

**Herzog, T.; Molitor, D.; Spiegel, W. (2011):
Einfluss von Wärmestromdichte und Eigenschaften des Schweißguts
auf die Abzehrung von Schweißungen.**

In: Beckmann, M.; Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik – Sichere
und nachhaltige Energieversorgung - Band 3, Neuruppin: TK Verlag, 2011,
S. 321-336

Kraftwerkstechnisches Kolloquium Dresden 2011

Einfluss von Wärmestromdichte und Eigenschaften des Schweißguts auf die Abzehrung von Schweißungen

Dr. rer. nat. Thomas Herzog, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Molitor
und Dr. rer. nat. Wolfgang Spiegel

CheMin GmbH
Am Mittleren Moos 46 a
86167 Augsburg
www.chemin.de

Die Auswirkungen des Eisengehalts in Auftragschweißungen (Schweißplattierungen mit Alloy 625 oder 686; Cladding mit „Inconel“) auf deren Nutzungsdauer bleibt ein kontrovers diskutiertes Thema. Einerseits zeigen Laborversuche, dass Nickelbasislegierungen bei zunehmendem Eisengehalt weniger resistent gegen Korrosion sind. Andererseits gibt es in einigen Kesseln vor Ort ausgeführte Auftragschweißungen mit bis zu 30 Gew.-% Eisen, die sehr gut halten (konkrete Beispiele liegen seit 1997 vor). In wieder anderen Kesseln gibt es im Werk ausgeführte Auftragschweißungen mit Eisengehalten <5 Gew.-%, die aufgrund der Korrosionsbelastung nach wenigen Jahren repariert werden mussten.

Dies zeigt, dass es neben dem Eisengehalt weitere Einflussgrößen auf die Korrosionsbeständigkeit gibt. Der Beitrag beschreibt Einflussgrößen sowohl auf der Rauchgasseite, als auch auf der Materialseite, und verknüpft beide an Hand von Befunden aus der Praxis. Die Erfahrungen aus den Kesseln geben einen deutlichen Hinweis auf die Bedeutung von lokalen, kleinräumigen Wärmestromdichten in Bezug auf den Lagenaufbau und das Schweißbild. Wärmetechnische Modellierungen machen die Zusammenhänge von Schweißbild und Korrosion sichtbar. Die Ergebnisse für Auftragschweißungen (mit Nickelbasislegierungen) lassen sich auf Verbindungsschweißungen (artgleiches Schweißen) übertragen.

1 Randbedingungen

Die nachfolgenden Unterkapitel nennen zunächst die wesentlichen Randbedingungen für Korrosionsprozesse in Kesseln zur Verbrennung von Abfall, Ersatzbrennstoffen und Biomasse.

Medium

Im Dampferzeuger strömt ein Wasser-Dampf-Gemisch oder überhitzter Dampf. Druckstufe, Frischdampftemperatur, Einbauposition und Wärmestromdichte bedingen die Mediumtemperaturen eines Bauteils. Diese reichen z.B. bei einem 40 bar-Kessel von etwa 270 °C für den Verdampfer bis hin zu z.B. 480 °C für den Überhitzer.

Werkstoffe

Als Rohrwerkstoffe kommen warmfeste Stähle zum Einsatz (z.B. 16Mo3). Die rauchgasseitige Oberflächentemperatur der Kesselrohre liegt, in Abhängigkeit des Wärmewiderstands des Werkstoffs und der aufgeprägten Wärmestromdichte, bei ca. 10 bis 50 Kelvin oberhalb der Mediumtemperatur. Als Korrosionsschutz werden zusätzliche Metallschichten auf den warmfesten Stahl aufgetragen. Dabei werden meist Nickelbasislegierungen (z.B. Alloy 625 oder Alloy 686) verschweißt. Auf weitere mögliche Korrosionsschutzmaßnahmen (thermische Spritzschichten, keramische Schutzschichten) soll in diesem Beitrag nicht näher eingegangen werden.

Rauchgas

Die Rauchgastemperaturen, denen die Werkstoffe ausgesetzt werden, betragen bis zu 1200 °C.

Bei der Verbrennung werden Bestandteile des Brennstoffs freigesetzt und mit dem Rauchgasstrom transportiert. Diese festen, flüssigen und gasförmigen Bestandteile scheiden sich im Laufe des Betriebs entlang des Rauchgaswegs ab. Es baut sich ein Belag aus Salzen und Aschen auf, unter dem die abzehrenden Korrosionsmechanismen stattfinden.

2 Der Salz-Asche-Belag

Die Bestandteile des Rauchgases, die sich auf den Verdampfer- und Überhitzerrohren in Form eines Belags aufbauen, können in Aschen und Salze unterteilt werden:

- Aschen:

Feste Flugaschepartikel. Stofflich betrachtet sind es z.B. Oxide, Gläser, Silikate u.v.m. Diese Partikel kommen als Feststoffe an und werden bei den hier betrachteten Oberflächentemperaturen sehr wahrscheinlich nicht mit den Werkstoffen reagieren; sie sind inert.

- Salze:

Liegen als Feststoffe (Sulfate und Chloride) und/ oder als Gase im Rauchgas gelöst (Chloride)

vor. Letztere fallen als Kondensate (flüssige Tröpfchen) oder Desublimite (feste Kristalle) aus, als Folge der Abkühlung des Rauchgases und der damit verbundenen Sättigung der gasförmigen „Lösung“. Einige Salze, z.B. Chloride haben ein hohes Potenzial mit den Werkstoffen zu reagieren (Korrosion).

Für die Korrosion ist der Aggregatzustand der Stoffe von Bedeutung:

- Feststoffe werden bei den hier betrachteten Temperaturen nur sehr unwahrscheinlich direkt mit den Rohrwerkstoffen reagieren.
- Flüssigkeiten können Lokalelemente auf der Werkstoffoberfläche bilden. Bei den hier betrachteten Temperaturen sind dies in der Regel Salzschnmelzen. Sie sind zwar nur lokal wirksam, aber sehr effektiv bei der Zerstörung der Werkstoffe. Charakteristische Schadensmerkmale, Gefüge, die meist schon mit dem bloßen Auge erkannt werden können, sind Mulden, Wannen, Rinnen; also Formen, die ohnehin an ein Auswaschen des Werkstoffs erinnern. Chemisch betrachtet sind Schnmelzen der Chloride und Chlorid-Sulfat-Mischsalze die häufigsten Verursacher. Im Vergleich dazu spielen Sulfate bei den oben genannten Randbedingungen kaum eine Rolle.
- Gase werden aufgrund des Dampfdrucks von Feststoffen freigesetzt. Im Gegensatz zu Salzschnmelzen, die lokal gebildet werden und angreifen, können Gase überall dort im Belag freigesetzt werden, wo passende Stoffe und Temperaturen aufeinandertreffen. Nachdem bei der Verbrennung von Abfall, Ersatzbrennstoffen und Biomasse immer Chloride freigesetzt und im Laufe des Betriebs auf den Rohren angereichert werden, ist auch immer das Potenzial zur Hochtemperatur-Chlor-Korrosion vorhanden.

Das generelle Korrosionspotenzial des Salz-Asche-Belags hängt von der Wechselwirkung von Brennstoff und Feuerung ab (Freisetzung), sowie von den Prozessen im Belag (Ablagerung, Reaktion, Korrosion). Bei der Verbrennung von Abfall, Ersatzbrennstoff und Biomasse ist der Belag auf den Rohren ein zufällig zusammengestellter Chemiecocktail und der Kessel ist der thermische Reaktor. Bevor und während die Werkstoffe korrodieren, läuft eine Kette von Prozessen ab, die das unsortierte Partikelhaufwerk während der Belagsentwicklung sortieren. Konstruktionsbedingt wird dem Belag immer eine Temperatursenke zu den Rohren hin aufgeprägt; und dies ist auch die Stoffsenke für die leicht zu verdampfenden, reaktionsfreudigen und korrosiven Stoffe.

Die Belagsentwicklung (Herzog 2007) ist gekennzeichnet durch:

- Diffusion in Feststoffen.
- Thermophorese im offenen Porenraum.
- Freisetzung gasförmiger Stoffe, entsprechend ihres Dampfdrucks.
- Physikalische und chemische Reaktion von Feststoffen entlang ihrer Korngrenzen.
- u.v.m.

Diese Prozesse wirken sich auf die chemische Zusammensetzung aus und verändern damit die thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe (Schmelzpunkte und Dampfdrücke). Bei allen Reaktionen ist der Temperaturgradient die treibende Kraft (Spiegel et al. 2010). Das bedeutet, das ausgelöst vom Wärmestrom, aus dem Rauchgas in das Medium hinein, und den physikalischen Eigenschaften des Belags (z. B. ϵ - Emissionskoeffizient, λ - Wärmeleitfähigkeit etc.), die oben genannten Prozesse der Belagsentwicklung in Gang gesetzt werden:

- Mit dem Wärmestrom werden Stoffe transportiert (Diffusion und Thermophorese).
- Je nach erreichter, lokaler Temperatur setzen chloridische Salze Chlorgas frei (Dampfdruck).
- etc.

Die Thermophorese ist am Beispiel der Auftragschweißungen sehr gut zu veranschaulichen. Schon nach einer Betriebsphase ist unter den Salz-Asche-Belägen eine Salzsicht zu beobachten. Der Wärmestrom, der durch die Beläge fließt, bewirkt eine Verdampfung und gerichtete Diffusion von Salzen hin zur kalten Oberfläche. Typischerweise ist die Salzanreicherung entlang der Überlappungen stärker als auf den Raupenscheiteln und es können Gefügeunterschiede in den Salzen festgestellt werden. Auf den Raupen sind die Salze lockerer als in den Überlappungsbereichen. Die korrosiven Salze werden also vom Wärmestrom an die Werkstoffoberfläche transportiert, an der sie an der relativ dünnsten Stelle der Auftragschweißung ihre Wirkung entfalten können. An diesen Stellen, entlang der Überlappungen, werden meist die ersten Nachschweißungen nötig.

Erfolgt ein gasförmiger Angriff (Hochtemperatur-Chlor-Korrosion), dann kann das Gefüge unter der darüber geschweißten Raupe mehrere Zehntelmillimeter tief aufgelöst sein. Häufig greifen auch Salzschnmelzen an, die zunächst eine Kette von kleinen Mulden entlang der Überlappungen hinterlassen, Abbildung 1. Die Mulden sitzen meistens zwischen den Umkehrpunkten des gependelten Gefüges; man hat den optischen Eindruck einer Perlenkette bzw. von deren Abdruck entlang der Raupenränder. Mit den Jahren entstehen tiefe Furchen, die aus einer Kette von vielen, miteinander vereinten kleinen Mulden bestehen.

3 Die Auftragschweißung

Beim Auftragschweißen werden Nickelbasislegierungen auf den Grundwerkstoff (warmfeste, ferritische Stähle) meist im MAG-Schweißverfahren aufgetragen. Die Höhe des Wärmeeintrags (Schweißparameter) und die Kühlung auf der Rohrinenseite beeinflussen die Erstarrungsgeschwindigkeit des Schweißguts. Sowohl die chemische Zusammensetzung als auch das Gefüge werden innerhalb von 10 bis 100 Millisekunden der Erstarrung festgelegt. Bei der Erstarrung bilden sich Phasen in einer festen Kristallisationsreihen-

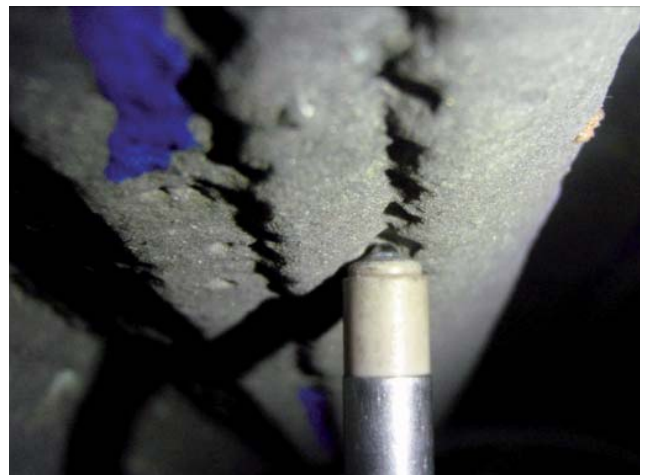


Abbildung 1: Korrosion durch Salzschnmelzen entlang der Überlappung einer Fallnahtschweißung. Nur wenige Mulden sitzen auch auf der Raupe.

folge. Der unmittelbare Start der Reihenfolge, die Bildung der Kristallisationskeime (Nukleation), ist besonders bei der Mischkristallausscheidung der hier betrachteten Legierungen entscheidend; was hier beginnt, prägt die nachfolgende Kristallisation bei den jeweiligen Erstarrungstemperaturen. Diese folgt dem verfügbaren Stoffangebot aus dem Schweißzusatzwerkstoff plus der Aufmischung aus dem Grundwerkstoff. Das Resultat sind strukturell betrachtet zwei unterschiedliche Gefügebereiche: Die Dendriten und die Interdendriten. Chemisch betrachtet sind es sehr viele und differenzierte Phasen, weil es durch das artfremde Schweißen zur Aufmischung von Elementen aus dem Grundwerkstoff kommt und diese Elemente die Entmischung innerhalb der Nickelbasislegierung fördern.

3.1 Aufmischung des Grundwerkstoffs

Um eine Anbindung an den Grundwerkstoff zu gewährleisten, muss die Auftragsschweißung mit einem dafür ausreichenden Wärmeeintrag durchgeführt werden. Dies hat die Aufmischung des Grundwerkstoffs und seiner Bestandteile zur Folge. Abgesehen von der bloßen „Verdünnung“ der Nickelbasislegierung durch den Grundwerkstoff werden so Elemente mit grundlegendem Einfluss auf die Keimbildung aufgemischt. Damit wird die nachfolgende Kristallisationsreihenfolge beeinflusst:

...z.B. durch die Aufmischung von Kohlenstoff:

16Mo3 darf 0,12 bis 0,20 Gew.-% Kohlenstoff enthalten. Alloy 625 z.B. nur 0,10 Gew.-%. Typische Kohlenstoffgehalte im Alloy 625 sind bis ca. 0,02 Gew.-%.

Kohlenstoff provoziert bei der Erstarrung die Bildung von Karbiden (punktförmige Ausscheidungen), z.B. mit Niob. Niob bildet zusammen mit Molybdän einen wirksamen Schutz gegen Hochtemperatur-Chlor-Korrosion und gegen den Angriff von Salzsäuren, solange es homogen in der Legierung verteilt ist; es wirkt auch noch dann, wenn es als Korrosionsprodukt zwischen der Legierung und dem angreifenden Belag vorliegt (Ishitsuka & Kiochi 1999, 2002; Herzog & Spiegel 2005). Es verliert aber seine Wirkung, wenn es punktförmig als Karbid vorliegt.

...z.B. durch die Aufmischung von Silizium:

16Mo3 darf bis zu 0,35 Gew.-% Silizium enthalten. Alloy 625 bis zu 0,50 Gew.-%. Typische Siliziumstoffgehalte im Alloy 625 sind bis ca. 0,2 Gew.-%.

Silizium kann bis zu 0,3 Gew.-% in die Dendriten eingebaut werden, der Rest entmischt bevorzugt in den interdendritischen Raum und kann dort risseempfindliche, intermetallische Phasen bilden.

Ergänzend ist die Aufmischung von Stickstoff zu nennen. Das Element ist im überschweißbaren Schutzlack vorhanden (z.B. in den blauen Farbpigmenten), der ggf. nach dem Reinigen der Rohrwände und Einzelrohre zum Schutz gegen Flugrostbildung aufgebracht wird. Wird nicht gleich auftragsgeschweißt oder werden im Kessel zunächst andere Arbeiten durchgeführt, wird der Schutzlack verwendet. Die Analyse von Auftragschweißungen auf Rohren mit Schutzlack im Vergleich zu Rohren ohne Schutzlack belegen die Einbindung von Stickstoff (Herzog, Spiegel & Müller 2002). Das Element hat die gleiche Wirkung wie Silizium bzw. verursacht zusammen mit Silizium und Niob Risse

(Cieslak 1991).

3.2 Entmischung des Schweißguts

Je geringer die Entmischung bei der Erstarrung ist, desto homogener ist die Verteilung der Legierungselemente im Schweißgut. Punktförmige, chemische Analysen im dendritischen Gefüge des Schweißguts zeigen deutlich die Korrelation von chemischer Zusammensetzung und Gefügeausbildung:

...Je gröber das Korngefüge ist (breitere Dendriten), desto stärker ist es entmischt,

...und je feiner das Korngefüge ist, desto geringer sind die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen den Dendriten und den interdendritischen Phasen.

...und generell ist der bevorzugte Einbau von Eisen in die Dendriten nachweisbar, neben Nickel und Chrom.

Auch ohne die Aufmischung von Eisen ist die „aggressive Entmischung“ von Molybdän und Niob in die später erstarrende interdendritische Restschmelze bekannt. Das betrifft die Legierung Alloy 625 besonders, weil die Laves-Phasen gebildet werden (im Alloy 625 sind Stickstoff, Silizium und Niob besonders kritisch; Cieslak 1991). Zudem sinkt mit dem Anteil an aufgemischtem Eisen die Löslichkeit für Molybdän und Niob (Phasendiagramme für Eisen-Molybdän und Eisen-Niob):

...ohne Eisenaufmischung: im γ -Nickel lassen sich maximal bis zu ca. 35 Gew.-% Molybdän oder 18 Gew.-% Niob lösen; Angaben gelten für Temperaturen von ca. 1.150-1.200 °C

...mit Eisenaufmischung: im γ -Eisen lassen sich nur maximal ca. 3 Gew.-% Molybdän oder nur ca. 1 Gew.-% Niob lösen; diese Angaben gelten für den gleichen Temperaturbereich von ca. 1.150 bis 1.200°C

Der Stabilitätsbereich des γ -Eisen, in dem sich Eisen quasi weder mit Molybdän noch mit Niob mischen lässt, reicht bei der Abkühlung von ca. 1.392 bis 911°C. Das entspricht ungünstigerweise dem Erstarrungsbereich der Dendriten in der Nickelbasislegierung (Schmelzpunkt ca. 1.350 bis 1.400°C) und dem Temperaturbereich, in dem die Legierung fast alle Phasen bildet. Nur die später kristallisierenden interdendritischen Phasen erstarren bei noch geringeren Temperaturen und sammeln, was nach der Kristallisation der Dendriten übrig geblieben ist.

Kurz gefasst, ...

... durch die Aufmischung von Eisen verdünnt man die Nickelbasislegierung.

... das aufgemischte Eisen wird bevorzugt in den korrosionsempfindlichen Dendriten eingebaut.

... Eisen verbaut den Legierungselementen Molybdän und Niob den Weg in die Dendriten, die von sich aus schon bevorzugt in die Restschmelze drängen.

... die metallurgisch zu bevorzugende austenitische Phase und γ -Kristall hat von Anfang an eine

unerwünschte Zusammensetzung, und es wird unerwünschte Phasenausscheidungen geben.

3.3 Diffusion im Schweißgut (Wärmeeinflusszone)

Ebenso bedeutend wie die Auf- und Entmischung ist die Diffusion im Kristallgitter, wenn das Schweißgut noch einmal erhitzt wird. Aus der Praxis sind für Alloy 625 Beispiele bekannt, die eine Diffusion oberhalb 600°C belegen (DuPont et al. 2009). Zur Wärmenachbehandlung werden Temperaturen von 650 bis 700°C angewendet. Das kubisch-raumzentrierte Gitter ist so dicht, dass für die Diffusion durch die „Ritzen im Kristallgitter“ (interstitielle Diffusion) nur Elemente wie Bor, Stickstoff und Kohlenstoff in Frage kommen. Überhitzer arbeiten mit Auftragschweißungen bisher nur bis ca. 500°C Dampftemperatur, eine Alterung des Schweißguts durch thermisch verursachte Diffusion wird also nur bei einer „Fehlbedienung“ des ÜH wahrscheinlich.

Eigentlich kann eine Diffusion in Auftragschweißungen nur beim Schweißen stattfinden, in den Wärmeeinflusszonen. Aber beim Auftragschweißen wird permanent auf bereits erstarrte Raupen geschweißt. Beim Rundschweißen von Einzelrohren auf der Drehbank folgt diese Wärmeeinflusszone der spiralförmigen Raupe. Beim fallenden Schweißen auf Rohrwänden sind die Wärmeeinflusszonen die Überlappungen, jeweils in der Raupe unter der nachfolgend geschweißten Raupen.

4 Korrosion(-sresistenz) von Auftragschweißungen

Einige der zuvor genannten Punkte und Zusammenhänge sind wissenschaftlich untersucht. Dafür sind Methoden erforderlich, die in der industriellen Praxis weder methodisch Platz haben noch wirtschaftlich tragbar wären. Aus dem schweißtechnisch Machbaren und den realen Anforderungen der Kessel wurde seit 1993 von Lieferanten und Anwendern gemeinsam ein technischer Standard für Abfall-, Ersatzbrennstoff- und Biomasseheizkraftwerke entwickelt (Herzog & Metschke 2009). Der aktuelle Trend geht dahin, den max. Grenzwert der Eisenaufmischung von 5 Gew.-% auf z.B. 3 Gew.-% zu senken.

Laborversuche belegen, dass durch die Erhöhung des Eisenanteils der Korrosionsangriff auf Nickelbasislegierungen zunimmt. Im Labor werden allerdings homogen kristallisierte Gußgefüge untersucht, die nicht mit den dendritisch erstarrten Gefügen der Auftragschweißungen vergleichbar sind.

4.1 Korrosion und Schweißtechnik

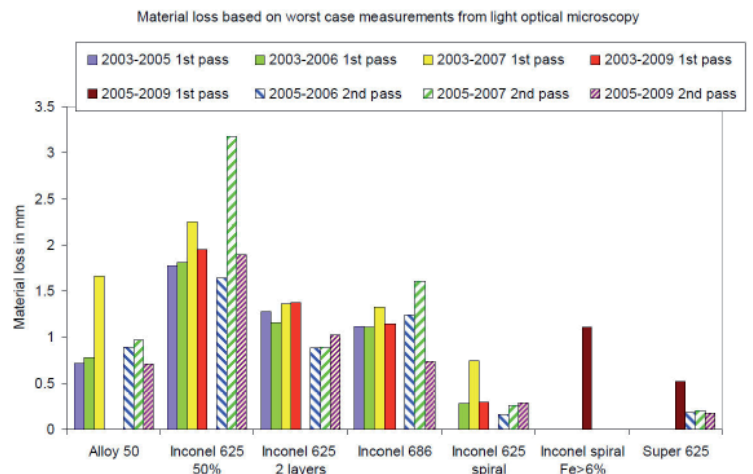
Die 2005 von Herzog & Metschke vorgestellten Ergebnisse zur Korrosion von spiralförmig geschweißten Einzelrohren zeigten die erwartete Tendenz: Je höher die Eisenaufmischung, umso höher die Korrosion. Es gibt aber Kessel, die mit 30% Eisen im Schweißgut seit mehr als 10 Jahren ohne nennenswerte Probleme oder Reparaturbedarf fahren (Herzog & Metschke 2009). Dies wird auch aus den Ergebnissen langjähriger Versuche in einer dänischen MVA ersichtlich (Abbildung 2). Dort zeigt sich, ...

... dass zweilagige Auftragschweißungen besser als einlagige Auftragschweißungen mit 50%

Überlappung sein können,

... dass spiralförmige Schweißungen besser halten können, als Fallnahtschweißungen,

... und dass der Eisengehalt nicht unbedingt eine Rolle spielen muss, wenn man ein spiralförmig geschweißtes Einzelrohr (Alloy 625 mit >6 Gew.-% Eisen) mit Fallnahtschweißungen vergleicht (Alloy 50, 625 und 686 mit <5 Gew.-% Eisen).



Metallurgisch betrachtet ist ein Eisenanteil auch über 5 Gew.-% in Nickelbasislegierungen kein Problem für den Korrosionsschutz. Allein die Tatsache, dass mit Edelstahlrohren (z.B. TP316/ 1.4401 bis 1.4404 mit um die ca. 65 Gew.-% Eisen, TP347/ 1.4550 mit ca. 65 bis 70 Gew.-% Eisen u.v.m.) mehr und mehr gute wirtschaftliche und technische Erfolge im Korrosionsschutz erzielt werden, beweist, dass der Eisengehalt gut „verpackt“ sein muss - kristallografisch gut verpackt in einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Wenn man die Tabelle der vielen Nickelbasislegierungen durchgeht, die als Korrosionsschutz empfohlen werden, dann sind darin Eisengehalte bis 10 Gew.-% zu finden. Allerdings gilt auch hier: es handelt sich dabei nicht um dendritisch erstarrtes Schweißgut, sondern in diesen Tabellen denkt man in Rohren und Blechen mit kristallinem, austenitischem Gefüge.

Abbildung 2: Abzehrungsraten an Auftragschweißungen aus Alloy 50, 625 und 686, ein- oder zweilagig in Fallnaht geschweißt, oder spiralförmig auf Einzelrohre; sowie ein Vollmaterial „Super 625“. Aus Montgomery et al. 2010: Figure 13.

4.2 Korrosion durch Gase

Eisen reagiert bei der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion mit gasförmigem Chlor, das Eisen wird vom Chlor aktiviert („Reaktive Verdampfung“; Krause 1986) und dann an Sauerstoff weitergegeben; deshalb spricht man auch von „Aktiver Oxidation“ oder „chloraktivierter Oxidation“ (Krause 1986; Reichel & Schirmer 1989). Die kristallografische Struktur der ferritischen Werkstoffe (kubisch raumzentriert) und der praktisch ausschließliche Eisengehalt (geringer Gehalt an Legierungselementen), werden vom Chlorgas leicht angegriffen. Das macht auch den Eisengehalt in einer Auftragschweißung zunächst einmal verdächtig und der Angriff findet dort auch tatsächlich immer über die Dendriten statt, Abbildung 3. Jedoch hat die Nickelbasislegierung, im Gegensatz zu den ferritischen Stählen, eine austenitische Struktur (kubisch flächenzentriert).

Nickelbasislegierungen sind mit Chrom und Molybdän gegenüber dem Angriff von gasförmigem Chlor, aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und der Struktur (kubisch flächenzentriert) „besser gestellt“. Leider kann Nickel ebenso wie Eisen bei der gasförmigen Hochtemperatur-Chlor-Korrosion gelöst werden. Dies läuft jedoch langsamer als bei Eisen ab. Auch Chrom wird fast immer mitgelöst. Stabiler verhalten sich Molybdän und Niob.

Der Unterschied zwischen größerem und feinerem Korngefüge ist entlang der Überlappungen, der Wärmeeinflusszone, stark ausgeprägt und deshalb ist auch hier immer ein Unterschied von mehr und weniger Korrosion nebeneinander vorhanden, Abbildung 4.

4.3 Korrosion durch Flüssigkeiten

Das dendritisch erstarrte Schweißgut besteht aus unterschiedlichen Phasen. Unterschiedliche Phasen bedeuten verschiedene elektrochemische Spannungspotenziale. Dies bildet einen idealen Untergrund für elektrolytische Prozesse in Salzschnmelzen. Der Werkstoff wird buchstäblich weg-gewaschen, Abbildung 3, es bilden sich Mulden und Rinnen. Die große Bedeutung der Struktur zeigt sich auch in der besseren Korrosionsresistenz von WIG-Schweißungen im Vergleich zu MIG/MAG-Schweißungen, z.B. wenn Poren in MIG-/MAG-Auftragschweißungen mit WIG ausgebessert wurden.

Beim Alloy 686 ist das dendritische Korngefüge gleichmäßiger (Anm.: Wolfram vergleichmäßig) als beim Alloy 625. Demnach müssten Auftragschweißungen aus Alloy 686 immer länger halten, als solches mit Alloy 625. Doch auch hier gibt es Beispiele, bei denen Alloy 686 keinen wirklichen Vorteil gebracht hat, auch wenn der Angriff von Salzschnmelzen gemildert wurde (Herzog & Spiegel 2005; Herzog & Metschke 2005). Also muss es noch weitere Faktoren geben, die sich auf die Korrosion von Auftragschweißungen auswirken.

4.4 Korrosion der Schweißfolge

In der schweißtechnischen Realität kann die Oberfläche einer Auftragschweißung nicht gleichmäßig hergestellt werden; s. Rückstellmuster in Abbildung 5. Es gibt immer höher- und tieferliegende Bereiche. Natürlich kann die Oberfläche nachbehandelt und eingeebnet werden, z.B. durch ein weiteres, aber kostenaufwändiges Aufschmelzen

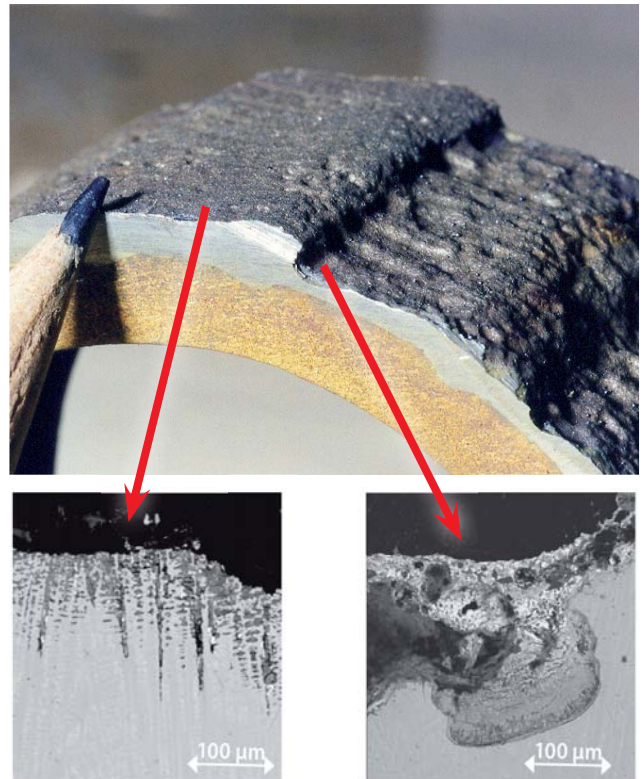


Abbildung 3: Vergleich von flächig abzehrender Hochtemperatur-Chlor-Korrosion entlang der Dendriten und dem muldenförmigen Angriff durch Salzschnmelzen.

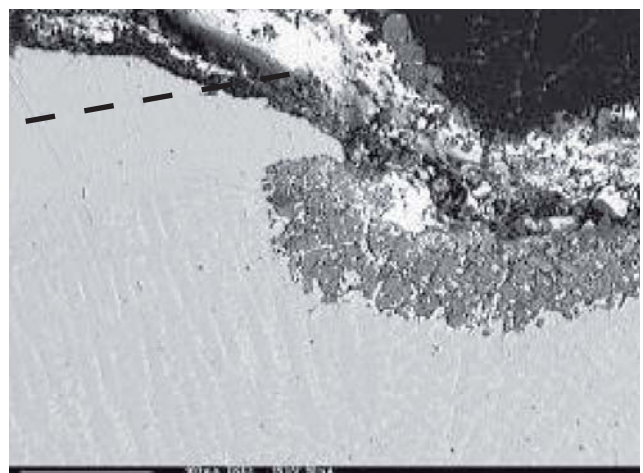


Abbildung 4: Korrosion unter einer Überlappung. Die obere Raupe hat ca. 3 Gew.-% Eisen, die untere ca. 12 Gew.-% und eine gröbere Struktur.

(z.B. WIG-Technik).

Die tieferliegenden Bereiche sind die Überlappungen, die höherliegenden Bereiche die Raupenscheitel. Weil beim Auftragschweißen aus wirtschaftlichen Gründen hohe Depositionsraten erreicht werden müssen und die Nickelbasislegierung die Rohre beim Schweißen nicht optimal benetzt (nicht gleichmäßig auf dem Grundwerkstoff ausbreitet), sind die Raupen aus Nickelbasislegierungen, im Vergleich zu anderen Schweißzusatzwerkstoffen, in der Regel „sehr wulstig“.

Meistens werden die Auftragschweißungen entlang der Überlappungen verstärkt angegriffen, manchmal schon nach einem Betriebsjahr und natürlich dann, wenn sie 8 bis 10 und mehr Jahre erreicht haben.

Spiralförmig auftraggeschweißte Einzelrohre werden entlang der spiralförmig umlaufenden Überlappung angegriffen, Abbildung 5a. Diese Einzelrohre sind meist Überhitzerrohre, der Angriff ist meist auf der Anströmposition am größten.

In Fallnaht auftraggeschweißte Rohrwände werden entlang der parallel laufenden Überlappungen angegriffen, Abbildung 5b.

Bei spiralförmiger und Fallnahtschweißung erfolgt der Angriff immer in der liegenden Raupe, direkt unter der nächsten, darüber geschweißten Raupe (Abbildung 4); die Struktur der Wärmeeinflusszone ist also nicht nur bei Verbindungsschweißungen, sondern auch bei Auftragschweißungen als Schwachstelle bekannt. Die Überlappungen auf in Fallnaht geschweißten Rohrwänden werden häufig auf der Rohrflanke stärker angegriffen, die das Feuer sehen kann.

5 Wärmestromdichte und Korrosion

Im Kessel ist der unmittelbare Einfluss des Wärmestroms auf die Korrosion von Auftragschweißungen häufig direkt mit bloßem Auge sichtbar, Abbildung 6. Dass die Zunahme des Wärmestroms und die Dynamik von Korrosion korrelieren, wird mit Hilfe der Wärmestromsensorik sichtbar gemacht (Spiegel et al. 2010).

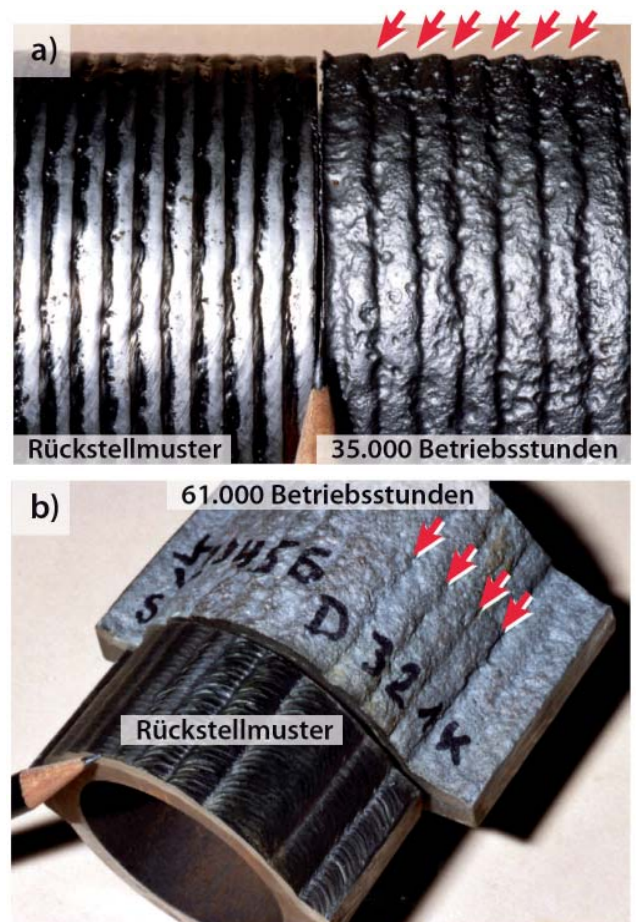


Abbildung 5: Korrosion entlang der Überlappungen. a) spiralförmig auftraggeschweißtes Einzelrohr. b) In Fallnaht geschweißte Rohrwand.

5.1 FEM-Modellierung von Auftragschweißungen

Mittels FEM-Modellierung (Finite Elemente Methode) können Wärmeübergangsberechnungen durchgeführt und beispielsweise die Wärmestromdichte im Maßstab der einzelnen Raupen modelliert werden.

Die obere Hälfte der Abbildung 7 zeigt die Verteilung der Wärmestromdichte [kW/m^2] in einer 1,5 bis 3 mm dicken Auftragschweißung auf einem Verdampferrohr. In diesem Modell wird eine noch nicht verschmutzte Oberfläche mit 55 kW/m^2 beaufschlagt (projizierte Fläche). Das Ergebnis zeigt, dass die Wärme den Weg des geringsten Widerstandes über die weniger dicken Überlappungen nimmt. Auf dem Rohrscheitel steigt die Wärmestromdichte entlang der Überlappungen zwischen den Schweißraupen auf bis zu ca. 59 kW/m^2 an; die Schichtdicke ist entlang der Überlappungen, zwischen den konvexen Schweißraupen, geringer. Innerhalb der konvexen Schweißraupen stellt sich ein Wärmestrom von ca. 50 kW/m^2 ein.

Die untere Hälfte der Abbildung 7 zeigt die aus dem Wärmestrom entstandene Temperaturverteilung. Die Oberflächentemperatur der Auftragschweißung erreicht ca. $282 \text{ }^\circ\text{C}$, ca. $32 \text{ }^\circ\text{C}$ oberhalb der Mediumtemperatur.

Das bedeutet, dass neben der Morphologie der Oberfläche (das sog. Schweißbild), auch das Relief der Wurzel der Auftragschweißung eine Rolle spielt. Überall dort, wo der Abstand zwischen dem Grundwerkstoff und der Oberfläche der Auftragschweißung geringer ist, kann der Wärmestrom besser abgeleitet werden. An solchen Stellen besteht eine Situation wie bei einem Blitzableiter, über den der (Wärme-)Strom abgeleitet wird.

Wenn sich während des Betriebs ein Belag aufbaut, dann werden die Wärmeströme anders geleitet, nicht nur im Maßstab der Rohrwand, zwischen Rohren und Stegen, auch im Maßstab der Raupen und Überlappungen.

Im Maßstab der Rohrwand werden meistens die Kehlen zwischen den Rohren mehr mit Belag



Abbildung 6: Einseitige Korrosion der rechten Rohrflanke, die „das Feuer sieht“; die linke Rohrflanke ist „wie neu“. Beleg für den Einfluss der Wärmestromdichte auf die Korrosion.

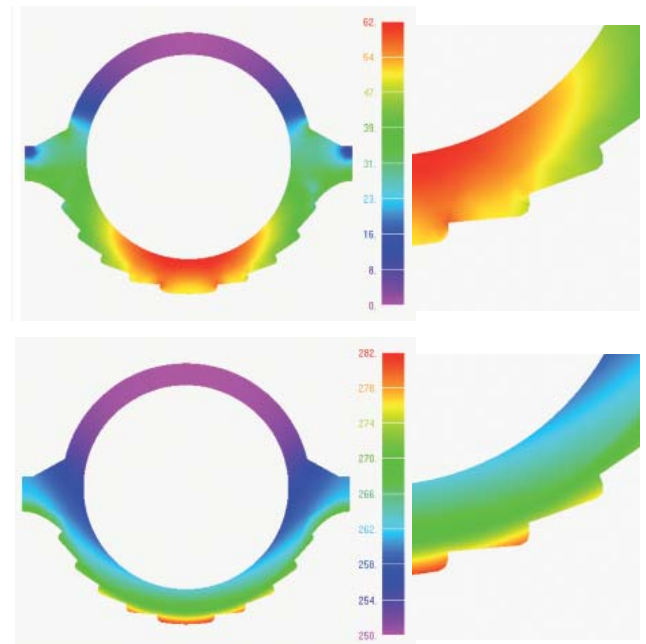


Abbildung 7: Oben: Wärmestromdichte [kW/m^2] in einer Auftragschweißung mit Schichtdicke 1,5 mm an den Überlappungen und 3 mm an den Raupen. Unten: Temperaturverteilung [$^\circ\text{C}$]. Erläuterungen im Text.

aufgefüllt. Der Wärmestrom wird dann den Weg des geringeren Widerstands über die Rohrscheitel nehmen.

Im Maßstab der unterschiedlichen Dicken einer Auftragschweißung, d.h. im Maßstab der konvexen Raupen (dicker) und der Überlappungen (dünner), stellt sich der Wärmestrom zudem auch noch auf das Schweißbild ein. Wird z.B. die Überlappung der Schweißraupen schindelförmig ausgeführt, dann stehen die Raupenränder schroff hervor (sog. schroffer Lagenaufbau; z.B. Abbildung 1 und 3). Die schroffen Raupenränder stehen dann in den Belag hinein und wirken als Blitzableiter für den (Wärme-)Strom. Ungünstigerweise werden so der Wärmestrom und die resultierende Thermophorese von korrosiven Stoffen in Richtung der Überlappungen gelenkt, zu den metallurgisch weniger resistenten Wärmeeinflusszonen. Gelingt beim Auftragschweißen dagegen ein sanftes Auslaufen der Raupenränder, ein kerbfreies Verlaufen zwischen den Raupen, dann stehen nur die konvexen Raupen selbst ein wenig hervor (z.B. Abbildung 6). So kann der Effekt des Blitzableiters gemildert werden und die Thermophorese korrosiver Stoffe wird auf die metallurgisch resistenteren Raupen selbst, an Stelle der Überlappungen/ Wärmeeinflusszonen, gelenkt.

5.2 FEM-Modellierung von Schweißverbindungen

Doch nicht nur bei einer Auftragschweißung hat die Morphologie des Schweißguts, das „Schweißbild“, Einfluss auf die Korrosionsresistenz. In Kesseln mit hohen Wärmestromdichten ist Korrosion entlang der Wärmeeinflusszonen (WEZ) von Schweißverbindungen ein bekanntes Problem. Dieses betrifft im besonderen Schweißnähte, die mit einer gewissen (noch regelkonformen) Überhöhung ausgeführt sind.

Die Abbildung 8 zeigt eine solch korrodierte Schweißnaht am Beispiel einer Verdampferwand (1. Zug eines EBS-Kraftwerks). Neben der vorangegangenen Abzehrung der WEZ über den Rohrumfang, sind zudem die verstärkte Abzehrung der linken Rohrflanke und der Schweißnaht selbst erkennbar. Dies ist auf die Kernströmung des Rauchgases und dem daraus resultierenden, höheren Wärmestrom zurückzuführen, der durch die linke Flanke der Rohre ihrer Verbindungsnaht fließt.



Abbildung 8: Korrosion entlang der Wärmeeinflusszone (WEZ) einer überhöhten Schweißverbindung. Die linke Rohrflanke steht in Richtung der Kernströmung. Rohr und Naht sind dort stärker abgezehrt. Das weist auf den Einfluss der Wärmestromdichte hin.

Die Abbildung 9 zeigt zwei Modellierungen zur Wärmestromdichteverteilung an Schweißnähten:

- Beide Nähte sind mit einer Überhöhung von 3 mm ausgeführt. Die Kerbe im Modell rechts ist 0,5 mm tief.
- Für beide Modellierungen gilt: Rohrwerkstoff 16Mo3, Wanddicke 5 mm, Beheizung ca. 22 kW/m² (konvektiv mit addiertem Strahlungs-

anteil), Rauchgastemperatur 650°C, Frischdampf­temperatur 400°C. Für Rohrmaterial und Schweißgut ist dieselbe Wärmeleitfähigkeit angenommen worden (Anm.: Die Wärmeleitfähigkeit des Schweißguts müsste im Vergleich zum Rohrmaterial aufgrund der unterschiedlichen Gefügeausbildung etwas geringer sein. Dieser Einfluss wird hier vernachlässigt).

- Durch die Materialüberhöhung ergeben sich in der Wärmeeinflusszone signifikant höhere Wärmestromdichten von ca. 31 kW/m², an statt von ca. 22kW/m² am Rohr.
- Verschärfend wirkt sich im Modell die Kerbe an der Wärmeeinflusszone aus. Dort steigt die Wärmestromdichte lokal auf 35 kW/m² an.

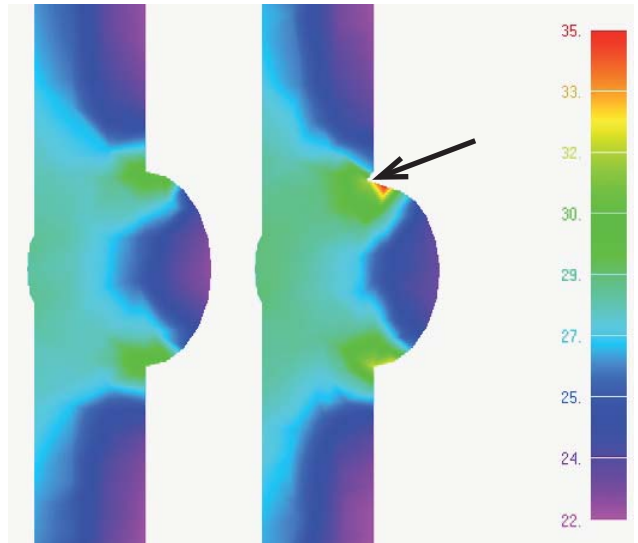


Abbildung 9: Wärmestromdichte (kW/m²) an Schweißverbindungen. Links: 3 mm Nahthöhe ohne Kerbe. Rechts: 3 mm Nahthöhe und 0,5 mm tiefe Kerbe (am Pfeil). Erläuterung im Text.

6 Anforderungen an Auftragschweißungen/ Schweißverbindungen

Zusammenfassend sollte man bei Auftragschweißungen und, mit Einschränkungen bzgl. der Geometrie, auch bei Schweißverbindungen beachten:

Mikroskopische Eigenschaften:

- ...dendritisches Gefüge: chemisch und strukturell möglichst homogen ausführen
- ...feines Korn ist resistenter als grobes Korn
- ...Wärmeeinflusszonen sind sensitive Bereiche

Makroskopische Eigenschaften:

- Eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke schweißen (Wurzel und Oberfläche), ...
- ...d.h. möglichst geringer und auch möglichst gleichmäßig tiefer Einbrand
- ...d.h. schroffe Raupenränder und wulstige Schweißraupen möglichst vermeiden
- ...d.h. auf ein gleichmäßiges Schweißbild, eine möglichst glatte Oberfläche achten

7 Zusammenfassung

In Kesseln zur Verbrennung von Abfall, Ersatzbrennstoffen und Biomassen kommt es zur Korrosion an Auftragschweißungen mit Nickelbasislegierungen auf Verdampferwänden und Überhitzerrohren.

Meist ist der Eisengehalt eine vermutliche Ursache dafür. Auftragschweißungen mit einem schroffen Lagenaufbau zeigen einen verstärkten Angriff entlang der Überlappungen, häufig verursacht durch Salzschnmelzen.

Der Belag wird stochastisch abgelagert, je nachdem was das Rauchgas gerade mitbringt. Wenn er lokal Angriffe auslöst, z.B. auf Rohrscheiteln, an Rohrflanken, oder an einzelnen Überlappungen, dann muss es eine Ursache dafür geben, warum der Belag genau an diesen Stellen angreift. Wenn Auftragschweißungen gemäß dem technischen Standard geschweißt wurden, dann liegt diese Ursache nicht im Werkstoff oder im Belag, sondern woanders.

Die Dicke der Auftragschweißung hat einen direkten Einfluss auf den übertragenen Wärmestrom. Die Dicke wird durch die Morphologie der Oberfläche und der Wurzel bestimmt. Die Morphologie der Wurzel im Grundwerkstoff hängt von der Schweißtechnik, dem Lagenaufbau und dem handwerklichen Können ab. Bereits mit dem Aufrauen des Grundwerkstoffs (Sandstrahlen) oder der Zusammensetzung des Schweißgases, beginnen grundlegende Entwicklungen der Eigenschaften in der Auftragschweißung. Und daraus resultiert auch der Einbrand, sprich: die Eisenaufmischung. Ebenso hängt die Morphologie der Oberfläche der Auftragschweißung von Schweißtechnik, Lagenaufbau etc. ab.

Letztendlich leitet der Wärmestrom den Stoffstrom innerhalb der Beläge. Der Wärmestrom aktiviert die Salze in den Belägen, mobilisiert sie und leitet sie zur Werkstoffoberfläche (Kältefalle). Weil der Wärmestrom entlang der Überlappungen/ Wärmeeinflusszonen besser abgeleitet werden kann, findet hier ein bevorzugter Stofftransport statt.

Der Eisengehalt in Auftragschweißungen mit Nickelbasislegierungen verschlechtert nicht allein die Korrosionsresistenz, aber die Eisenaufmischung beeinflusst die Kristallisation des Schweißguts während der Abkühlung negativ. Nachdem der Eisengehalt mit den heutigen Messgeräten (tragbare Spektroskopiegeräte) relativ einfach zu analysieren ist, sollte man den Eisengehalt als stellvertretende Größe bei der zerstörungsfreien Prüfung nehmen. Der momentane technische Standard von „Eisengehalt <5 Gew.-%“ sollte eingehalten werden.

Bei Schweißverbindungen treffen, wie bei Auftragschweißungen, zwei ungünstige Faktoren zusammen. Einerseits die strukturell schwächere Wärmeeinflusszone und andererseits die lokal erhöhte Wärmestromdichte als treibende Kraft zur Korrosion.

Literatur

Herzog, Th. (2007): Belagsentwicklung und Korrosion auf Dampferzeugerrohren bei der Verbrennung von Abfällen und Biomasse. Freiburger Forschungshefte: 136 S.

Spiegel, W., Herzog, Th., Magel, G., Müller, W. & Schmidl, W. (2010): Korrosion in Dampferzeugern mit schwierigen Brennstoffen. 42. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden: S. 455-474. Verfügbar auf www.chemin.de

Ishitsuka, T. & Koichi, N. (1999): Solubility study on protective oxide films in molten chlorides created

- by refuse incineration environment. NACE Conference 1999, Paper No. 78: 9 Seiten
- Ishitsuka, T. & Koichi, N. (2002): Stability of protective oxide films in waste incineration environment – solubility measurement of oxides in molten chlorides. Corrosion Science, Vol. 44, 2: S. 247-263
- Herzog, Th. & Spiegel, W. (2005): Corrosion of Nickelalloy Weld Overlays at High Steam Parameters, tested on a Superheater of a German Waste-to-Energy Plant. General Assembly of the Prewin Network at Porto, November 2005. Verfügbar auf www.chemin.de
- Herzog, Th., Spiegel, W. & Müller, W. (2002): Specifications for the Production of Weld Overlays. Gemeinschaftsprojekt der Firmen Uhlig Rohrbogen GmbH, Müllheizkraftwerk Schwandorf Betriebsgesellschaft mbH und CheMin GmbH im Rahmen des Prewin Network, www.prewin.eu [Der Abschlussbericht kann auch angefordert werden bei chemin@chemin.de.]
- Cieslak, M.J. (1991): The Welding and Solidification Metallurgy of Alloy 625. Welding Journal, Research Supplement, Issue 2: S. 49-56
- DuPont, J.N., Lippold, J.C. & Kiser, S.D. (2009): Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys. John Wiley and Sons: 440 S.
- Herzog, Th. & Metschke, J. (2009): Cladding(ge)schichten, Erfahrungen als Grundlage für Qualitätsanforderungen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. & Beckmann, M. (Hrsg): Energie aus Abfall. Band 6, TK-Verlag Neuruppin: S. 505-516. Verfügbar auf www.chemin.de
- Montgomery, M., Hansson, A.N., Jensen, S.A., Vilhelmsen, T. & Nielsen, N.H. (2010): In situ corrosion testing of various nickel alloys at Måbjerg waste incineration plant. Proceedings of EuroCorr 2010 at Moscow, 13.-17. September 2010, Paper No. 9371: 16 S.
- Herzog, Th. & Metschke, J. (2005): Korrosionsbeständigkeit von Schweißplattierungen (Alloy 625) mit unterschiedlichen Eisenaufmischungen - Schott-Verdampferrohre nach 35.000 Betriebsstunden. Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar, 11.-12. Februar 2009. Verfügbar auf www.chemin.de
- Krause, H.H. (1986): High temperature corrosion problems in waste incineration systems. Journal of Materials in Energy Systems, Vol.7, 4: 322-332
- Reichel, H.-H. & Schirmer, U. (1989): Waste incineration plants in the FRG: Construction, materials, investigation on cases of corrosion. Werkstoffe und Korrosion, Jahrgang 40: S. 135-141
- Spiegel, W., Magel, G., Herzog, Th., Müller, W. & Schmidl, W. (2010): Empirische Befunde am Kessel - Wärmestromdichte korreliert mit Korrosionsdynamik. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. & Beckmann, M. (Hrsg): Energie aus Abfall. Band 7, TK-Verlag Neuruppin: S. 271-286. Verfügbar auf www.chemin.de