

Entwicklung von Werkstoffbeständigkeitsdiagrammen und Beschichtungen für chlorhaltige Umgebungen des Apparate- und Anlagenbaus (I)

S. Doublet, T. Weber, M. Schütze

Email: weber@dechema.de

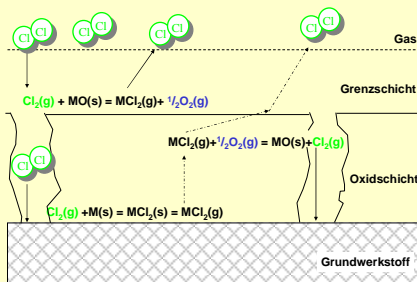
gefördert durch AiF

Projektzeitraum: 01.05.2002 - 30.09.2005



PROBLEMSTELLUNG

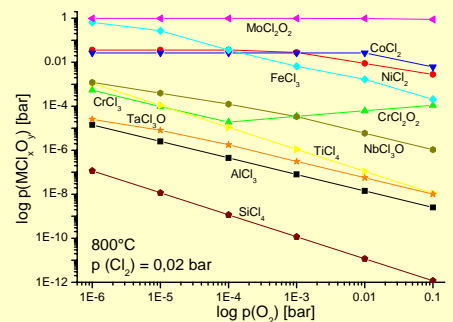
Hochtemperatur-Chlorkorrosion tritt bei diversen industriellen Prozessen der Chlorchemie aber auch der Sondermüll- und Hausmüllbehandlung auf. Insbesondere bei hohen Temperaturen von über 500°C findet bei metallischen Werkstoffen ein starker Korrosionsangriff statt, wobei die betroffenen Werkstoffe anstelle einer schützenden Oxidschicht flüchtige Metallchloride ausbilden, die aus der Werkstoffoberfläche abdampfen und zu einem rapiden Materialabtrag führen. Erschwerend kommt hinzu, dass sich ein Kreislaufprozess ausbilden kann, bei dem abdampfende Metallchloride in Bereichen höherer Sauerstoffpartialdrücke an der Werkstoffoberfläche oxidiert werden und das dabei freigesetzte Chlor zurück in den Werkstoff gelangen und dort wiederum zur Chloridbildung führen kann. Dieser Prozess wird 'Aktive Oxidation' genannt.



Chlorkorrosionsmechanismus 'Aktive Oxidation'

Der Korrosionsangriff ist abhängig von der Temperatur, den Chlor- und Sauerstoffgehalten sowie von den im Werkstoff enthaltenen Legierungselementen. Weitere Einflußgrößen sind die Strömungsbedingungen sowie die Geometrie der betroffenen Komponenten.

Ein Werkstoff gilt als hinreichend korrosionsbeständig, wenn der Dampfdruck der gebildeten flüchtigen Metallchloride den Wert von 10⁻⁴bar nicht überschreitet. Dies entspricht einer Abtragsrate von etwa 1mm pro Jahr. Die Untersuchungen haben ergeben, daß dieses Kriterium unter reduzierenden Bedingungen nicht angewendet werden kann, da höhere Korrosionsraten auftreten. Im Rahmen dieses Projekts sollten Beständigkeitsdiagramme von Legierungselementen und Korrosionsschutzschichten entwickelt werden.



Grenzl意思en der Metall(oxi)chloridpartialdrücke von 10⁻⁴bar in Abhängigkeit der O₂- und Cl₂-Gehalte

Versuchsdurchführung

Neun kommerzielle Werkstoffe wurden untersucht. Die Zusammensetzung der 5 Fe-Basislegierungen und 4 Ni-Basislegierungen ist in nebenstehender Tabelle gegeben. Die Versuchsdauern betragen 30h und 100h bei 800°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 0,75cm/s. Drei verschiedene Gaszusammensetzungen wurden ausgewählt:

- 2% Cl₂, 3 ppm O₂, Rest Ar
- 0,2% Cl₂, 3 ppm O₂, Rest Ar
- 0,2% Cl₂, 1% O₂, Rest Ar

Alle Proben wurden in separaten Quarzglasrohren ausgelagert, um Querkontaminationen durch abdampfende Metallchloride zu vermeiden. Nach Versuchsende wurden die Proben wasserfrei präpariert und mittels Lichtmikroskopie, REM und Mikrosonde untersucht.

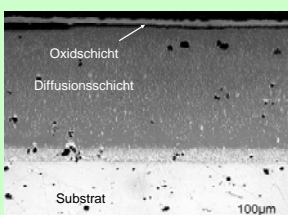
Untersuchte Werkstoffe

Nominelle Werkstoffzusammensetzungen in Gew.-%

Material	Fe	Ni	Cr	C	Mo	Si	Mn	Al	Co	Cu	Y	Zr
Alloy 690	8,7	Rest	27,85	0,02	-	0,15	0,2	-	-	-	-	-
Alloy B2	1,88	Rest	0,64	0,003	26,7	0,02	0,57	-	0,06	-	-	-
Alloy 214	3,66	Rest	16,12	0,04	-	0,1	0,2	4,41	-	-	0,006	0,03
Alloy 602CA	9	Rest	25,2	0,18	0,04	0,05	-	2,08	-	-	0,12	0,1
13Cr Mo 4	Rest	-	0,88	0,17	0,46	0,22	0,6	-	-	-	-	-
G-X70Si15	Rest	-	-	0,7	-	15	0,5	-	-	1	-	-
AC 66	Rest	32	27,4	0,056	-	0,2	-	0,01	-	-	-	-
Alloy 36	Rest	36	0,2	<0,03	-	<0,2	<0,35	-	<0,5	-	-	-
Aluchrom W	Rest	-	17	<0,08	-	<0,5	<0,6	5	-	-	-	<0,3

Einfluß des Sauerstoff- und Chlorgehaltes

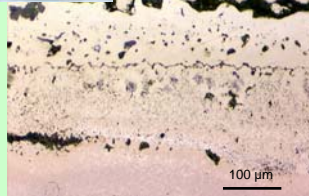
Die Anreicherung von Aluminium an der Werkstoffoberfläche mittels Diffusionsverfahren führt zu einer hohen Korrosionsbeständigkeit bei Cl₂-haltigen Atmosphären mit hohen O₂-Konzentrationen [1]. Bei niedrigen Sauerstoffgehalten kommt es jedoch zu einem starken Korrosionsangriff nach nur geringen Versuchszeiten aufgrund der Bildung von flüchtigen Al-Chloriden.



602CA mit Al-Diffusionsschicht nach 1000h bei 800°C in Luft + 2% Cl₂, Querschliff [1], im Diagramm mit 'x' bezeichnet



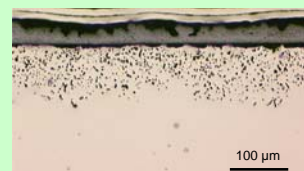
602CA mit Al-Diffusionsschicht nach 100h bei 800°C in Ar-2%Cl₂-3ppm O₂, der Einfluß der Anströmung (von links) ist zu erkennen (kleines Bild), im Diagramm mit 'o' bezeichnet



Auch im Bereich niedrigerer Chlorgehalte tritt ein starker Angriff auf, erst bei einem erhöhten Sauerstoffgehalt verbessert sich die Beständigkeit des mit Aluminium legierten Werkstoffes (unten links). Mit Chrom legierte Werkstoffe weisen auch hier einen starken Angriff auf (rechts).

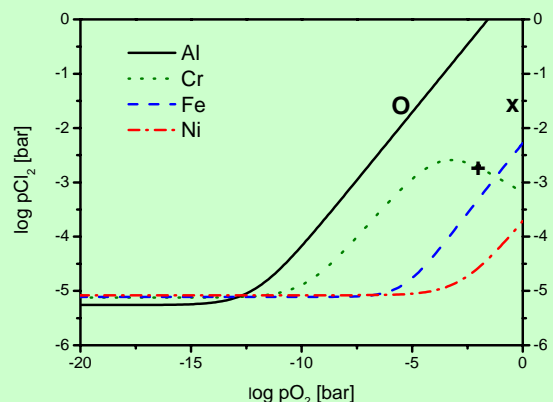


602CA (links) und 690 (rechts) nach 100h bei 800°C in Ar-0,2% Cl₂-1%O₂, Querschliff, im Diagramm mit '+' bezeichnet



Stabilitätsdiagramme

Der neu entwickelte Typ von Stabilitätsdiagrammen bezieht neben der Thermodynamik auch Diffusionsvorgänge in der Gasgrenzschicht, die von der Strömungsgeschwindigkeit und der Geometrie der umströmten Fläche abhängen, in die Berechnungen ein. Auch der Einfluß von laminarer und turbulenter Strömung läßt sich abbilden.



Die eingezeichneten Kurven markieren einen Abtrag von 0,1 mm/a für eine ebene Platte mit einer Länge von 1,5 cm bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,75 cm/s (entsprechend den Laborversuchsbedingungen)

Schutzschichtentwicklung

Schutzschichten auf der Basis von Al-Diffusionsschichten können keine hinreichende Korrosionsbeständigkeit bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bieten, da eine starke Abdampfung von Al-Chloriden auftritt. Aussichtsreich erscheint die Schichtentwicklung auf der Basis von molybdänhaltigen Phasen, da die Bildung von Mo-Chloriden kinetisch verlangsamt abläuft.