

## Abschlussbericht des Forschungsprojektes

**Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe unter Müllverbrennungsbedingungen im Temperaturbereich 300 – 600 °C**

**(A 199 / S 24/10057/03)**

Laufzeit der Forschungsarbeiten: **01.09.2003 – 31.12.2006**

---

Forschungsstellen: **CUTEC-Institut GmbH**  
**Leibnizstraße 21+23**  
**38678 Clausthal-Zellerfeld**  
[www.cutec.de](http://www.cutec.de)

**Max-Planck-Institut für Eisenforschung**  
**Max-Planck-Straße 1**  
**40237 Düsseldorf**  
[www.mpie.de](http://www.mpie.de)

Forschungsleiter: **Dr. Stefan Vodegel (CUTEC)**  
**Dr. Michael Spiegel (MPIE)**

Antragsteller: Forschungsvereinigung der Arbeitsgemeinschaft  
der Eisen und Metall verarbeitenden Industrie e.V.  
(AVIF)

Vorgelegt vom: Wirtschaftsverband Stahlbau und Energietechnik (SET)

Das Forschungsvorhaben wurde gefördert von der  
Stiftung Stahlanwendungsforschung im Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft  
e.V.

Schlussbericht über: **CUTEC-Institut GmbH**  
**Leibnizstraße 21+23**  
**38678 Clausthal-Zellerfeld**  
  
**milan.davidovic@cutec.de**

Clausthal-Zellerfeld, Januar 2008

Das im Folgenden dargestellte Forschungsprojekt

**Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe unter Müllverbrennungsbedingungen im Temperaturbereich 300 – 600 °C**

wurde gefördert von der gemeinnützigen Stiftung Stahlanwendungsforschung im Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft e.V. Zweck der Stiftung ist die Förderung der Forschung auf dem Gebiet der Stahlverarbeitung und -anwendung in der Bundesrepublik Deutschland. Geprüft wurde das Forschungsvorhaben von einem Gutachtergremium der Forschungsvereinigung der Arbeitsgemeinschaft der Eisen und Metall verarbeitenden Industrie e.V. (AVIF), das sich aus Sachverständigen der Stahl anwendenden Industrie und der Wissenschaft zusammensetzt.

Begleitet wurde das Projekt von einem Arbeitskreis, in dem Anlagenbauer und Betreiber von Müllverbrennungsanlagen und deren Kessel, Hersteller von hochwertigen korrosionsfesten Beschichtungen sowie Vertreter aus verschiedenen Forschungsinstitutionen vertreten waren.

Der nachstehende **Bericht** fasst Zielsetzung und wichtigste Ergebnisse des Forschungsprojektes zusammen.

## Kurzfassung

In Müllverbrennungsanlagen (MVA) zählt die Korrosion im Kessel zu den Hauptursachen für unvorhersehbare Stillstände und häufige Instandhaltungsmaßnahmen mit erheblichem Aufwand an Zeit und Kosten. Ausgelöst wird die Korrosion durch beim Verbrennen freigesetzte Müllinhaltsstoffe (hauptsächlich Chlor und Schwefel), welche in Form von Rauchgaskomponenten oder abgelagerten Salzen (Belägen) insbesondere bei hohen Werkstofftemperaturen (z.B. im Überhitzerteil des Kessels) zu katastrophalen Abzehrungen der Kesselwerkstoffe beitragen. Deshalb wurden früher die Dampftemperaturen in MVA auf relativ niedrige Werte begrenzt, was jedoch mit Wirkungsgrad-Einbußen bei der Verstromung verbunden ist und auch nur zur Schadensminderung beizutragen vermag. Im Zeichen von Wirkungsgradsteigerungen und dem Einsatz von Abfällen mit hohem Heizwert sind auch werkstofftechnische Verbesserungen gefragt. Dabei müssen Eigenschaften typischer niedrig legierter Kesselstähle (hohe Festigkeit auch bei hohen Temperaturen, gute Schweißbarkeit und Verformbarkeit, günstiger Preis) beibehalten und durch eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit erweitert werden. Mit dem Einsatz derzeit bekannter korrosionsfester Legierungen als Vollmaterial lässt sich dies nicht zu akzeptablen Bedingungen durchführen.

Der Ansatz dieses Forschungsvorhabens liegt deshalb in der Beibehaltung bewährter Kesselwerkstoffe und deren Schutz vor Korrosionsangriffen durch darauf optimierte Beschichtungen. Die Wirksamkeit des Korrosionsschutzes ist dabei nicht nur von den Beschichtungsmaterialien, sondern auch von deren Applikationsmethoden und den Wechselwirkungen mit dem Untergrundmaterial sowie zahlreichen anlagenspezifischen Parametern abhängig. Die experimentell orientierten Untersuchungen des Vorhabens zur Eignung solcher Beschichtungen waren dabei zwischen den beiden beteiligten Forschungsstellen wie folgt aufgeteilt:

MPIE: Grundlagenuntersuchungen an kleinen Materialproben in einem Laborofen unter definierten Gasatmosphären (simuliertes MVA-Rauchgas) und Belägen (Modell-Salzmischungen) bei großer Variation der Einsatzmaterialien, Temperaturen und Auslagerungszeiten.

CUTEC: Anwendungsorientierte Untersuchungen in verschiedenen MVA durch Einbau von beschichteten Testrohren im Kessel und ca. einjährigem Betrieb unter Praxisbedingungen.

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen des MPIE zeigen deutlich die Signifikanz der aufgetragenen Salzbeläge sowie der HCl-Konzentration des Gases für die Korrosionsraten. Insbesondere bei eutektischen Chloridsalzmischungen erfolgt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von 300 °C eine dramatische Zunahme der Korrosion bei den meisten untersuchten Werkstoffen (gegossene Stähle, Nickelbasiswerkstoffe, Modelllegierungen) mit Ausnahme von Alloy 625 und einer Legierung 811 mit Al/Si. Bei einer einfachen KCl-Salzmischung ist der signifikante Korrosionsanstieg erst bei höheren Temperaturen von 600 °C festgestellt worden. Sulfatische Salze haben einen geringeren Einfluss als chloridische. Die untersuchten Coupons mit einfachsten Beschichtungen (Farben, Gips) hielten auch moderateren Bedingungen nicht stand. Einzig die mit flammgespritzter Alloy 625 Beschichtung versehenen Coupons verhielten sich vergleichsweise resistent.

Die Untersuchungen der CUTEC in den kommerziellen Großanlagen zeigten zunächst die erwartete Vielfalt von Randbedingungen in verschiedenen Müllverbrennungsanlagen. Dies

machte einen Vergleich zwischen den Anlagen schwierig, zumal viele Prozessparameter nicht hinreichend genau bekannt waren. Wenn auch mit verschiedenen absoluten Korrosionsraten sind aber die Beurteilungen der relativen Korrosionsbeständigkeit zwischen den unterschiedlichen Beschichtungen ziemlich einheitlich: Einfachste Beschichtungen aus temperaturbeständigen Farben oder Gips waren schon nach kurzer Zeit nicht mehr vorhanden. Einzig die erheblich teureren metallischen Beschichtungen erreichten eine hinreichende Standzeit bis zum Ende des Untersuchungszeitraums. Dabei erwies sich die durch Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) aufgebraute Alloy 625 mit zusätzlicher Passivierungsschicht aus Aluminiumoxidschlamm als die resistenteste. Andere HVOF-Beschichtungen erlitten zum Teil flächige Abplatzungen durch Unterkorrosion.

## Inhalt

1	Einleitung.....	6
2	Stand der Forschung.....	6
3	Zielsetzung und Vorgehensweise.....	7
4	Auslagerungsversuche im Labormaßstab (MPIE).....	8
4.1	Experimentelles.....	8
4.2	Ergebnisse.....	10
4.2.1	Versuche ohne Salz in Basisatmosphäre N <sub>2</sub> - 8 vol.% O <sub>2</sub> -2000 vppm HCl-15 vol.% H <sub>2</sub> O-200 vppm SO <sub>2</sub> .....	10
4.2.2	Versuche mit Salz in Basisatmosphäre N <sub>2</sub> - 8 vol.% O <sub>2</sub> -2000 vppm HCl-15 vol.% H <sub>2</sub> O-200 vppm SO <sub>2</sub> .....	13
4.2.3	Untersuchungen an Beschichtungen.....	17
5	Auslagerungsversuche in Großanlagen (CUTEC).....	18
5.1	Verwendete Beschichtungen und deren Herstellung.....	18
5.2	Beteiligte Müllverbrennungsanlagen.....	20
5.3	Versuchsdurchführung.....	22
5.3.1	KVA Bern.....	22
5.3.2	MVR Hamburg.....	25
5.3.3	GKS Schweinfurt.....	27
5.4	Versuchsergebnisse.....	28
5.4.1	Makroskopischer Befund der Rohre nach dem Ausbau.....	28
5.4.2	Abzehrungen der Rohre.....	31
5.4.3	Chemische Zusammensetzung der Beläge und Korrosionsschichten.....	35
6	Zusammenfassung.....	40
7	Literatur.....	41

## 1 Einleitung

---

In Müllverbrennungsanlagen (MVA) sind 4 Hauptursachen für verminderte Reisezeiten, Verfügbarkeiten und Standzeiten zu nennen: Schäden am Feuerfest-Material, Druckverluste und behinderter Wärmeübergang im Kessel sowie Korrosion im Kessel. Insbesondere die Korrosion von Kesselbauteilen führt zu unvorhersehbaren Stillständen mit teilweise erheblichen Kosten in der Instandhaltung und vor Allem aber durch die geringere Auslastung der Anlage. Die grundsätzliche Lösungsfindung zur Verminderung der Korrosion durch Primärmaßnahmen in Feuerung und Kessel ist bisher weitgehend gescheitert. Sekundärmaßnahmen beziehen sich einerseits auf verbesserte Abreinigungsverfahren der Beläge und andererseits auf den Einsatz hoch- und höchstlegierter Metalle. Beide Methoden sind mit erheblichen Investitionen verbunden. Wünschenswert ist eine Lösung auf der Basis der bisher eingesetzten preiswerten metallischen Werkstoffe, die wasser- und druckseitig bewährt sind, jedoch einen zusätzlichen Schutz gegen Korrosion durch die Rauchgasatmosphäre erhalten. Dadurch kann die Akzeptanz für den Einsatz nicht- bzw. niedriglegierter Stähle erhöht werden. Im Bereich von Verdampferrohren wird derzeit erfolgreich, aber kostenintensiv Alloy 625 mittels Auftragschweißen eingesetzt, während auf Überhitzern noch kein geeigneter Werkstoff mit einer entsprechenden Aufbringungstechnik gefunden wurde.

## 2 Stand der Forschung

---

Bei der Verbrennung von Müll entstehen komplex zusammengesetzte Verbrennungsgase mit HCl (aus PVC) und SO<sub>2</sub> sowie Flugaschen, welche sich als Ablagerungen in dicken Schichten auf den Wärmetauscherrohren niederschlagen. Die korrosiven Gase und die Ablagerungen führen bei Temperaturen im Bereich von 250-600 °C zu starken Korrosionsschäden an den eingesetzten Wärmetauschermaterialien. Es wurde in vorangehenden Untersuchungen gezeigt [1], dass insbesondere HCl und feste Alkalichloride aus Ablagerungen bei 500 °C am niedriglegierten 2.25Cr-1Mo-Stahl gravierende Korrosionsschäden durch 'aktive Oxidation' auslösen. Detaillierte Untersuchungen zur salzschmelzeninduzierten Korrosion wurden von Spiegel [2] durchgeführt. In dieser Arbeit wurde anhand von Schadensfalluntersuchungen gezeigt, dass sich in Belägen von Müllverbrennungsanlagen auch bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 250-400 °C schmelzflüssige Sulfate und Chloride bilden, die am Korrosionsprozess der metallischen Werkstoffe beteiligt sind. Die niedrigen Schmelztemperaturen werden hauptsächlich durch die Beimengungen von Schwermetallsulfaten und -chloriden in den Ablagerungen verursacht. Die chemische Zusammensetzung der Sulfate basiert auf CaSO<sub>4</sub> mit Beimengungen von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie PbSO<sub>4</sub> und ZnSO<sub>4</sub>. Als flüssige Chloride wurden überwiegend KCl-ZnCl<sub>2</sub> identifiziert.

Als Alternative zu niedriglegierten Stählen wird u.a. auch an den Einsatz hochlegierter Stähle als Wärmetauschermaterial gedacht, da diese durch die Ausbildung von Spinell- und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

Deckschichten möglicherweise korrosionsresistenter sind. In der Vergangenheit hat es sich mehrfach gezeigt, daß insbesondere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf hochlegierten Stählen im Bereich höherer Temperaturen schützend gegenüber dem Einfluss  $\text{Cl}_2$ - und  $\text{HCl}$ -haltiger Gase wirken können [3-5].

### **3 Zielsetzung und Vorgehensweise**

---

Ziel des Vorhabens ist es, die Akzeptanz nicht oder niedrig legierter Stähle durch geeignete Beschichtungen im Bereich von Müllverbrennungsanlagen (MVA) oder Kraftwerken mit Einsatz von Sekundärbrennstoffen zu stärken. Dazu sollen Beschichtungen getestet und Empfehlungen ausgesprochen werden. Aufgrund der vielfältigen Betriebsbedingungen in insbesondere MVA bestehen auch derzeit noch erhebliche Schwierigkeiten bei der Werkstoff- und Applikationsauswahl insbesondere für den Einsatz auf Verdampferflächen und Überhitzerrohren.

Der Ansatz des Vorhabens ist es, verschiedene kommerzielle Werkstoffe und ferritische Laborschmelzen unter unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Belagszusammensetzung in Auslagerungsexperimenten unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen zu testen und auf diese Art und Weise Anwendungsfenster zu ermitteln. Die Untersuchungen sollen es ermöglichen, direkt eine Zuordnung zwischen Korrosionsparameter und Werkstoffverhalten zu treffen. Dabei werden an ausgewählten Proben kinetisch Gesetzmäßigkeiten bestimmt, die es erlauben die Ergebnisse auf längere Zeiten zu extrapolieren. Dazu wird zunächst von einem parabolischen Zeitverhalten ausgegangen, welches dann ggf. an das gefundene Zeitverhalten angepasst werden muss.

Die Zuordnung kann als Grundlage für direkte Auslagerungen im Betrieb einer MVA aber auch als erste Orientierung für Anlagenbauer und -betreiber genutzt werden. Mit dem Ziel diese Schlüsse direkt zu validieren, werden in verschiedenen MVA Rohre mit entsprechenden Beschichtungen eingebaut und nach den sich in der Praxis ergebenden Reisezeiten beprobt.

## 4 Auslagerungsversuche im Labormaßstab (MPIE)

### 4.1 Experimentelles

Am MPI für Eisenforschung wurden Auslagerungsexperimente unterschiedlicher Legierungen (15 Mo 3, Alloy 625, Fe, Ni, Cr und Fe9CrAlMo Modelllegierungen) durchgeführt (**Tabelle 4-1**) um deren Beständigkeit gegenüber Korrosion zu testen. Die Standardgasatmosphäre bestand aus N<sub>2</sub> - 8 vol.% O<sub>2</sub>-2000 vppm HCl-15 vol.% H<sub>2</sub>O-200 vppm SO<sub>2</sub>, für die Versuche wurden die Proben sowohl unbedeckt als auch mit den in **Tabelle 4-2** gezeigten Mischungen bei T = 300-600° C für unterschiedliche Zeiten ausgelagert.

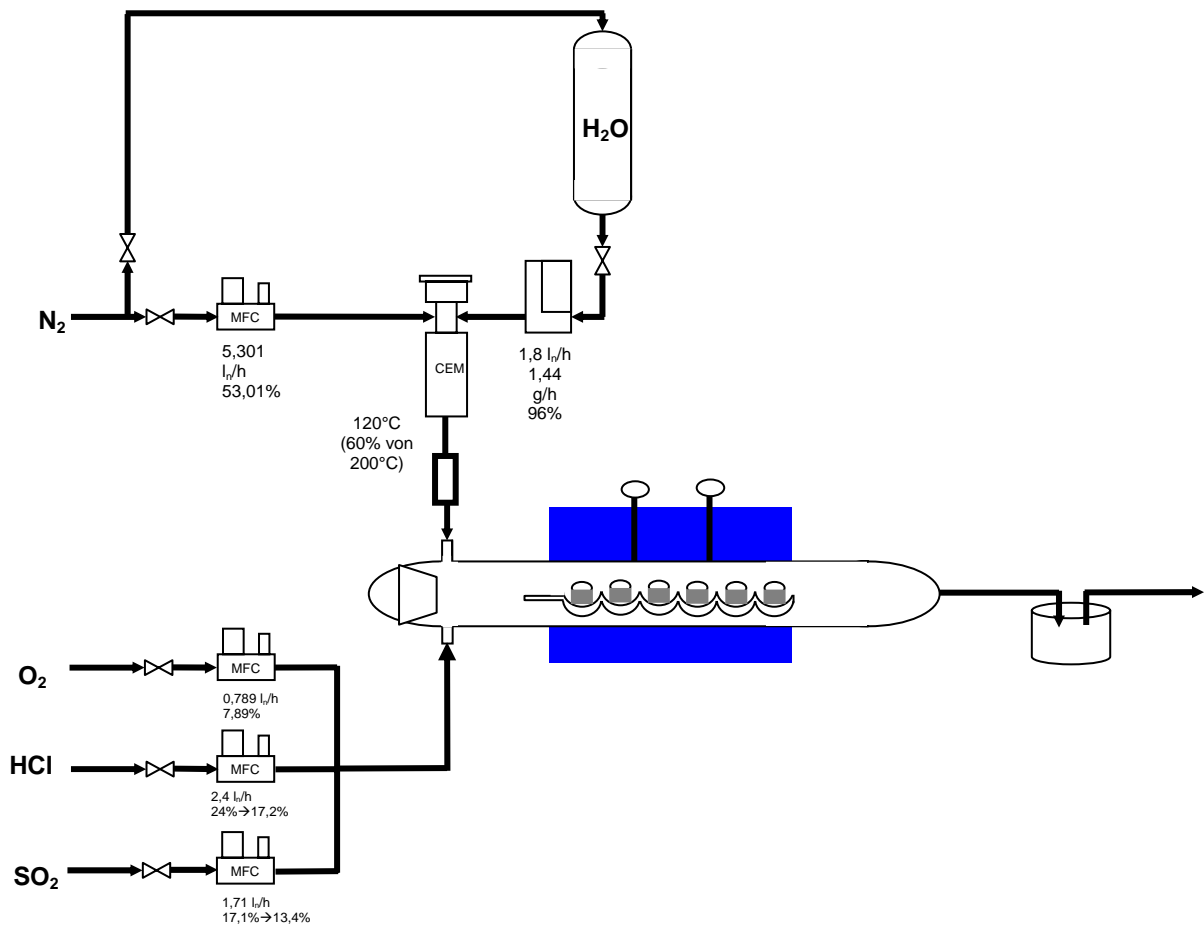
**Tab. 4-1:** Zusammensetzung der getesteten Legierungen in Gew. %

	Alloy (wt.%)	Fe	Cr	Ni	Mo	Al	Si	others
1	Fe	100	-	-	-	-	-	-
2	15Mo3	Bal.	<0.25	-	0.25-0.35	-	-	Mn:0.4-0.9
3	Fe9CrAlSi (VI811)	Bal.	9	-	-	2.5	2.5	-
4	Fe9Cr10Mo (VI813)	Bal.	9	-	10	-	-	-
5	Fe9Cr10MoAlSi (VI814)	Bal.	9	-	10	2.5	2.5	-
6	Fe9Cr5MoAlSi (VI815)	Bal.	9	-	5	2.5	2.5	-
7	Ni	-	-	100	-	-	-	-
8	Alloy 625	4.7	22.2	Bal.	9.2	-	0.1	Nb: 3.5
11	Cr	-	100	-	-	-	-	-

**Tab. 4-2:** Zusammensetzung der aufgetragenen Salze in Gew. %

KCl (1)
39PbCl <sub>2</sub> -50KCl-11ZnCl <sub>2</sub> (2)
14KCl-25ZnCl <sub>2</sub> -32K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -29ZnSO <sub>4</sub> (3)
18KCl-43K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -39ZnSO <sub>4</sub> (4)
16CaSO <sub>4</sub> -13Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -16K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 27ZnSO <sub>4</sub> -28PbSO <sub>4</sub> (5)

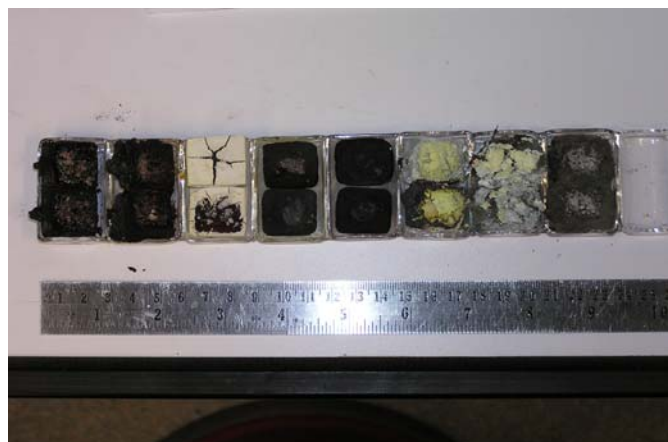
Vor Beginn der Versuche wurde ein Versuchstand geplant, mit dem entsprechende Gasatmosphären eingestellt und mehrere Proben gleichzeitig, auch unter Salzbelägen getestet werden können. Die **Abbildung 4-1** zeigt den aus Projektmitteln finanzierten Versuchsaufbau.



**Abb. 4-1:** Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Korrosionsversuche

Die Gase werden mittels elektronischer Durchflussmesser (MFC) dosiert und die Feuchte wird aus einer Vorlage über eine Dosierpumpe zugemischt und anschliessend mit Stickstoff in einem Verdampfer in die Gasphase überführt.

Eine Anordnung der Proben in dem Probenhalter ist in **Abbildung 4-2** zu sehen. Es können mehrere Proben gleichzeitig ausgelagert und mit Salz bedeckt werden.



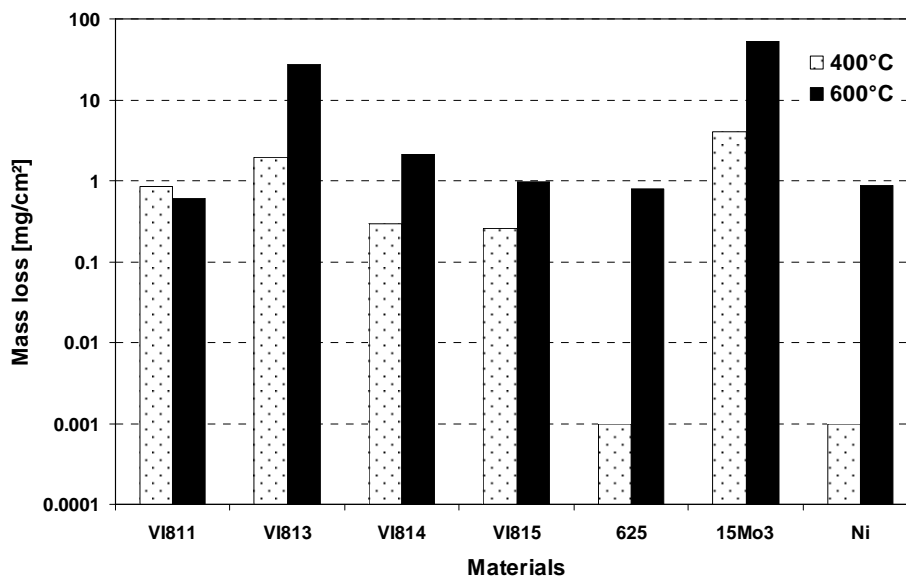
**Abb. 4-2:** Probenhalter zur Auslagerung mehrerer Proben unter Salzablagerungen

Zur Bestimmung des Korrosionsangriffes wurde bei Beschichtungen die Korrosionsschichtdicke nach Ausmessen im Rasterelektronenmikroskop herangezogen. Für alle gegossenen Legierungen wurde der Metallverlust bestimmt durch Wägung und Ausmessen der Proben vor und nach dem Experiment nach Entfernen der Korrosionsprodukte.

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Versuche ohne Salz in Basisatmosphäre $N_2$ - 8 vol.% $O_2$ -2000 vppm HCl-15 vol.% $H_2O$ -200 vppm $SO_2$

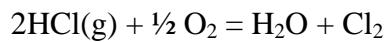
Die Versuchsergebnisse in der Gasphase ohne Salz zeigen bei 400 und 600 °C erhöhte Korrosion, wobei Alloy 625 und Ni neben der Modelllegierung 811 (2.5Si + 2.5Al) am stabilsten sind (**Abbildung 4-3**).



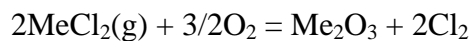
**Abb. 4-3:** Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre bei 400 und 600 °C

Erwartungsgemäß ist eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur erkennbar. Wesentlicher Korrosionsmechanismus ist hier die ‚Aktive Oxidation‘ durch HCl. Die Versuche belegen sehr schön die Unempfindlichkeit von Nickel und nickelhaltigen Legierungen gegenüber chlorinduzierter Hochtemperaturkorrosion. Zulegieren von Si/Al hat ebenfalls einen hemmenden Effekt.

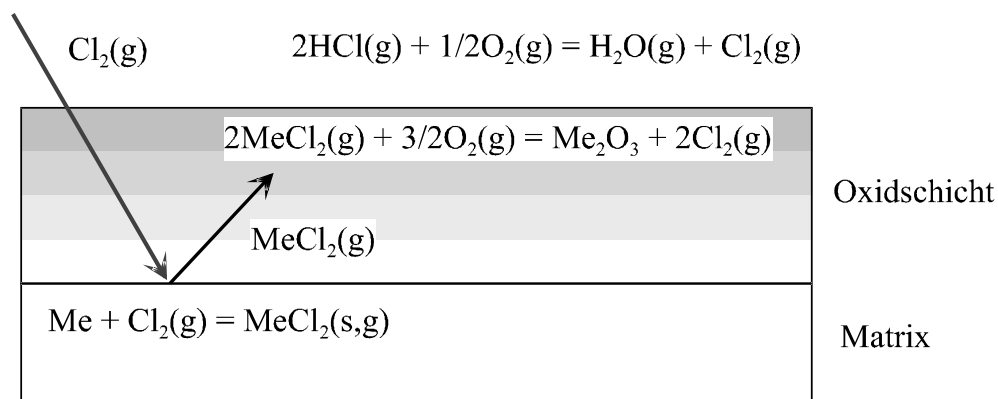
Bei Gegenwart von katalytisch wirksamen Substanzen wie z. B. Metalloxiden stellt sich in einer HCl-haltigen Gasmischung bzw. Verbrennungsatmosphäre ein Chlorpartialdruck ein (Deacon-Prozess) gemäß:



Diese Reaktion findet im allgemeinen nicht in der Gasphase statt, sondern etwa auf oxidierten Metallen oder in Belägen, die zumeist feine Oxidteilchen enthalten. Der wesentliche Korrosionsmechanismus in chlorierenden und oxidierenden Atmosphären ist der Mechanismus der aktiven Oxidation [6]. Hierbei bilden sich poröse und schlecht haftende Oxidschichten aus, die nicht in der Lage sind, die Probe zu passivieren. Abbildung 4-4 zeigt eine schematische Darstellung dieses Mechanismus. Als Beispiel wird hierbei und auch im folgenden der Fall eines zweiwertigen Metallchlorids, das sich zu einem dreiwertigen Metalloxid umsetzt, dargestellt. Chlor, das sich gemäß der Deaconreaktion bildet, diffundiert von der Phasengrenze Oxid/Gas durch Risse und Poren der Oxidschicht des Metalls zur Phasengrenze Metall/Oxid und bildet dort aufgrund des niedrigen Sauerstoffpartialdruckes kondensierte oder gasförmige Metallchloride durch Reaktion mit dem Metall. Diese sind entweder direkt gasförmig oder aufgrund des hohen Dampfdruckes flüchtig. Die gasförmigen Metallchloride diffundieren auswärts, ebenfalls durch Risse und Poren des Oxids, in Richtung Gasatmosphäre und werden in Bereichen hohen Sauerstoffpartialdruckes zu Oxid umgesetzt nach:

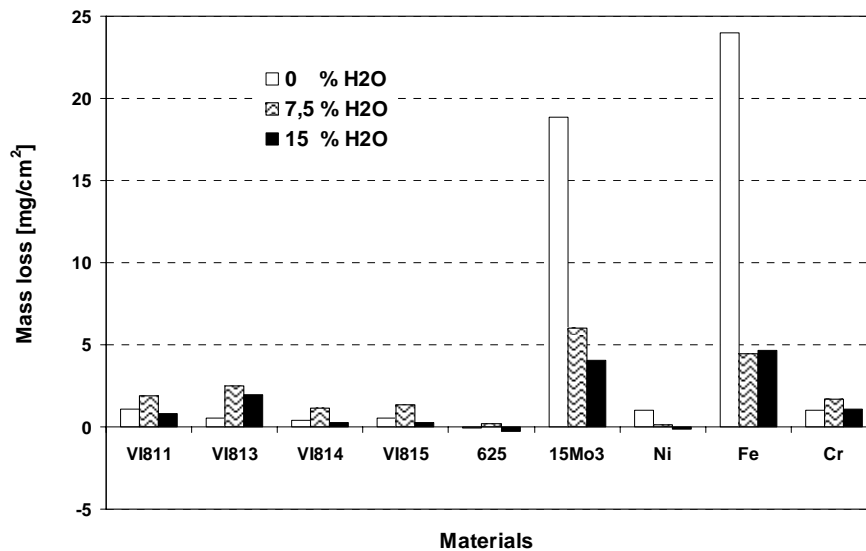


Da die Kinetik des Prozesses wesentlich vom Dampfdruck des gebildeten Metallchlorides abhängt, ist bei erhöhter Temperatur auch eine beschleunigte Korrosion zu erwarten.



**Abb. 4-4:** Schematischer Ablauf des Mechanismus der aktiven Oxidation.

Eine Variation des Wassergehaltes zwischen 0-15 vol. % ergab bei 400 °C eine Abnahme der Korrosion mit steigendem Wassergehalt, die an Fe und 15 Mo 3 besonders stark ausgeprägt ist (**Abbildung 4-5**):



**Abb. 4-5:** Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre bei 400°C und unterschiedlichen Wassergehalten.

Mit zunehmendem Wassergehalt sinkt i.a. die durch Chlor aktivierte Oxidation ab, da entsprechend der Deacon Reaktion der Chlorpartialdruck vom  $p(H_2O)$  abhängig ist:

$$p(Cl_2) = K \frac{p^2(HCl) \cdot p^{1/2}(O_2)}{p(H_2O)}$$

Die Zugabe von Wasser verringert den Chlorpartialdruck und damit die Metallchloridbildung.

Kinetische Untersuchungen bei 400 °C an den Modelllegierungen mit Molybdän zeigen ohne Salz eine deutliche Tedmon-Kinetik (**Abbildung 4-6**). Am stabilsten ist hier die Legierung ohne Molybdän mit Aluminium und Silizium, welche nahezu parabolisches Wachstum zeigt. Aufgrund von Analysen des Kondensats am kälteren Rohrausgang kommen als abdampfende Spezies Molybdänchloride in Frage. Die Tedmonkinetik kommt also durch eine Überlagerung des Oxidschichtwachstums und Abdampfen der Chloride zu Stande.

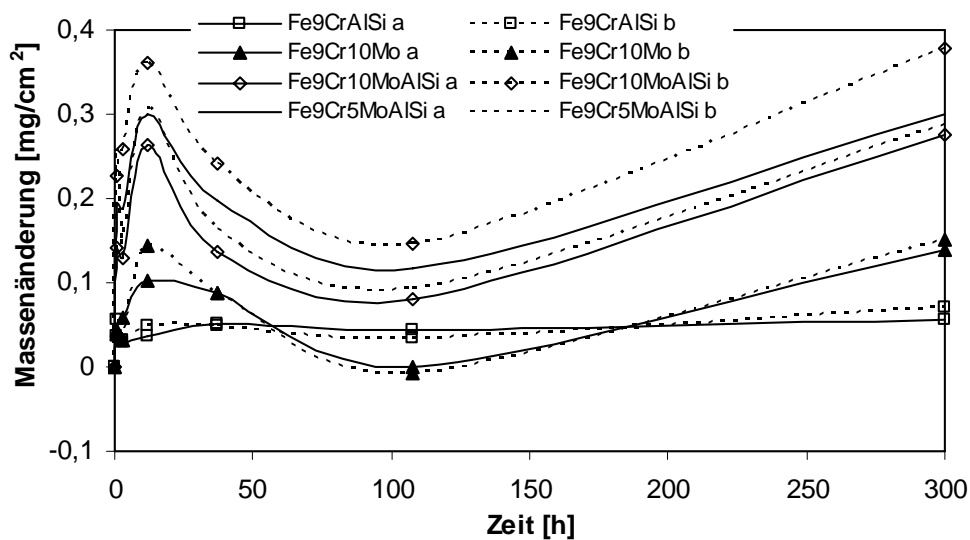


Abb. 4-6: Massenänderung der Modelllegierungen in Basisatmosphäre bei 400°C

#### 4.2.2 Versuche mit Salz in Basisatmosphäre N<sub>2</sub> - 8 vol.% O<sub>2</sub>-2000 vppm HCl-15 vol.% H<sub>2</sub>O-200 vppm SO<sub>2</sub>

Zusatz von KCl (1) bewirkt einen Korrosionsanstieg bei allen Legierungen, der bei 300 und 450 °C moderat, bei 600 °C jedoch signifikant ist. Auch hier verhält sich Alloy 625 am besten, neben Legierung 811 mit Al/Si. Die Korrosion steigt erheblich unter Salzmischung (2), bereits bei 450 °C ist im Vergleich zu KCl höhere Korrosion festzustellen (**Abbildung 4-7**), mit Ausnahme von Alloy 625. Die Legierung 811 (Al/Si) ist ebenfalls vergleichsweise stabil.

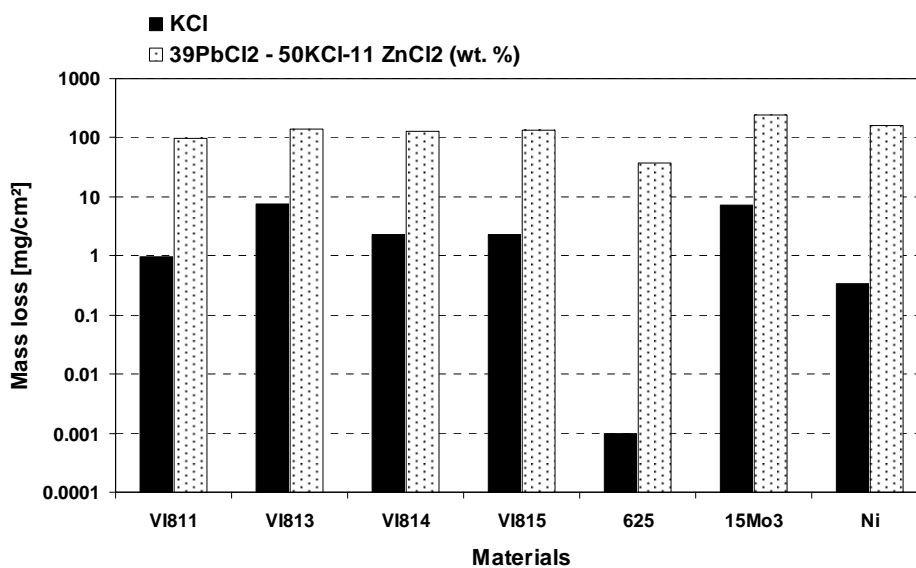
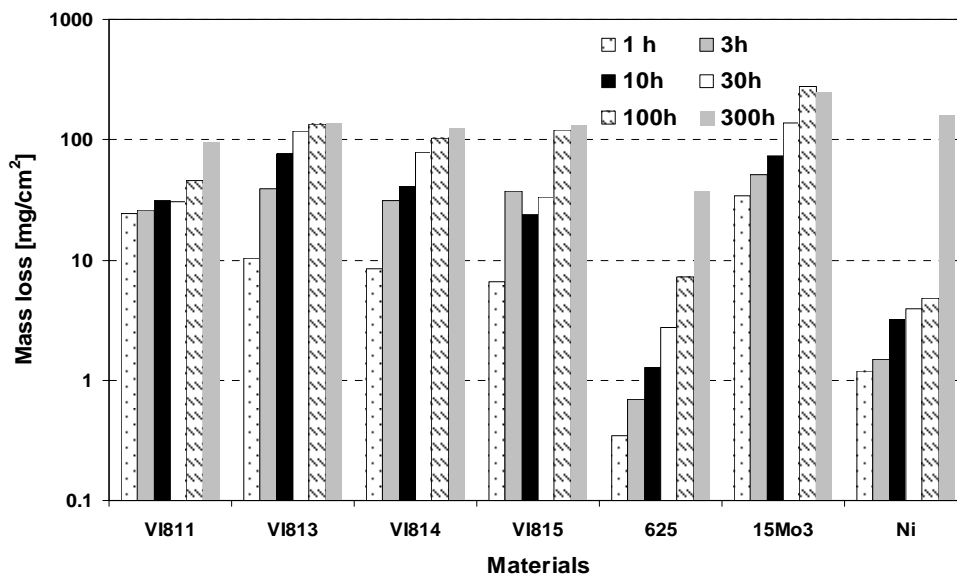


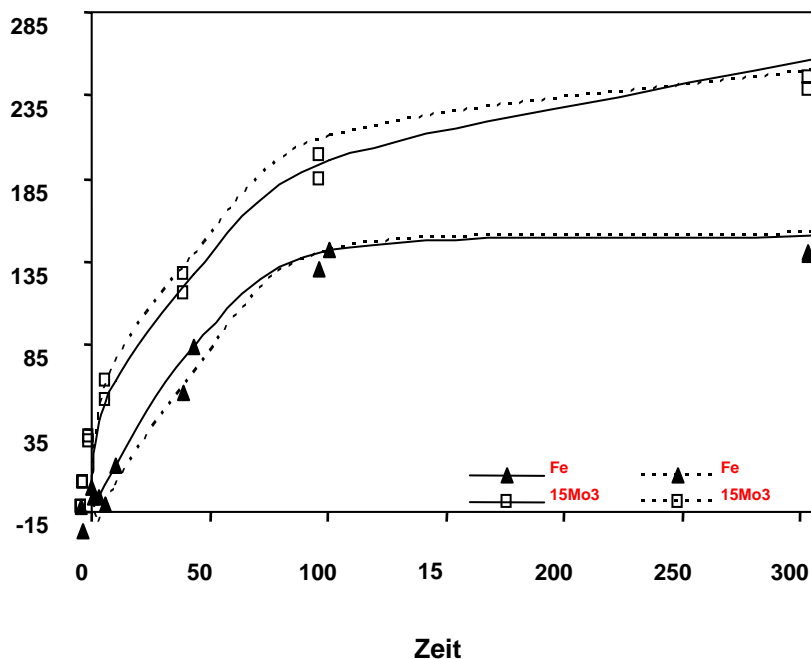
Abb. 4-7: Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre bei 450 °C und unterschiedlichen Salzen (KCl und PbCl<sub>2</sub>-KCl-ZnCl<sub>2</sub>)

Für die Salzschnmelze 2 wurden bei 450 °C zeitabhängige Untersuchungen durchgeführt (**Abbildung 4-8**):



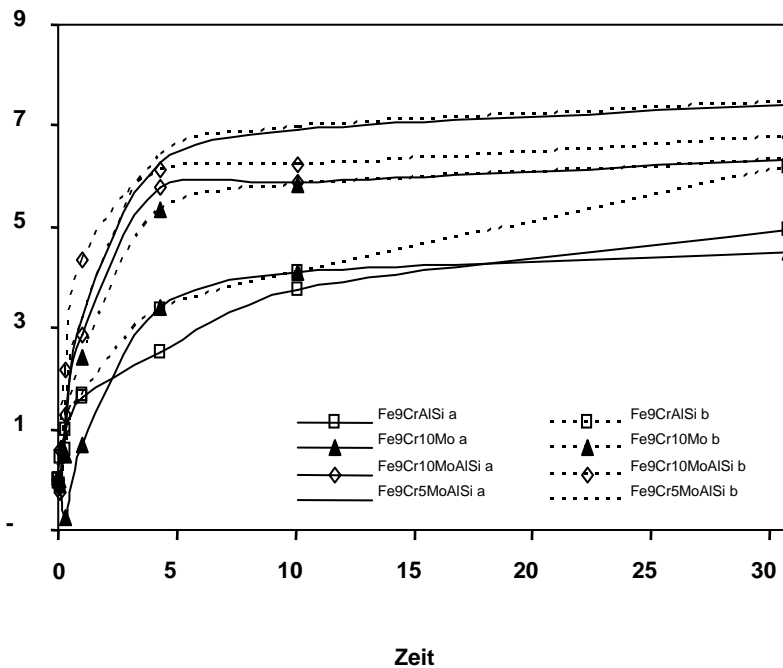
**Abb. 4-8:** Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre und  $\text{PbCl}_2\text{-KCl-ZnCl}_2$  Salz bei 450 °C als Funktion der Zeit.

Deutlich zu erkennen ist eine stärkere Korrosion nach längeren Versuchszeiten, was den Erwartungen entspricht. Aufgrund der Komplexität der Korrosionsvorgänge ist es nicht seriös, Zeitgesetze abzuleiten. Eine Auftragung der Werte gewonnen bei 400 °C für Eisen und 15Mo3 ist in **Abbildung 4-9** gezeigt. Deutlich zu erkennen ist eine beschleunigte Korrosion besonders in den ersten Stunden der Reaktion.



**Abb. 4-9:** Metallverlust von Fe und 15 Mo 3 in Basisatmosphäre und  $\text{PbCl}_2\text{-KCl-ZnCl}_2$  Salz bei 400 °C als Funktion der Zeit.

Aufgrund der Ergebnisse an den Modellegierungen in der Basisatmosphäre ohne Salz wurde die Kinetik der Korrosion von Modellegierungen ebenfalls als Funktion der Zeit untersucht. Die **Abbildung 4-10** zeigt die entsprechenden Ergebnisse.

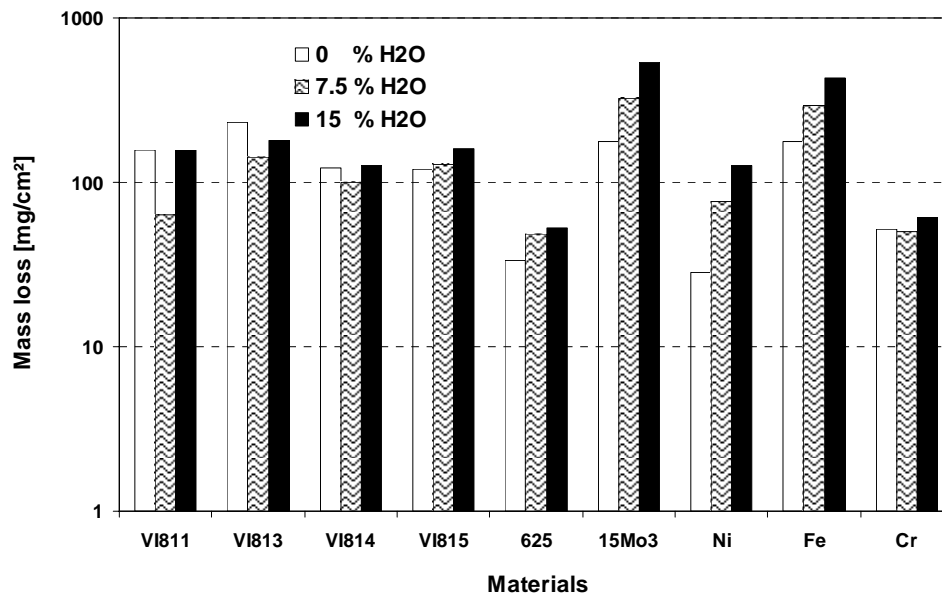


**Abb. 4-10:** Metallverlust der Modellegierungen in Basisatmosphäre und  $\text{PbCl}_2\text{-KCl-ZnCl}_2$  Salz bei 400 °C als Funktion der Zeit.

Unter Salzablagerungen bei 400 °C ist der Effekt der Tedmon-Kinetik nicht mehr zu sehen und es wird annähernd beschleunigtes sub-parabolisches Wachstum beobachtet, so auch im Falle von 15 Mo 3. Das Molybdän hat aber auch hier einen negativen Effekt. Damit können die Legierungen Fe-9CrAlSi als die korrosionsstabilsten eingeordnet werden.

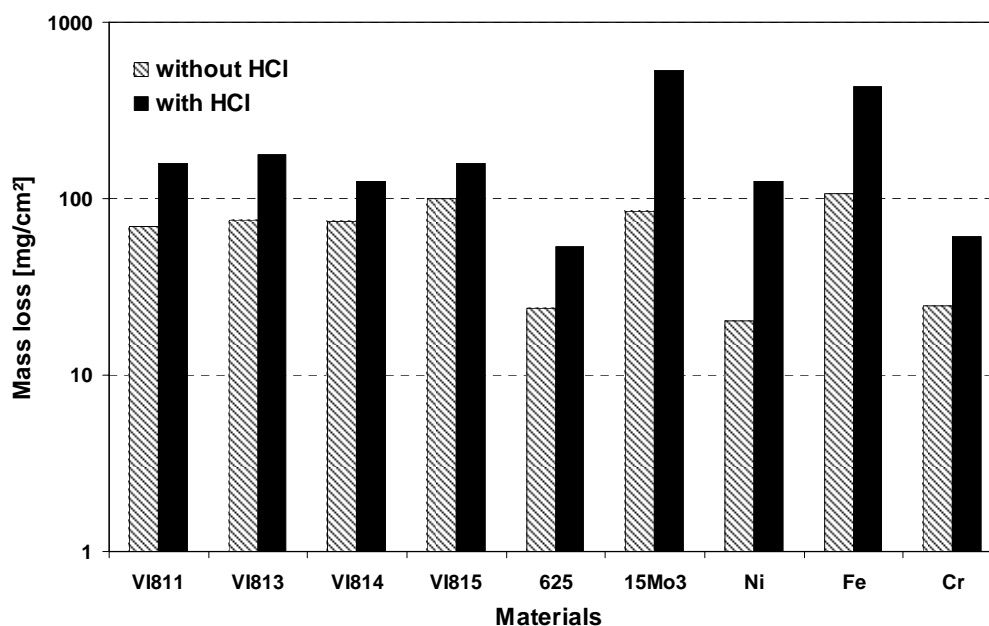
Eine Variation des Wassergehaltes zwischen 0-15 vol.% ergab an Fe, 15 Mo 3, Ni und Alloy 625 eine steigende Korrosion mit steigendem Wasseranteil (**Abbildung 4-11**). An allen anderen Legierungen lässt sich kein deutlicher Effekt erkennen. Diese Ergebnisse sind gegensätzlich zu den Ergebnissen der Experimente ohne Salzablagerungen, in denen das Wasser einen hemmenden Effekt auf die Chlorbildung und damit eine verlangsamte Oxidation bewirkt.

Durch Aufbringen des geschmolzenen Salzes ist das Chlorangebot durch die Menge an Chloridionen bestimmt und nicht durch HCl in der Gasphase. Möglicherweise wirkt unter einer Salzschnmelze das Wasser beschleunigend auf die Oxidation, da das  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül zusätzlich zum vorhanden  $\text{O}_2$  das Sauerstoffangebot erhöht.



**Abb. 4-11:** Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre und  $\text{PbCl}_2\text{-KCl-ZnCl}_2$  Salz bei 400 °C bei unterschiedlichen Gehalten an  $\text{H}_2\text{O}$

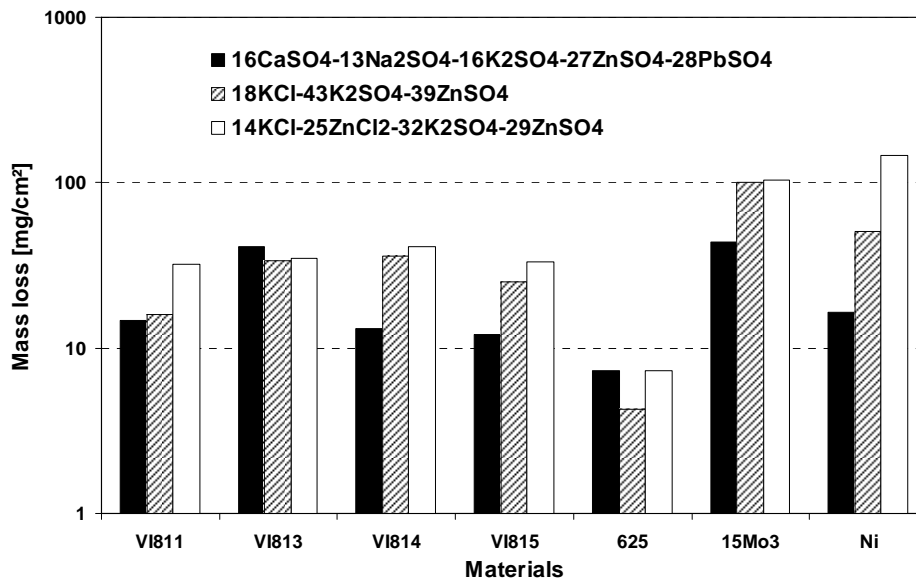
Der HCl-Anteil im Gas wurde ebenfalls variiert (0-2000 vppm) und es wurde ein deutlicher Anstieg der Korrosion in HCl-haltiger Atmosphäre festgestellt (siehe **Abbildung 4-12**):



**Abb. 4-12:** Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre und  $\text{PbCl}_2\text{-KCl-ZnCl}_2$  Salz bei 400 °C mit und ohne 2000 vppm HCl

Dieser Befund steht im Einklang mit einem erhöhten Chlorangebot durch Zugabe von HCl.

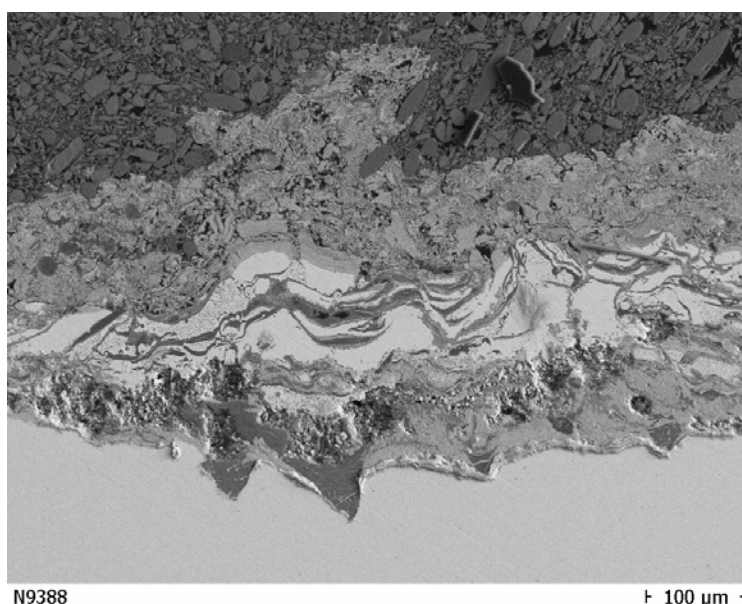
Die Korrosion bei Gegenwart sulfatischer Salze (5) ergibt bei 600 °C einen moderaten Anstieg der Korrosion im Vergleich zur Gasphase, jedoch deutlich geringer als in Gegenwart von chloridischen Schmelzen. Demzufolge steigt mit zunehmendem Chloridgehalt (3,4) der Salze die Korrosion an. Die relative Beständigkeit der Legierungen zueinander ist jedoch unbeeinflusst (**Abbildung 4-13**)



**Abb. 4-13:** Metallverlust der Materialien in Basisatmosphäre und unterschiedlichen Salz bei 600 °C

#### 4.2.3 Untersuchungen an Beschichtungen

Die Untersuchungen unterschiedlicher Beschichtungen (Lacke, CaSO<sub>4</sub> Anstrich, NiCr, Alloy 625, Chromkarbid) sind durchgeführt worden unter geschmolzenen Chloriden bei 450 °C und unter KCl Ablagerungen bei 300 °C in Standardgasatmosphäre. Sämtliche Lacke und der CaSO<sub>4</sub> Anstrich halten den Bedingungen nicht Stand und es erfolgt eine dramatische Korrosion des Grundmaterials. Ebenfalls stark korrodiert sind NiCr und Chromkarbid. Vergleichsweise resistent verhalten sich Schichten aus Alloy 625. Infolge der teilweise starken Zerstörung der Schicht wurde der Korrosionsfortschritt anhand metallographischer Querschliffe qualitativ bestimmt. Die **Abbildung 4-14** zeigt exemplarisch das Bild einer zerstörten NiCr Schicht mit deutlicher Unterkorrosion.



**Abb. 4-14:** Metallographischer Querschliff einer thermisch gespritzten Schicht von Ni/Cr 80/20 + Al bei 450 °C unter PbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-KCl in Basisatmosphäre

## 5 Auslagerungsversuche in Großanlagen (CUTEC)

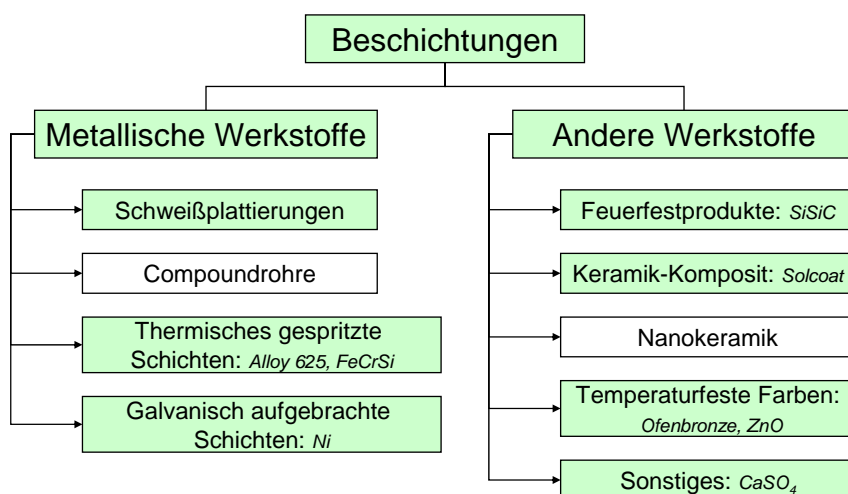
Für die Auslagerung von Testrohren in verschiedenen Müllverbrennungsanlagen war zunächst eine Recherche geeigneter Materialien zur Beschichtung von normalen Kesselrohren erforderlich.

### 5.1 Verwendete Beschichtungen und deren Herstellung

Als allgemein formulierte Anforderungen an Beschichtungen zum Korrosionsschutz im Hochtemperaturbereich sind folgende Punkte von wesentlicher Bedeutung für die Haltbarkeit und die Schutzfunktion:

- Angepasste Wärmeleitfähigkeit (hoch für Überhitzer-Beschichtungen)
- Beständigkeit gegenüber chemischen, thermischen und mechanischen Beanspruchungen
- Geringe offene Porosität
- Geringe Verschlackungsneigung mit Kesselstäuben und sonstigen Schmelzen
- Wärmeausdehnungskoeffizient ähnlich dem des Untergrunds (Kesselstahl)
- Gute Haftfestigkeit auf dem Untergrund (Kesselstahl)

Aus der Vielzahl möglicher und vielleicht auch geeigneter Materialien musste eine relativ kleine Auswahl getroffen werden. Die Gründe hierfür lagen zum einen in der von den Anlagenbetreibern vorgegebenen beschränkten Anzahl von Testrohren, die an geeigneter Stelle zu positionieren waren. Ferner sind Materialien, die bereits in der Vergangenheit untersucht wurden bzw. sich nicht bewährt haben, nicht weiter berücksichtigt worden. Eine Übersicht der für den Hochtemperatureinsatz prinzipiell geeignet erscheinenden Beschichtungsmaterialien zeigt **Abb. 5-1**. Die im Untersuchungsprogramm verwendeten Materialgruppen sind grün hinterlegt.



**Abb. 5-1:** Systematische Eingruppierung der verwendeten Beschichtungsmaterialien

Eine **Schweißplattierung** mit Inconel 625 war zwar im ursprünglichen Untersuchungsprogramm nicht vorgesehen, wurde aber üblicherweise in der KVA Bern als Schutzrohr in Anströmrichtung der Überhitzerfahne eingesetzt. Deshalb konnte dieses Material, welches sich in einem besonders korrosionsgefährdeten Bereich befand, ohne Zusatzaufwand mit berücksichtigt werden.

**Thermisch gespritzte Schichten:** Die Herstellung der eingesetzten Beschichtungen erfolgte durch Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF). Dabei wird in einer Brenngas-Sauerstoff-Flamme das pulverförmige Beschichtungsmaterial angeschmolzen und mit hohem Impuls auf das zu beschichtende Werkstück gespritzt. Dadurch bildet sich der Verbund zwischen Grundmaterial und Beschichtung sowie eine porenarme, festverbundene Schicht. Der Vorteil des Verfahrens liegt in den mannigfaltigen Kombinationsmöglichkeiten verschiedenster Materialien (sogar Keramik auf Metall). Allerdings müssen die Applikationsparameter dem jeweiligen Anwendungsfall angepasst und Automaten eingesetzt werden, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Probleme können bei Unterkorrosion (ausgelöst z.B. durch Poren- oder Partikelgrendiffusion) mit anschließendem Abplatzen der Beschichtung auftreten. Die eingesetzten Testrohre wurden mit den hochkorrosionsfesten Legierungen Alloy 625 (mit geringfügigen applikationsbedingten anderen Zuschlägen) und FeCrSiAl mit Schichtdicken zwischen 0,25 und 0,4 mm beschichtet. Um die Diffusion von korrosiven Abgasbestandteilen zusätzlich zu behindern ist jeweils die halbe Anzahl der Rohre mit einer Passivierungsschicht aus Aluminiumoxidschlamm bestrichen worden.

**Galvanisch aufgebrachte Schichten** aus Rein-Nickel wurden hier nicht weiter berücksichtigt, da in der MVA Rugenberger Damm bereits umfangreiche Untersuchungen mit diesem Material durchgeführt und publiziert worden sind.

**SiSiC-Schutzrohr:** Es handelt sich um siliziuminfiltrierte SiC-Rohre, die in speziellen Gussformen passend zu den zu schützenden Kesselrohren hergestellt werden müssen. Das Spaltmaß zwischen Kesselrohr und übergeschobenem Schutzrohr muss aus Gründen der Wärmeübertragung möglichst klein sein (max. 1 mm). Zur Zeit der Auslagerungsversuche in den Großanlagen war die Produktion dieser Rohre eingestellt worden. Es waren nur noch spezielle Rohrdurchmesser verfügbar, die für die einzusetzenden Kesselrohre nicht passten. Daher konnten keine SiSiC-Schutzrohre getestet werden.

**Keramik-Komposit:** Solcoat-green ist ein hitze- und chemikalienresistentes, wasserbasiertes Keramik-Komposit mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulver. Die Applikation erfolgt durch Spritzen auf blanke, gestrahlte und entfettete Metalloberflächen in mehreren Lagen. Ein Tempern auf mindestens 520 °C ist erforderlich, sofern die Prozesstemperatur im Anwendungsfall niedriger ist.

**Temperaturfeste Farben:** Als einfachste Art der Beschichtung sind die handelsüblichen, temperaturbeständigen Anstrichsysteme „Ofenbronze“ und „Zinkstaubgrundierung mit Ofenbronze“ eingesetzt worden. Wesentlich für die Temperaturbeständigkeit der Farbe ist das jeweils verwendete Kunstharz. Silikonharz (in Ofenbronze) ist bis 500 °C, Epoxydharzester (in Zinkstaubgrund) bis 400 °C Oberflächentemperatur einsetzbar. Für eine höhere Temperaturbeständigkeit wären spezielle Neuentwicklungen erforderlich gewesen, die entsprechend hohe Kosten und Entwicklungszeiten verursacht hätten. Deshalb ist darauf

verzichtet worden. Die Applikation erfolgte jeweils dreilagig mit Pinsel auf kurz zuvor sandgestrahlte Rohre. Die Zinkstaubgrundierung wurde mit Ofenbronze überdeckt.

**CaSO<sub>4</sub>-Schutzschicht:** Der handelsübliche Gips wurde mit Wasser streichfähig angemischt und mit einem Pinsel auf kurz zuvor sandgestrahlte Rohre mehrlagig aufgetragen. Die dabei erzielte Gesamtschichtdicke betrug ca. 1 bis 2 mm. Bereits bei der Applikation waren nachteilige Eigenschaften wie geringe Haft- und Stoßfestigkeit sowie leichte Untergrundkorrosion durch den Wasserkontakt aufgefallen. Bei der ersten Erwärmung könnte durch das Austreiben des Kristallwassers die Gefahr von Abplatzungen entstehen. Die CaSO<sub>4</sub>-Beschichtung ist als einfache, kostengünstige und leicht zu verarbeitende Variante mit berücksichtigt worden, um zu prüfen, ob damit eine Vermeidung von besonders aggressiver Salzsäurekorrosion durch Heraufsetzen der Schmelztemperatur erzielt werden kann.

Die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Beschichtungen sind in **Abb. 5-2** zusammengefasst.

Beschichtung	Ofenbronze	Zinkoxid	CaSO <sub>4</sub>	Solcoat	SiSiC	HVOF: Alloy 625, FeCrSi	Passivierung
Produktbezeichnung	Thermolack Silber	Zinkstaubgrund	Gips	Solcoat (green)			
Hersteller	Fa. Eckart	Fa. Eckart	Fa. Lugato	Solcoat Industries	"Siamant", Dr. Lorson	Sulzer Metco Coatings	Sulzer Metco Coatings
Materialien	Aluminiumpigmente in Silikonharz	Zinkpigmente in Epoxydharzester	Naturgips	wasserbasiertes keramisches Komposit	siliziuminfiltriertes SiC	Pulver aus hochkorrosionsfesten Legierungen	nanobasierter Aluminiumoxid-Schlamm
Herstellung	gebrauchsfertig	gebrauchsfertig	Anrühren mit Wasser		gießen und tempern		
Applikation	Streichen, Spritzen	Streichen, Spritzen	Streichen, Spachteln	Spritzen und Tempern	Aufschieben auf Rohre	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen	Streichen, Rollen, Spritzen
Eigenschaften			Freisetzung von Kristallwasser bei Erwärmung	hitze- und chemikalien-resistent		Problem der Partikeloxidation durch O <sub>2</sub> -Flamme	Diffusionssperre, verbessert Schicht-Kontrollierbarkeit
Schichtdicke	0,01 mm	0,04 bis 0,06 mm	ca. 1 mm	0,12 bis 0,17 mm	5 mm; fast beliebig	0,3 bis 0,4 mm	dringt ein
Temperaturbereich	500 °C	400 °C		bis 1900 °C (Schmelzpunkt)			

**Abb. 5-2:** Eigenschaften der verwendeten Beschichtungsmaterialien

## 5.2 Beteiligte Müllverbrennungsanlagen

Die beschichteten Rohre sollten laut ursprünglichem Versuchsprogramm in die Kessel folgender fünf Müllverbrennungsanlagen eingebaut werden:

- Müllverbrennung Rugenberger Damm, Hamburg (MVR Hamburg)
- Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt (GKS)
- Müllverbrennungsanlage Stuttgart (MVA Stuttgart)
- Kehrichtverbrennungsanlage Winterthur, Schweiz (KVA Winterthur)
- Kehrichtverbrennungsanlage Gamsen, Schweiz (KVA Gamsen)

Bei den Gesprächen mit den Anlagenbetreibern zeigte sich im Verlaufe des Vorhabens, dass einige dieser MVA für die Auslagerung von Testrohren nicht mehr in Frage kamen, obwohl teilweise die entsprechenden Rohre bereits vorbereitet waren. Die Gründe hierfür waren entweder innerbetrieblicher Art (größere Umbaumaßnahmen und Umstrukturierung) bei der

MVA Stuttgart oder es war im geeigneten Zeitraum kein Ersatz der Überhitzerrohre erforderlich (KVA Winterthur, KVA Gamsen). Zum Teil hatten sich die früheren Korrosionsprobleme im Überhitzerbereich durch Absenkung der Rauchgastemperatur (Einbau von Kühlfällen vor dem Überhitzer) erheblich verbessert. Zu einem vorzeitigen Ersatz von noch brauchbaren Rohren waren die Betreiber verständlicherweise nicht bereit.

Die Suche nach anderen geeigneten Standorten für Auslagerungsversuche brachte eine weitere Schweizer Anlage ins Spiel:

- Kehrichtverbrennungsanlage Bern, Schweiz (KVA Bern)

Wichtige Daten der berücksichtigten MVA sind in **Abb. 5-3** tabellarisch aufgeführt.

Verbrennungsanlage (Standort)	KVA Bern	GKS Schweinfurt	MVR Hamburg
Adresse	Energie Wasser Bern (ewb) KVA Warmbächliweg 2 CH-3001 Bern	Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH Hafenstr. 30 97424 Schweinfurt	Müllverwertung Rugenberger Damm GmbH & Co. KG Rugenberger Damm 1 21129 Hamburg
Linie	2 (vormals 24)	12	1
Baujahr	1975 (Umbau '86)	1994	1999
Hersteller Feuerung	Von Roll	Noell-KRC	Steinmüller
Hersteller Kessel	Wamser	Noell-KRC	Steinmüller
Feuerungsart	Vorschubrost	Vorschubrost	Vorschubrost
Bruttowärmeleistung	20,5 MW	18,9 MW	28,8 MW
Dampfparameter Kessel	400 °C / 61 bar	450 °C / 65 bar	425 °C / 45 bar
Einbauort Testrohre	Fahne 11 End-ÜH (über Klopfer, unter Kesseldecke)	ÜH 6	ÜH 2.0
Bauart der Kesselrohre	Schotten-ÜH	Rohrbündel	Rohrbündel
Teilung der Rohre	31,8mm/0mm		
Rauchgastemperatur (Beginn / Ende Reisezeit)	670°C / 780°C		430 / 565 °C
Reinigungsart	2.Zug: Klopferwerk	Dampfstrahl	Dampfstrahl
Revisionszeiträume	4000 h: Reinigung 8000 h: Jahresrevision	4000 h: Reinigung 8000 h: Jahresrevision	8000 h: Jahresrevision

**Abb. 5-3:** Ausgewählte Daten der beteiligten Müllverbrennungsanlagen

Alle untersuchten Anlagen werden mit einem Vorschubrost betrieben und haben thermische Bruttowärmeleistungen zwischen 19 und 29 MW. Der Sauerstoffgehalt der Rauchgase beträgt ungefähr 8 Vol.-% (tr.), die Rauchgastemperaturen an den Auslagerungsorten sowie die Dampfparameter sind der Tabelle zu entnehmen.

Die Reinigungsintervalle (Zwischenrevision) betragen üblicherweise 4000 Betriebsstunden entsprechend ca. ½ Jahr. In der MVR Hamburg wird nur eine Jahresrevision ohne Zwischenreinigung nach 8000 h vorgenommen. Die Reinigung während des laufenden Betriebes wird in Hamburg und Schweinfurt mit dampfgespeisten Rußbläsern durchgeführt. In Bern ist für die Schottenüberhitzer des 2. Zuges ein Klopferwerk angebracht, dessen Klopferstelle unterhalb der Einbauposition der Testrohre liegt.

Aus den Revisionsintervallen und –zeiträumen ergaben sich zwangsläufig die Termine für Einbau, Zwischenkontrolle und Ausbau der Rohre:

- GKS Schweinfurt (Einbau Mai 2005, Kontrolle: November 2005, Ausbau: April 2006),

- KVA Bern (Einbau: Mai 2005, Kontrolle: Januar 2006, Ausbau: Mai 2006),
- MVR, Hamburg (Einbau: August 2005, Ausbau: September 2006)

In **Abb. 5-4** sind die Anzahl und Art der ausgelagerten Rohrbeschichtungen für die einzelnen Müllverbrennungsanlagen aufgeführt.

Bezeichnung	Applikation	Hamburg Rugenb.Da.	Schweinfurt	Bern
	Durchmesser x Wanddicke [mm] Rohrlänge [m]	48,3x4,5 2,0	33,7x5,6 1,8	31,8x4,5 1,0
	Einbauort	Überhitzer 2.0 vorletztes Paket	End-Überhitzer Bündel 6	End-Überhitzer, Fahne 11
15 Mo 3	Vollmaterial (Grundmaterial als Referenz)	2	2	2
Alloy 625	Therm. Gespr. (HVOF)	2	2	2
	Therm. Gespr. (HVOF) + passiviert	2	2	2
FeCrSi	Therm. Gespr. (HVOF)	2	2	
	Therm. Gespr. (HVOF) + passiviert	2	2	
Solcoat®	Schichtaufbau aus der Gel-Phase	kein Einbau	2	
ZnO	Aufstreichen mit Pinsel	2	1	2
Ofenbronze	Aufstreichen m. Pinsel	2	1	2
CaSO <sub>4</sub>	Aufstreichen m. Pinsel	2	1	2
SiSiC	Schutzrohr, Spezialanfertigung	nicht verfügbar	früher erledigt	
	<b>Summe</b>	<b>16</b>	<b>15</b>	<b>12</b>
	Maximal einsetzbar pro Revision	46	17	24

**Abb. 5-4:** Eingesetzte Beschichtungsmaterialien in den untersuchten MVA

## 5.3 Versuchsdurchführung

Im Folgenden werden kurz die Einbauorte der Testrohre, der Zustand bei der Zwischen- bzw. Jahresrevision (Ausbauzustand) und die durchgeführten Beprobungen und Messungen für die drei MVA vorgestellt.

In jeder Anlage wurde einmal während der Auslagerungszeit der Rohre eine Beprobung der Beläge und der Korrosionsschichten (sofern vorhanden) durchgeführt. In Schweinfurt und Hamburg fand diese kurz vor dem Ausbau statt, in Bern während der Zwischenrevision.

Für alle untersuchten Anlagen wurde ein einheitliches Untersuchungsprogramm nach dem Ausbau der Rohre vorgenommen. Dabei ist der Zustand der Beschichtungen nach vorsichtigem Entfernen der Beläge aufgenommen sowie jeweils über den Umfang des Rohres an 4 Stellen und mehrfach über der Rohrlänge die Restwanddicke gemessen worden.

### 5.3.1 KVA Bern

Der Einbauort der Rohre ist in **Abb. 5-5** zu sehen. Er befindet sich in Fahne 11 des Schottenüberhitzers unter der Kesseldecke des 2. Zuges. Die Rauchgastemperaturen sind in diesem Bereich noch relativ hoch, wodurch auch die Korrosionsraten in den vergangenen

Jahren teils erheblich waren. Zum Zeitpunkt der Testrohr-Auslagerung war alle 4 Jahre die gesamte Fahne auszutauschen, das erste Rohr dagegen jährlich – bis dort ein Inconel 625-plattiertes Schutzrohr eingesetzt wurde. Die in Strömungsrichtung der Rauchgase vor Fahne 11 gelegene Fahne 12 musste größtenteils jährlich ausgetauscht werden.

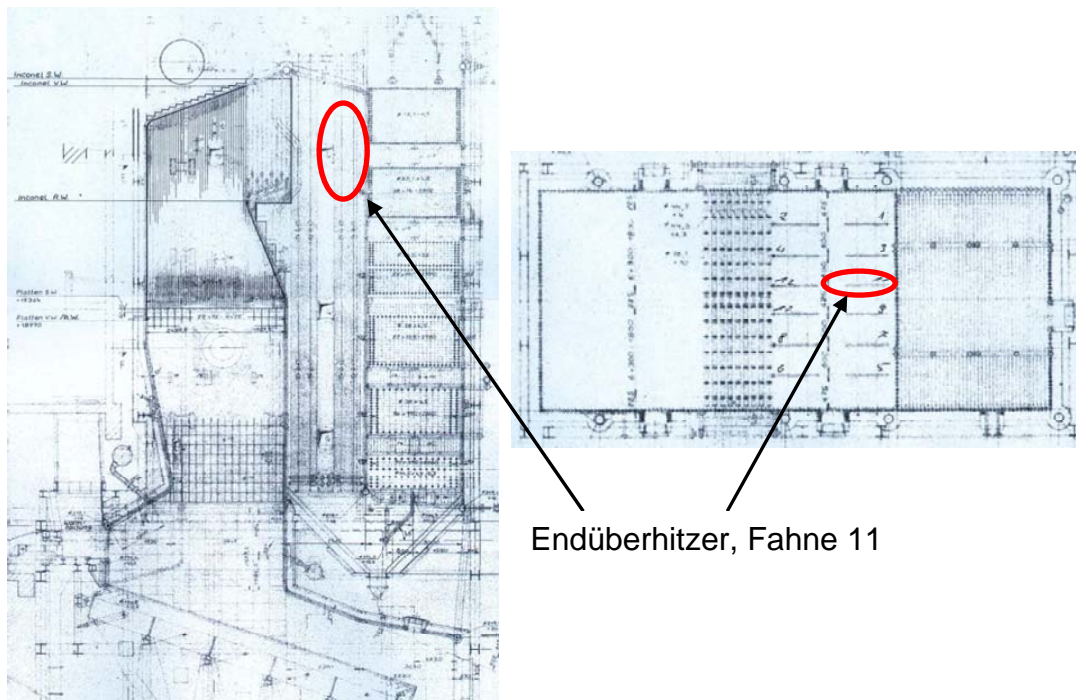


Abb. 5-5: Einbauort der Testrohre in der KVA Bern, Linie 2

Von jeder Beschichtungsart waren 2 Rohre von 1 m Länge angefertigt worden, die aus Gründen der Aufwandsminimierung vor Ort zu einem 2 m langen Gesamtstück zusammen geschweißt und dann nach dem in **Abb. 5-6** genannten Einbauplan in Fahne 11 eingesetzt wurden.

**Testrohre Bern, L2, Fahne 11 (Schotten-Überhitzer)**

Einbau: 24.05.2005  
Ausbau: 15.05.2006

Kontrolle 1: Mitte Dezember  
Kontrolle 2: 09.01.2006

Wand 3. Zug

Rohr-Nr.		Lieferant	Material / Beschichtung	Bemerkungen
24	○	Wamser	Inconel 625-Cladding	
23	○	Wamser	13CrMo44	Normalrohr
	⋮		⋮	⋮
11	○	Wamser	13CrMo44	Normalrohr
10	○	Wamser	13CrMo44	Normalrohr
9	○	Wamser	13CrMo44	Normalrohr
8	○	Wamser	15Mo3	Vergleichsrohr
7	○	CUTEC	CaSO4	Verdampfer-Rohr
6	○	CUTEC	Ofenbronze	
5	○	CUTEC	Zinkgrund+Ofenbronze	
4	○	Sulzer M.	HVOF 625	
3	○	Sulzer M.	HVOF 625 + Passivier.	
2	○	Wamser	15Mo3	Vergleichsrohr
1	○	Wamser	Inconel 625-Cladding	Anströmrohr

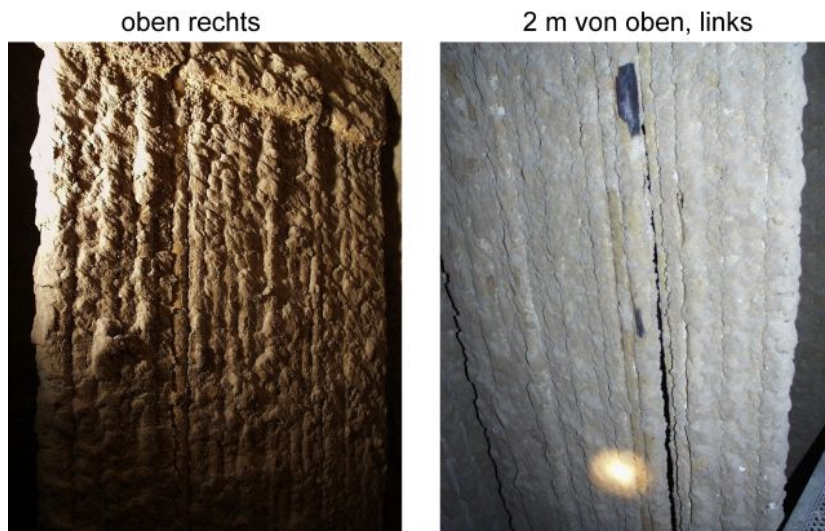
Innenseite 2. Zug  
= Anströmseite



Abb. 5-6: Eingebaute Rohre in der KVA Bern (Foto mit unbeschichteten, benutzten Rohren)

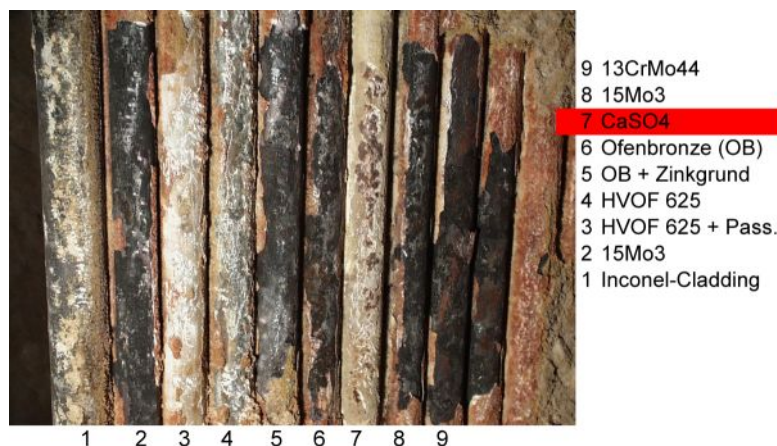
Das Rohr Nr. 7 (rot markiert in der Tabelle von **Abb. 5-6**) erwies sich später als nicht dem Überhitzer zugehörig, sondern ist ein Verdampferrohr mit entsprechend niedriger Wandtemperatur. Da es somit nicht mit den Korrosionsrandbedingungen der anderen Rohre vergleichbar ist fällt es aus der weiteren Bewertung heraus.

Die **Abb. 5-7** zeigt den Zustand der Rohre während der Zwischenrevision im Januar 2006 mit den Belägen, die anschließend für jedes Rohr separat vorsichtig bis zur Rohroberfläche (Beschichtung bzw. Korrosionsschicht) abgeschabt und beprobt wurden.



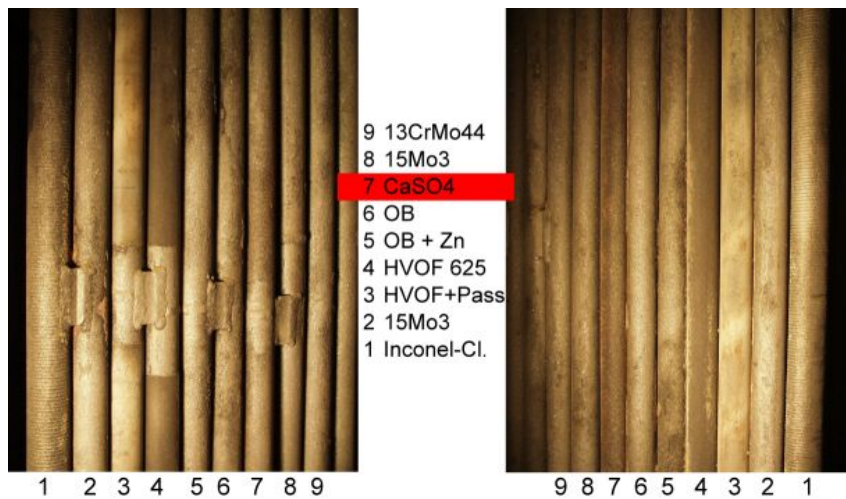
**Abb. 5-7:** Zustand der Rohre in der KVA Bern zur Zwischenrevision mit Belägen

Die Beprobung der Beläge erfolgte im oberen Drittel der Testrohrlänge. Anschließend sind die festeren Korrosionsschichten mit einem kleinen Hammer aufgebrochen und beprobt worden, siehe **Abb. 5-8**. Dabei zeigte sich, dass die Rohre Nr. 1 (Inconel-Cladding), Nr. 3 und Nr. 4 (Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Schichten aus Alloy 625) sowie Rohr Nr. 7 ( $\text{CaSO}_4$ , jedoch Verdampferrohr) noch intakte Beschichtungen aufwiesen. Alle anderen Rohre waren deutlich korrodiert.



**Abb. 5-8:** Zustand der Rohre in der KVA Bern nach Entfernen der Korrosionsschichten

Im Anschluss an die Beprobung wurden alle Rohre durch Sandstrahlen gereinigt, so dass alle nichtmetallischen Schutzschichten vollständig entfernt waren.

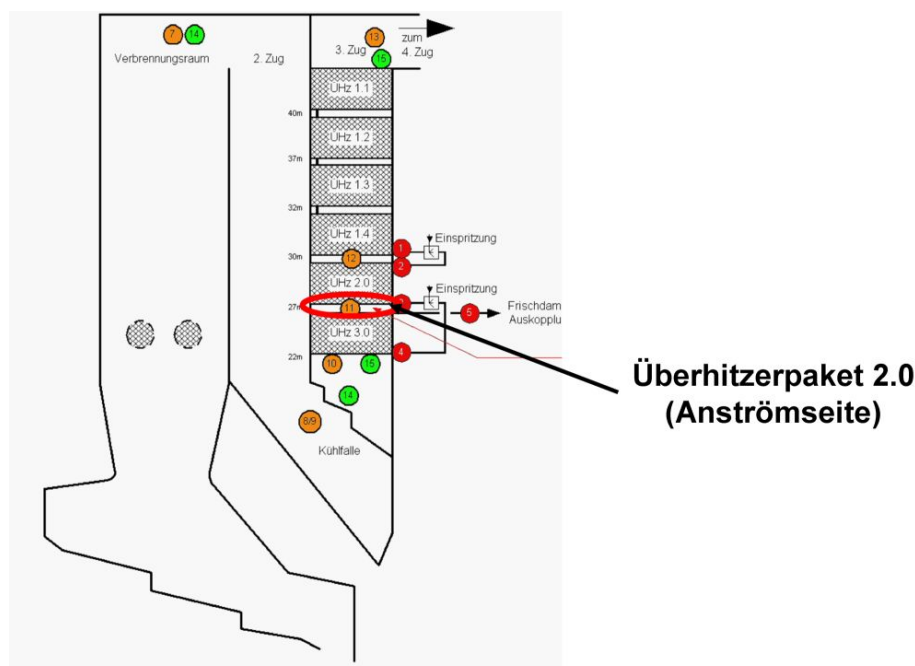


**Abb. 5-9:** Zustand der Rohre in der KVA Bern zur Zwischenrevision nach Sandstrahlen

Der Ausbau der Rohre erfolgte zur Jahresrevision im Mai 2006. Für die weiteren Untersuchungen wurde ein ca. 0,5 m langes Feld aus der Mitte der Testrohr-Fahne (siehe **Abb. 5-9**, linkes Bild) herausgeschnitten und im CUTEC-Institut nachbearbeitet.

### 5.3.2 MVR Hamburg

Der Einbauort der Testrohre in der MVR Hamburg – Rugenberger Damm ist im Schema der **Abb. 5-10** zu sehen und befindet sich auf der Anströmseite des Überhitzerpakets 2.0 im 3. Kesselzug. Vom Anlagenbetreiber sind als korrosionsmindernde Maßnahmen die Vorschaltung einer Kühlfalle vor die Überhitzerbündel (Herabsetzen der Rauchgastemperatur) und die Anbringung von Schutzschalen vor die Rohre der untersten Rohrreihe der Überhitzerbündel vorgesehen. Die letztgenannte Maßnahme wurde nicht für die Testrohre angewendet.



**Abb. 5-10:** Einbauort der Testrohre in der MVR Hamburg, Linie 1

Die Reihenfolge der Testrohre geht aus der Tabelle in **Abb. 5-11** hervor, das danebenstehende Foto zeigt die Situation nach dem Einbau der Rohre. Die genannten Normalrohre sind mit Schutzschalen versehen und bereits älter. Daher können sie nicht als Vergleichsrohre für die Korrosion ohne Rohrbeschichtung verwendet werden. Hierfür ist statt dessen ein Rohr mit wenig aussichtsreicher Beschichtung (Rohr Nr. 10, Ofenbronzebeschichtet) genommen worden.

**Testrohre MVR-Hamburg, L1, ÜH 2.0 - Anströmseite (27 m)**  
 Datum Einbau: 01.08.2005  
 Datum Ausbau: 16.09.2006

Mannloch			
Rohr-Nr.	Lieferant	Material / Beschichtung	Beschichtung-Nr.
1	MVR	15Mo3	Normalrohr
2	MVR	15Mo3	Normalrohr
3	MVR	15Mo3	Normalrohr
4	MVR	15Mo3	Normalrohr
5	Sulzer Metco	HVOF 625	1
6	Sulzer Metco	HVOF 625 + Passivierung	3
7	Sulzer Metco	HVOF FeCrAlSiY	5
8	Sulzer Metco	HVOF FeCrAlSiY + Passivier.	A
9	CUTEC	Zinkgrundierung + OB	9
10	CUTEC	Ofenbronze (OB)	7
11	CUTEC	Gips (CaSO4)	11
12	MVR	15Mo3	Normalrohr
13	MVR	15Mo3	Normalrohr
14	Sulzer Metco	HVOF 625	2
15	Sulzer Metco	HVOF 625 + Passivierung	4
16	Sulzer Metco	HVOF FeCrAlSiY	6
17	Sulzer Metco	HVOF FeCrAlSiY + Passivier.	B
18	CUTEC	Zinkgrundierung + OB	10
19	CUTEC	Ofenbronze (OB)	8
20	CUTEC	Gips (CaSO4)	12
21	MVR	15Mo3	Normalrohr
22	MVR	15Mo3	Normalrohr
			⋮
46	MVR	15Mo3	Normalrohr

Innenseite 2. Zug



**Abb. 5-11:** Eingebaute Rohre in der MVR, Hamburg im August 2005

Vor dem Ausbau der Rohre im September 2006 wurden Proben der Beläge und der Korrosionsschichten aller beschichteten Rohre genommen. Dabei zeigten sich silberfarbene Verbindungen unter den offenbar teils abgeschlagenen HVOF-Schichten, s. **Abb. 5-12**. Dies ist wahrscheinlich ein Zeichen für eine Unterkorrosion der besagten Schichten. Die Beläge auf den beschichteten Rohren waren im Gegensatz zu denen auf mit Schutzschalen versehenen Rohren nur wenig ausgeprägt.



Rohr 13: Normalrohr mit Schutzbeschlagung

Rohr 14: HVOF 625

Rohr 15: HVOF 625 mit Passivierung

Rohr 16: HVOF FeCrAlSiY

Rohr 17: HVOF FeCrAlSiY mit Passivierung

Rohr 18: Zinkgrundierung + Ofenbronze

**Abb. 5-12:** Zustand der Rohre in der MVR, Hamburg nach Belagsbeprobung

Im September 2006 wurden die Rohre Nr. 7, 9 bis 11 und 14 bis 20 ausgebaut, also alle beschichteten Rohre mit Ausnahme der Rohre 4 bis 6 (HVOF-Beschichtungen).



Vor dem Ausbau aller Testrohre im April 2006 sind die Beläge und Korrosionsschichten beprobt sowie exemplarische Schichtdickenmessungen durchgeführt worden. Letztere beschränkten sich im Wesentlichen auf die HVOF-Beschichtungen und ergaben insgesamt sehr geringe Restschichtdicken. Allerdings mussten die sehr fest haftenden, harten Beläge mit einem Hammer entfernt werden, wobei auch die Beschichtungen an diesen Stellen in Mitleidenschaft gezogen worden sein können. Unter den HVOF-Beschichtungen zeigten sich silberfarbige Untergründe, die auf Unterkorrosion deuten, siehe **Abb. 5-15**.



Rohr 13: Solcoat green

Rohr 12: Normalrohr 15Mo3

Rohr 11: HVOF 625

R10: HVOF FeCrAlSiY mit Passivier.

Rohr 9: HVOF FeCrAlSiY

Rohre 8 bis 1: Solcoat, CaSO<sub>4</sub>,  
Zinkgrund+OB, Ofenbronze usw.

**Abb. 5-15:** Zustand der Rohre im GKS, Schweinfurt nach Belagsbeprobung

## 5.4 Versuchsergebnisse

### 5.4.1 Makroskopischer Befund der Rohre nach dem Ausbau

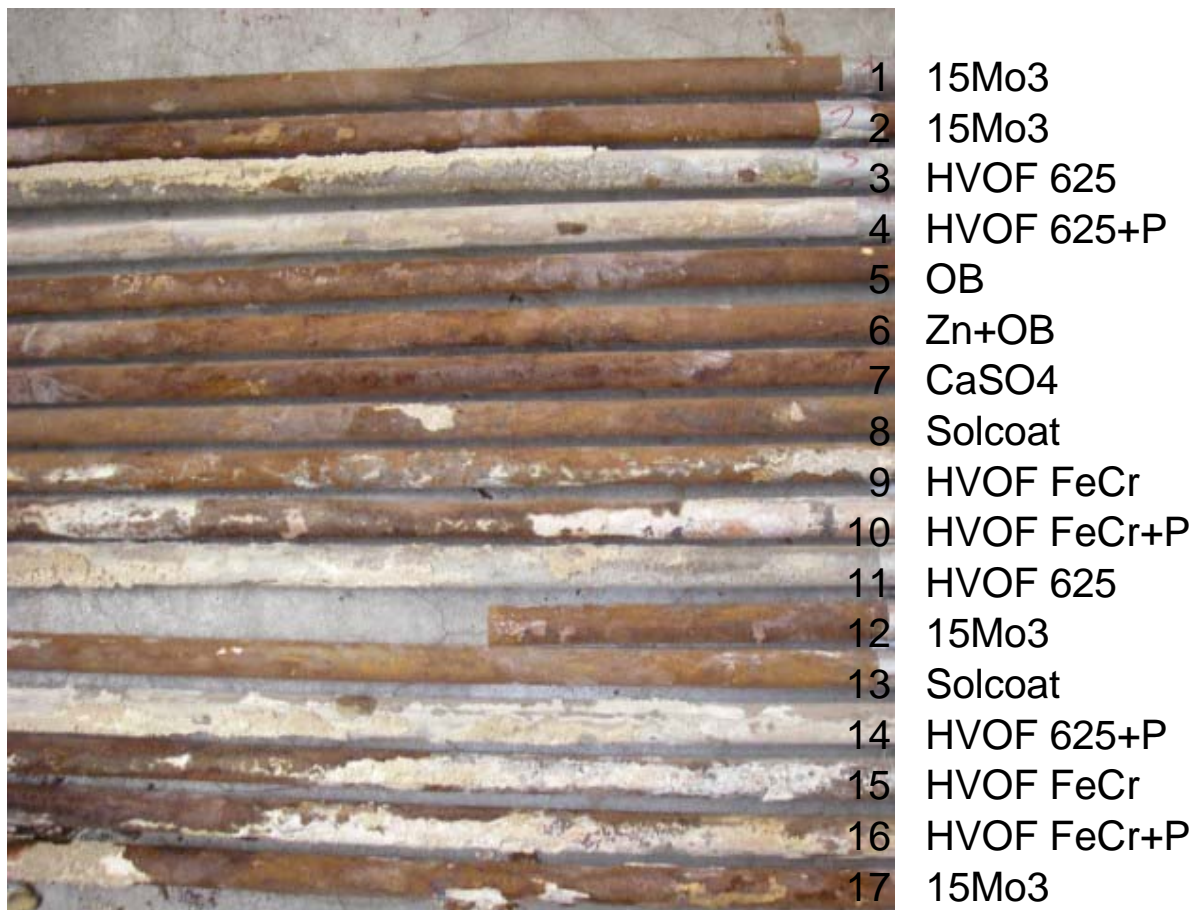
Die ausgebauten Testrohre sind im CUTEC-Institut nach vorsichtiger Entfernung der Beläge und schonender Reinigung von lockeren Korrosionsprodukten zunächst nach ihrem visuellen Eindruck beurteilt worden. Dabei standen das Vorhandensein und die Haftung der Beschichtungen sowie das Korrosionsbild des Grundmaterials im Vordergrund der Betrachtung. Die **Abbildungen 5-16 bis 5-18** zeigen die Rohre der 3 MVA nach Belagsentfernung.



Abb. 5-16: Zustand der Rohre nach Ausbau: KVA Bern



Abb. 5-17: Zustand der Rohre nach Ausbau: MVR Hamburg

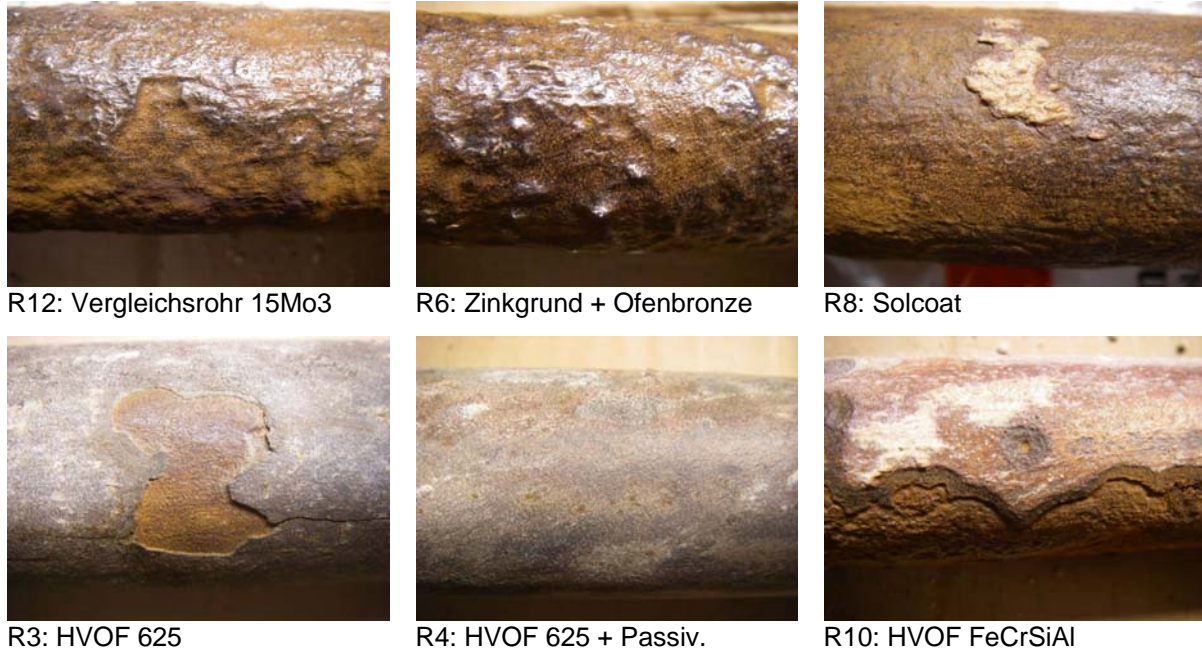


**Abb. 5-18:** Zustand der Rohre nach Ausbau: GKS Schweinfurt

Die Testrohre der KVA Bern weisen insgesamt nur geringe Korrosionsspuren auf. Die HVOF-Beschichtungen (Rohre 3 und 4) sind noch vollständig erhalten, bis auf die nicht beschichtete Schweißstelle in der Mitte des Bildes (**Abb. 5-16**). Rohr Nr. 1 (Inconel-Cladding) als erstes Rohr in Strömungsrichtung der Rauchgase ist an der Vorderseite dem größten Korrosionsangriff ausgesetzt gewesen, aber auch noch intakt. Rohr Nr. 7 (CaSO<sub>4</sub>) gehört zum Verdampfer und wird wegen der dadurch niedrigeren Rohrwandtemperatur nicht zum Vergleich mit den anderen Rohren herangezogen.

Zusammengefasst lautet der Befund für die Rohre aus der MVR Hamburg und dem GKS Schweinfurt, vergleiche auch **Abb. 5-17, 5-18 und 5-19**:

- Einfache Beschichtungen (Ofenbronze, Zinkgrundierung mit Ofenbronze, Gips) und Solcoat: Die Beschichtungen sind nicht mehr erkennbar, im Korrosionsbild ist kein Unterschied zu den nicht beschichteten Vergleichsrohren feststellbar. Stellenweise sind die Abzehrungen erheblich, siehe obere Bildreihe in **Abb. 5-19** und **Abb. 5-20** links.
- Thermisch gespritzte Beschichtungen (HVOF): Die FeCrSiAl-Schichten sind – mit Ausnahme von relativ kleinen Bereichen auf der strömungsabgewandten Seite – abgeplatzt oder abgelöst, das Rohrmaterial darunter ist relativ stark korrodiert. Die Alloy 625-Beschichtungen haben sich weitgehend erhalten, insbesondere wenn sie mit der Passivierung versehen waren. Sie haben damit ihre Schutzfunktion während der Auslagerungsdauer erfüllt.



**Abb. 5-19:** Oberflächendetails ausgewählter Rohre nach Reinigung, GKS Schweinfurt



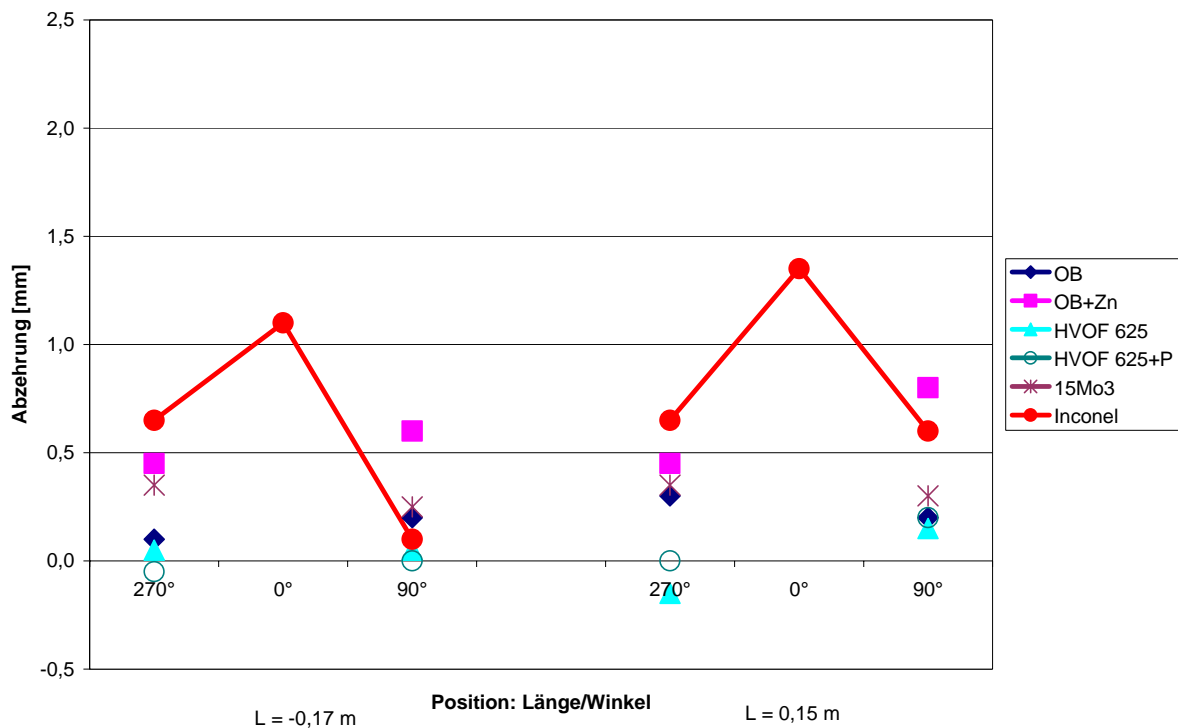
Rohr 19 (Ofenbronze)      Rohr 14 (HVOF 625)

**Abb. 5-20:** Rohrquerschnitte von R19 (Ofenbronze) und R14 (HVOF 625), MVR Hamburg

#### 5.4.2 Abzehrungen der Rohre

Nach dem Ausbau der Testrohre sind im CUTEC-Institut an ausgewählten Positionen der Rohre Wanddickenmessungen durchgeführt worden. Dabei wurde die Längenkoordinate der Messstelle so gewählt, dass Bereiche, in denen während der Auslagerungszeit Belags- und Korrosionsschichtproben entnommen wurden, ausgespart blieben. Die Messpositionen über den Umfang der Rohre beginnen bei 0° in Anströmrichtung und sind in 90°-Schritten ausgeführt. Die Berechnung der Abzehrung erfolgt unter Berücksichtigung der mittleren Wanddicke eines Rohres im Originalzustand zuzüglich der Beschichtungsdicke abzüglich der gemessenen Restwanddicke im Ausbauzustand. Die Ergebnisse weisen auf Grund der Herstellungstoleranzen bei den Rohren und Beschichtungen sowie der Messgenauigkeit der Wanddickenmessung eine absolute Genauigkeit von ca.  $\pm 0,3$  mm auf. Daher können in den **Abb. 5-21 bis 5-23**, in denen die Ergebnisse der Abzehrungsbestimmungen aufgetragen sind, vereinzelt auch negative Werte auftreten.

Für die Testrohre der KVA Bern (**Abb. 5-21**) ergibt sich zusammenfassend eine Bestätigung des optischen Befundes, d.h. insgesamt relativ geringe Abzehrungen von weniger als 1 mm, praktisch unbeschädigte HVOF\_625-Schichten und ungefähr gleicher Abtrag der anderen Rohre mit Ausnahme des exponiert liegenden ersten Rohres in Anströmrichtung (Inconel-Cladding). Durch die hintereinander liegende Anordnung der Rohre innerhalb der Fahne waren alle anderen Rohre nur seitlich den Belägen ausgesetzt und somit geschützter als das erste. Ein direkter Vergleich der Inconel-Plattierung mit den anderen Beschichtungen ist daher nicht zielführend.

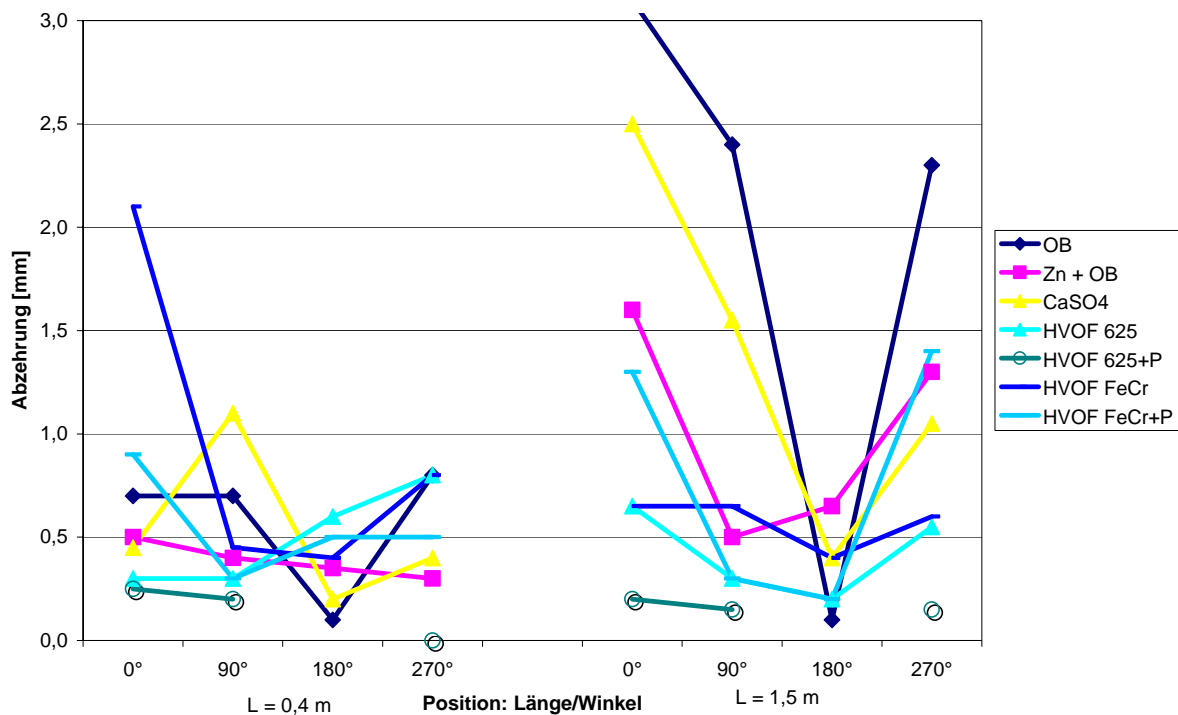


**Abb. 5-21:** Abzehrungen der Rohre in der KVA Bern

Die Abzehrungen an den Testrohren der MVR Hamburg (**Abb. 5-22**) ergeben ein uneinheitliches Bild: Bei der Messposition  $L = 1,5$  m (laufende Rohrlänge) sind an vielen Rohren erheblich höhere Materialabtragungen gemessen worden als bei  $L = 0,4$  m. Die Ursache hierfür ist sicherlich nicht in Fertigungsmängeln der Beschichtungen zu suchen, sondern wahrscheinlich in einer ungleichen Verteilung der Abgasströmung über den Kesselquerschnitt, lokale Temperaturunterschiede oder ähnliches. Es ist nicht auszuschließen, dass auch quer zu den Rohren ungleiche Randbedingungen herrschen, die zu unterschiedlichen Abzehrungsraten führen. Dieser Effekt lässt sich jedoch nicht von den materialbedingten Differenzen (dem eigentlichen Untersuchungsgegenstand) trennen.

Insbesondere bei den einfachen Beschichtungen ist teilweise eine katastrophale Korrosion aufgetreten (Ofenbronze,  $\text{CaSO}_4$ ). Am besten schneidet die HVOF\_625-Beschichtung mit Passivierung ab (0,1 bis 0,2 mm Abtrag). Ohne Passivierung ergeben sich Abträge von 0,2 bis 0,6 mm, also ist stellenweise die Beschichtung nicht mehr vorhanden bzw. abgeplatzt. Die HVOF\_FeCrAlSi-Beschichtungen sind wegen der Abplatzungen insbesondere in Anströmrichtung von höheren Abzehrungen betroffen, wobei auch das Rohr-Grundmaterial

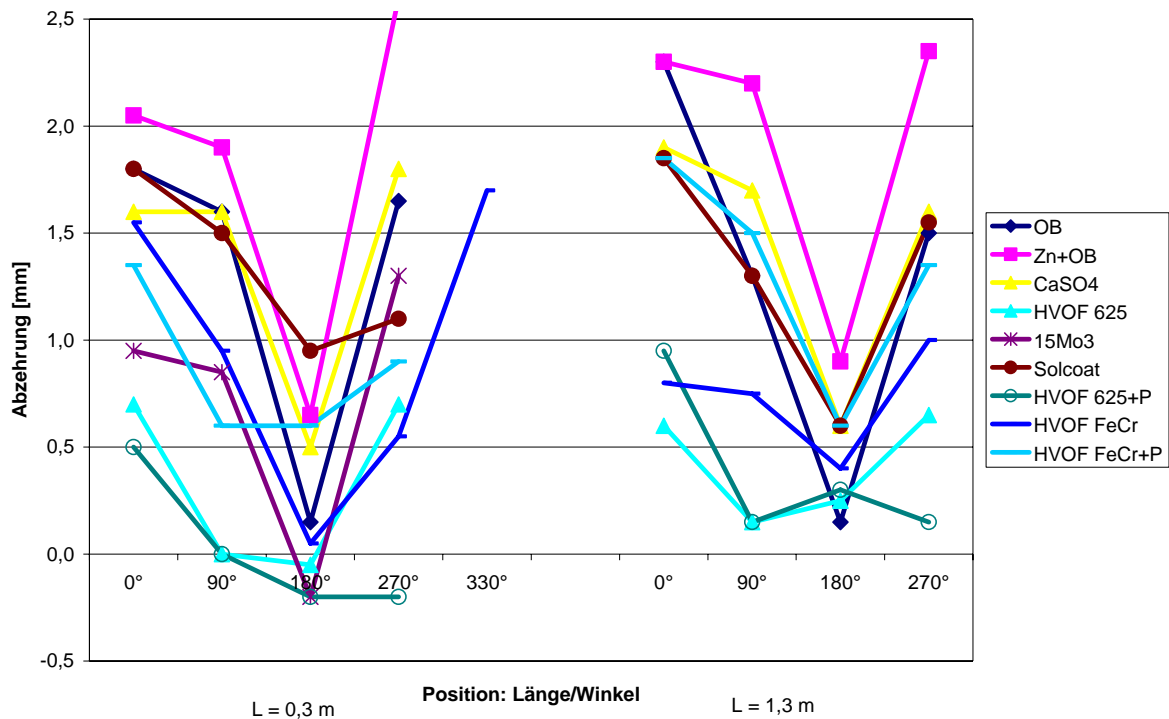
bereits stärker betroffen ist. Es ist also davon auszugehen, dass das Abplatzen der Beschichtungen schon lange vor dem Ausbau erfolgte.



**Abb. 5-22:** Abzehrungen der Rohre in der MVR, Hamburg

Das Abzehrungsdiagramm für die Testrohre aus dem GKS Schweinfurt (**Abb. 5-23**) zeigt nicht so große Unterschiede in Abhängigkeit des Einbauortes (Rohrlänge), wie dies für die MVR Hamburg der Fall ist. Auffällig ist allerdings die erstaunlich geringe Schädigung des Vergleichsrohres aus 15Mo3, welche im Vergleich zu den einfachen Beschichtungen wenig glaubhaft erscheint. Dies könnte damit zusammenhängen, dass das vermessene Vergleichsrohr nur aus einem ca. 30 cm langen Reststück besteht und nicht den repräsentativen Zustand des Gesamtrohres wiedergibt.

Qualitativ wird durch die in **Abb. 5-23** dargestellten Wanddickenmessungen der optische Befund bestätigt, d.h. die einfachen Beschichtungen (Ofenbronze mit und ohne Zinkgrundierung, CaSO<sub>4</sub>) und Solcoat weisen die größten Abzehrungen von mehr als 1,5 mm in Anströmrichtung auf. Die thermisch gespritzten Schichten schneiden mit HVOF 625 am besten ab, insbesondere mit zusätzlichem Passivierungsanstrich. Die FeCrAlSi-HVOF-Beschichtung ist dagegen im Korrosionsfortschritt zwischen den einfachen Beschichtungen und HVOF 625 angesiedelt, was auf ein relativ frühzeitiges Versagen (Abplatzen) hinweist.



**Abb. 5-23:** Abzehrungen der Rohre im GKS, Schweinfurt

Die Zahlenwerte der Abzehrungen sind nicht immer plausibel bzw. glaubhaft, so z.B. in **Abb. 5-23** die negativen Werte bei einer Rohrlänge von  $L = 0,3$  m (die aber noch innerhalb des o.g. Genauigkeitsanspruches liegen) und die hohen Werte für die HVOF\_625-Beschichtung in Anströmrichtung  $0^\circ$  von über  $0,5$  mm. Letzteres wäre gleichzusetzen mit dem Verlust der Beschichtung (Dicke ca.  $0,3$  mm), was aber nach dem optischen Befund tatsächlich nur an wenigen kleinen Stellen der Fall ist. Die Gründe für die scheinbaren Diskrepanzen dürften überwiegend in der subjektiven Auswahl der Messpunkte und deren Präparation liegen:

- Als Messpunkte sind bevorzugt angegriffene Stellen in der näheren Umgebung der durch die Koordinaten Rohrlänge und Winkel vorgegebenen Positionen ausgewählt worden. Dadurch werden bewusst die Maximalwerte der Abzehrung erfasst, was nicht einen Rückschluss auf den Gesamtzustand der Rohre zulässt.
- Für den Einsatz der Wanddicken-Messsonde musste eine ebene Fläche von ca.  $1 \text{ cm}^2$  am Messpunkt geschaffen werden. Diese wurde zur Erfassung der Maximalabzehrung bis auf den Grund von vorhandenen Korrosionsgrübchen (Lochfraß) geschliffen.

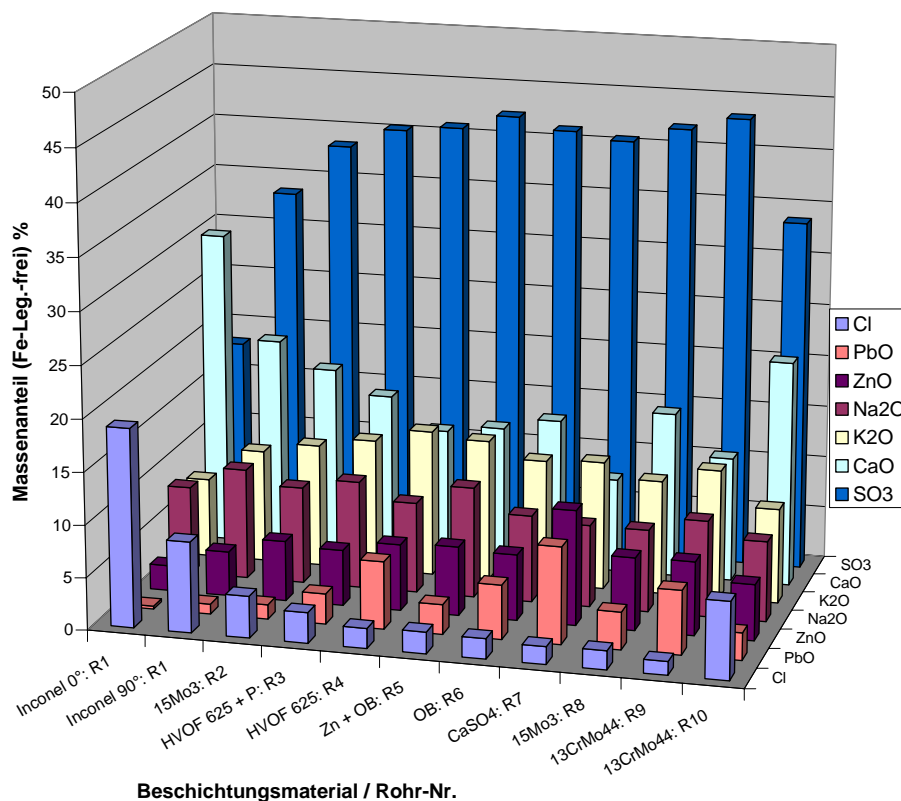
Bei der Bewertung der Abzehrungsdiagramme ist also zu berücksichtigen, dass die dargestellten Messwerte in der Regel Maximalwerte und nicht die Mittelwerte über die gesamte Rohroberfläche wiedergeben. Dies macht einen Vergleich mit den in Laboruntersuchungen ermittelten Korrosionsraten schwierig, die integral über die untersuchte Fläche bestimmt werden.

### 5.4.3 Chemische Zusammensetzung der Beläge und Korrosionsschichten

Von allen untersuchten Müllverbrennungsanlagen ist während oder unmittelbar nach der Auslagerungszeit der Rohre Probenmaterial von den Belägen und (sofern vorhanden) den korrodierten Rohroberflächen entnommen worden. Bei den Belägen fand teilweise eine Unterscheidung zwischen solchen in Anströmrichtung (0°) bzw. senkrecht dazu (90°) statt – siehe Rohr 1 der KVA Bern in **Abb. 5-24**. Bei einigen Belagsproben der MVR Hamburg (Rohre 5, 15, 21 in **Abb. 5-26**) wurde eine Trennung zwischen Innenbelag (i) und Außenbelag (a) durchgeführt. Als Korrosionsschicht wird hier der mechanisch ablösbare Teil der Korrosionsprodukte an der Rohrwand verstanden.

Die chemische Zusammensetzung des entsprechend aufbereiteten Probenmaterials wurde per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt, wobei die Komponenten in den **Abb. 5-24 bis 5-29** in der Regel als Oxide angegeben sind. Wegen der sehr unterschiedlichen Anteile von Komponenten der Rohrmaterialien (Eisen und Hauptlegierungselemente Cr, Ni, Mo, Mn, Co) in den einzelnen Proben wurden diese Elemente zwecks besserer Vergleichbarkeit der Analysen rechnerisch entfernt und der verbliebene Rest auf 100% normiert. Die erforderlichen Korrekturen lagen im Falle der Belagsproben bis auf wenige Ausnahmen unter 3 Ma.-%, während die Korrosionsschichtproben über 30%, meistens zwischen 40% und 70% Eisen- und Legierungsoxidanteile aufwiesen.

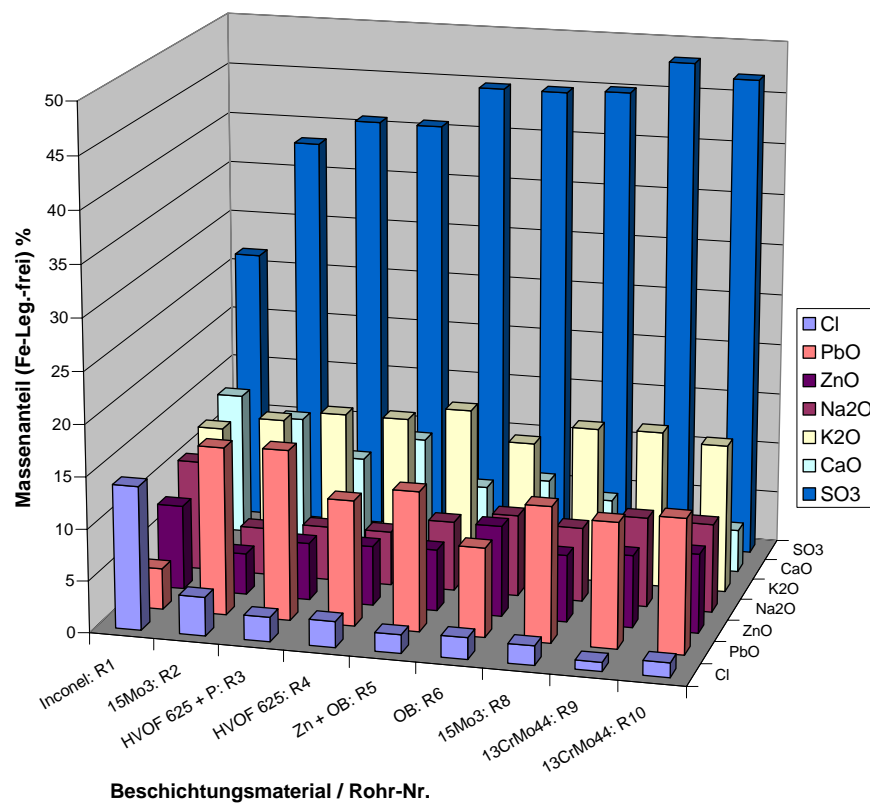
**Abb. 5-24 und 5-25** zeigen die Analysenergebnisse der Belags- und der Korrosionsschichtproben aus der KVA Bern. Die Rohre und deren Beschichtungsmaterialien sind in der Reihenfolge ihres Einbaus in der Fahne 11 des Überhitzers aufgeführt (Rohr 7 gehört allerdings zum Verdampfer).



**Abb. 5-24:** Zusammensetzung der Beläge in der KVA Bern

Insbesondere an Rohr 1 (Inconel-Cladding) treten sowohl in den Belägen als auch in der Korrosionsschicht in Anströmrichtung (0°) erheblich höhere Chlorkonzentrationen auf als an den anderen Rohren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass wegen der Einbaulage bei allen Rohren bis auf Rohr 1 die Proben nur senkrecht zur Anströmrichtung (90°) genommen werden konnten. In vergleichbarer Probenposition ist auch an Rohr 1 die Chlorkonzentration erheblich geringer. Die in **Abb. 5-21** dargestellten Materialabzehrungen an dem hochwertig beschichteten Rohr 1 weisen ähnliche Tendenzen auf, weshalb die Hauptursache der Korrosion in diesem Fall in der hohen Cl-Konzentration liegen dürfte.

Erstaunlich hoch sind die Konzentrationen der Schwermetalle Blei und Zink insbesondere in den rohrwandnahen Schichten.



**Abb. 5-25:** Zusammensetzung der Korrosionsschichten (ohne Fe+Leg.), KVA Bern

Die Analyseergebnisse von Belägen und Korrosionsschichten der MVR Hamburg (**Abb. 5-26 und 5-27**) weisen im Hinblick auf Chlor ein anderes Bild auf: Geringe Konzentrationen in den Belägen und erstaunlich hohe Konzentrationen in den Korrosionsschichten. In den Belägen hat offensichtlich eine weitgehende Sulfatisierung der Salze stattgefunden, siehe auch die Werte von  $\text{SO}_3$ . Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Rohren sind bis auf wenige Ausreißer (die auch auf Mängel bei der Probennahme beruhen können) unbedeutend.

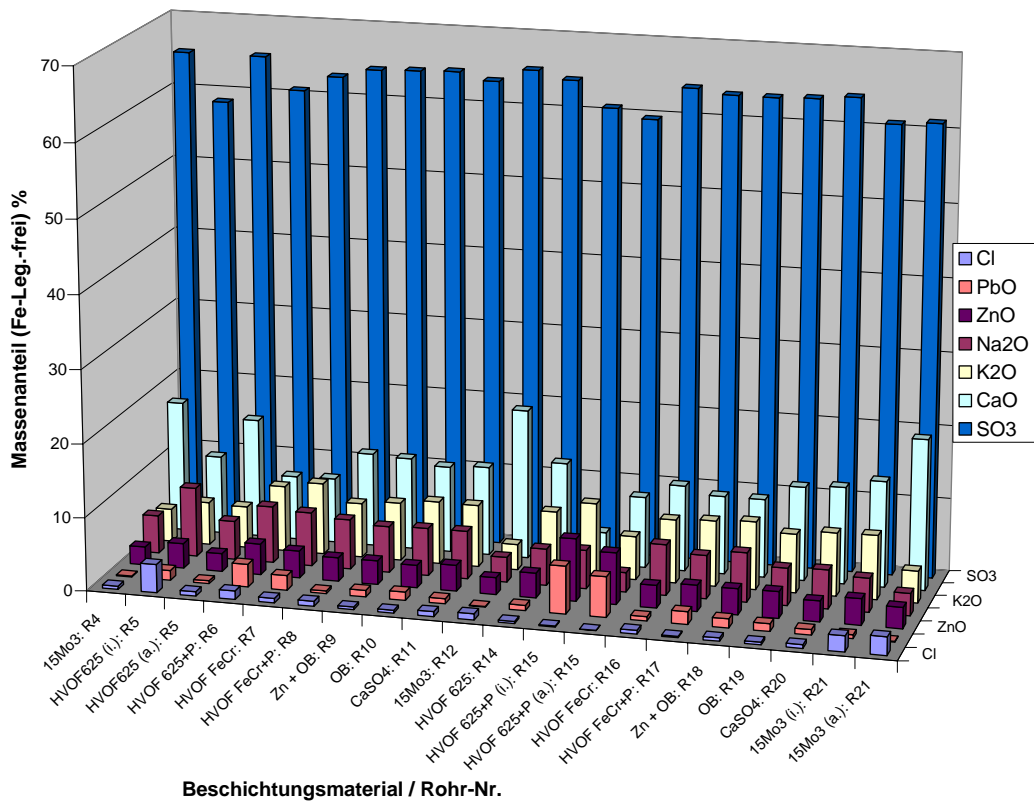


Abb. 5-26: Zusammensetzung der Beläge in der MVR Hamburg

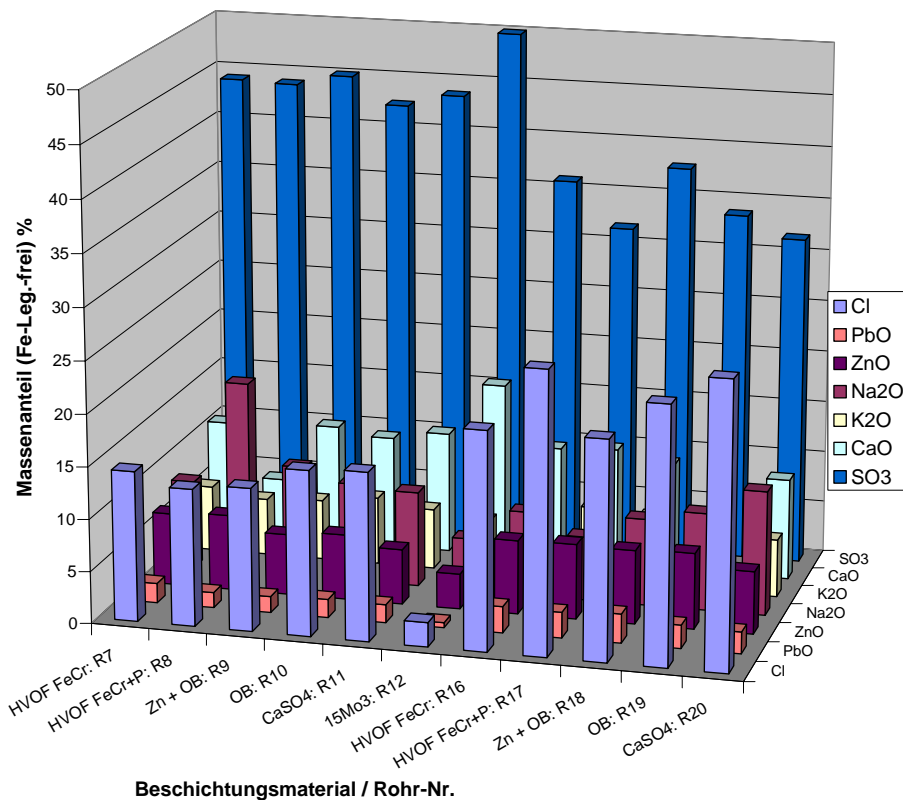
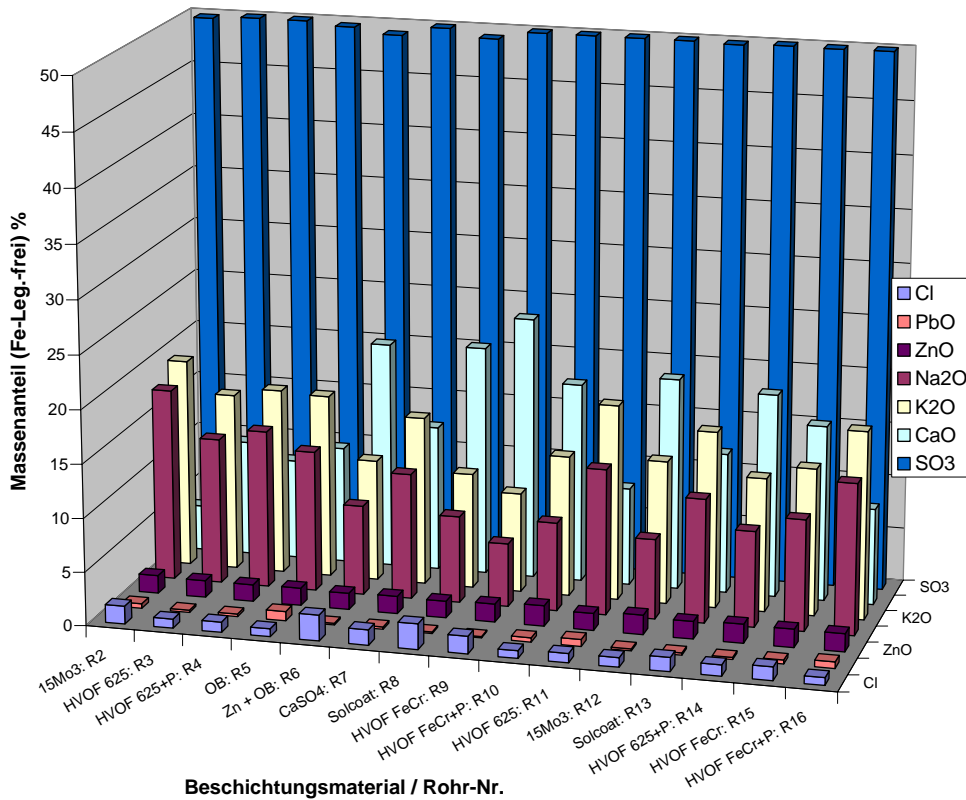


Abb. 5-27: Zusammensetzung der Korrosionsschichten (ohne Fe+Leg.), MVR Hamburg

Bei den in den **Abb. 5-28 und 5-29** dargestellten Ergebnissen der chemischen Analysen für das GKS Schweinfurt sind die Unterschiede der Chlorkonzentrationen in Belägen und Korrosionsschichten nicht so gravierend wie bei der MVR Hamburg, aber durchaus erkennbar. Auffällig sind hier die hohen Konzentrationen der Alkalimetalle Kalium und Natrium, die möglicherweise mit verantwortlich für die in dieser MVA angetroffenen sehr harten Beläge sind (niedriger Schmelzpunkt eutektischer Salzgemische).



**Abb. 5-28:** Zusammensetzung der Beläge im GKS Schweinfurt

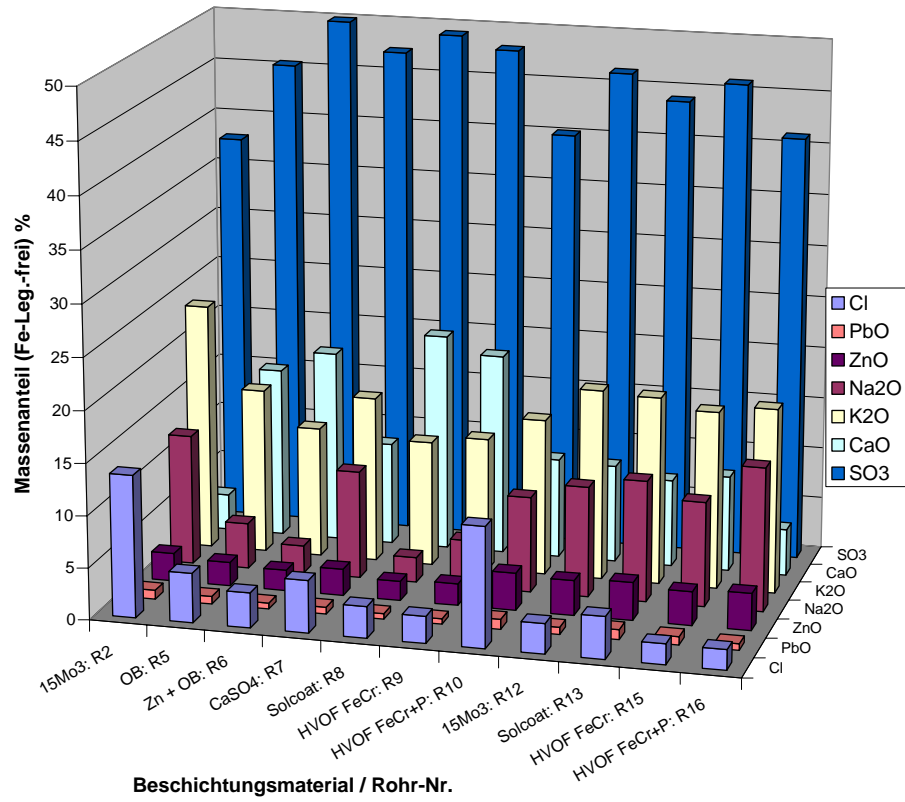


Abb. 5-29: Zusammensetzung der Korrosionsschichten (ohne Fe+Leg.), GKS Schweinfurt

## 6 Zusammenfassung

---

### Untersuchungen des MPIE im Labormaßstab

Am MPI für Eisenforschung wurden Korrosionsuntersuchungen in simulierten Müllverbrennungsatmosphären an gegossenen Stählen, Nickelbasiswerkstoffen und Modelllegierungen durchgeführt. Durch Variation der Versuchsparameter Salzbelag, Gasatmosphäre und Temperatur wurden kritische Zusammensetzungen identifiziert und es wurde versucht die Werkstoffe in ein Ranking zu ordnen.

Die Versuchsergebnisse in der Gasphase ohne Salz zeigen bei 400 und 600 °C erhöhte Korrosion, wobei Alloy 625 und Ni neben der Legierung 811 (Si + Al) am stabilsten sind. Eine Variation des Wassergehaltes zwischen 0-15 vol. % ergab bei 400 °C eine Abnahme der Korrosion mit steigendem Wassergehalt, die an Fe und 15 Mo 3 besonders stark ausgeprägt ist. Zusatz von KCl bewirkt einen Korrosionsanstieg bei allen Legierungen, der bei 300 und 450 °C moderat, bei 600 °C jedoch signifikant ist. Auch hier ist Alloy 625 am besten, neben Legierung 811 mit Al/Si. Die Korrosion steigt erheblich unter einer  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-KCl}$  Salzmischung, bei 300 °C sind im Vergleich zu KCl etwa doppelte Korrosionsraten festzustellen, mit Ausnahme von Alloy 625. Die Legierung 811 (Al/Si) ist ebenfalls vergleichsweise stabil. Für diese Versuchsbedingung wurden bei 450 °C ebenfalls zeitabhängige Untersuchungen durchgeführt. Eine Variation des Wassergehaltes zwischen 0-15 vol.% ergab an Fe, 15 Mo 3, Ni und Alloy 625 eine steigende Korrosion mit steigendem Wasseranteil. Der HCl-Anteil im Gas wurde ebenfalls variiert (0-2000 vppm) und es wurde eine deutlicher Anstieg der Korrosion in HCl-haltiger Atmosphäre festgestellt. Die Korrosion bei Gegenwart sulfatischer Salze ergibt bei 600 °C einen moderaten Anstieg der Korrosion im Vergleich zur Gasphase, jedoch deutlich geringer als in Gegenwart von chloridischen Schmelzen. Demzufolge steigt mit zunehmendem Chloridgehalt der Salze die Korrosion an. Die relative Beständigkeit der Legierungen zueinander ist jedoch unbeeinflusst.

Die Untersuchungen unterschiedlicher Beschichtungen (Lacke,  $\text{CaSO}_4$  Anstrich, NiCr, Alloy 625, Chromkarbid) sind durchgeführt worden unter geschmolzenen Chloriden bei 450 °C und unter KCl Ablagerungen bei 300 °C in Standardgasatmosphäre. Sämtliche Lacke und der  $\text{CaSO}_4$  Anstrich halten den Bedingungen nicht Stand und es erfolgt dramatische Korrosion des Grundmaterials. Ebenfalls stark korrodiert sind NiCr und Chromkarbid. Vergleichsweise resistent verhalten sich Schichten aus Alloy 625.

### Untersuchungen der CUTEC in Müllverbrennungsanlagen

In drei Müllverbrennungsanlagen (MVA) wurden Überhitzerrohre mit verschiedenen korrosionshemmenden Beschichtungen eingebaut und über die Dauer eines Jahres beobachtet. Dabei wurden Daten zu den MVA und den eingesetzten Beschichtungsmaterialien recherchiert, der Zustand der Rohre während der Anlagenstillstandszeiten makroskopisch beurteilt, Beläge und Korrosionsschichten exemplarisch beprobt und analysiert sowie Schichtdicken- und Wanddickenmessungen durchgeführt.

Die beobachteten Korrosionsraten und -bilder waren je nach MVA und Beschichtungsart sehr unterschiedlich. Die preiswerten Beschichtungen auf Lackbasis oder  $\text{CaSO}_4$  ließen sich bereits nach einem halben Jahr nicht mehr nachweisen, so dass die Korrosion dieser Rohre sich nicht wesentlich von derjenigen von unbeschichteten Rohren unterschied. Ein wenig länger dürfte die Solcoat-Beschichtung gehalten haben, welche eine Art Dickschicht-Einbrennlackierung darstellt. Alle eingesetzten Lackierungen haben Probleme mit der mechanischen Beständigkeit (Spannungen durch Temperaturwechsel, Erosion durch Kesselreinigungsverfahren) und einer ausreichenden Temperaturbeständigkeit. Diesen Nachteil weisen metallische Beschichtungen (Plattierungen, flammgespritzte (HVOF) Metalllegierungen) nicht in dem Maße auf. Sie sind allerdings auch erheblich teurer und zeitaufwändiger in der Herstellung. Bei den HVOF-Beschichtungen traten erhebliche Unterschiede der Haltbarkeit auf Grund unterschiedlicher Materialien zutage. Während die Schichten aus Alloy 625 nur vereinzelt Schadstellen aufwiesen (wahrscheinlich auf Grund unzulässiger mechanischer Beanspruchungen bei der Reinigung bzw. den Probennahmen), wurden bei der neuartigen Legierung aus FeCrSiAl großflächige Abplatzungen der Beschichtung beobachtet. Diese sind auf Unterkorrosion zurückzuführen, die sich bei nicht ausreichender Diffusionsdichtheit gegenüber den korrosiven Rauchgas- und Belagsbestandteilen einstellt. Verbesserungen der Dichtheit konnten bei den Alloy 625 Schichten durch einen Passivierungsanstrich aus Aluminiumoxidschlamm erzielt werden.

Weitere Einflussgrößen auf die Korrosion der Überhitzerrohre, wie unterschiedliche Temperaturen der Rohrwände durch verschieden dicke Beläge und ungleichmäßig über den Kesselquerschnitt verteilte Rauchgasströmungen, zeitliche Veränderungen von Rauchgastemperatur und -zusammensetzung oder Konzentrationsspitzen der korrosiven Bestandteile konnten im Projekt nicht berücksichtigt werden.

## 7 Literatur

---

- [1] M. Spiegel, H. J. Grabke: *Werkst. und Korr.* 46 (1995) 121
- [2] M. Spiegel: *Mater. Corr.* 50 (1999) 373
- [3] D. Bramhoff, H.J. Grabke, E. Reese, H.P. Schmidt: *Werkst. u. Korr.* 40 (1989) 642
- [4] K. Reinhold, K. Hauffe: *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 875
- [5] R. P. Viswanath, D. Rein, K. Hauffe: *Werkst. und Korr.* 32 (1980) 792
- [6] M.J. McNallan, A.S. Kim, J.C. Liu, S. Thongtem, S.Y. Lee: *High Temperature Corrosion...*, in *Corrosion Sci. and Eng.*, R.A. Rapp, N.A. Golecon, A. Pourbaix, Eds., Vol. 1, Cebelcor, Brüssel (1989), 113