. Im Falle von Kondensatorleckagen in meerwassergekühlten Elektrizitätswerken kann das Kesselwasser u.a mit  $MgCl_2$  verunreinigt sein. Dieses Chlorid wird bei hoher Temperatur hydrolysieren, wobei freies HCl entsteht und Korrosion ausgelöst werden kann. In der Praxis wird die Auslösung der Korrosion von drei Hauptfaktoren beeinflusst, nämlich: Wasserchemie, Thermohydraulika und Stahlzusammensetzung [1].

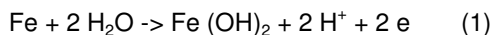
Mit Hinsicht auf Korrosion in konventionellen Kesselanlagen wurde dem Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Verdampferrohre bis heute nur geringe Aufmerksamkeit gewidmet. Ein Nachteil von Rohren aus unlegierten Kohlenstoffstählen besteht darin, dass im Falle einer sauren Hochtemperaturkorrosion leicht Wasserstoffsprödigkeit auftritt. Die Folge ist dann, dass grosse Teile des Verdampfers ausgetauscht werden müssen. Für Verdampfer empfiehlt es sich deswegen, einen billigeren Stahl mit hohem Widerstand gegen Hochtemperaturkorrosion zu wählen, um die Gefahr der Wasserstoffsprödigkeit auszuschliessen.

Korrosionskrusten, die sich in saurem Hochtemperaturwasser gebildet haben, sind meistens stark laminiert. Dies wurde festgestellt anhand von ausführlichen Untersuchungen an korrodierten Rohren von Verdampfern, an Rohren, die in der KEMA-Versuchskesselanlage eingesetzt waren und an Stahlproben, die in Autoklaven in sauren Eisen-(II)chlorid-lösungen geprüft worden waren. Um den Widerstand gegen saure Hochtemperaturkorrosion von Kohlenstoffstählen festzustellen, wurden viele Stahlproben in Autoklaven untersucht. Dafür wurde ein besonderes Prüfverfahren entwickelt, das bereits in früheren Berichten beschrieben wurde [2, 3]. Um, das Prinzip dieses Prüfverfahrens besser verstehen zu können, wird zuerst das Wachsen von Magnetitschichten in sauren Chloridlösungen erörtert.

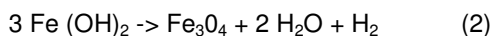
## Das Wachsen von Magnetitschichten in einer Chloridlösung

### *Elektrochemische Reaktionen*

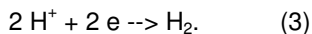
Die Bildung einer schützenden Magnetitschicht in Wasser verläuft über die Oxidation von Fe zu  $Fe(OH)_2$



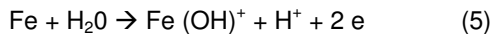
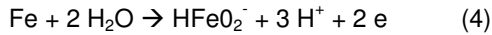
$Fe(OH)_2$  wird bei hoher Temperatur sofort weiter oxidiert nach der sogenannten Schikorr-Reaktion:



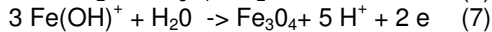
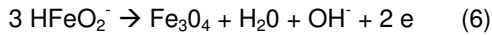
Bohnsack schlägt dabei einen Polymerisationsmechanismus vor, wobei das zweiwertige Eisenhydroxid in langen Ketten an die Oxidgruppen ankondensiert [4 bis 6]. In dieser Weise wird ein feinkorniger Magnetit direkt auf der Stahloberfläche entstehen und dabei ein gewisses Mass an Korrosionsschutz ergeben. An der kathodischen Oberfläche der Oxidschicht wird Wasserstoff reduziert nach



In alkalischem und saurem Wasser werden die jeweiligen eisenhaltigen Ionen  $HFeO_2^-$  und  $FeOH^+$  gebildet:



Diese Ionen werden durch Poren im Oxid nach der Aussenseite der Oxidschicht diffundieren und zu groben Magnetitoktaedern weiter oxidiert:



Wie in Bild 1 gezeigt wird, laufen bei den oben beschriebenen Redoxreaktionen Kreisströme. Sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung wird an der Metallgrenze ein Übermass an Kationen gebildet (Reaktionen [4] und [5]). Das Ionengleichgewicht wird dadurch hergestellt, dass Anionen von der Aussenseite des Oxids her an die Stahl-Oxid-Grenze wandern. In saurem chloridhaltigen Wasser wird das Chlorid und in alkalischem Wasser wird das Hydroxid wandern, wodurch sich das Chlorid oder Hydroxid an der Stahl-Oxid-Grenze anreichern kann. Durch Untersuchungen der Korrosionskrusten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenemission hat sich die Chloridanreicherung an der Metall-Oxid-Grenze bestätigt. Dies wurde festgestellt an Proben, die aus Betriebsanlagen, aus der KEMA-Versuchskesselanlage und von isothermen Autoklavenversuchen stammen [7]. Auch hat G.M.W. Mann diese Erscheinung festgestellt [8]. Wie aus den Reaktionen [1], [2] und [5] hervorgeht, wird an der Oxid-Metall-Grenze eine Anreicherung von Saure stattfinden. Dies wird durch die getrennten Kathoden- und Anoden-Oberflächen ermöglicht. Nur bei hohen Korrosionsraten bei sehr niedrigen pH-Werten wird die Wasserstoffreduktion auch an lokalen kathodischen Stellen an der Metall-Oxid-Grenze stattfinden [9]. Wahrscheinlich sind nur dann die Voraussetzungen für die gefürchtete Wasserstoffsprödigkeit von Stahlrohren gegeben.

Das Ergebnis des oben beschriebenen elektrochemischen Vorganges würde die Bildung einer porösen, feinkörnigen Magnetitschicht mit grobkörnigen Magnetitoktaedern an der Aussenseite sein. Die Korrosionsrate und das Wachsen des grobkörnigen Magnetits wird in hohem Masse von der Löslichkeit der Eisenionen bestimmt werden. Ein solcher Mechanismus, wobei sehr poröse Korrosionskrusten in alkalischen Lösungen entstehen, wurde von J.E. Castle, H.G. Masterson und G.J. Bignold angedeutet [9, 10]. Bei hoher Löslichkeit bildet sich eine stark poröse, dicke Innenschicht (Schichttyp nach Potter und Mann), und bei niedriger Löslichkeit ergibt sich eine geschlossener, grobkörnige, ausgewachsene Magnetitschicht (nach Bloom), Ph. Berge erklärt den Unterschied zwischen den beiden Oxidarten aus der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Wasserstoffgehalt [11]. Dabei werden die kathodischen und anodischen Reaktionen als eine Gesamtreaktion geschrieben. Die Wasserstoffmenge kann auch mittels der Nernst-Gleichung in ein Potential umgerechnet werden. Dauerprüfungen in NaOH, wobei die Stahlprobe auf ein kontrolliertes Potential geschaltet wird, haben gezeigt, dass bei höheren Potentialen mehr die geschlossenen Magnetitschichttypen nach Bloom gebildet werden [12]. Bei niedrigen Potentialen entstanden die porösen Schichttypen nach Potter und Mann.

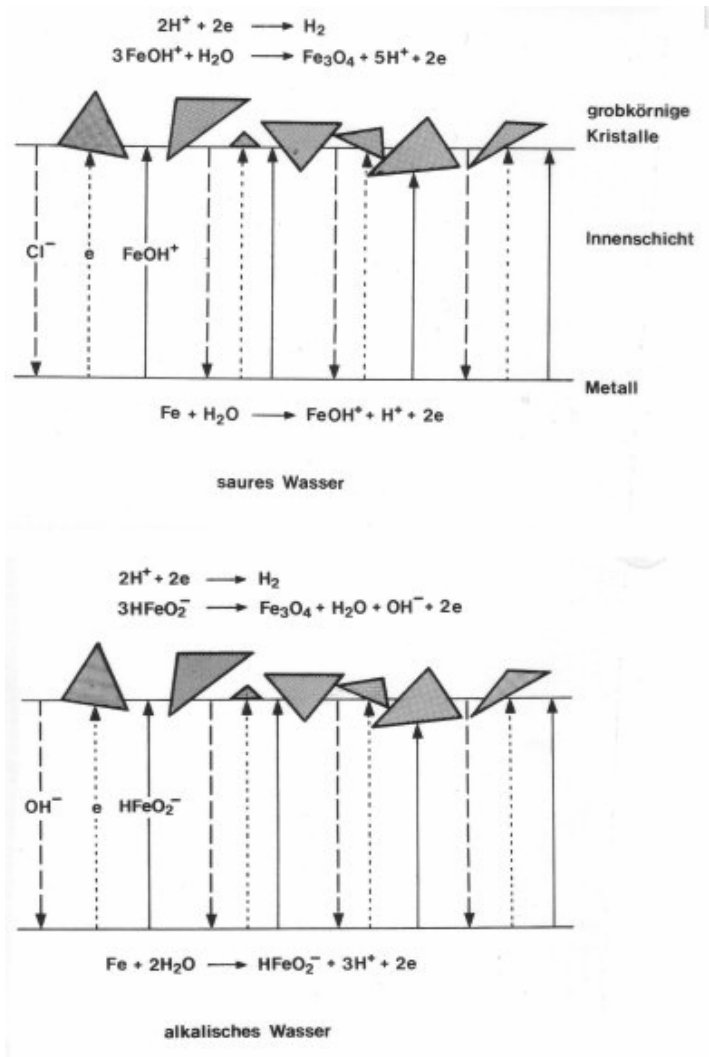


Bild 1. Schematische Darstellung der elektrochemischen Reaktionen bei Korrosion in saurem und alkalischem Milieu.

Untersuchungen an Stahlproben von isothermen Autoklav Versuchen und an warmebelasteten Rohren haben gezeigt, dass in saurem Wasser laminierte Korrosionskrusten entstehen. Zur Erklärung dieser Art von Schichten muss neben der Elektrochemie auch das Entstehen mechanischer Spannungen (Druckspannungen) in der Oxidschicht in Betracht gezogen werden.

### Spannungen in der Magnetitschicht

An der Oberfläche der porösen Magnetitschicht wachsen grobkörnige Magnetitoktaeder. Die Oktaeder werden, abhängig von der Orientierung, in einer bestimmten Richtung schnell wachsen, und damit werden sich die Kristalle berühren. Wenn zwei grosse, wachsende Kristalle an der porösen Innenschicht fest gekeimt sind, dann könnten durch das Weiterwachsen der Oktaeder Druckspannungen hervorgerufen werden.

Ein gutes Beispiel für das Entstehen der Wachstumsspannungen wird in den Bildern 2a und 2b gegeben. Eisenproben wurden in einem Autoklaven 0,1 mol NiCl<sub>2</sub> bei 310 °C ausgesetzt. Das Nickel schied sich am Eisen aus und HCl wurde dabei lokal eingeschlossen. Das Eisen wurde angegriffen und es stellte sich heraus, dass dabei sehr grobkörnige Magnetitoktaeder an dem abgeschiedenen Nickel wuchsen. In dem Gebiet, wo das Nickel sich vom Eisen gelöst hatte, war die in den Bildern 2 a

und 2 b gezeigte Nickelschnur mit Magnetitoktaedern durch die entstandenen Druckspannungen stark wellenformig.

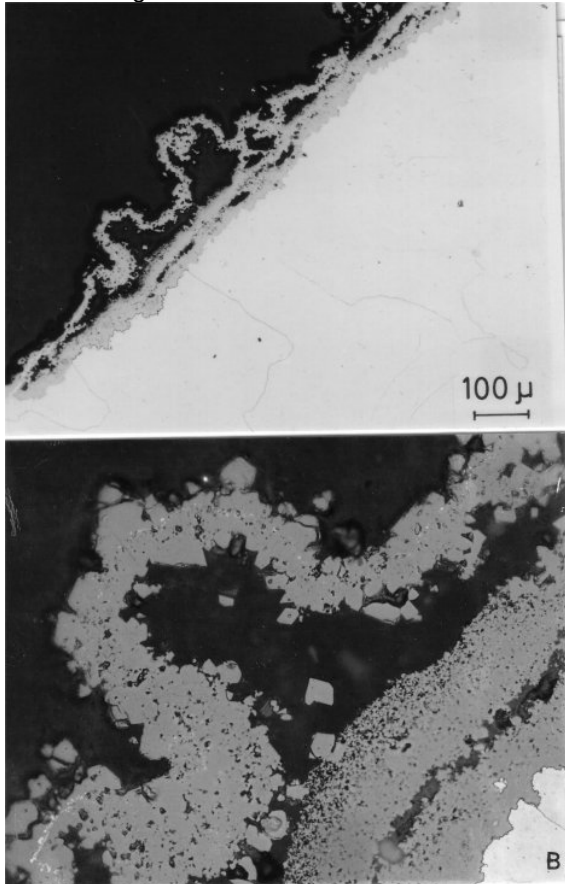


Bild 2. In 0,1 mol  $\text{NiCl}_2$  korrodiertes Eisen. An abgeschiedenem Nickel sind Magnetitoktaeder gewachsen. Durch Druckspannung ist die Schicht stark wellenformig. (Vergrößerung 2a: 100fach; 2b: 500fach).

Es lässt sich jedoch kaum denken, dass das Wachsen des grobkörnigen Magnetits durch  $\text{FeOH}^+$  oder  $\text{Fe}^+$  Oxidation nur an der Aussenseite auftritt. Auch in den Poren der inneren Magnetitschicht werden die Magnetitoktaeder sicher anwachsen. Bild 3 zeigt diesen Vorgang schematisch. Wenn die Magnetitoktaeder sich in den Poren berühren, wird in der Innenschicht Korngrenzenverschiebung stattfinden

Durch diese freie Verschiebung werden benachbarte Poren zugedrückt oder die Poren selbst abgedichtet. Die Diffusionswege der Eisenionen werden dabei allmählich gesperrt. Dieser Mechanismus der Oxidbildung wird auf englisch „pore blocking“ genannt, und die Oxidationsrate folgt dann einem logarithmischen oder asymptotischen Gesetz [13 bis 15]. Man kann sich aber vorstellen, dass die Oktaeder einander nur an Punktstellen berühren. Dabei wird zwar eine Verschiebung induziert, die Diffusionswege werden jedoch nicht gesperrt und das Wachsen der Magnetitoktaeder schreitet fort. Auf diese Weise werden hohe Druckspannungen in der Schicht entstehen. Da diese Erscheinung an der Aussenseite der Innenschicht anfängt, wird auch die Druckspannung in der Richtung von der Aussenseite nach der Metall-Oxid-Grenze abnehmen.

Bei Überschreitung der kritischen Spannung des Oxids können sich also Mikrorisse in der Innenschicht ergeben, die zu Blasenbildung Anlass geben können (Bild 4). Meistens jedoch wird das Oxid an der Oxid-Metall-Grenze an Imperfektstellen reißen und ein laminiertes Oxid entstehen (Bild 5).

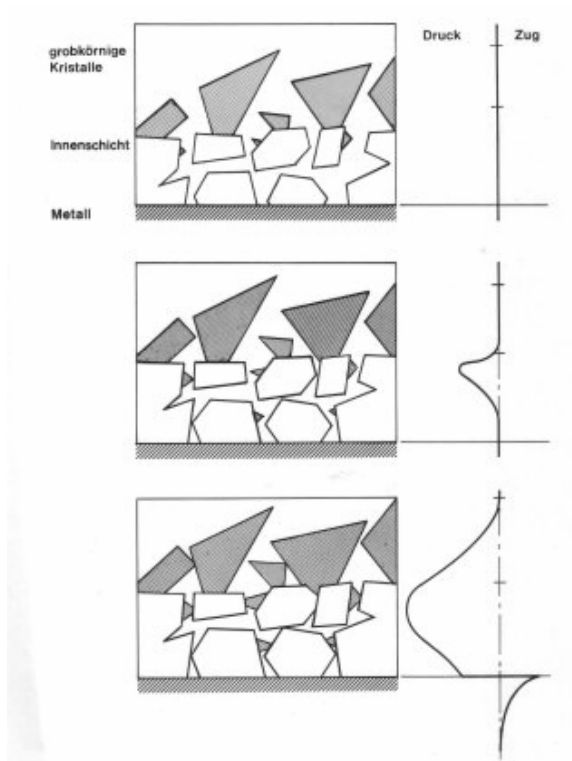


Bild 3. Schematische Darstellung der Entstehungsweise von Druckspannungen in wachsenden Oxidschichten.

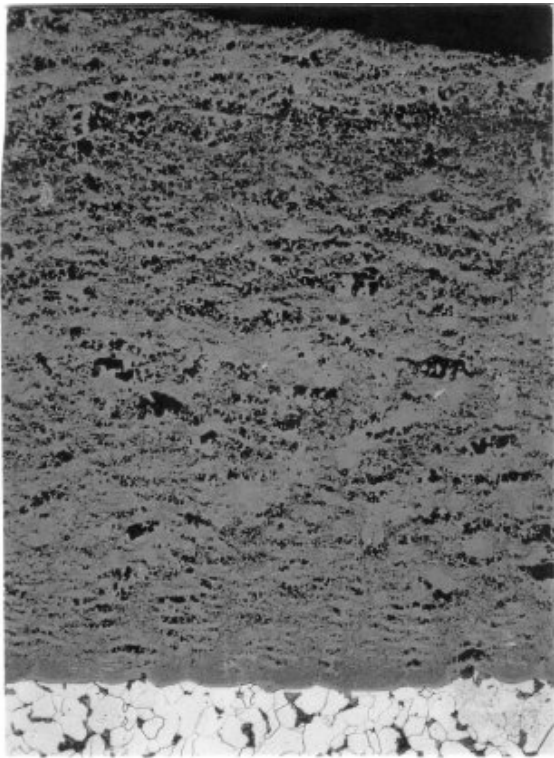


Bild 4. In saurem Kesselwasser in einem Verdampferrohr gebildete Korrosionskruste (Vergrößerung 400 fach).



Bild 5. In saurem Kesselwasser in einem Rohr der KEMA-Prüfkesselanlage gewachsenes laminiertes Oxid. (Vergrößerung 100 fach).

Bisher könnte noch nicht festgestellt werden, wodurch gelegentlich Blasen oder Laminierungen im Oxid entstehen. Mehrere Faktoren können dabei von Bedeutung sein, zum Beispiel

1. die Struktur der inneren Magnetitschicht,
2. die Zusammensetzung des Stahls und damit des gebildeten Oxids,
3. die Anreicherung von Chlorid in der inneren Magnetitschicht,
4. die Temperatur,
5. die Wasserstoffentwicklung.

So haben Longster und Arrowsmith [16] die Blasenbildung aus einer Erhöhung des Wasserstoffdrucks im Oxid erklärt. Der bei dem Korrosionsvorgang freiwerdende Wasserstoff soll dabei in der porösen Magnetitschicht eingeschlossen werden. Sehr lokal sollen dann hohe Druckspannungen entstehen. Wahrscheinlich werden beide Mechanismen (Einschluss von Wasserstoff und „pore blocking“) für die entstandenen Druckspannungen im Oxid verantwortlich sein und die Bildung der Blase oder das Laminieren mehr oder weniger beeinflussen.

Die Anreicherung von Chlorid könnte die Haftung des Oxids auf dem Metall beeinträchtigen. Hinzu kommt, dass an der Metall-Oxid-Grenze viele spannungserhöhende Stellen anwesend sind, wie Metallkorngrenze, Perlitstruktur, Mangansulfid und weitere Verunreinigungen im Stahl. Dies kann zur Folge haben, dass bereits bei sehr niedrigen Druckspannungen das Oxid sich löst, obwohl vielleicht im Inneren der Schicht die Druckspannungen höher sind. Das könnte auch das Entstehen von Laminierungen erklären, bevor Blasenbildung stattfinden kann.

### *Korrosion in der $FeCl_2$ Lösung*

Bei Autoklav-Versuchen in  $FeCl_2$  oxidiert das Fe(II) an der Stahloberfläche, wenn die Eisenkonzentration nicht zu niedrig ist. Die Eisen(II) Ionen werden dann zu Magnetitoktaedern nach Reaktion [7] oxidiert.

Nach Potter [17] wurde die Korrosion in HCl sogar mit dem epitaktischen Wachsen der grobkörnigen Magnetitoktaeder anfangen. Die Eisenionen stehen dann jedoch zuerst aus der Korrosion des Stahls zur Verfügung. Bei Versuchen in  $FeCl_2$  Lösungen ist das Korrosionsprodukt in der Form von Fe(II)-Ionen bereits von Anfang an vorhanden. Ausserdem wird bei der Oxidation von Fe(II)-Ionen nach Reaktion [7] noch freie Säure gebildet. Das Ergebnis einer solchen  $FeCl_2$  -Prüfung ist die direkte Bildung einer Oxidschicht aus grobkörnigen Magnetitoktaedern und die gleichzeitige Bildung von HCl. Bei Dauerprüfungen in HCl soll zuerst das Eisen angegriffen werden, wonach die grobkörnigen

Magnetitoktaeder entstehen können. Interessant ist denn auch, in beiden Elektrolyten, HCl und FeCl<sub>2</sub>, Korrosionsexperimente auszuführen und die Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

## Laborversuchen

In früheren Jahren wurden viele Stahlproben aus Verdampferrohren in Chloridlösungen von verschiedenen Molaritäten in Autoklaven geprüft [1 bis 3]. Prüftemperatur und Dauer beliefen sich auf 310 °C bzw. 4 Tage. Bei diesen Experimenten wurden die Autoklaven unter Luftatmosphäre mit FeCl<sub>2</sub> gefüllt. Dabei war im freien Raum des Autoklaven noch Sauerstoff anwesend, so dass die FeCl<sub>2</sub>-Lösung teilweise zu FeCl<sub>3</sub> oxidierte.

Das Milieu war also beim Füllen der Autoklaven in der Luft-atmosphäre nicht ganz genau definiert. Es hat sich aber herausgestellt, dass auch unter diesen Umständen reproduzierbar Kohlenstoffstahl nur dann mit linearer Korrosions-geschwindigkeit angegriffen wird, wenn eine kritische Eisen-chloridkonzentration überschritten wird. Oberhalb dieses Grenzwertes entstand eine laminierte Magnetitschutzschicht gebildet. Bei Konzentrationen unter dem Grenzwert wurde jedoch eine gut haftende Magnetitschutzschicht gebildet. In früheren Arbeiten [1 bis 3] wurde dieser Grenzwert durch optisch-mikroskopische Untersuchungen an den Querschnitten der Proben bestimmt. In Bild 6 werden die Oxidschichten gezeigt, die in Fe(II)-Fe(III)-Chloridlösungen von drei verschiedenen Konzentrationen gewachsen sind. Der Grenzwert dieses Stahls war 0,03 mol/l Eisenchlorid (0,06 mol Cl) ( Bilder 6 d und 6e).

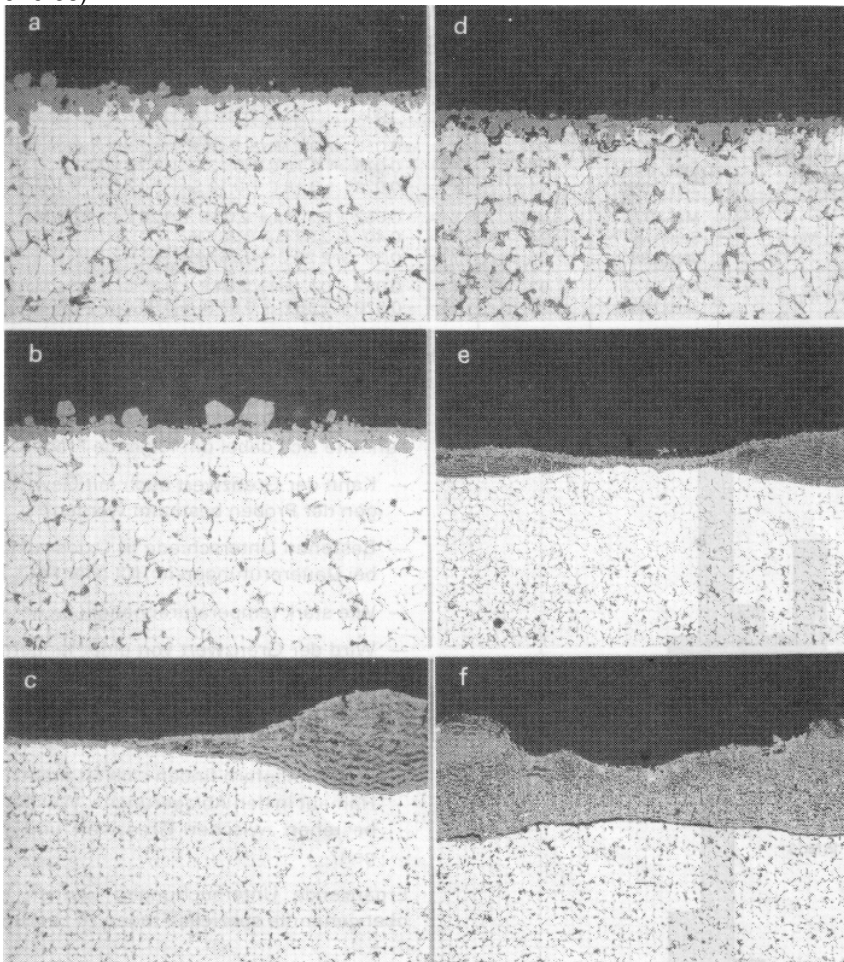


Bild 6. In luftgesättigten HCl-(a,b,c) und FeCl<sub>2</sub>-(d,e,f) Lösungen

Gebildete Magnetitschichten.

Konzentration der Chloridlösungen:

a und d

0,06 mol/l

b und e

0,08 mol/l

c und f

0,10 mol/l

Vergößerungen: Bilder a, b und d: 250 fach

Bilder c, e und f: 100 fach

Die Untersuchungen wurden im Jahre 1972 angefangen. Im Mai 1977 wurde der erste Bericht veröffentlicht [2]. Die Gesamtzahl der geprüften Stähle belief sich damals auf 62 (36 Stück Kohlenstoffstahl; 14 Stück 15Mo3 und 12 Stück des Stahls 14Mn4). Im September 1977 wurden im zweiten Bericht die Ergebnisse der Prüfung von insgesamt 87 Stählen gemeldet (63 Stück Kohlenstoffstahl und 24 Stück des Stahls 15Mo3). Im Januar 1980 sind insgesamt 119 Stähle geprüft worden (74 Stück Kohlenstoffstahl, 25 Stück des Stahls 15Mo3 und 20 Stück des Stahls 14Mn4). Die Grenzwerte und die chemischen Analysen sind in Tafel 1 zusammengetragen. Die Ergebnisse sind nach steigenden Grenzwerten geordnet. Für die chemische Zusammensetzung der Stähle vom gleichen Korrosionswiderstand sind die Mittelwerte angegeben. Bild 7 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der Korrosionswiderstände der drei Stahlklassen.

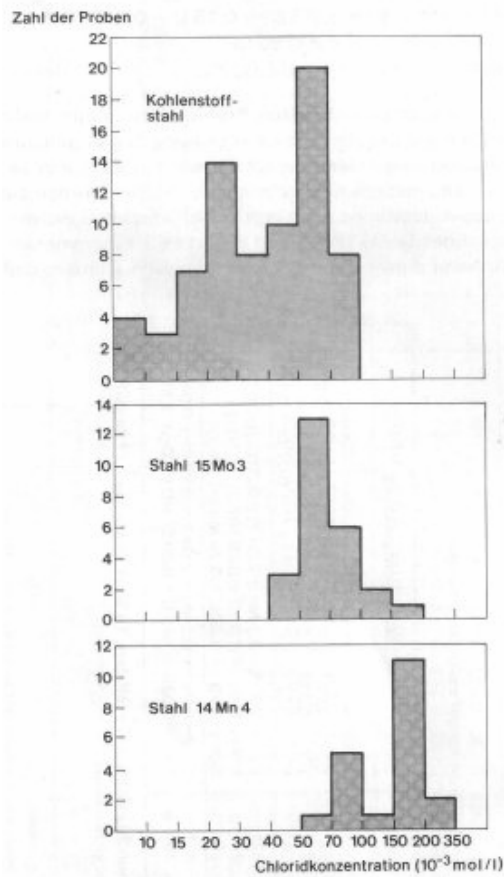


Bild 7 Häufigkeitsverteilungsdiagramm des Korrosionswiderstandes oder der Grenzwerte.

Tafel 1. Ergebnisse der Dauerprüfungen in Eisenchloriden unter luftgefüllten Autoklaven mit Herkunftsangaben der untersuchten Proben.

Stahl	Zahl der Proben	Chemische Zusammensetzung, Mittelwerte										Grenzwerte FeCl <sub>2</sub>	Herkunft, Zahl der Fälle					
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Al	Cu	Ni		Korrosion		Überhitzung	Ablagerung	Keine Korrosion	neue Rohre
Kohlenstoff Stähle	4	0,135	0.490	0.003	0.004	0.018	0.380	0.015	0.006	0.098	0.053	0,005	3					1
	3	0,123	0.540	0.040	0.008	0.017	0.030	0.010	0.028	0.053	0.037	0,0075	1					2
	7	0,108	0.477	0.101	0.011	0.028	0.043	0.012	0.064	0.142	0.074	0,010	2	1		1	1	2
	14	0,106	0.491	0.106	0.012	0.024	0.029	0.011	0.031	0.086	0.056	0,015	6			1		7
	8	0,116	0.536	0.175	0.009	0.018	0.033	0.013	0.013	0.053	0.030	0,020	3					5
	10	0,123	0.556	0.150	0.015	0.026	0.083	0.021	0.014	0.128	0.093	0,025			1	3	11	5
	20	0,141	0.582	0.220	0.011	0.025	0.062	0.015	0.013	0.095	0.042	0,035	3			4		13
	8	0,206	0.730	0.265	0.019	0.021	0.046	0.014	0.011	0.075	0.042	0,050			1			7
15 Mo 3	3	0,150	0.720	0.247	0.013	0.021	0.033	0.300	0.008	0.090	0.037	0,025	2			1		
	13	0,155	0.668	0.206	0.008	0.019	0.038	0.295	0.009	0.069	0.034	0,035	2		2	1		8
	6	0,162	0.657	0.242	0.014	0.025	0.083	0.292	0.013	0.110	0.065	0,050					1	5
	2	0,155	0.685	0.205	0.010	0.022	0.045	0.450	0.008	0.095	0.045	0,075						2
	1	0,160	0.710	0.240	0.013	0.029	0.230	0.500	0.005	0.220	0.150	0,100		1				
14 Mn 4	1	0,160	1.090	0.260	0.020	0.032	0.030	0.010	0.010	0.120	0.060	0,035						1
	5	0,146	1.038	0.304	0.017	0.020	0.186	0.082	0.008	0.112	0.122	0,050			1		3	1
	1	0,160	1.170	0.300	0.022	0.033	0.030	0.010	0.005	0.120	0.070	0,075					1	
	11	0,140	1.073	0.398	0.014	0.018	0.050	0.019	0.012	0.095	0.062	0,100			1	1	4	5
	2	0,185	1.170	0.395	0.230	0.022	0.065	0.020	0.008	0.105	0.050	0,175						2

Im ersten Bericht vom Mai 1977 wurde von allen drei Stahlklassen zusammen (Kohlenstoffstahl, 15Mo3 und 14Mn4) durch eine lineare Regressionsanalyse die Abhängigkeit zwischen Korrosionswiderstand ( $\text{FeCl}_2$ -Grenzwert) und chemischer Zusammensetzung berechnet. Die Anzahl der Proben von 15Mo3 und 14Mn4 war so gering, dass es für diese Stahlklassen nicht als sinnvoll erachtet wurde die Regressionsanalyse separat anzuwenden. Die Regressionsgleichung ist in Tafel 2, angegeben. Im Bericht vom September 1977 wurden die Regressionsgleichungen für die 63 Kohlenstoffstähle und die 24 Proben des Stahls 15Mo3 separat errechnet, siehe auch Tafel 2. Jetzt, nachdem insgesamt 119 Stähle geprüft worden sind, werden im nachstehenden die Regressionsgleichungen angeführt. Diese Gleichungen sind auch in Tafel 2 enthalten.

Stahl	Anzahl der Proben	Regressionsgleichung, Jan 1980
Kohlenstoffstahl	74	$y = -0,0235 + 0,18 C + 0,12 Si + 0,07 Cr + 0,01 Mo$
15Mo3	25	$y = -0,39 + 2,26 C + 0,26 Mo$
14Mn4	20	$Y = -0,520 + 0,15 C + 0,89 Si + 1,35 P + 0,96 Cu$

Tafel 2. Regressionsgleichungen der drei Stähle im Verlauf der Untersuchungen: Y = Korrosionswiderstand in mol  $\text{FeCl}_2$

Stahl	Zeit	Anzahl de	Regressionsgleichung
Kohlenstoff Stahl	Mai 1977	62*	$y = -0.052 + 0,1 Mn + 2,04 P + 0,20 Cr + 0,04 Mo$
	Sept. 1977	63	$y = -0.025 + 0,16 C + 0,12 Si + 0,70 Mo$
	Jan. 1980	74	$Y = -0,0235 + 0,18C + 0,12 Si + 0,07Cr + 0,1 Mo$
1 5 Mo 3	Mai 1977	62*	$y = -0.052 + 0,1 Mn + 2,04 P + 0,20 Cr + 0,04 Mo$
	Sept. 1977	24	$y = -0.40 + 2,32 C + 0,26 Mo$
	Jan. 1980	25	$y = -0.39 + 2,26 C + 0,26 Mo$
14 Mn 4	Mai 1977	62*	$y = -0.052 + 0,1 Mn + 2,04 P + 0,20 Cr + 0,04 Mo$
	Jan. 1980	20	$y = -0.520 + 1,15 C + 0,89 Si + 0,96 Cu + 1,35 P$

\* Die 62 Stähle sind eine Sammlung von 36 Stück Kohlenstoffstahl, 14 Stück 15Mo3 und 12 Stück 14Mn4

Es hat sich gezeigt, dass durch Prüfung von immer mehr Stahlproben mit der Regressionsgleichung immer genauer der Korrosionswiderstand berechnet werden kann. Für die in Tafel 1 angegebenen Mittelwerte der Stähle wurden die Korrosionswiderstände nach den verschiedenen Gleichungen berechnet. Diese Werte sind in Tafel 3 zusammengefasst. Anhand dieser Tafel kann geschlossen werden, dass sich die berechneten Werte im Verlauf der Untersuchungen immer besser den gemessenen Werten annähern und dass jetzt die berechneten Werte mit den gemessenen Werten sehr gut übereinstimmen.

Tafel 3. Gemessene und berechnete Korrosionswiderstände der in Tafel 1 angegebenen Stähle. Die Werte sind für die Stähle mit den im Mai 1977, September 1977 und Januar 1980 geltenden Regressionsgleichungen berechnet.

Gemessener Korrosionswiderstand in mol FeCl <sub>2</sub>	Berechneter Korrosionswiderstand in mol FeCl <sub>2</sub>							
	Kohlenstoffstahl			15Mo3			14Mn4	
	Mai 1977	Sept. 1977	Jan. 1980	Mai 1977	Sept. 1977	Jan. 1980	Mai 1977	Jan. 1980
0,005	0,013	0,008	0,006					
0,0075	0,025	0,007	0,007					
0,010	0,027	0,013	0,012					
0,015	0,028	0,012	0,012					
0,020	0,027	0,024	0,022					
0,025	0,051	0,027	0,025	0,065	0,026	0,027		
0,035	0,041	0,035	0,034	0,050	0,036	0,037	0,104	0,038
0,050	0,069	0,050	0,050	0,071	0,052	0,052	0,127	0,049
0,075				0,064	0,077	0,077	0,116	0,076
0,100				0,111	0,101	0,102	0,095	0,105
0,175							0,126	0,176

Die geprüften Stähle wurden korrodierten und nicht korrodierten Verdampfern aus Elektrizitätsanlagen, Industrie- und Schiffskesseln und neuen Rohren entnommen. Es hat sich herausgestellt, dass die Proben aus schwer korrodierten Verdampfern Korrosionswiderstandsgrenzwerte zeigten, die niedriger waren als 0,05 mol Eisenchlorid. Tafel 1 zeigt Herkunft und Geschichte der Proben. Das Risiko der schweren, sauren Betriebskorrosion („on-load corrosion“) nimmt also bei steigendem Grenzwert der Stahlrohre ab. Sehr deutliche Hinweise für den praktischen Wert der korrosionswiderstandsbestimmung mit der FeCl<sub>2</sub>-Prüfung ergaben auch Untersuchungen an Schweißnähten. Ausserdem meinen wir, dass das sogenannte „Denting“-Problem in Druckwasserreaktoren durch Wahl eines Stahls mit höheren Grenzwerten gelöst werden könne.

Obwohl bereits viel Arbeit geleistet worden ist, gab es noch einige offene Fragen zur Ausführung des Prüfverfahrens. Es handelte sich dabei um folgende Fragen:

1. Kann der Grenzwert auch mit Gewichtsverlustmessungen der Proben bestimmt werden?
2. Bestehen Unterschiede in Oxidstruktur und Grenzwert bei Dauerprüfungen in HCl oder FeCl<sub>2</sub>?
3. Wie stark temperaturabhängig ist der Grenzwert?
4. Wird der Grenzwert von einer längeren Versuchsdauer beeinflusst?
5. Liegt eine Abhängigkeit des Grenzwertes vom Sauerstoffgehalt im Autoklaven vor?
6. In Verdampfern finden sich oft metallisches Kupfer und Hämatit in den Ablagerungen. Welche Zusammenhänge bestehen zwischen Grenzwert und diesen Ablagerungen?

Ergänzende Untersuchungen wurden durchgeführt, um obengenannte spezielle Fragen zu beantworten.

## Ergänzende Laborversuche

Die Proben wurden Rohren entnommen und gebeizt. Die Oberfläche der Proben betrug ungefähr 4 cm<sup>2</sup>. Die Proben wurden in PTFE-Becher mit einem Inhalt von 25 ml gestellt, und die Becher wurden mit 15 ml der Chloridlösung gefüllt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Autoklaven meistens in einem Kasten unter Stickstoffatmosphäre gefüllt, um Sauerstoffzutritt auszuschliessen.

Die verschiedenen Experimente sind in Tafel 4 zusammengefasst. In allen Experimenten wurden die Proben vor und nach der Dauerprüfung nach dem Beizen gewogen.

Tafel 4. Übersicht der ergänzenden Prüfungen in Chloridlösungen.

Exp.	Lösung	Atmosphäre	Temp. (°C)	Zeitdauer (Tag)	Beimischung
1a	FeCl <sub>2</sub>	Luft	310	4	keine
1b	HCl	Luft	310	4	keine
2a	FeCl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	310	4	keine
2b	HCl	N <sub>2</sub>	310	4	keine
3	FeCl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	250	4	keine
4a	FeCl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	310	3 bis 20	keine
4b	FeCl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	310	3 bis 20	a-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4c	FeCl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	310	3 bis 20	Cu

### *Gewichtsverlustmessungen und laminiertes Oxid*

In früheren Experimenten wurden die Grenzwerte in optisch-mikroskopischen Versuchen bestimmt. Weil bei Laminierung des Oxids die Korrosion verstärkt auftritt, ist es einfacher, die Grenzwerte mit Gewichtsverlustmessungen zu bestimmen. In den Experimenten 1 und 2 (Tafel 4) wurden beide Verfahren angewendet. Die Ergebnisse sind in Tafel 5 und den Bildern 6, 8, 9 und 10 zusammengefasst. Die mikroskopisch bestimmten Korrosionswiderstandswerte sind im allgemeinen etwas niedriger. Wenn nur lokal sehr geringe Laminierung auftrat, wurde das als verstärkte Korrosion betrachtet (Bild 6c). Der geringe Lochfrass wird dann aber nicht immer zu einem deutlich feststellbaren Gewichtsverlust nach Beizen der Probe führen.

Hieraus lässt sich schließen, dass die Methode der Gewichtsverlustmessung wegen der Einfachheit und der objektiven Beurteilung der Gewichtsverluste bevorzugt werden muss, dies im Gegensatz zu der subjektiven Beurteilung der Laminierung. Aus den Bildern 8 und 10 geht hervor, dass der „break-away“ genau festgestellt werden kann.

### *Vergleich der Prüfungen in HCl und FeCl<sub>2</sub>*

Die in HCl oder FeCl<sub>2</sub> bestimmten Grenzwerte (mol Chlorid) waren bei Gewichtsverlustmessungen immer gleich; das geht aus Tafel 5 und den Bildern 8 und 10 hervor. Nur beim mikroskopischen Verfahren wurde ein geringer Unterschied festgestellt, wenn die Autoklaven mit Luftatmosphäre gefüllt waren. Dieser Unterschied könnte der subjektiveren Beurteilung der Oxidschichten unter dem Mikroskop zuzuschreiben sein. Weil die Korrosion in FeCl<sub>2</sub> unterhalb des Grenzwertes geringer ist als der Angriff in HCl, stellt sich der „break-away“ beim FeCl<sub>2</sub> als ausgeprägter heraus. Der Vorteil der Prüfung in HCl besteht jedoch in der einfachen Zubereitung der Testlösung, und auch in dieser Lösung kann der Grenzwert ziemlich genau bestimmt werden.

Tafel 5. Vergleich der Grenzwerte, mikroskopisch und durch Gewichtsverlustmessungen bestimmt.

Lösung	Autoklav	Grenzwert mol Chlorid	
		Mikroskopisch bestimmt	Bestimmt mit Gewichtsverlust Messung
HCl	Luft	0,08	0,06
FeCl <sub>2</sub>	Luft	0,06	0,06
HCl	Stickstoff	0,12	0,14
FeCl <sub>2</sub>	Stickstoff	0,12	0,14

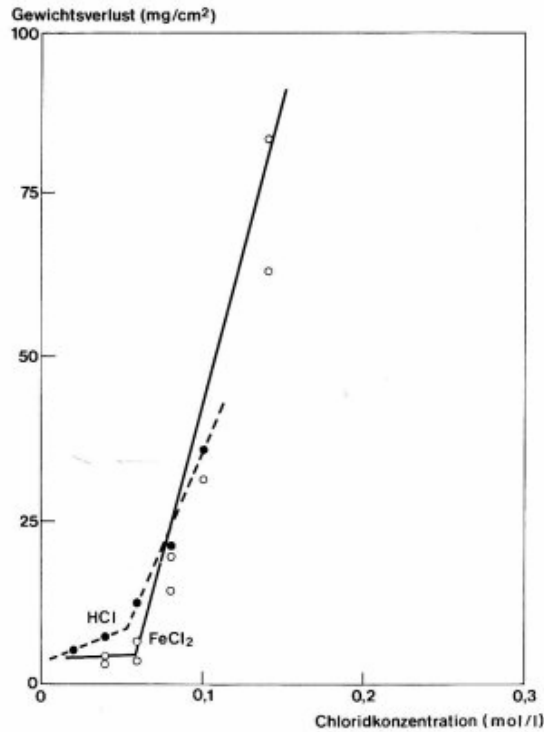


Bild 8. Gewichtsverluste von Kohlenstoffstahl in Abhängigkeit von der Cl-Konzentration nach Dauerprüfung bei 310 °C während 4 Tagen in luftgesättigten HCl- und FeCl<sub>2</sub> -Lösungen. Prüfungen 1 a und 1b.

Beim Vergleich der in HCl und FeCl<sub>2</sub> gebildeten Oxidschichten ist deutlich geworden, dass in HCl immer eine sogenannte Topschicht gebildet wird [7]. Damit ist eine geschlossener Magnetitschicht an der Aussenseite gemeint. Diese Schicht weist eine grosse Ähnlichkeit mit der in Chloridlösungen unterhalb des Grenzwertes gebildeten Schicht auf. Dazu wird auf die Bilder 9b und 9c hingewiesen. Unter dieser Deckschicht entsteht FeCl<sub>2</sub> und oberhalb des Grenzwertes wird dann weitere Laminierung stattfinden. Ähnliche Schichten waren bereits in korrodierten Rohren in der KEMA - Versuchskesselanlage gefunden worden [7]. Um Korrosion auszulösen, wurden dabei Eisenoxide und Meerwassersalz zum Kesselwasser dosiert. Nach den Dauerprüfungen in FeCl<sub>2</sub> wurden keine Topschichten festgestellt.

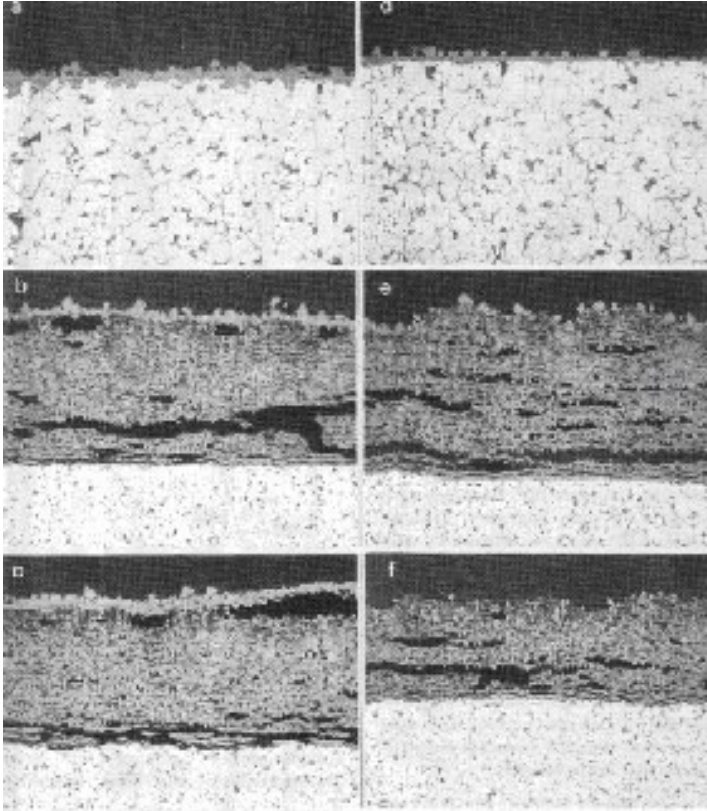


Bild 9. In sauerstofffreien HCl - (Bilder a, b und c) und FeCl<sub>2</sub>-Lösungen (Bilder d, e und f) gebildete Magnetit-schichten.

Konzentration Chlorid Lösung	Bilder	Vergößerung
0.12	A und d	250
0.14	B und e	100
0.16	C und f	100

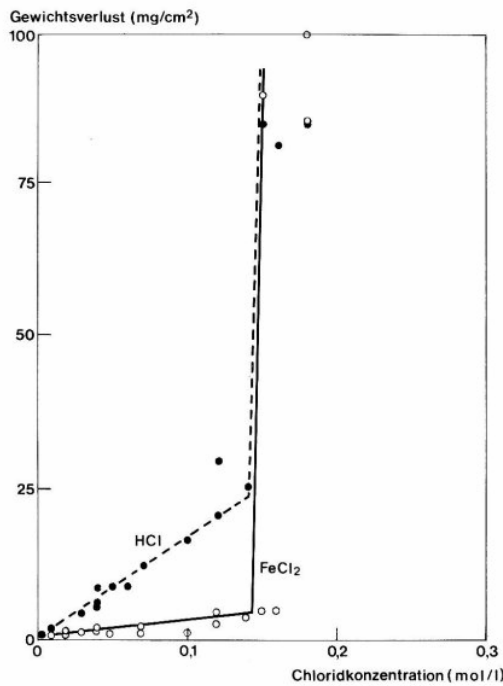


Bild 10. Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Konzentration nach Dauerprüfung bei 310 °C während 4 Tagen in Stickstoffgesättigten FeCl<sub>2</sub> - und HCl - Lösungen.

### Temperatureinfluss

Bild 11 zeigt die Prüfungsergebnisse bei 250 und 310 °C.

Der Grenzwert für Kohlenstoffstahl ist bei 250 °C deutlich höher als der Wert bei 310 °C (0,105 und 0,07 mol  $\text{FeCl}_2$ ).

In modernen Hochtemperaturkesseln ist es also wichtig, Stähle mit höherem Korrosionswiderstand zu wählen.

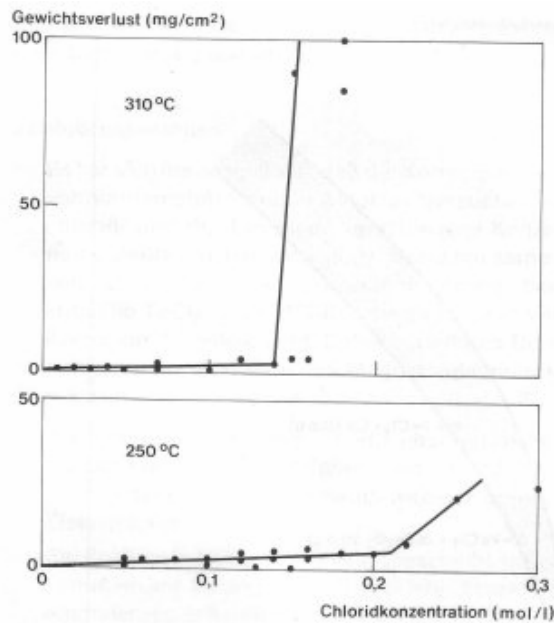


Bild 11 Gewichtsverluste von Kohlenstoffstahl (nr 2.35) in Abhängigkeit der Chloridkonzentration in  $\text{FeCl}_2$  bei 310 °C und 250 °C. Prüfungen 2a und 3.

### Zeitdauer

Um den zeitbedingten Einfluss feststellen zu können, wurden Proben unterschiedlich lang geprüft. Dazu wurde eine  $\text{FeCl}_2$ -Konzentration von 0,06 mol gewählt, und zwar gerade unterhalb des Grenzwertes von 0,07  $\text{FeCl}_2$ . In Bild 12 sind die Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Zeitdauer dargestellt, und es lässt sich feststellen, dass bei längeren Zeiten in  $\text{FeCl}_2$  keine verstärkte Korrosion auftritt.

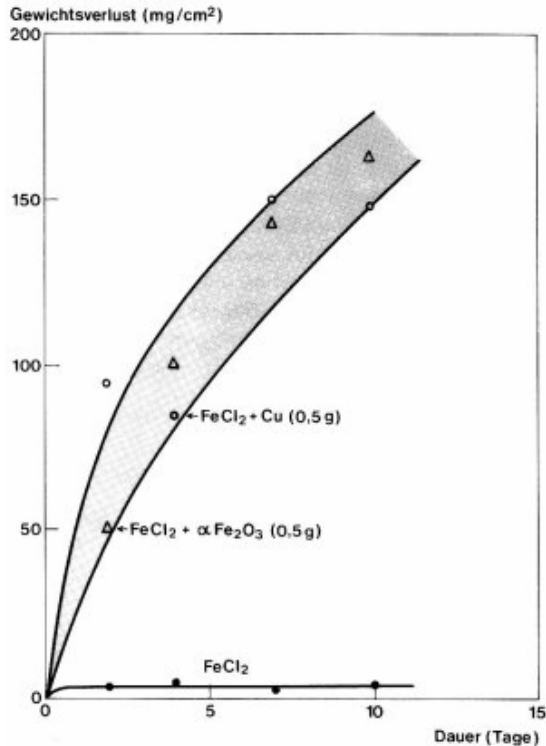


Bild 12. Einfluss von Kupfer und Hämatit auf den Gewichtsverlust in 0,06 mol  $\text{FeCl}_2$  in Abhängigkeit von der Zeitdauer. Prüfungen 4a, 4b und 4c.

### *Einfluss von Sauerstoff, Kupfer und Hämatit*

Aus den Bildern 8 und 10 geht hervor, dass der Sauerstoff den Grenzwert erheblich beeinflusst, der bei Ausschluss des Sauerstoffes von 0,06 mol nach 0,14  $\text{FeCl}_2$  verschoben wird. Aus diesem Grunde darf das Kesselwasser in Verdampfern nicht zugleich Sauerstoff und Chlorid enthalten. Auch Ashford, Garnsey und Mann[19] haben diesen Einfluss in Autoklav-Versuchen sehr deutlich festgestellt.

Zur Feststellung des Einflusses von Kupfer und Hämatit wurde die genaue Bestimmung des Grenzwertes nicht für nötig gehalten. In Experiment 4 wurden neben dem zeitbedingten Einfluss auch die obengenannten Tatsachen studiert. Wenn Laminierung stattfindet, schreitet die Korrosion starker fort. Bild 12 zeigt, dass Kupfer (0,5 g) und Hämatit (0,5 g) den Grenzwert bis unter 0,06 mol  $\text{FeCl}_2$  herabsetzen. Dabei wird auch ersichtlich, dass der Gewichtsverlust mit der Korrosionszeit zunimmt. Nach 4 Tagen wird ein Gewichtsverlust von - 90  $\text{mg/cm}^2$  gefunden (Bild 12). Verglichen mit Bild 8, Dauerprüfungen in luftgesättigten Lösungen, stellt sich heraus, dass die Gewichtsverluste in diesen Lösungen niedriger sind. Das heisst, dass die Anwesenheit von Kupfer oder Hämatit einen korrosiveren Einfluss hat als die Anwesenheit von Sauerstoff. In der Praxis werden an den korrodierten Verdampferrohren meistens Kupfer und Hämatit gefunden. Hieraus kann geschlossen werden, dass es bei der Bestimmung des Grenzwertes in  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{HCl}$  nicht notwendig ist, die Autoklaven unter Stickstoff zu fñhlen und dadurch Sauerstoff auszuschliessen. Die Reproduzierbarkeit der Prüfungen ohne Sauerstoffausschluss hat sich auch als sehr gut herausgestellt [2, 3].

Sauerstoff, Kupfer und Hämatit depolarisieren alle die kathodische Reaktion und erhöhen damit das Korrosionspotential. Wie erwähnt, wurde das Wachsen des Magnetits in alkalischen Lösungen erheblich vom Korrosionspotential beeinflusst [10 bis 12]. Bei höheren Potentialen entstehen mehr Schichten nach Bloom, weil die epitaktischen Magnetitoktaeder starker aneinander wachsen. Es ist anzunehmen, dass das Korrosionspotential in sauren Lösungen auch einen solchen Einfluss ausüben kann. Die Magnetitoktaeder, die sich aus der Oxidation von  $\text{Fe(OH)}^+$ -Ionen herausgebildet haben, könnten dann eine geschlossenerere Schicht bilden und damit höhere Spannungen induzieren, wodurch eher Laminierung stattfindet.

## Schlussfolgerungen

1. Es hat sich herausgestellt, dass der Korrosionswiderstand von Verdampferrohren in Autoklav-Versuchen in Eisen-chlorid- und HCl-Lösungen verschiedene Konzentrationen geprüft werden kann. Jeder Stahl hat seine eigene, von der chemischen Zusammensetzung bestimmte kritische  $\text{FeCl}_2$  - oder HCl -Konzentration, wo verstärkte Korrosion ausgelöst wird. Dabei wird durch Druckspannungen beim Wachsen des Magnetits laminiertes Oxid gebildet.
2. Die Grenzwerte können in HCl oder Eisenchlorid bestimmt werden. Das Verfahren mit HCl ist zwar einfacher, jedoch ist der Grenzwert weniger genau als mit Eisenchlorid.
3. Bei Prüfung in HCl entsteht eineTopschicht, unter der die Laminierung anfangt. Die Topschicht, besteht aus aneinandergewachsenen, grobkornigen Magnetitoktaedern und bildet eine mehr oder weniger geschlossene Schicht.
4. Starker oxidierende Chloridlösungen, z.B. bei erhöhtem Sauerstoffgehalt, und Anwesenheit von Kupfer oder Hämatit, fordern die Laminierung, da bei höheren Korrosionspotentialen das epitaktische Kristallwachstum vorherrscht.
5. Weil in der Praxis die korrodierten Rohre mit Hämatit und/oder manchmal auch mit Kupfer belegt sind, ist es nicht notwendig, die Grenzwerte in sauerstofffreien Chloridlösungen zu bestimmen. Es ist jedoch immer das gleiche Verfahren anzuwenden, damit reproduzierbare Grenzwerte ermittelt werden.
6. Es besteht eine grosse Temperaturabhängigkeit der in Autoklav-Versuchen bestimmten Grenzwerte. Ausserdem können in der Praxis die Chloridanreicherungen in hochwarmebelasteten Verdampferteilen sehr stark sein.
7. Bei längeren Versuchszeiten tritt in Lösungen unterdem Grenzwert keine Laminierung auf.
8. Die Variation hinsichtlich des Korrosionswiderstandes von Kohlenstoffstählen ist sehr gross, womit die Notwendigkeit der Grenzwertbestimmung in Autoklaven angedeutet ist.
9. Der Korrosionswiderstand des Stahls 14Mn4 übersteigt den Widerstand der Stähle 15Mo3 und Kohlenstoffstahl erheblich.
10. Werden Stähle mit höheren Grenzwerten gewählt, nimmt das Risiko der sauren Verdampferkorrosion ab. Proben aus stark korrodierten Verdampferteilen wiesen alle Grenzwerte unter 0,1 mol Chlorid auf.

Der Autor dankt der Direktion der N.V. KEMA für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Untersuchungsergebnisse. Er dankt seinen Mitarbeitern, Herrn Van Osch und Dr. Nagel für die anregenden, wertvollen Diskussionen und insbesondere Herrn P.H.Venderbosch für seine langjährigen Bemühungen mit den Autoklav-Versuchen und Ir.Koetsier für die Bearbeitung der Resultate mit der Regressionsanalyse, die alle zum Erreichen dieses Ziels beigetragen haben.

## Schrifttum

1. Huijbregts, W.: VGB Kraftwerktechnik 1979.
2. Huijbregts, W.: Materials Performance 16 (1977), pp. 23-27.
3. Huijbregts, W.: Proceedings Eurocor 77, London, Sept. 1977.
4. Bohnsack, G.: Mitt. VGB 51 (1971), Fi. 1, S. 61-75.
5. Bohnsack, G.: Mitt. VGB 51 (1971), H. 4, S. 328-338.
6. Bohnsack, G.: VGB Kraftwerktechnik 53 (1973), H. 6, S. 382-393, 53 (1973), 11. 7, S. 472-481.
7. Huijbregts, W., Jelgersma, J., und Snel A.: VGB Kraftwerktechnik 55 (1975), Fi 1, S. 26-39.
8. Mann, G.M. W.: Combustion, Aug. (1978), pp. 28-37.
9. Castle, J.E., and Masterson, H.G.: Corrosion Science 6 (1966), pp. 93-104.
10. Bignold, G.J.: Proceedings of congress on high temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions, Surrey (1973).
11. Berge, Ph, Ribon, C., und Saint Paul, P.: Corrosion 32 (1976), pp. 223--228.
12. Huijbregts, W., van Osch, G.A.A., and Snel A.: Proceedings 4th International Congress on metallic corrosion, Amsterdam, 1968.
13. Harrison, P.L.: Journ. Elect. Soc. 112 (1965), p 235.
14. Stringer, J.: Corrosion Science 10 (1970), p. 513.

15. Huijbregts, W., and Snel, A.: Proceedings 5th International Congress on metallic corrosion, Tokyo, 1971.
16. Longster, and Arrowsmith: Proceedings 5th International Congress on metallic corrosion, Tokyo, 1971.
17. Potter: Proceeding of congress on high temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions, Surrey (1973) NACE 4.
18. Wootten, M.J., Economy, G., Pebler, A.R., and Lindsay, W T. Materials Performance 12 (1978), pp. 30-38
19. Ashford, J.H. Garnsey, R., and Mann, G.M.W. Corrosion Science 14 (1974), pp. 515-525.