

Schmidl, W.; Klotz, S.; Molitor, D.; Schneider, D (2021)

**Cladding als Hochtemperatur-
Korrosionsschutz – Erfahrungen aus
Applikationsbegleitung, Performance und
Monitoring**

In: DVS-Berichte Band 372 (2021)
Schweißen im Anlagen- und Behälterbau
DVS Media GmbH, Düsseldorf 2021
S. 67-72

Cladding als Hochtemperatur-Korrosionsschutz – Erfahrungen aus Applikationsbegleitung, Performance und Monitoring

Dipl.-Geol. Werner Schmidl, Dipl.-Geogr. Susanne Klotz, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Molitor, Dipl.-Ing. (FH) Dominik Schneider

1.	Korrosionsszenario	1
2.	Gefügemerkmale von Schweißplattierungen im Korrosionsszenario	2
3.	Thermochemische Randbedingungen	3
4.	Qualitätsbegleitung	4
5.	Monitoring	6
6.	Werkstoff- und Performancetest	6
7.	Fazit und Zusammenfassung.....	7
8.	Quellen	8

Korrosion in Kesselanlagen mit Abfall und abfallhaltigen Biomassen als Brennstoff stellt auf den Wärmetauscherflächen in den Strahlungszügen oberhalb der Feuerfestauskleidung und auf den Heizflächen im konvektiven Teil eine sehr hohe Materialbelastung dar. Es werden dort häufig Schweißplattierungen aus Nickelbasislegierungen (vornehmlich 2.4831, „Alloy 625“ und 2.4606 „Alloy 686“) als Korrosionsschutz eingesetzt. Das Endergebnis einer Plattierung mit einer Nickelbasislegierung ist von vielen Parametern (Schweißverfahren, Schweißparametern, Schutzgas, Grundwerkstoff und dessen Vorbereitung, etc.) abhängig und kann demzufolge auch verschiedene Ausprägungen haben. Die Abzehrung der Schutzschicht entsteht durch Hochtemperatur-Chlorkorrosion und Salzschnmelzenkorrosion. Die treibende Kraft hinter den Korrosionsvorgängen ist ein im Rohrbelag abgelegtes chemisches Potential und dessen Aktivierung durch variierenden Wärmefluss. Je nach Gefügeausbildung und Korrosionsangriff entstehen sehr unterschiedliche Schadensbilder, die von CheMin seit vielen Jahren für europäische Anlagenbetreiber erfasst, beurteilt, kartiert und monitort werden. Aus dieser Erfahrung leiten sich Hilfestellungen für die Qualitätssicherung bei der Plattierung und Testmöglichkeiten für Schutzschichten ab, die die Autoren hier darlegen.

1. Korrosionsszenario

Durch Hochtemperatur-Chlorkorrosion und durch Salzschnmelzenkorrosion entsteht an den Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung (MVA), aber auch in Biomasseverbrennungsanlagen und EBS-Kraftwerken, ein großer wirtschaftlicher Schaden, der vor allem über Einbußen in der Verfügbarkeit wirkt. Seit vielen Jahren laufen die Bemühungen der Betreiber solcher Anlagen, durch vorausschauende Instandhaltung den Anforderungen zu begegnen. Neben Feuerfestsystemen spielen auch Schweißplattierungen und andere metallische Schutzschichten eine gewichtige Rolle im Kampf gegen Abzehrung durch Korrosion. Abbildung 1 zeigt eine typische

Ausprägung eines Korrosionsszenarios einer auf ein warmfestes Rohr applizierten Nickelbasislegierung.



Abbildung 1: Eine feuerraumseitig schweißplattierte Wärmetauscher-Rohrwand (links „neu“) erfährt durch Salzschnmelzen und Hochtemperaturchlorkorrosion eine Abzehrung, hier lokal bis zum Grundwerkstoff an der Überlappungszone zweier Schweißraupen (rechts „alt“). Die bedingenden Faktoren sind: chemisches Reservoir im aufliegenden Salz-Asche-Belag, unterschiedliche Wärmestromdichte im Belag, primär differente Gefügeausprägung.

Die passivierende Wirkung von typischen Eisenbegleitelementen (Chrom, Mangan, Molybdän etc.) lässt bei einem chlorinduzierten Hochtemperaturkorrosionsangriff stark nach und das Element Nickel tritt in Kombination mit den genannten Vertretern, aber auch mit der Columbiumgruppe (Nb, Ta und Cb etc.), als korrosionshemmend in den Vordergrund. Aus diesem Grund haben sich Nickelbasislegierungen im Korrosionsschutz der Wärmetauscherflächen von MVA und verwandten Anlagen durchgesetzt. Die Abzehrungen der Membranwände können dadurch erheblich gesenkt werden. Eine Standzeiterhöhung um das 10-fache ist vielfach erreichbar. Dennoch bleiben lokale „Hotspots“ der Korrosion, die ein aktives offline-Monitoring durch Stillstandsinspektionen erfordern.

In der Frühzeit der Schweißplattierungen in MVA drehte sich viel um den Parameter „Eisenaufmischung“. Gemeint ist die Aufschmelzung und damit Aufnahme von Eisen und anderen Legierungselementen aus dem zu plattierenden Grundwerkstoff. Durch Rückschläge im Kampf gegen die Korrosion angetrieben wurde dieser Parameter durch die fortschreitende Schweißtechnik immer besser gestaltet. Es zeigt sich anhand der Befunde in einigen Anlagen, dass die Eisenaufmischung allein zwar nicht der ausschlaggebende Grund für eine bessere oder schlechtere Korrosionsresistenz ist, da selbst Auftragsschweißungen mit einer geringen Eisenaufmischung (aktuelle Schweißplattierungen liegen oftmals bei 1 Gew.-% Eisengehalt) zum Teil stark korrodieren können. Dennoch hat die Messung der Eisenaufmischung nach wie vor ihre Berechtigung, da sie ein Hinweis auf das Ausmaß des Wärmeeintrags durch den Schweißprozess ist. Ein hoher Wärmeeintrag kann zu einer verstärkten Segregation und damit zu einer verminderten Korrosionsresistenz führen.[1]

2. Gefügemerkmale von Schweißplattierungen im Korrosionsszenario

Die dendritische Erstarrung einer Schweißlegierung beim Auftragsschweißen bedingt ein charakteristisches Gefüge und bestimmt auch die Segregation der verschiedenen Legierungspartner. Dabei hängt die chemische Zusammensetzung und Textur des dendritischen Gefüges von verschiedenen Faktoren ab (z.B. Vorbehandlung der Oberflächen, Wärmeeinbringung, Abkühlgeschwindigkeit, etc.). Das entstehende Gefüge untergliedert sich in Dendriten und

interdendritische Phasen. In den dendritischen Phasen werden bevorzugt Nickel, Eisen und Chrom angereichert, während in den interdendritischen Phasen Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium und Molybdän angereichert werden. Bevorzugt werden die Dendriten durch den Mechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion angegriffen (Bild 2). Ein wichtiger Beitrag für einen optimalen Korrosionsschutz ist daher ein möglichst feines dendritisches Gefüge mit einer geringen Entmischung und damit homogenen Zusammensetzung zwischen dendritischer und interdendritischer Phase.

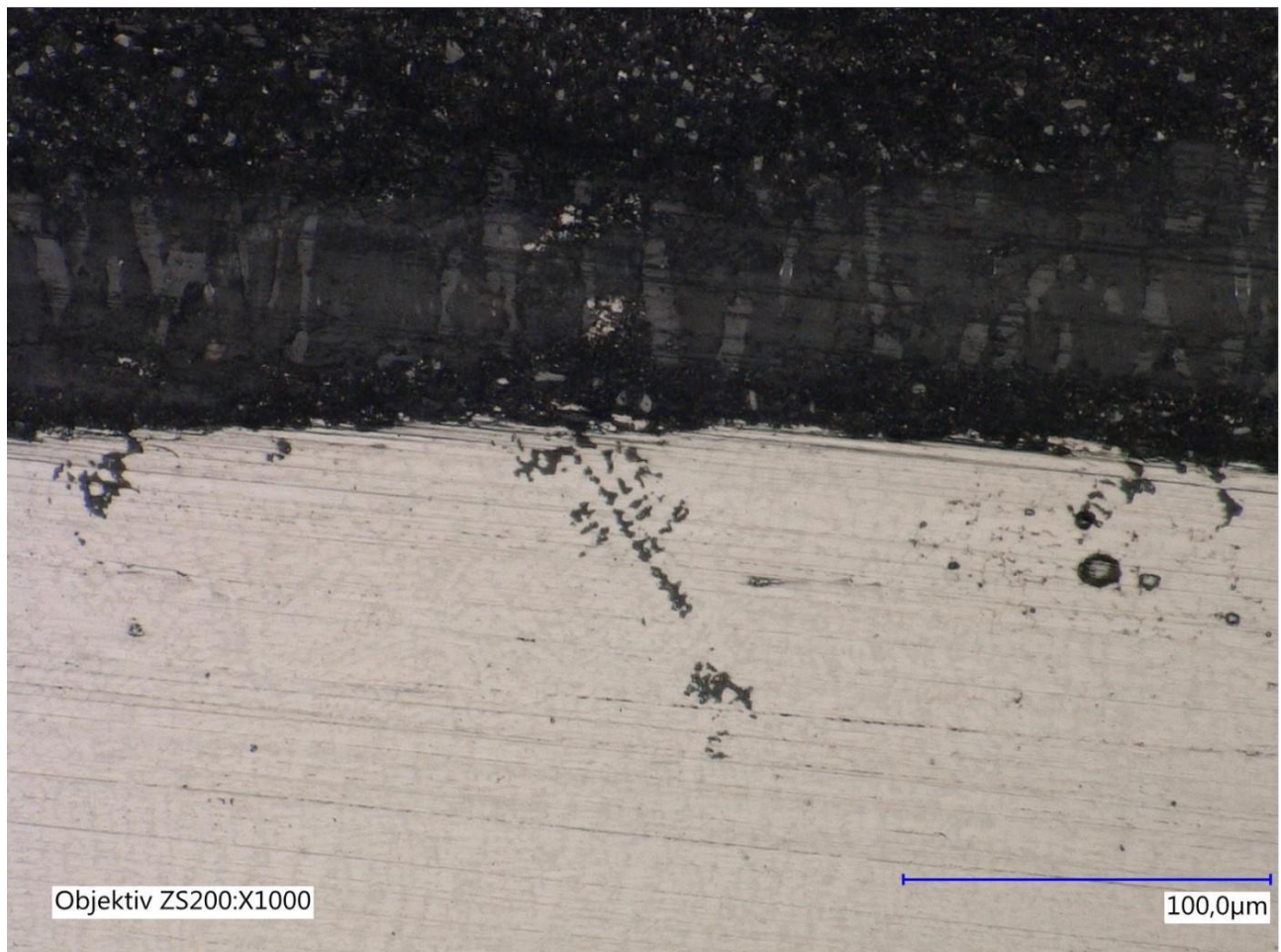


Abbildung 2: Der Korrosionsangriff erfolgt aus einem chloridischen Salzbelag (oben) entlang der dendritischen Phase in die Schweißplattierung.

3. Thermochemische Randbedingungen

Die Schweißplattierung ist im Betrieb einer Beeinflussung durch Salzschnmelzen und verschiedenen Partialdrücken von aggressiven Agenzien ausgesetzt. Als Reaktionsraum dafür steht zunächst, im unverschmutzten Zustand, die blanke Claddingoberfläche und im Laufe des Betriebes auch der sich darüber bildende Salz-Asche-Belag zur Verfügung, der unter wechselnden Bedingungen (Rauchgaszusammensetzung und Wärmestromdichte) in seinem lokalen Mikromilieu für die eigentliche Korrosion sorgt.

Die lokal aufgeprägte Wärmestromdichte als Konsequenz aus einem thermischen Gradienten vom heißen Rauchgas in das kühlende Medium (Wasser-Dampf-Gemisch im Wärmetauscherrohr) wird durch die lokalen Eigenschaften von Belag, Schutzschicht und Rohrwandgeometrie geprägt. Folgende Modellierungsergebnisse stellen beispielhaft die Bedeutung lokaler Merkmale der Oberflächenmorphologie vergleichend gegenüber: In der Abbildung 3 (rechte Hälfte

des Rohrzwillings) ist die Berechnung der Wärmestromdichteverteilung in einer Rohrwand mit ebenmäßig ausgebildeten Cladding darstellt (Schichtdicke konstant 2,0 mm). In der linken Rohrzwillingshälfte ist die Wärmestromdichteverteilung bei gleicher Last in einem realen Rohrwandaufbau mit Cladding darstellt. Das Cladding in diesem Beispiel zeichnet sich dadurch aus, dass zum Teil Schichtdickenunterschiede von 1 bis 2 mm zwischen den einzelnen in Fallnaht geschweißten Schweißraupen vorhanden sind. Im Vergleich beider Modellierungen ist ersichtlich, dass bei gleich hoher thermischer Last, das unregelmäßig geschweißte Cladding lokale Wärmestromdichtespitzen aufweist. Diese sind auf die unebene Oberflächenmorphologie zurückzuführen und stellen nach Ansicht der Autoren den Grund dafür dar, dass die Wahrscheinlichkeit für einen lokalen Korrosionsangriff (z.B. durch Salzsäure) ansteigt. Die eigentliche Ursache hierfür ist wiederum im Belag zu suchen, in den sich das Wärmestrommuster fortsetzt und lokale Salzsäure aktiviert werden können. Daraus ist zu folgern, dass ein möglichst gleichmäßig ausgeführtes Cladding gegenüber einem ungleichmäßig ausgeführten Cladding zu bevorzugen ist.[2]

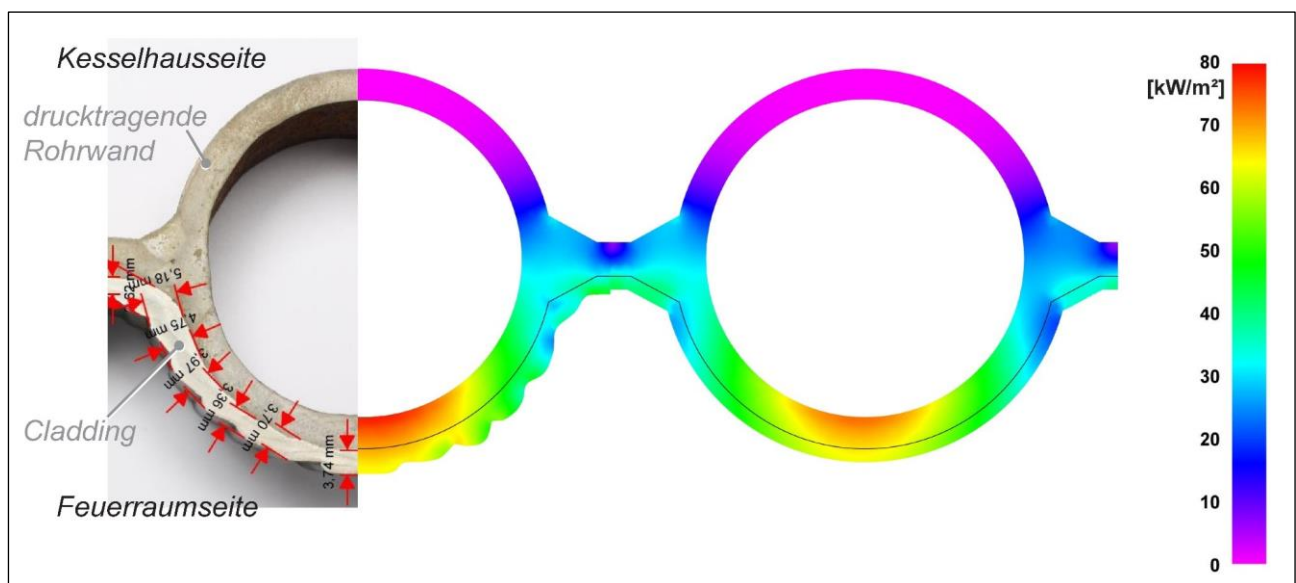


Abbildung 3: Wärmestromdichteverteilung in einem Cladding mit unregelmäßiger Schichtdicke (links) und mit homogener Schichtdicke (2 mm).

4. Qualitätsbegleitung

Eine **Qualitätsbegleitung** ist mehr als eine Qualitätskontrolle. Sie umschließt im Idealfall:

- eine fachlich-technische Unterstützung bei der Ausschreibung
- eine Arbeitsprobenbewertung vor Auftragsvergabe
- eine Kontrolle, ob die Eigenschaften der Arbeitsproben in die Fläche eines ganzen Auftrages übertragen werden
- eine Kontrolle, ob auch der „Schlussstein“, die Montage im Kessel, passend zur übrigen Ausführungsqualität stattfindet

Die Qualitätsbegleitung fußt auf einer offenen Kommunikation zwischen Auftraggeber, Auftragnehmer, GU und einem neutralen Prüfinstitut. CheMin steht für eine neutrale, marktunterstützende Position, die mittels Kommunikation und Transparenz Leistung aufzeigt.

Neben den Kriterien des VdTÜV-Merkblattes 1166 von 2019 werden von CheMin ergänzende Merkmale einer praxisnahen Qualitätsbestimmung herangezogen. Insbesondere wird auch auf eine eben ausgeführte Oberflächenmorphologie großer Wert gelegt, um lokale Wärmestromspitzen an Überlappungsbereichen, wie oben ausgeführt, zu minimieren. Folgende Kriterien werden von CheMin bei der Qualitätsbegleitung - sei es an der Arbeitsprobe, im Werk oder bereits bei Einbau in der Anlage - zur Prüfung herangezogen:

- **Schichtdicke**
Die Schichtdicke wird durch ein magnetinduktives Messverfahren ermittelt. Die Messpunkte werden an die Stellen mit den geringsten Schichtdicken, die erfahrungsgemäß an den Überlappungen der Schweißraupen liegen, gesetzt.
- **Eisenaufmischung**
Die Eisenaufmischung wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an mehreren Positionen (Rohrflanken und dem Rohrscheitel) bestimmt. Der maximal gemessene Wert ist für die Bewertung führend.
- **Homogenität der Plattierungsfläche**
Eine starke Inhomogenität der Schichtdicke kann die Wahrscheinlichkeit für den Beginn eines Korrosionsangriff anheben (vgl. Kapitel 3). Der Wärmefluss wird in Richtung des geringsten Widerstandes, sprich der geringsten Schichtdicke, geleitet. Je stärker die Reliefunterschiede sind, desto stärker ist dieser Effekt. Die Messung erfolgt an den Überlappungen (Minima) und den danebenliegenden Raupen (Maxima). Aus dem Unterschied ergibt sich der Wert der Nahtüberhöhung.

Ist eine Bewertung von Arbeitsproben möglich, werden Schliffe aus diesen Proben entnommen und zusätzlich folgende Punkte bewertet:

- **Homogenität des Einbrandes (Schmelzlinie)**
Für die Bewertung der Homogenität der Einbrandtiefe werden die Wanddicken des Grundwerkstoffes im Minimum und Maximum an mehreren definierten Punkten an den Rohrbrillen gemessen. Je geringer der Unterschied dieser Wertepaare, desto homogener ist der Prozess der Auftragsschweißung verlaufen.
- **Ausbildung der Wärmeeinflusszone**
Beim Auftragsschweißen verändert / vergrößert sich das Gefüge des Grundwerkstoffes in Abhängigkeit der Wärmestromdichtebelastung. In diesem gefügeveränderten Bereich, der Wärmeeinflusszone (WEZ), verändern sich die Werkstoffeigenschaften (z.B. Abnahme der Zähigkeit und tendenziell auch der Korrosionsresistenz), weshalb diese Zone möglichst klein bleiben sollte.
- **Anbindung an den Grundwerkstoff**
- **Dendritenbreite**
Für die Bewertung des Qualitätsmerkmals „Dendritenbreite“ werden die breitesten Dendriten bestimmt und vermessen. Die Erfahrungen aus dem Betrieb zeigen, dass der Korrosionsangriff im Fall des Mechanismus der Hochtemperatur-Chlorkorrosion entlang der Dendriten verläuft. Je breiter also die Dendriten sind, desto größer ist die Angriffsfläche und desto rascher der Korrosionsfortschritt in die Tiefe des Werkstoffgefüges.
- **Werden Besonderheiten, wie Rissansätze, Reste von Strahlmitteln, Oxide in der Anbin-**
dungszone, Schlackeeinschlüsse etc. festgestellt, werden diese ebenfalls dokumentiert.

Abbildung 4 zeigt links ein Cladding von hoher Qualität. Die Oberfläche des Claddings ist sehr homogen, ohne grobe Nahtüberhöhungen, ausgebildet. Im Anschliffpräparat im unteren Bild ist zu sehen, dass auch der Einbrand sehr gleichmäßig ausgebildet ist. Dem gegenübergestellt ist ein Cladding mit deutlich schroffer Oberflächenmorphologie; ebenso ist der Einbrand deutlich variierend.

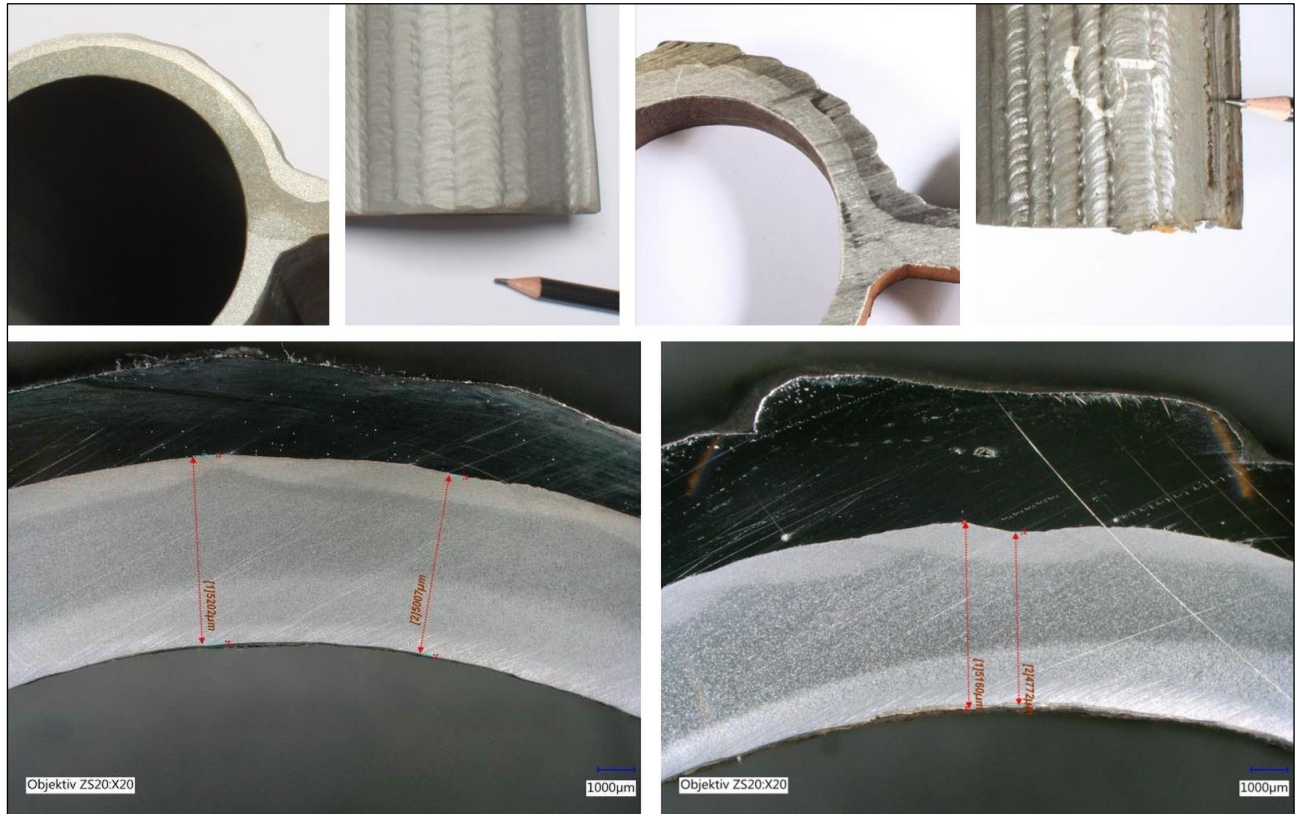


Abbildung 4:

Links: Cladding mit relativ homogener Oberflächenmorphologie.

Rechts: Cladding mit deutlicher Raupenüberhöhung und Übergangsschroffheit.

5. Monitoring

Das Korrosionsverhalten einer applizierten Schicht, sei sie werkstattgefertigt oder vor Ort aufgebracht, wird bei meist jährlichen Stillstandsinspektionen der Kessel kontrolliert. Dabei erfolgt eine visuelle Befundung von Abzehrungsphänomenen sowie eine magnetinduktive Messung der verbleibenden Restschichtdicke. Aus der Langzeitbegleitung kann eine frühzeitige Sanierung im Rahmen einer vorausschauenden Instandhaltung geplant werden. Es ist sinnvoll nicht auf den Zeitpunkt einer Schichtöffnung zu warten, sondern vorher mit einer lokalen Sanierung zu beginnen. Dies ist vor allem in einer Vermeidung einer „schwarz/weiß“ Schweißverbindung begründet. Aber auch die oft lokal unterschiedliche Angriffsheftigkeit von Korrosion bedingt eine lokal abgestimmte Sanierung. Die Zustandsaufnahme und eine Sanierung werden in ein Anlagen-Mapping aufgenommen, das als Grundlage für weitere Maßnahmen dient. [4]

6. Werkstoff- und Performancetest

Dem in Kapitel 5 kurz beschriebenen langjährigen Monitoring über Stillstandsinspektionen wurden in den letzten Jahren zunehmend Monitoringtools beiseitegestellt, die eine sehr exakte Simulation von thermochemischer Belastung in der realen Feuerung ermöglichen. Dabei sind

wesentliche Faktoren des Korrosionsangriffs, wie der thermische Gradient und die reale Rauchgaszusammensetzung und deren Schwankung, sowie die Belagsbildung realisiert. Dies bietet gegenüber Laborbedingungen entscheidende Vorteile einer Anwendungsnähe. Die Sonden werden von Schutzschichtanbietern und von Anlagenbetreibern intensiv genutzt, um Werkstoffentscheidungen zu treffen oder Standzeiterwartungen abzuprüfen. Neben Korrosionsbelastungen können auch mechanische Eigenschaften überprüft werden, auch zerstörend. Werkstoffe und Schutzschichten werden hinsichtlich ihrer Beständigkeit (Härte, Festigkeit, Zähigkeit...) auch gegenüber mechanischen Belastungen (Erosion, Sprengen...) an der Messposition untersucht. Eine Vielzahl metallischer Werkstoffe (warmfeste Stähle, etc.), metallischer Schutzschichten (Nickelbasis-Legierungen, etc.), keramischer Schutzschichten wurden bisher als Testobjekte geprüft. Gegenüber einer im Kessel auf Wärmetauscherrohren applizierten Testfläche haben die Materialsonde und Rohrwandsonde von CheMin den entscheidenden Vorteil, variabler und von Revisionsterminen unabhängigen Ein- und Ausbaupunkten, frei bestimmbarer Laufzeit und einer dann ggf. variierbaren (Test-) Feuerungssituation. [3]

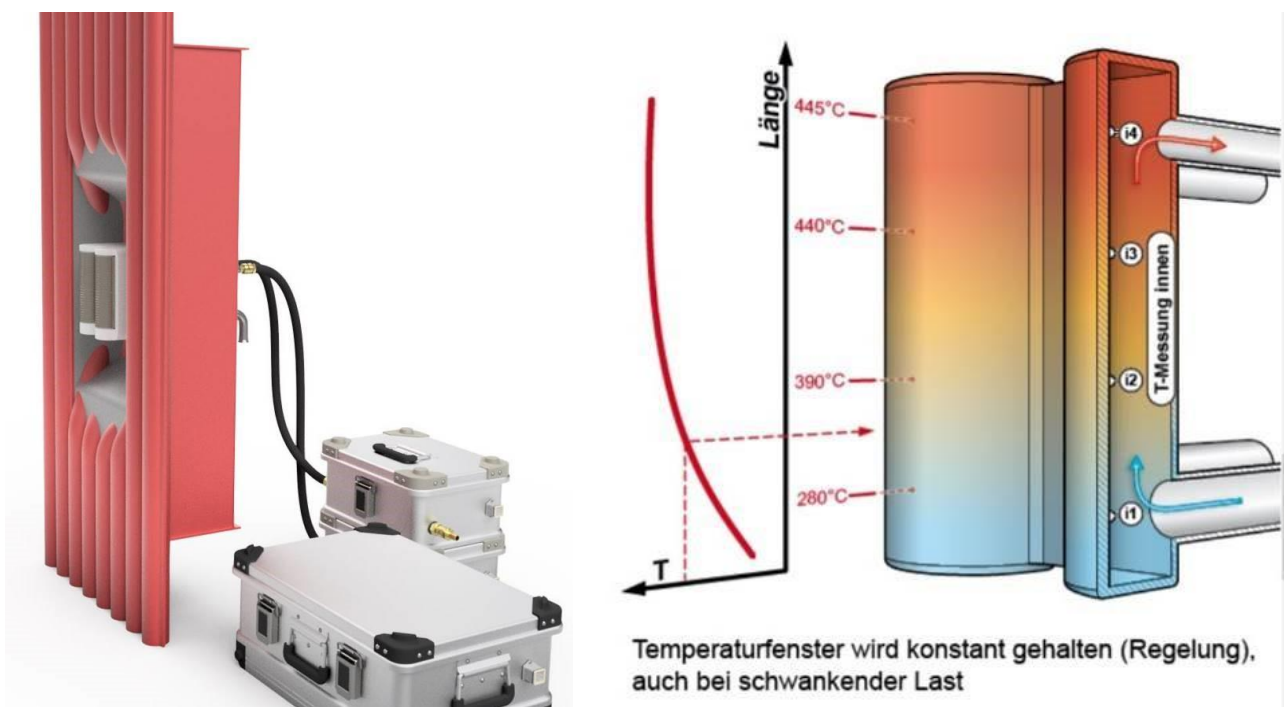


Abbildung 5: Schematische Abbildung der in eine Membranwandöffnung eingesetzten Rohrwandsonde (links) und die Funktionsweise der Sonde (rechts).

7. Fazit und Zusammenfassung

Schweißplattierungen mit Nickelbasislegierungen sind aus dem Betrieb von MVA und anderen Kesseln mit stark wechselnden, Alkali- Schwermetall- und Chlorid haltigen Brennstoffen (z.B. Altholz) nicht mehr wegzudenken. Die stetige Entwicklung der Schweißtechnik (z.B. gepulste Verfahren) und die Erfahrungen aus der Korrosionsperformance haben dabei zu einer deutlichen Standzeiterhöhung seit der „Frühzeit“ dieses Einsatzbereiches geführt. CheMin hatte die Gelegenheit durch Inspektionen, Monitoring und Qualitätsbegleitung an dieser Entwicklung teilzunehmen und sie positiv zu beeinflussen. Die Verschiebung von Märkten und Fertigungsorten gibt dabei einen steten Anlass, immer wieder neu an den Anforderungen für die Applikationen festzuhalten und an den Herausforderungen durch die Hochtemperatur-Chlorkorrosion zu lernen und zu wachsen.

8. Quellen

- [1] Was sie schon immer über Eisen wissen wollten - Einfluss von Eisenaufmischung und Wärmestromdichte auf die Korrosion von Schweißplattierungen aus Nickelbasislegierungen; Herzog und Molitor; Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar Tagung vom 10./11.02.2011.
- [2] Effizienzsteigerung - Anwendung der Temperature-Range-Probe zur Optimierung der Werkstoffwahl in MVA, Kaiser et.al.; VGB PowerTech, Ausgabe 10/2015, S. 53-58.
- [3] Relevant Thermochemical Processes in Biomass Fired Power Plants; Spiegel et.al. Waste Management, Volume 8, Waste-to-Energy, Thomè-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin 2018, pp. 457-464.
- [4] Sanierung von Cladding Altbestandsflächen in MVA; Schmidl et.al.; Berliner Abfallwirtschaftskonferenz 2021; als Vortragsatz verfügbar.