

# Ansätze einer Systematik der Korrosionsphänomene für MVA

Thomas Herzog & Werner Schmidl  
CheMin GmbH Augsburg

## Vorwort

Bei der täglichen Arbeit an Schadensuntersuchungen, der Optimierung der technischen Effizienz oder der Brennstofffolgenbewertung wäre neben den bestehenden Richtlinien ein weiteres Blatt mit den typischen "Schäden in MVA" wünschenswert. Nach Ansicht einer Zahl von Betreibern sowie der Autoren finden einerseits die Korrosionsphänomene einer MVA noch keinen Platz in den bestehenden Richtlinien oder Büchern. Andererseits sieht man sich einer Vielzahl von Begriffen gegenüberstehen, die für die konkrete Anwendung in MVA noch nicht genügend sortiert sind oder ein intensives Literaturstudium voraussetzen.

Dabei geht es den "Praktikern an den Müllkesseln" natürlich nicht darum, eine weitere Richtlinie befolgen zu müssen. Aber es ist ein Ärgernis darüber zu spüren, dass die offensichtlich selben Korrosionsphänomene häufig mit unterschiedlichen Bezeichnungen belegt werden. Die Autoren dieses Beitrags sehen sich selber "mitschuldig" an diesem Zustand. Das erschwert z.B. das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Schaden und betrieblichem Ablauf, vor allem aber die Verknüpfung mit den Erfahrungen der Kollegen und deren mehr oder weniger erfolgreichen Abhilfemaßnahmen.

Für die andere Seite, der Seite der Forschungseinrichtungen, Untersuchungsbüros und Gutachter besteht aber das Problem des "schmalen" Budgets oder der Informationslage vor Ort, so dass oftmals keine völlige Durchdringung der Schadenszusammenhänge ermöglicht wird. Und aus der öffentlichen Hand oder den Verbänden fließen die Mittel z.B. für praxisbezogene Forschungsprojekte zwischen Büros und Betreibern erst, wenn der Notstand um Abhilfemaßnahmen an die Luken der Kessel klopft.

## 1. Mögliche Begriffe

Durch den VDI ist mit der Richtlinie 3822, Blatt 1 bis 5, der Grundstock für die Beschreibung für die Beschreibung von Schäden gegeben. Ein wichtiges Moment des Werks ist, dass eine verbale Basis geschaffen ist. Sollte z.B. ein und derselbe Schaden von unterschiedlichen Büros oder Gutachtern untersucht werden, sollte zumindest bis zur Beschreibung der beobachtbaren Phänomene bzw. der Schadensmerkmale ein sehr ähnlicher Berichtstext entstehen. Die Schadensart muss danach aus den Schadensmerkmalen abgeleitet werden, was aber von der verfügbaren Datendichte oder der Deutlichkeit der Schadensmerkmale abhängt. Dies gilt um so mehr für die anschließende Benennung der Schadensursache, aus der dann noch Abhilfemaßnahmen entwickelt werden müssen.

Beschaut man sich in den Archiven von MVA die Beschreibungen von Schäden, so stößt man auf verschiedene Schadensmerkmale, die noch nicht von o.g. Werken abgedeckt werden (Bsp. in Tafel 1 oben). Und es ist eine umfangreiche Sammlung von Begriffen für häufig ein und die selbe Schadensart nachzulesen (Bsp. in Tafel 1 unten).

Die häufig verwendeten – auf dem Markt befindlichen – Begriffe kann man in ca. 3 Gruppen gliedern:

Gruppe 1: Morphologische Beschreibung der Phänomene, z.B.:

- “Flächige Abzehrung”
- “Selektive Korrosion”
- “Mulden-/Lochkorrosion”

Diese Gruppe basiert auf der rein visuellen Untersuchung und kann in der Regel von allen nachvollzogen werden, es sind meist mit bloßem Auge erkennbare bzw. mit einfachen Mitteln messbare Schadensmerkmale (Prüfung mittels Ultraschall, magnetinduktive Verfahren oder eine Schiebelehre).

Gruppe 2 geht einen Schritt weiter und stellt einen Zusammenhang mit einer schadensfördernden oder schadensbedingenden Ursache her, z.B.:

- “Salzschmelzen-Korrosion”
- “Aktive Oxidation”
- “Hochtemperaturkorrosion”

Diese Gruppe stellt Schadensarten in große Themengebiete hinein und benötigt dazu eine vorherige analytische Prüfung. Beim Leser wird Grundwissen vorausgesetzt.

Gruppe 3 benennt, ebenfalls nach chemischen Untersuchungen, die die Korrosion auslösenden, aggressiven Medien, z.B.:

- “Chlorkorrosion”
- “Chlorinduzierte Korrosion”
- “Hochtemperatur-Chlorkorrosion”
- “Chlorinduzierte “aktive Oxidation” (Chlorkorrosion)”

Diese 4 Begriffe mögen zunächst sehr ähnlich klingen. Die Korrosions-mechanismen können aber sehr unterschiedliche Schadensmerkmale verursachen, verschiedene Schadensursachen haben, nur schadensbegünstigend gewesen sein etc.

In Anlehnung an die VDI 3822 kann z.B. folgender Geltungsbereich für eine mögliche Systematik mit Korrosionsschäden an Wärmetauscherflächen in MVA eröffnet werden, die feuerfesten, nicht-metallischen Werkstoffe werden zunächst vernachlässigt:

- Unlegierte Stähle (Rohre und Stegbleche, jeweils VD)
- Niedriglegierte Stähle (VD-/ÜH-Rohre und Stegbleche)

- Hochlegierte Stähle (Rohre und Halteteile, jeweils VD und ÜH)
- Nickel-Basislegierungen (Verbundwerkstoffe, Auftragsschweißung und Halteteile)
- Schweißzusatzwerkstoffe (UP-Nähte, Verbindungs- und Auftrags-schweißungen)

Aus dem Geltungsbereich auszuschließen sind z.B. die "echten Verschleißteile", z.B. die Schwerter in der Müllaufgabe, ungekühlte Zwickelbleche zwischen Ausbiegungen oder um Messöffnungen. Ebenso sind Herstellungsfehler auszuschließen, wie z.B. Verdampferrohre ohne Kohlenstoff (ein Einzelfall, wurde möglich durch Recyclingstahl), Kupfer-reiche Überhitzerrohre (mit gefälschten Umstempelungen), Molybdän-freie Spritzschichten aus angeblichem Alloy 625 (soll 8-10 Gew.-% Molybdän enthalten).

Für den Bereich der MVA sollten evtl. Thermische Spritzschichten vorerst noch ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich sind noch mit keinem Verfahren zum Korrosionsschutz so viele positive bis negative Resultate erzielt worden, wie mit diesem. Die Klärung der Zusammenhänge wird momentan angestrebt und soll Dank bayerischer Forschungsmittel geschehen.

## 2. Schadensmerkmale und Schadensursachen

Tafel 2 zeigt Beispiele für MVA-typische Schadensmerkmale an Verdampferrohren aus niedriglegiertem Stahl (15 Mo 3). In Tafel 3 sind in ähnlicher Art Beispiele für Schweißplattierungen mit Alloy 25 gegeben. Weitere Erläuterungen sind in den Tafeln enthalten.

Die Gegenüberstellung in Tafel 4 soll deutlich machen, dass an unterschiedlichen Bauteilen und Werkstoffen sehr ähnlich aussehende Schadensmerkmale auftreten, denen vergleichbare Korrosionsmechanismen zu Grunde lagen (die Tafel soll natürlich nicht aussagen, dass flächige, selektive oder Salzschnmelzen-Korrosion auf niedriglegierten und hochlegierten-geschweißten Werkstoffen das selbe sind).

Wie einleitend erwähnt wäre eine Richtlinie für MVA-typische Schäden wünschenswert, die in Anlehnung an die VDI 3822 Schadensmerkmale, Schadensarten etc. gliedert. Wahrscheinlich kann für MVA nie ein abschließendes Werk über Schadensmechanismen geschrieben werden, das haben die Erfahrungen mit plötzlich verfügbaren Brennstoffen z.B. nach dem Auftreten von BSE gelehrt. Und trotzdem: Schadensmerkmale entstehen aufgrund thermo-dynamischer Prozesse zwischen Stoffen, die mineralogisch (z.B. die rauchgasseitigen Salz-Asche-Beläge auf den MVA-Werkstoffen) und metallurgisch (das Kesselrohr) bzw. wiederum mineralogisch (Feuerfeste Werkstoffe) beschrieben werden können.

Wenn auch die Fülle der korrosiv reagierenden Agenzien sehr wahrscheinlich unerschöpflich bleiben wird, sind in den MVA zwei sehr dynamische Wechselwirkungen vorwiegend vertreten: Die zwischen Flüssigkeiten (z.B. Salzschnmelzen) und dem Feststoff (Kessel) sowie zwischen Gasförmigen Medien und dem Kessel.

#### Bsp. Wechselwirkung Flüssigkeit-Feststoff:

Hier sind strenggenommen zwei Entstehungsmomente von Flüssigkeiten zu beachten, die der Kondensation (z.B. kondensieren auf dem Kesselrohr Salze) oder das Aufschmelzen der anhaftenden Salz-Asche-Beläge.

Die Kondensation ist in Verdampfern und Überhitzern beim Anfahren der Verbrennung möglich. Danach werden hohe Oberflächentemperaturen erreicht, die eine Kondensation der MVA-typischen, korrosiven Medien eher verhindern, da diese Salze hohe Dampfdrücke besitzen.

Das Aufschmelzen der Beläge (in der engl. sprachigen Literatur: hot corrosion) kann wiederum auf zwei Wegen erfolgen: Entweder durch Verschiebung der chemischen Gleichgewichte hin zu schmelzfähigen Zusammensetzungen oder durch die Erhöhung der Materialtemperaturen.

#### Bsp. Wechselwirkung Gas-Feststoff:

Hier sind aufgrund der Partialdrücke, vor allem der von Schwefel und Chlor gegenüber Sauerstoff, unterschiedlichste Reaktionen möglich. Diese werden grafisch in den sog. Pourbaix-Diagrammen zusammengefasst. Man kann die Daten für diese Diagramme aus empirischen Versuchen bis hin zu thermodynamischen Rechenprogrammen ermitteln.

In MVA ist die "klassische Wechselwirkung" von Gas und Feststoff die durch Chlor katalysierte Oxidation (auch: Chlorinduzierte Korrosion). Soll dies in der Praxis einer Schadensuntersuchung nachgewiesen werden, so sind analytische Untersuchungen bzw. umfangreiche Analysenprogramme und die Korrelation mit Betriebsdaten erforderlich.

### 3. Anwendung und Ausblick

Anhand der Tafel 5 soll das Potential der vorgeschlagenen Systematik bzw. der systematischen Erfassung von Schäden gezeigt werden, die eine induktive Verknüpfung von Schadensbildern vor Ort ermöglichen soll.

In den gezeigten Beispielen schädigen mulden- und wannenförmige Vertiefungen (Schadensmerkmale) eine Schweißplattierung mit Alloy 625. Es ist links das Beispiel eines Verdampferrohres (80 bar/295°C) und rechts das eines Überhitzerrohres (Schott-Überhitzer im 2. Zug, 40 bar/410°C) abgebildet. Andere, ebenfalls vorhandene Korrosionsformen sind bei beiden Rohren nicht schadensverursachend. Das Schadensbild ist auf beiden Rohren sehr ähnlich, sowohl makroskopisch wie auch mikroskopisch.

Elementverteilungsbilder zeigen jeweils aus beiden Rohren Mulden im Querschnitt ("element maps"; der Farbverlauf bedeutet, dass das jeweilige, abgebildete Element in seiner Konzentration von Schwarz nach Gelb zunimmt). Das dendritische Gefüge der Schweißplattierung wird in beiden Fällen geschnitten, es findet keine selektive Korrosion im Gefüge statt (s. element maps von Nickel (chem. Kürzel: Ni), Niob (Nb), Molybdän (Mo) und Eisen (Fe)). Dies legt nahe, dass es sich sehr wahrscheinlich um ein Auflösen des Schweißguts in einer Flüssigkeit handelt, d.h. durch eine Schmelze.

Während in den Mulden auf dem Verdampfer die Elemente Zink, Kalium und Chlor (Zn, K und Cl) beteiligt sind, sind auf dem Überhitzer vor allem Kalium und Schwefel bzw. Sulfat

(K und S) zu finden. D.h., das die beiden, sehr unterschiedlichen Bauteile durch einen vergleichbaren Korrosionsmechanismus, aber durch sehr unterschiedliche chemische Ursachen geschädigt werden.

Die Beispiele der Tafeln 4 und 5 zeigen, dass eine Systematik für MVA bis zur Ebene der Schadensmerkmale vielleicht schon möglich wäre.

#### Genannte Literatur:

VDI 3822 Blatt 1: Grundlagen, Begriffe und Definitionen. Ablauf einer Schadensanalyse.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1984

VDI 3822 Blatt 2: Schadensanalyse. Schäden durch mechanische Beanspruchung.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1984

VDI 3822 Blatt 3: Schadensanalyse. Schäden durch Korrosion in wässrigen Medien.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1990

VDI 3822 Blatt 4: Schadensanalyse. Schäden durch thermische Beanspruchung.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1999

VDI 3822 Blatt 5: Schadensanalyse. Schäden durch tribologische Beanspruchung.  
Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH 1999