

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 6120

**Korrosionsuntersuchungen an  
ausgewählten Legierungen  
während der oxidativen  
Zersetzung von Dichlormethan  
in überkritischem Wasser**

**S. Fodi**

Institut für Materialforschung

**August 1998**

---



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6120

Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten Legierungen  
während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in  
überkritischem Wasser\*

Sabine Fodi

Institut für Materialforschung

\*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**

## **Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten Legierungen während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in überkritischem Wasser**

In Screening-Tests wurden Nickel-, Eisen- und Chrombasislegierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen als korrosionsbeständige Werkstoffe für den Einsatz im SCWO-Prozess (**Supercritical Water Oxidation Process**) bei der Zersetzung der Modellschubstanz Dichlormethan mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel untersucht. Die Versuchsparameter waren 420°C, 400 bar bei Auslagerungszeiten von 24 h.

Zwei Legierungen, die Nickelbasislegierung Hastelloy G-30 und die Chrombasislegierung Ducrolloy, beide mit den geringsten Gewichtsverlusten in den Vorversuchen, wurden im weiteren intensiv untersucht. Diese Legierungen wurden bei unterschiedlichen Versuchszeiten von 6, 24, 72, 160 und 400 h ausgelagert, um die Korrosionskinetik zu ermitteln. Die beiden Legierungen wurden sowohl im geschliffenen als auch im voroxidierten Zustand eingesetzt, um den Einfluß der Voroxidation als Vorbehandlung zu bestimmen.

Nachuntersucht wurden die Proben durch REM/EDX, AES, XRD und XPS. Bei allen eingesetzten Legierungen löste sich während des Korrosionsangriffes Nickel und Eisen selektiv aus der Werkstoffoberfläche heraus. Zurück blieb Chrom als Legierungselement, das zu Chromoxid oxidiert wurde und an der Oberfläche eine Korrosionsschicht ausbildete.

Nach 400 h Auslagerungszeit zeigten die geschliffenen Proben der Chrombasislegierung Ducrolloy Gewichtsverluste von etwa 4 mg/cm<sup>2</sup> und eine kompakte Korrosionsschicht, bei der Nickelbasislegierung Hastelloy G-30 hatten die Proben mittlere Gewichtsverluste von über 174 mg/cm<sup>2</sup> und eine poröse und rissige Korrosionsschicht.

Die Voroxidation der Korrosionsproben reduzierte bei Ducrolloy die Gewichtsverluste, während bei Hastelloy G-30 die Voroxidation keinen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der ausgelagerten Proben zeigte.

## **Corrosion investigations of selected alloys during the oxidized destruction of dichlormethan in supercritical water**

Nickel-, iron- and chromium base alloys with different chemical compositions were investigated in screening tests for their use as corrosion resistant materials in the SCWO-process (**Supercritical Water oxidation Process**) during the oxidation of dichlormethan with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The experimental parameters were 420°C at 400 bar with exposure times of 24 h. Two alloys, the nickel base alloy Hastelloy G-30 and the chromium base alloy Ducrolloy were investigated in more detail. These alloys were exposed for durations of 6, 24, 72, 160 and 400 h to evaluate the corrosion kinetics. To determine the influence of a preoxidation as a pretreatment, polished and preoxidised samples were exposed as well.

The samples were analysed with REM/EDX, AES, XRD and XPS. In all investigated alloys nickel and iron were dissolved on the metal surface during the corrosion attack. The alloying element chromium remained in the matrix and was oxidized to a stable corrosion layer of chromiumoxide on the metal surface.

After exposure times of 400 h the polished samples of Ducrolloy showed weight losses of about 4 mg/cm<sup>2</sup> and a compact corrosion layer, the nickel base alloy Hastelloy G-30 of about 174 mg/cm<sup>2</sup> and a porous and fissured corrosion layer.

The preoxidation of the samples reduced the weight losses of Ducrolloy compared to the polished samples, in case of Hastelloy G-30 no influence of the corrosion resistance could be measured at the exposed samples.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1. Korrosion der Metalle und ihre Mechanismen	6
2.1.1. Korrosionsreaktionen	8
2.2. Korrosionsmechanismen im SCWO-Prozeß	12
2.3. Voroxidation metallischer Werkstoffe	17
2.4. Thermophysikalische Eigenschaften von Wasser	26
<b>3. Literaturübersicht</b>	<b>31</b>
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>35</b>
4.1. Werkstoffwahl	35
4.1.1. Eingesetzte Werkstoffe	36
4.1.2. Präparation der eingesetzten Proben	38
4.2. Versuchsanlagen	42
4.2.1. Ofenanlage zur Voroxidation	42
4.2. 2. Versuchsanlagen zu Korrosionsuntersuchungen	43
4.2.2.1. Versuchsstand SUWOXIII	45
4.2.2.2. Versuchsstand CORRWOX	48
<b>5. Auswerteverfahren</b>	<b>55</b>
5.1. Wägung	55
5.1.1. Fehlerabschätzung	55
5.1.2. Standardabweichung	57
5.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM / Elektronendispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX))	58

5.3.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	59
5.4.	Augerelektronenspektroskopie (AES)	59
5.5.	Elektronenstrahlmikrosonde (EMA)	61
5.6.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	61
5.7.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	62
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>63</b>
6.1.	Screening-Tests	64
6.1.1.	Gewichtsverlauf	64
6.1.2.	REM/EDX-Aufnahmen und AES-Messungen	65
6.2.	Voroxidation	77
6.2.1.	Gewichtsverlauf	77
6.2.2.	Charakterisierung der gebildeten Schichten	79
6.2.2.1.	Ducrolloy	79
6.2.2.2.	Hastelloy G-30	82
6.3.	Korrosionsversuche in der CORRWOX-Testanlage	86
6.3.1.	Ducrolloy	86
6.3.1.1.	Untersuchungen des geschliffenen Zustandes	86
6.3.1.2.	Untersuchungen des voroxidierten Zustandes	95
6.3.2.	Hastelloy G-30	104
6.3.2.1.	Untersuchungen des geschliffenen Zustandes	104
6.3.2.2.	Untersuchungen des voroxidierten Zustandes	113
6.3.3.	Vergleich der Legierungen	125
6.3.3.1	Geschliffene Zustände	125
6.3.3.2	Voroxidierte Zustände	126
<b>7.</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>128</b>
<b>8.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>134</b>

## Literaturverzeichnis

## 1. Einleitung

Überkritische Fluide als Reaktionspartner werden schon seit den 60er Jahren für industrielle Extraktionsverfahren hauptsächlich in der Lebensmitteltechnologie eingesetzt, wie z.B. bei der Gewinnung von Coffein mit überkritischem Kohlendioxid /1/. Weniger bekannt sind die Anwendungsfelder überkritischer Fluide für Oberflächenbehandlung, Recycling und Entsorgung, die in Abbildung 1 gezeigt werden /2/.

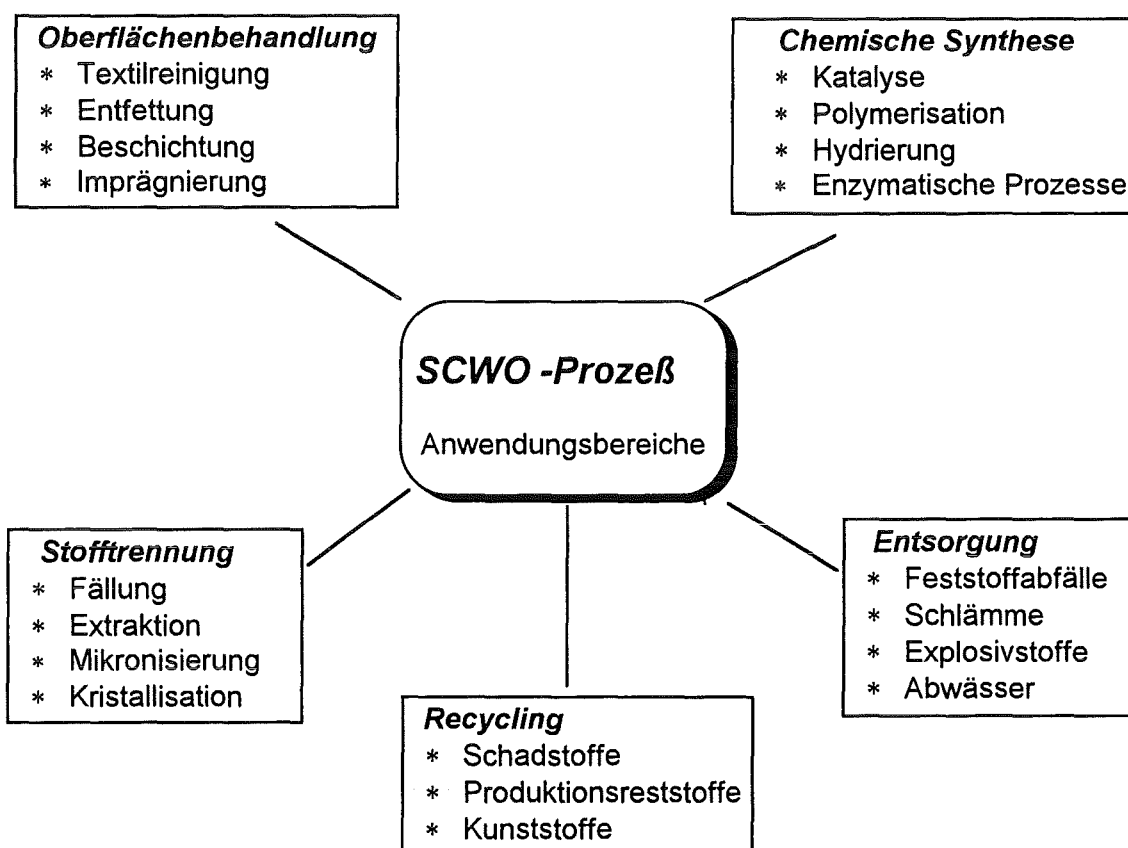


Abbildung 1: Industrielle Anwendungsgebiete von überkritischen Fluiden /2/



Die Müllentsorgung und das Recycling wiederverwertbarer Stoffe sind die zentralen Probleme der Industriegesellschaft des 20. Jahrhunderts. Durch den Anfall von industriellen, militärischen, pharmazeutischen und chemischen Problemstoffen, die sich aus halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen bis hin zu kontaminierten Schleifölen zusammensetzen, sind neue Konzepte und Prozesse zu deren Beseitigung dringend erforderlich, um eine umweltfreundliche Entsorgung zu gewährleisten.

Bei der konventionellen Müllverbrennung von Sondermüll bei Temperaturen von bis zu 1200°C [3-5] werden hohe Anforderungen an die Verbrennungsanlagen hinsichtlich ihrer Rückführung der für die Verbrennung notwendigen Energie im Stoffkreislauf gestellt, um die Öko-Bilanz solcher Prozesse zu verbessern. Zudem können sich bei diesen Temperaturen gasförmige Schadstoffe wie NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> und Dioxine bilden und in die Atmosphäre gelangen, was nachhaltig zu Umweltproblemen führt.

Auf der Suche nach neuen Verfahren zur Müllbeseitigung, die bei tieferen Temperaturen ablaufen und die Bildung schädlicher Schadstoffe verhindern, stieß man über die Naßoxidation (Erste Patente 1911 in Schweden [6] und 1950 in Amerika [7]; 1958: Erste Industrieanlage in Norwegen [8]), bei der hauptsächlich Abfälle der Papierindustrie bei 180°C und 2 bar zerstört werden, auf die überkritische Naßoxidation (super critical water oxidation, kurz: SCWO) [9]. Die ersten Experimente zur oxidativen Schadstoffentsorgung in überkritischem Wasser gehen auf M. Modell zurück; der daraus entwickelte Prozeß von MODAR, Inc. wurde 1982 in Amerika patentiert [10].

Problemstoffe wie chlorierte Kohlenwasserstoffe werden im SCWO-Prozeß in überkritischem Wasser ( $T_{\text{krit.}}=374^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{krit.}}=221\text{ bar}$ ) gelöst und bei entsprechenden Versuchsbedingungen mit Hilfe eines Oxidationsmittels (O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) vollständig zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O unter Bildung von Salzsäure oxidiert [11-14].

Die Vorteile des Prozesses sind die vollständige Mischbarkeit von organischem Schadstoff, Wasser und gasförmigem Oxidationsmittel in einer fluiden Phase. Durch diese Einphasenreaktion sind Transportlimitierungen im System wäh-

rend der Reaktion ausgeschlossen, was zu kurzen Verweilzeiten und somit höheren Durchsätzen während des Prozesses führt.

Die Umsetzung zu unschädlichen Produkten liegt bei optimalen Betriebsbedingungen bei Wirkungsgraden > 99.99% /13, 16, 17/.

Zudem hat überkritisches Wasser als Lösungsmittel für organische Schadstoffe den entscheidenden Vorteil, daß es nach der chemischen Zersetzung problemlos wiederverwertet werden kann, nachdem auftretende Halogensäuren neutralisiert und die dabei gebildeten Salze abgetrennt wurden.

Der SCWO-Prozeß ist sehr flexibel bei der Zersetzung von Problemstoffen und kann den jeweiligen Edukten, wie z.B. militärische Altlasten oder industrielle Abwässer der Pharmaindustrie angepaßt werden /18/.

Die Hauptprobleme während des SCWO-Prozesses sind, neben der Verstopfung durch ausfallende Metallsalze, auftretende Korrosionsschäden metallischer Reaktorkomponenten durch die bei der Zersetzung halogener Kohlenwasserstoffe gebildeten Säuren. Diese können die Metallwand der Versuchsanlage nachhaltig schädigen. Salzsäure, die aus chlorierten Kohlenwasserstoffen als Endprodukt entsteht, kann zu interkristalliner Spannungsrißkorrosion und zu Muldenkorrosion durch selektives Herauslösen einzelner Legierungsbestandteile an den Metallkomponenten führen /18-21/ .

Ein für den Einsatz im SCWO-Prozeß in Frage kommender metallischer Werkstoff muß also nicht nur warmfest ( $T > 374^{\circ}\text{C}$ ) und druckbeständig ( $p > 221 \text{ bar}$ ) sein, sondern auch korrosionsbeständig gegenüber Säuren und auch Sauerstoff sein.

Bisher werden in Testanlagen hauptsächlich Nickelbasis-Legierungen /17, 22-29/ und hochlegierte CrNi-Stähle eingesetzt, da sie kurzzeitig den Versuchsbedingungen standhalten und in gängigen Abmessungen verfügbar und leicht austauschbar sind. Aufgrund der beschriebenen Korrosionsprobleme an metallischen Komponenten werden auch keramische Werkstoffe wie Aluminiumoxid oder Zirkonoxid für Testrohre eingesetzt, die säurebeständig sind /30-33/. Probleme bereiten jedoch die technische Handhabung der keramischen Rohre und die hohen Drücke. Bei Druckwechselbeanspruchungen wäh-

rend des Versuches kann es zur spontanen Rißbildung und damit zum Versagen des Keramikrohres kommen. Auch Titan und Platin als metallische Liner auf weniger korrosionsbeständigen Werkstoffen werden diskutiert /24, 29, 30, 34-37/. Bei den beiden letztgenannten Metallen spielen die Kosten eine nicht unerhebliche Rolle, so daß von Vollmetallrohren abgesehen werden muß.

### Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das Korrosionsverhalten von ausgewählten metallischen Werkstoffen bei der oxidativen Zersetzung von chloridhaltigen Schadstoffen in überkritischem Wasser aufzuklären. Als Modellsubstanz wurde Dichlormethan gewählt, da hierfür bereits experimentelle Erfahrungen und physikalische Daten zum System Wasser/Dichlormethan vorlagen. Vorteile von Dichlormethan sind seine relativ gute Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur (20 g/l bei 20°C) und die Ausschließung der Bildung unerwünschter organischer Nebenprodukte bei der Zersetzung. Die Parameter werden mit 420°C und 400 bar so gewählt, daß im Reaktor des Versuchsstandes tatsächlich überkritische Bedingungen vorliegen. Durch Verunreinigungen im Wasser (Organika, Sauerstoff) verschiebt sich der kritische Punkt von Wasser in Richtung höherer Temperatur und Druckwerte.

Die zu untersuchenden Werkstoffe (Tab. 1) gliedern sich in austenitische CrNi-Stähle, Nickelbasislegierungen und eine ODS-Legierung auf Chrombasis. Durch diese Unterteilung soll der Einfluß der Basiselemente Eisen, Nickel und Chrom der jeweiligen Legierungen auf das Korrosionsverhalten während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in überkritischem Wasser herausgestellt werden.

In Screening-Tests soll in einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 420°C, 400 bar und einer Versuchszeit von 24 h eine Vorauswahl aus allen einge-

setzten Legierungen getroffen werden. An zwei ausgewählten Legierungen mit den geringsten Gewichtsverlusten nach 24h soll durch Variation der Versuchszeit von 6 bis 400 h die Korrosionskinetik ermittelt werden.

Als weiterer Punkt wird die Vorbehandlung der Voroxidation der eingesetzten Werkstoffe zur Ausbildung einer schützenden Oxidschicht an der Metalloberfläche bewertet und anhand der gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Hastelloy alloy G-30 wird bei 900°C an Luft bei Voroxidationszeiten von 24 bis 200h ausgelagert, um an der Oberfläche eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Schicht zu erzeugen. Die aluminiumhaltige Legierung Ducrolloy wird bei 1050°C an Luft bei den gleichen Versuchszeiten ausgelagert, um eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Schicht auszubilden. Als Korrosionsproben werden geschliffene, 24h voroxidierte und 100h voroxidierte Werkstoffproben beider Legierungen eingesetzt, um den Einfluß der Voroxidation als Vorbehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit zu untersuchen.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Korrosion der Metalle und ihre Mechanismen

Als Korrosion der Metalle bezeichnet man die von der Oberfläche metallischer Werkstoffe ausgehenden chemischen Phasengrenzreaktionen mit der Umgebung /20, 38/. Dabei gehen die Metallatome aus dem metallischen Zustand in den nichtmetallischen Zustand einer chemischen Verbindung über. Triebkraft der meisten Korrosionsreaktionen der Metalle ist der Übergang vom energie-reichen metallischen metastabilen Zustand in den energieärmeren stabilen Zustand einer Metallverbindung, wie z.B. Oxide oder Halogenide. Bei Korrosionsreaktionen geht damit der metallische Charakter des angegriffenen Werkstoffes grundsätzlich verloren, da den reagierenden Metallatomen Elektronen entzogen werden und eine Metallverbindung entsteht.

Man unterscheidet zwei elementare Typen der Korrosion; zum einen die Reaktion einer Metalloberfläche mit der Gasphase, die atmosphärische Korrosion, z.B. Oxidation, und zum anderen die Reaktion an der Phasengrenzfläche Metall/Elektrolyt, die elektrochemische Korrosion. Diese elektrochemische Korrosion findet im SCWO-Prozeß in den Bereichen im Reaktor statt, in denen Wasser im unterkritischen Zustand vorliegt (siehe Kapitel 3).

In heißen konzentrierten Säuren wurde beobachtet, daß Metalle wie Eisen, Chrom und hochlegierte Chrom-Nickel-Stähle nicht nach oben beschriebenen Mechanismen korrodieren. Der elektrolytische Mechanismus tritt zurück und eine chemische, potentialunabhängige Korrosionsreaktion findet statt /20/. Ähnliches Verhalten wird auch für schlecht leitende Lösungen erwartet. Wie in Kapitel 3 gezeigt wird, liegen solche Bedingungen in überkritischem Wasser vor, so daß dort die Grenze des Wirkungsbereiches des elektrolytischen Mechanismus liegt.

Man spricht von „nicht-gekoppelter“ Korrosion, da keine Elektronen fließen und der Korrosionsangriff durch ein nichtdissoziiertes Säuremolekül in einem

einzigsten Schritt besteht /39/. Die Beschreibung der Phänomene erfolgt in Kap. 3.

Der Mechanismus der elektrochemischen Korrosion, die während des SCWO-Prozesses im unterkritischen Bereich des Reaktors vorliegt, wird im weiteren näher beschrieben. Es finden mindestens zwei oder mehrere miteinander gekoppelte Redoxreaktionen an verschiedenen Bereichen der Metalloberfläche im System korrodierendes Metall - Elektrolytlösung statt.

Bei der elektrochemischen Korrosion werden den reagierenden Metallatomen Elektronen entzogen und die freigesetzten Elektronen reduzieren einen Bestandteil der Elektrolytlösung.

Thermodynamisch geschieht dies nur dann, wenn die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ( $(p, T = \text{konstant, Gl. 1})$ ), die durch die *Gibbs-Helmholtzsche* Gleichung gegeben ist, des Systems aus Metall/Elektrolyt negative Werte annimmt,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der Reaktionsentropie  $\Delta S$  für den jeweils betrachteten Prozeß.

Für die Bestimmung von  $\Delta G$ -Werten wird als weitere thermodynamische Größe das *elektrochemische Potential* ( $p, T, n = \text{konstant, Gl. 2}$ ) der reagierenden Stoffe im betrachteten System benötigt. Das elektrochemische Potential  $\mu_k$  einer Teilchensorte  $k$  ist definiert als die partielle molare freie Enthalpie dieser Teilchen:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j \neq k} \quad (2)$$

Die Untersuchung von Korrosionsphänomenen hat vorwiegend das Ziel, die Korrosionsgeschwindigkeit des zu untersuchenden Werkstoffes zu bestimmen und mit den theoretisch berechneten Werten zu vergleichen. Die quantitative Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit als Funktion wesentlicher Einfluß-

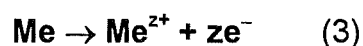
größen muß dazu gewährleistet sein. Voraussetzung hierfür ist, daß die Korrosionsgeschwindigkeit als gut meßbare Größe vorliegt; was jedoch nur unter der vereinfachten Bedingung der gleichmäßigen Korrosion der Fall ist. Da die Metalle im allgemeinen keinen idealen homogenen Aufbau besitzen, gibt es für die Korrosionsprozesse unterschiedliche Angriffsarten und in der Realität liegen weit komplexere Systeme vor, in denen ungleichmäßige Korrosion wie interkristalline, selektive, Lochfraß- oder Spannungsrißkorrosion auftreten können.

Die Beschreibung solcher ungleichmäßiger Korrosionsprozesse gelingt jedoch nur auf der Grundlage der gleichmäßigen Korrosion.

### 2.1.1. Korrosionsreaktionen

Die Korrosionsvorgänge können in anodische (Metallauflösung) und kathodische Teilvorgänge ( $H_2$ -Abscheidung bei Säurekorrosion, Sauerstoffreduktion bei Sauerstoffkorrosion) unterschieden werden.

Die anodische Metallauflösung kann vereinfacht (großer  $H_2O$ -Überschuß im Elektrolyt, saubere einkristalline Metalloberfläche) beschrieben werden:



Bei der Metallauflösung (3) tritt das Metallatom in den Zustand eines hydratisierten Kations im Inneren der Elektrolytlösung über (Abb. 1). Das kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Das auflösbare Atom geht als adsorbiertes Atom („ $Me_{ad}$ “) in die Adsorptionsschicht auf der Metalloberfläche und der Austritt in die Elektrolytlösung erfolgt durch die elektrische Doppelschicht. Zweite Möglichkeit ist der direkte Durchtritt aus dem Metallgitter in die Elektrolytlösung.

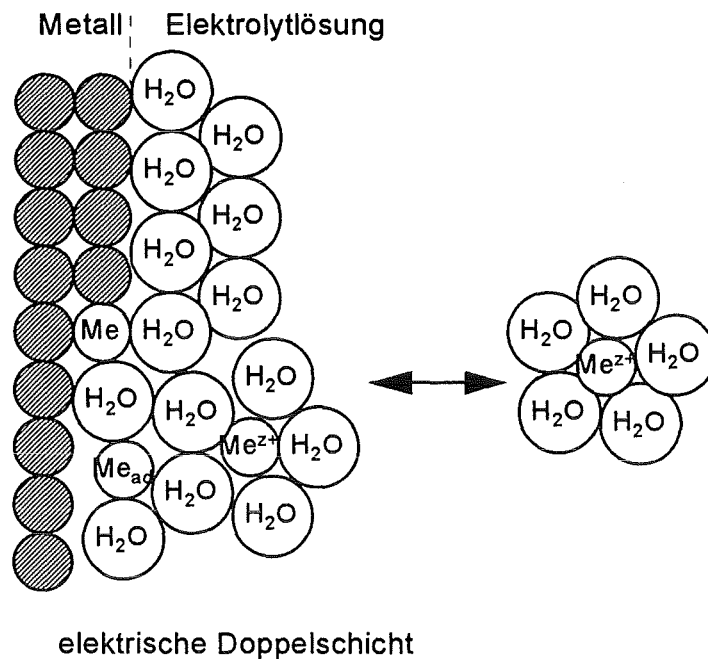
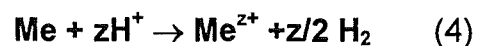


Abbildung 2: Einfaches Schema des Metallkation-Übergangs in die Elektrolytlösung /20/

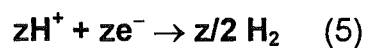
Bei kathodischen Teilvorgängen können folgende Reaktionen stattfinden:

- Säurekorrosion:

Das Metall wird in nichtoxidierenden, sauerstofffreien Säuren unter Wasserstoffentwicklung angegriffen:



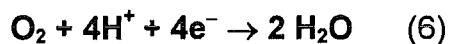
Die kathodische Teilreaktion lässt sich mit der Wasserstoffabscheidung beschreiben:





- Sauerstoffkorrosion:

In Gegenwart von Sauerstoff läuft die kathodische Teilreaktion in saurer Elektrolytlösung folgendermaßen ab:



Im SCWO-Prozeß können verschiedene Angriffsarten der Korrosion auftreten /29/. Neben der gleichmäßigen Korrosion können auch Lochfraß-, Riß-, interkristalline, Spannungsriß- und selektive Korrosion im System vorliegen. Jede dieser Korrosionsformen kann für sich stattfinden; sie stehen jedoch miteinander in Wechselbeziehung.

Der gleichmäßige Angriff ist die am häufigsten auftretende Korrosionsform. Dabei liegen über die gesamte Metalloberfläche nahezu gleiche Korrosionsraten vor, die durch elektrochemische Reaktionen erzeugt wurden.

Lochfraßkorrosion wird durch stark lokalisierte Korrosion verursacht und kann Löcher im Metall erzeugen. Der Fortpflanzungsmechanismus von Lochfraßkorrosion ist bekannt, der Initialschritt noch nicht. Er ist im autokatalytischen Prozeß Oberflächendefekten wie Rissen oder Ablagerungen zuzuschreiben. Lokale Inhomogenitäten verursachen ein plötzliches Potential, das günstig ist für Redoxreaktionen. Nach dem Beginn dringt das Loch mit immer größer werdender Geschwindigkeit in das Metall und unterwandert die Oberfläche. Chloride und Hypochlorite sind die häufigsten Verursacher für Lochfraßkorrosion.

Spaltkorrosion ist eine weitere Form der lokalisierten Korrosion. Diese Angriffsart ist meist mit kleinen Volumina von stehenden Lösungen verknüpft. Die stationären Bedingungen im Spalt erhöhen die Korrosivität, wenn der pH-Wert geringer und die Chlorid-Konzentration höher als außerhalb des Risses ist.

Bei der interkristallinen Korrosion findet der Angriff an oder in den Korngrenzen des Metalls statt. Unreinheiten auf den Korngrenzen, Anreicherung oder Verarmung von einem der Legierungselemente in den Korngrenzen können den

Angriff am Metall verursachen. Die Legierung löst sich auf und/oder verliert ihre Festigkeit.

Spannungsrißkorrosion (SRK) wird verursacht durch statische Zugspannung im Material in Gegenwart eines korrosiven Mediums. Charakteristisch für die Spannungsrißkorrosion ist das Sprödversagen. Wie beim normalen Sprödbruch besteht auch das Versagen durch SRK aus Rißbildung und Rißausbreitung. Durch Gefüge- und Bearbeitungsfehler erzeugte Risse verlaufen meist senkrecht zur wirkenden Zugspannung. Die Risse bei der Spannungsrißkorrosion können transkristallin oder interkristallin verlaufen.

Bei der selektiven Korrosion /80/ werden einzelne Legierungselemente aus der Legierung durch ein korrosives Medium herausgelöst. Ein Beispiel ist die Spongiose des Gußeisens, bei der Eisen selektiv aufgelöst wird und ein loses Gerüst an Graphitlamellen zurückbleibt /20/.

## 2.2. Korrosionsmechanismen im SCWO-Prozeß

Während des SCWO-Prozesses durchläuft das Lösungsmittel Wasser durch unterschiedliche Temperatur- und Druckzonen im Reaktionsrohr seinen unter- und überkritischen Zustand und es kommt zur Änderung der thermophysikalischen Eigenschaften des Wassers. Deshalb müssen zwei grundsätzlich verschiedene Korrosionsmechanismen für diese Bereiche in einer Anlage betrachtet werden.

Extreme pH-Werte, hohe Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff, ionische und nichtdissoziierte anorganische Spezies, hohe Temperaturen und Drücke führen zu erhöhtem Korrosionsangriff während der oxidativen Zersetzung halogenierter Kohlenwasserstoffe.

Die höchsten Korrosionsraten während des Versuches treten im Übergangsbereich von unter- zu überkritischen Bedingungen im Reaktor nach der Vorheiz- und der Abkühlzone auf /40-42/. In diesem Bereich herrscht ein hoher Temperaturgradient von bis zu  $10^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ , der die Korrosionsgeschwindigkeit stark beschleunigt. Für die Korrosionsgeschwindigkeit liegt eine Temperaturabhängigkeit vor, die i.a. mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden kann.

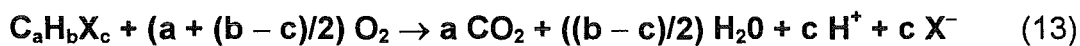
Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß oberhalb des kritischen Punktes von Wasser die Dichte und die Dielektrizitätskonstante absinken und die Korrosionsgeschwindigkeit trotz ansteigender Temperaturen wegen unterschiedlicher Korrosionsphänomene abnimmt.

Die Klassifizierung der Korrosionsmechanismen gliedert sich in einen unterkritischen und überkritischen Bereich des Reaktors:

- Unterkritischer Bereich

Bei unterkritischen Temperaturen bis zu  $300^{\circ}\text{C}$  ist die elektrochemische Korrosion an der Werkstoffoberfläche vorherrschend. Durch die hohe statische relative Dielektrizitätskonstante und Dissoziationskonstante des Wassers im

unterkritischen Bereich sind die anorganischen Ionen, die bei der Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen entstehen, in der Lösung hydratisiert, da genügend hochpolare dissoziierte Wassermoleküle ( $H^+$  und  $OH^-$ ) vorliegen. Gemäß Gleichung (13) kann der Korrosionsangriff an der metallischen Werkstoffoberfläche dann zum einen durch den gelösten Sauerstoff (Sauerstoffkorrosion, Kap. 2, Gl. 6) und zum anderen durch die während der beginnenden Zersetzung der halogenierten Kohlenwasserstoffe gebildeten dissoziierten Säure  $H^+$  und  $X^-$  (Säurekorrosion, Kap. 6, Gl. 4, 5) geschehen /39, 42/.



Der Buchstabe X steht für das Heteroatom (S, N, Cl) der zu zersetzenden organischen Verbindung.

Die Korrosionsgeschwindigkeit R für das Metall kann gemäß Gleichung (14), abhängig von der Sauerstoff- und Wasserstoffionen-Konzentration beschrieben werden /42/.

$$R = k_c \cdot C_{O_2}^d \cdot C_{H^+}^n \quad (14)$$

$k_c$  = heterogene Geschwindigkeitskonstante

$d, n$  = kinetische Ordnung der Korrosionsreaktionen in  
bezug auf  $O_2$  und  $H^+$  ( $d, n > 0$ )

$c$  = Konzentration von  $O_2$  und  $H^+$

Unter Berücksichtigung der T-Abhängigkeit (15) der heterogenen Korrosionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_c$  nach Arrhenius

$$k_c = k_c^0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$

erhält man Gleichung (16).

$$R = k_c^0 \cdot C_{O_2}^d \cdot C_{H^+}^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

$E_a$  = Aktivierungsenergie

Der Sauerstoff-Gehalt  $C_{O_2}$  im System wird bestimmt durch die relative Geschwindigkeit der Zugabe (Injektion) und dem Verbrauch im System (Oxidation der Organika). Voraussetzung für die Gültigkeit von (14) ist eine konstante Sauerstoff-Konzentration während des Prozesses, was durch die hohen Turbulenzen im SCWO-System, die durch den Phasenübergang am kritischen Punkt von Wasser zu einer einzigen Phase entstehen, angenommen werden kann. Wie aus (Gl. 14 u. 16,  $n > 0$ ) ersichtlich, steigt die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender  $H^+$ -Konzentration an.

$$pH = -\log [C_{H^+}] \quad (17)$$

Bis zur kritischen Temperatur des Wassers hin erhöht sich der pH-Wert im System, da die  $H^+$ -Ionen gelöst vorliegen.

Im unterkritischen Bereich wird das System von drei Parametern beeinflusst:

- ⇒ Temperatur beeinflusst die heterogene Geschwindigkeitskonstante  $k_c$  (15)
- ⇒  $H^+$ -Konzentration erhöht Korrosionsgeschwindigkeit  $R$  (16)
- ⇒ Dichte beeinflusst Konzentration aller vorliegenden Spezies im System

- Überkritischer Bereich

Im überkritischen Bereich liegen aufgrund der niedrigen Werte für die Dielektrizitätskonstante und der Dissoziationskonstanten des Wassers keine aggressiven  $H^+$  – und  $X^-$  –Ionen, sondern nichtdissoziierte  $HX$ -Moleküle vor (s. Kap. 2.4.), die einen geringeren Korrosionsabtrag und einen anderen Korrosionsmechanismus als bei der elektrochemischen Korrosion im unterkritischen Bereich bewirken.

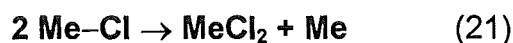
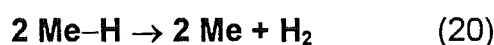
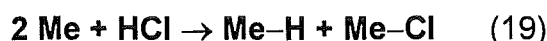
Man spricht im überkritischen Bereich von einer chemischen Korrosion, bei der nichtgekoppelte Reaktionen vorliegen, d.h. keine Elektronen übertragen werden. Der Beitrag nichtgekoppelter Reaktionen steigt an, wenn viele nichtionische Spezies vorliegen und die Leitfähigkeit der Lösung deshalb gering ist. Genügend hohe Temperaturen ( $> T_{\text{krit.}} = 374^\circ\text{C}$ ) und relativ geringe Dichten begünstigen den Korrosionsmechanismus der nichtgekoppelten Reaktionen. Niedrige Leitfähigkeiten der überkritischen wässrigen Fluide verhindern den Ionenstromfluß zwischen gekoppelten Reaktionsflächen wie sie bei der elektrochemischen Korrosion auftreten. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten im SCWO-Prozeß nimmt mit steigender Temperatur ab, wenn die Dissoziationskonstante des Wasser  $k_{\text{diss}}$  und die Elektrolyt-Konzentration aufgrund sinkender Dichte des Wassers abnehmen.

Die Dissoziation von HCl nimmt oberhalb des kritischen Punktes bei geringen Fluid-Dichten ab und es kommt zu nichtgekoppelten Korrosionsreaktionen:

- ◆ HCl greift das Metall direkt an



- ◆ oder über mehrere Teilschritte



Um die Korrosionsgeschwindigkeit im gesamten SCWO-System zu senken, sind folgende Eingriffe in das System notwendig:

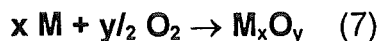
- Neutralisation der freien hydratisierten  $\text{H}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen mit Lauge

- Senkung der Dissoziationskonstanten von HCl durch T-Erhöhung und Druckerniedrigung

Aufgrund dieser Maßnahmen wird die  $H^+$ -Konzentration im System erniedrigt, was bewirkt, daß die Korrosionsabträge, die bei der elektrochemischen Reaktion höher sind als bei der chemischen Korrosion /40/ an der Metallwand abnehmen und die Korrosionsschäden niedriger gehalten werden. Die elektrochemische Korrosion wird dabei zurückgedrängt.

### 2.3. Voroxidation metallischer Werkstoffe

Durch die Vorbehandlung der Voroxidation metallischer Proben (Gl. 7) soll an der Metalloberfläche eine schützende Oxidschicht ausgebildet werden, die den Werkstoff vor Korrosionsangriff durch Säuren und Chloride schützen soll.



Durch die gebildete Oxidschicht (Abb. 3) werden weitere Reaktionen gehemmt, da die Reaktionspartner erst durch die Schicht hindurchdiffundieren müssen um an die Metalloberfläche zu gelangen /43-45/.

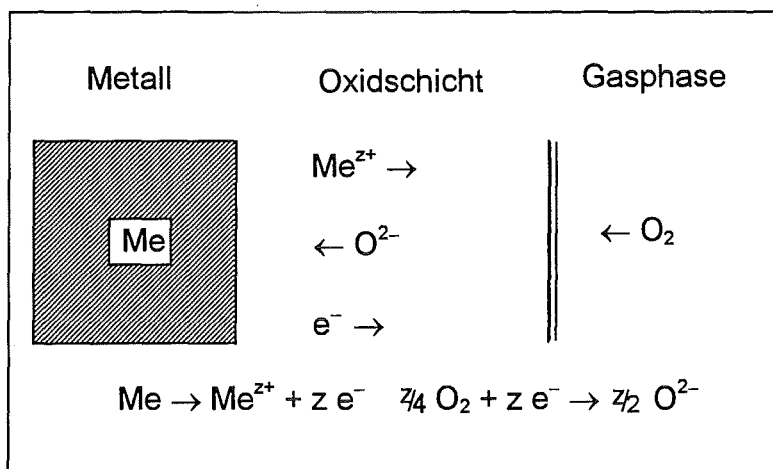


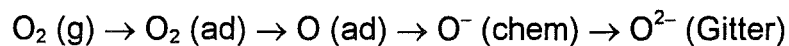
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Transportvorgänge und Reaktionen bei der Oxidation /45/



Das Wachsen von Oxidschichten wird durch die Fehlorderungsstruktur des entsprechenden Oxids möglich und bestimmt. Mögliche Fehlorderungen im Kristallgitter sind /43-47/:

- Frenkel-Fehlorderungen  
Ionen verlassen ihre regulären Gitterplätze und sitzen auf Zwischengitterplätzen
  
- Schottky-Fehlorderungen  
gleiche Anzahl von Kationen- und Anionengitterplätzen sind unbesetzt
  
- nichtstöchiometrischer Aufbau  
Überschußelement im Gitter sitzt auf Zwischengitterplätzen oder Leerstellen einer Ionenart sind vorhanden

Zu Beginn der Oxidation findet die Chemisorption des Sauerstoffs statt, der dissoziiert und an freie Metallbindungen an der Oberfläche gekoppelt ist /48/:



Es bildet sich auf dem Metall eine dünne Anlaufschicht aus, die durch Diffusion von Kationen und Elektronen nach außen zur Grenzfläche Oxid/Gasphase wächst. Je nach Fehlordnungstyp des Oxids kann auch eine Eindiffusion des Sauerstoffs über Leerstellen zur Grenzfläche Metall/Oxid erfolgen. Neben der Volumendiffusion der Kationen findet auch Korngrenzendiffusion des Sauerstoffs nach innen statt. Dieser Vorgang ist korngößenabhängig und wird durch ein feinkörniges Gefüge beschleunigt, da mehr Diffusionspfade vorhanden sind. Die Oxidschichtbildung kann also über Anionendiffusion des Sauerstoffs ins Innere des Metalls und über Kationendiffusion des Metalls an die Grenzfläche Festkörper/Gasphase geschehen /45/. Die Kinetik der Schichtbildung bei diffusionsbestimmten Prozessen hängt davon ab, welcher Prozeß überwiegt. Der langsamste Teilprozeß, entweder Sauerstoff- oder

Metallionendiffusion, bestimmt die Oxidschichtbildung. Der Beitrag eines bestimmten Reaktionspartners zur Diffusion durch die Schicht ist abhängig von der Fehlordnung im Gitter des Reaktionsproduktes. Bei Kationenfehlordnung kann das Schichtwachstum allein durch Diffusion des Metallkations an die äußere Phasengrenze Oxid/Gasphase erfolgen (Bsp. NiO, FeO). Wenn andererseits Anionenfehlordnung überwiegt, wird das Schichtwachstum durch Einwärtsdiffusion von Sauerstoff bestimmt (Bsp. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In besonderen Fällen findet gegenläufige Diffusion von Kationen und Anionen statt (Bsp. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) /49-51/. Allerdings ist unklar, ob bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorrangig Volumen- oder Korngrenzendiffusion stattfindet. In der Literatur wird ein gleichzeitiger, gegenläufig gerichteter Transport der Al- und O-Ionen längs der Korngrenzen beschrieben /87, 88/.

Aufgrund des unterschiedlichen Mechanismus bei der Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet man bei Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> höhere Bildungsgeschwindigkeiten, da die Schichtbildung nur von der Einwärtsdiffusion des Sauerstoffs bestimmt wird.

Anhand der Oxidationsenthalpie H<sub>ox</sub> (Tab. 1), die ein Maß für die Stabilität der Oxide darstellt, zeigt sich, daß Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als ein bei hohen Temperaturen (T>1000°C) sehr stabiles Oxid vorliegt und Anwendung findet bei Turbinenbeschichtungen und Heizleitern. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das nur bis ca. 1000°C stabil ist, bildet bei höheren Temperaturen flüchtiges CrO<sub>3</sub> und dampft ab.

Oxid	Oxidationsenthalpie H <sub>ox</sub> [kJ/mol]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	742
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1058
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1582

Tabelle 1: Oxidationsenthalpien einiger Metalle /52/

Je nach Legierungszusammensetzung und Oxidationstemperatur erhält man die entsprechenden Oxide. Niedrige Temperaturen bis 900°C und geringe Aluminium-Konzentrationen (< 5 Gew.%) fördern die Bildung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei höheren Temperaturen ab 1000°C und Aluminium-Konzentrationen

> 5 Gew.% kann sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilden. Durch Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes kann selektiv oxidiert und das gewünschte Oxid auf einer Legierung erzeugt werden.

Der erforderliche Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  kann aus dem Pourbaix-Ellingham-Diagramm (Abb. 4) in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Darin sind die Bildungsenthalpien, der erforderliche Sauerstoffpartialdruck und die Gleichgewichts-Drücke der Gemische  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  aufgetragen, über die ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden kann.

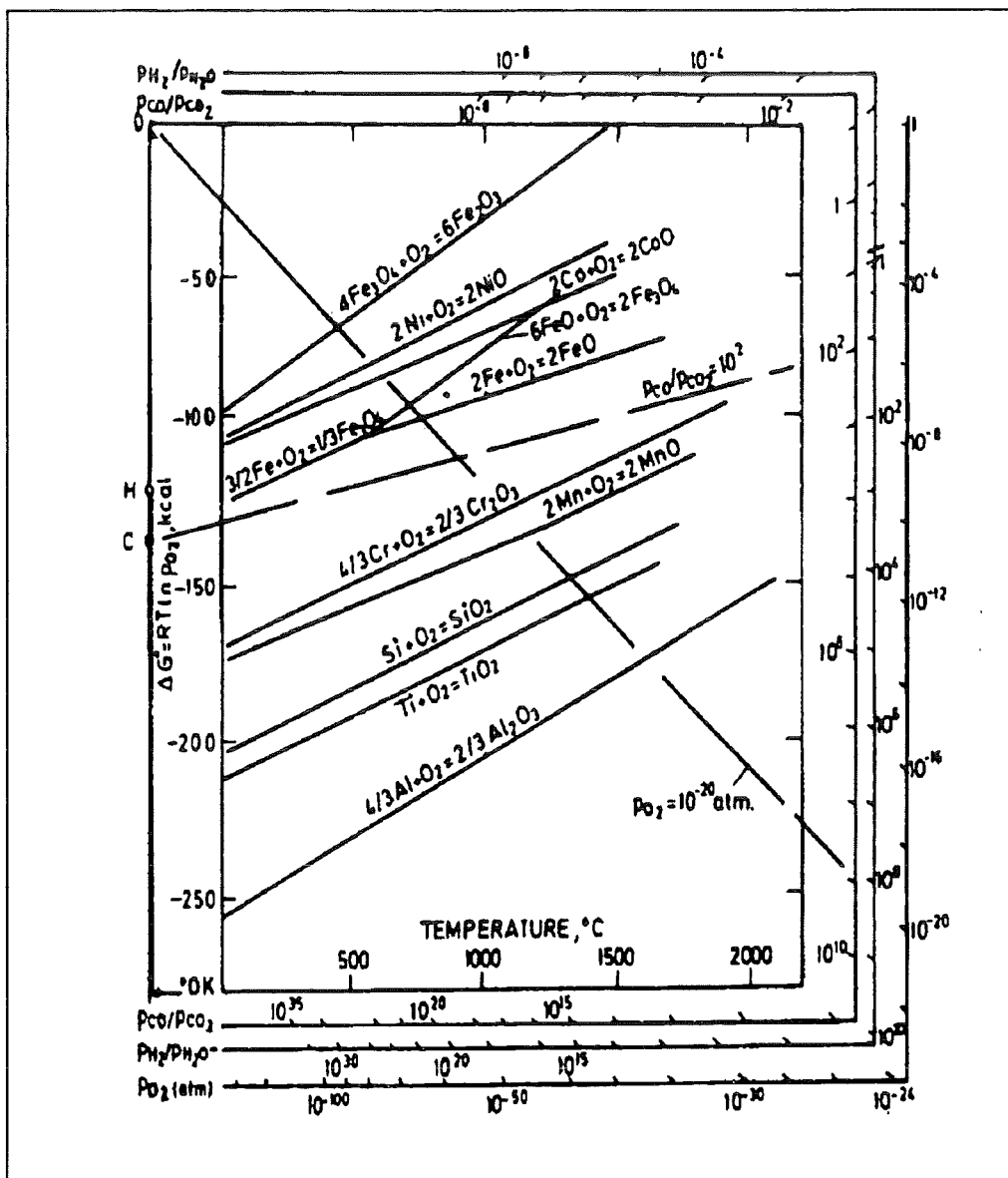


Abbildung 4: Pourbaix-Ellingham-Diagramm einiger Oxide /53/

Die Kinetik der Oxidationsreaktionen wird meist durch Diffusionsprozesse von Sauerstoff und den Metallionen bestimmt.

Bei Gültigkeit des 1. Fickschen Gesetzes ergibt sich für die Innendiffusion  $j_i$  des oxidierenden Elementes:

$$j_i = D_i \cdot \frac{c_i^a - c_i^i}{x} \quad (8)$$

$D_i$  = Diffusionskoeffizient

$c_i^a$  = Konzentration von oxidierendem Element an äußerer Grenzfläche

$c_i^i$  = Konzentration von oxidierendem Element an innerer Grenzfläche

$x$  = Schichtdicke

Das diffusionskontrollierte Wachstum dichter, gut haftender Oxidschichten wird durch ein parabolisches Zeitgesetz, das Zundergesetz beschrieben.

Die Geschwindigkeit des Wachstums der Oxidschicht ist nach (9) umgekehrt proportional der Schichtdicke  $x$  :

$$dx/dt = k/x \quad (9)$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante

Durch Integration von (9) erhält man das parabolische Wachstumsgesetz,

$$x^2 = 2 \cdot k_p \cdot t + C \quad (10)$$

$k_p$  = parabolische Zunderkonstante

$C$  = Konstante

das vor allem für höhere Temperaturen ( $T > 500^\circ\text{C}$ ) bei der Oxidation von Metallen bestätigt wurde.

In der Praxis wird normalerweise die Massenzunahme  $\Delta m$  bestimmt, wobei die Gleichung (11) gebräuchlich ist

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \cdot t \quad (11)$$

A = Fläche

und die Massenänderung flächenbezogen angegeben wird. Mit diesem Gesetz wird eine mit der Zeit abnehmende Schichtdickenzunahme beschrieben. Beispiele sind die Oxidation von Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen in Sauerstoff bei 1 bar zwischen 1000 und 1100°C /43/ und von Nickel-Chrom-Legierungen zwischen 500 und 900°C.

Bei schnellwachsenden porösen und schlecht haftenden Oxiden findet man häufig ein lineares Zeitgesetz,

$$\Delta m/dA = k_l \cdot t \quad (12)$$

$k_l$  = lineare Zunderkonstante

das zeigt, daß nicht Diffusion, sondern Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Beispiele hierfür sind die Oxide CaO und MgO /46/.

Abbildung 5 zeigt den graphischen Verlauf der beiden Zeitgesetze. Aufgetragen ist die Massenänderung pro Flächeneinheit über die Versuchszeit der Oxidation. Die aufgezeichnete Gerade beschreibt das lineare Zeitgesetz.

Beim parabolischen Zeitgesetz ist die Bildungsgeschwindigkeit zu Beginn der Oxidation hoch. In diesem Anfangsstadium bildet sich an der Metalloberfläche durch eine Phasengrenzreaktion Metall/Gasphase eine Anlaufschicht. Das weitere langsamere Wachstum der Oxidschicht wird dann durch diffusionskontrollierte Prozesse im Festkörper bestimmt, was durch den parabolischen Ast der Kurve dargestellt wird.

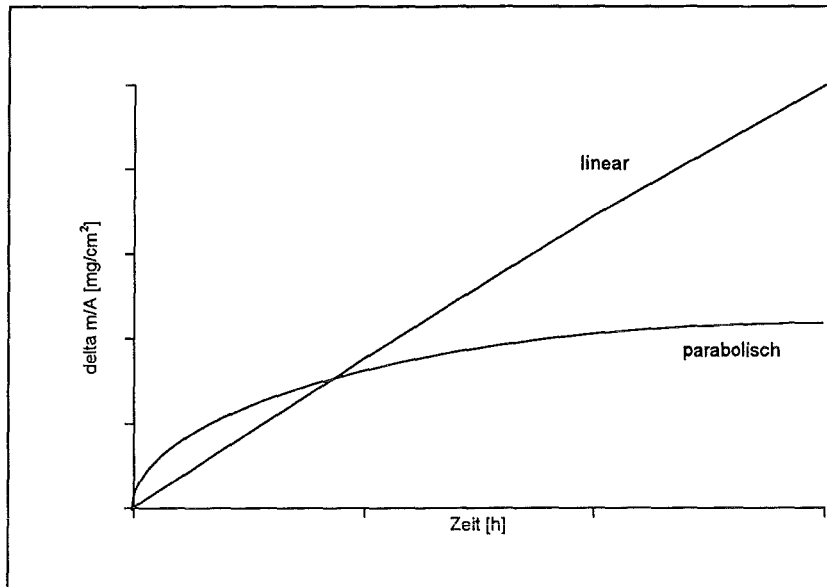


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Zeitgesetze bei der Oxidation

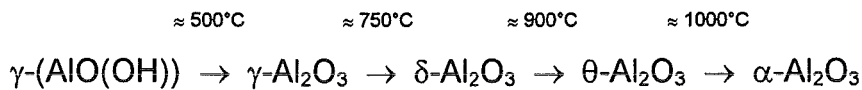
Eine große Rolle für den technischen Einsatz spielt die Stabilität und die Haftfestigkeit der gebildeten Oxidschutzschichten auf metallischen Werkstoffen. Sie müssen im Betrieb mechanischen und thermischen Beanspruchungen standhalten, und es dürfen weder Rißbildung noch Abplatzungen auftreten, da sonst die Schutzwirkung aufgehoben ist.

### System Chrom-Sauerstoff

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  hat eine Korundstruktur und somit dieselbe Kristallstruktur wie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Das ist die Modifikation, die bei hohen Temperaturen bis  $1000^\circ\text{C}$  stabil ist.  $\text{CrO}$  und  $\text{CrO}_3$  sind nur bei niedrigen Temperaturen stabil. Bei hohen Temperaturen unter oxidierenden Bedingungen bildet sich gasförmiges  $\text{CrO}_3$  durch Oxidation von bereits gebildetem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und dampft ab. Häufig werden Wachstumsspannungen beobachtet, da die neue Oxidbildung im äußeren Bereich der bereits vorhandenen Oxidschicht stattfindet [53]. Dadurch wird die Schicht plastisch verformt und es können kleine Risse entstehen. Bei Temperaturzyklen oder beim Abkühlen kann es dann leicht zum Abplatzen der Schichten kommen.

## System Aluminium-Sauerstoff

Bei Aluminiumoxid sind, abhängig von der Temperatur, mehrere Kristallmodifikationen mit unterschiedlicher Fehlordnungsstruktur möglich, die sich auf dem metallischen Werkstoff ausbilden können. Die  $\alpha$ -Phase des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist die stabile Phase mit wenig Fehlordnungen und guter Haftfestigkeit, die ab ca.  $1000^\circ\text{C}$  gebildet wird:



Bei niedrigeren Temperaturen ab etwa  $500^\circ\text{C}$  bilden sich die weniger stabilen  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\theta$ -Phasen aus [50, 51, 54, 78], die eine höhere Fehlordnungsstruktur und geringere Stabilität aufweisen. Die Kristallstruktur des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  leitet sich vom Spinell ab, die Kationenplätze sind zu 80 % besetzt, die Leerstellen sind statistisch über das Kationengitter verteilt. Beim  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  wiederholen sich die Fehlstellen in regelmäßigen Abständen und hieraus ergibt sich eine tetragonale Überstruktur. Die  $\theta$ -Phase hat eine monokline Struktur mit vielen Fehlstellen, die sich ebenfalls vom Spinell ableitet und verzerrt ist. Das hexagonale  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  hat eine Korundstruktur. Die Fehlordnungskonzentration im Kationengitter ist bei der stöchiometrischen Zusammensetzung sehr gering.

Die  $\alpha$ -Phase bildet sich im Vergleich zur  $\theta$ -Phase langsamer, da der Umwandlungsvorgang durch Einwärtsdiffusion des Sauerstoffs über die Korngrenzen abläuft und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [51]. Bei der Bildung der  $\theta$ -Phase, die eine kubische Kationenleerstellenstruktur besitzt, findet nur Auswärtsdiffusion statt.

Durch Zulegieren von Oxidpartikeln wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zu aluminiumhaltigen Legierungen (Bsp. oxide-dispersion-strengthened-alloys) wird die Haftfestigkeit der Oxidschicht verbessert, da die Ausbildung der stabilen  $\alpha$ -Phase begünstigt

wird. In der Literatur werden verschiedene Mechanismen dafür angegeben und diskutiert /50, 51, 54-59, 79/:

- Das Wachstum der Oxidschicht beginnt an  $Y_2O_3$ -Partikeln (Verankerungseffekt),
- Ausbildung eines Mischoxids Oxid/ $Y_2O_3$  an innerer Oberfläche Oxid/Metall führt zu Anionenleerstellen im Kristallgitter; Umwandlung von  $\theta \rightarrow \alpha$  wird möglich, da Einwärtsdiffusion stattfinden kann,
- $Y_2O_3$  löst sich in der Oxidschicht und segregiert an den Korngrenzen des  $Al_2O_3$  und unterdrückt so den Kationentransport nach außen durch die Schicht, so daß langsamerer Oxidschichtaufbau stattfindet und Wachstumsspannungen vermieden werden.

Vergleichende Untersuchungen an FeCr-Legierungen mit und ohne zulegierte Oxidpartikel /54/ zeigen, daß  $Y_2O_3$  an der Umwandlung von  $\theta-Al_2O_3$  zur gewünschten  $\alpha$ -Phase notwendig ist. Ohne  $Y_2O_3$  findet man an der Metalloberfläche nur lose gebundenes nadeliges  $\theta-Al_2O_3$ , das schlecht haftet.

Neben Yttriumoxid zeigen auch Hafnium, Cer und Thorium als Dispersionselemente eine Haftfestigkeitsverbesserung von Oxidschichten.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Legierungen, eine Nickelbasislegierung mit ca. 30 Gew.% Chrom und eine Chrombasislegierung mit 5 Gew.% Aluminium, einer Voroxidation unterworfen.

Bei Ni-Cr-Legierungen kann es während der Oxidation zur Ausbildung von NiO,  $Cr_2O_3$  und  $NiCr_2O_4$  kommen. Ist die Chrom-Konzentration in der Legierung höher als 20 Gew.%, kommt es zur selektiven Oxidation von Chrom zu  $Cr_2O_3$ . Bei Fe-Cr-Al-Legierungen kommt es zur Ausbildung von  $Al_2O_3$ , wenn die Aluminium-Konzentration nicht unter 5 Gew.% liegt. Unterhalb dieses Wertes kann es auch zu  $Fe_2O_3$ - und  $Cr_2O_3$ -Bildung und den entsprechenden Spinellen kommen.



## 2.4. Thermophysikalische Eigenschaften von Wasser

Wasser ist das wichtigste Lösungsmittel der Natur und hat im überkritischen Zustand sehr interessante Eigenschaften, wie das folgende Kapitel zeigen wird /62/. Diese Eigenschaften unterscheiden sich völlig von Wasser unter Normalbedingungen ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1\text{ bar}$ ). Abbildung 6 zeigt das schematische Phasendiagramm.

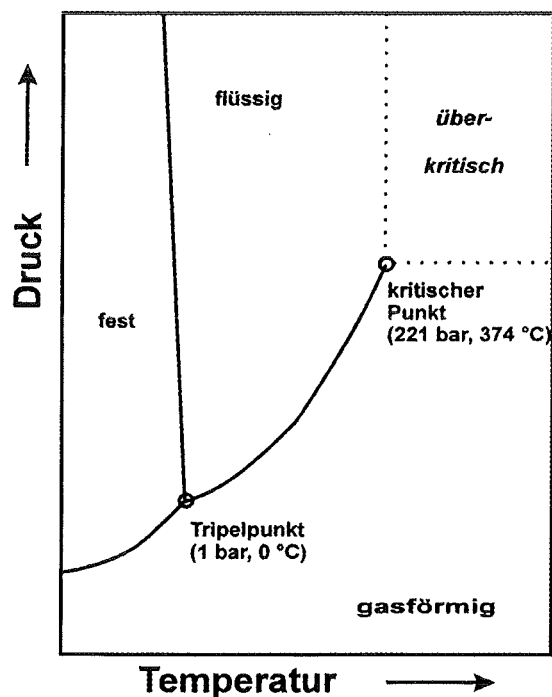


Abbildung 6: Schematisches Phasendiagramm von Wasser /60/

Eingezeichnet sind die Phasengrenzlinien, der Tripelpunkt und der kritische Punkt von Wasser. Der überkritische Bereich ist schraffiert dargestellt. Wasser erreicht seinen kritischen Punkt bei  $T=374^{\circ}\text{C}$  und  $p=221\text{ bar}$ . Oberhalb dieser Daten liegt Wasser als überkritisches Fluid vor, in dem keine Phasentrennung mehr möglich ist. Die thermophysikalischen Eigenschaften von überkritischem Wasser weisen es als hervorragendes Solvent für Gase und organische Substanzen und als Reaktionsmedium für die oxidative Zersetzung von organischen Schadstoffen aus.

Eine wichtige physikalische Größe von Wasser ist die Dichte; sie verändert sich durch Druck- und Temperatur-Änderung im System. Der Dichteverlauf bei einem Druck von 250 bar in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 7 dargestellt. Bei Raumtemperatur liegt die Dichte des Wassers bei  $1 \text{ g/cm}^3$ ; bei T-Erhöhung verringert sich die Dichte kontinuierlich auf Werte um  $0.5 \text{ g/cm}^3$ , während an der kritischen Temperatur von  $374^\circ\text{C}$  die Dichte steil abfällt bis auf  $\rho=0.3 \text{ g/cm}^3$ . Oberhalb  $400^\circ\text{C}$  geht der Dichteverlauf in ein Plateau über, wo nur noch sehr geringe Dichteunterschiede vorliegen. Bei  $450^\circ\text{C}$  werden Dichtewerte um  $0.1 \text{ g/cm}^3$  erreicht.

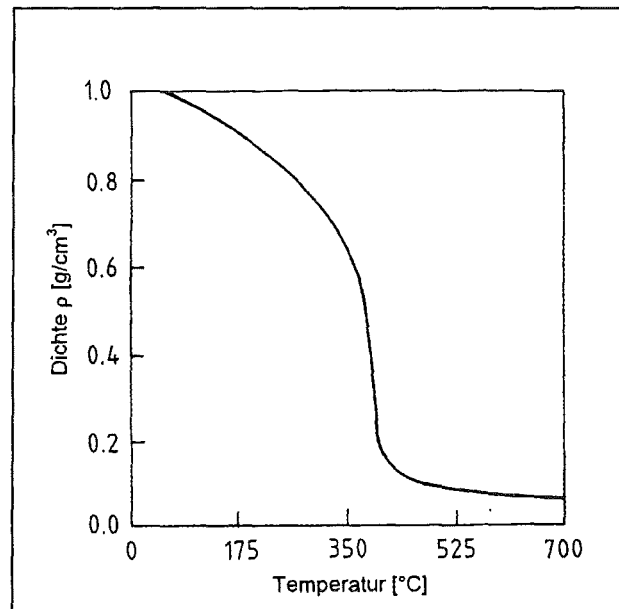


Abbildung 7: Dichteverlauf von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bei 250 bar /61/

Die großen Dichteunterschiede bei geringen Temperatur- und auch Druckänderungen sind auf die Lage des kritischen Punktes zurückzuführen /18/. Er befindet sich am Sattelpunkt der Dampf- Flüssigkeits- Sättigungskurve. Bei der kritischen Temperatur gelangt man durch Druckanwendung von geringen gasähnlichen ( $\rho_{\text{Gas}}=0.001 \text{ g/cm}^3$ ) zu hohen flüssigkeitsähnlichen Dichten

( $\rho_{\text{flüssig}}=1 \text{ g/cm}^3$ ). Die Dichte hat auf die Transporteigenschaften in Wasser einen wesentlichen Einfluß.

Sehr große Relevanz hat in diesem Zusammenhang die Viskosität des Wassers bei entsprechend hohen Temperaturen und Drücken /18/. Mit steigender Temperatur und sinkender Dichte nimmt die Viskosität  $\eta$  bei einem Druck von 276 bar von  $8.86 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $25^\circ\text{C}$  auf  $2.98 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $450^\circ\text{C}$  ab. Durch die niedrige Viskosität des überkritischen Wassers hat man im SCWO-System Fluid-Gas-Kohlenwasserstoffe eine bessere Vermischung als in flüssigem Wasser, was positive Auswirkungen auf die Verweilzeiten der oxidativen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe im Reaktor hat.

Mit abnehmender Viskosität steigen der Diffusionskoeffizient und die Ionenbeweglichkeit von überkritischem Wasser an. Das hat höhere Massentransferraten und so eine Beschleunigung der chemischen Reaktionen zur Folge.

Zur Charakterisierung von Fluiden dienen die relative statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und die Dissoziationskonstante  $K_w$  des Wassers, die über die Polarität des Lösungsmittels, die Mischbarkeit mit anderen Medien und die Ionendissoziation gelöster Verbindungen Auskunft geben.

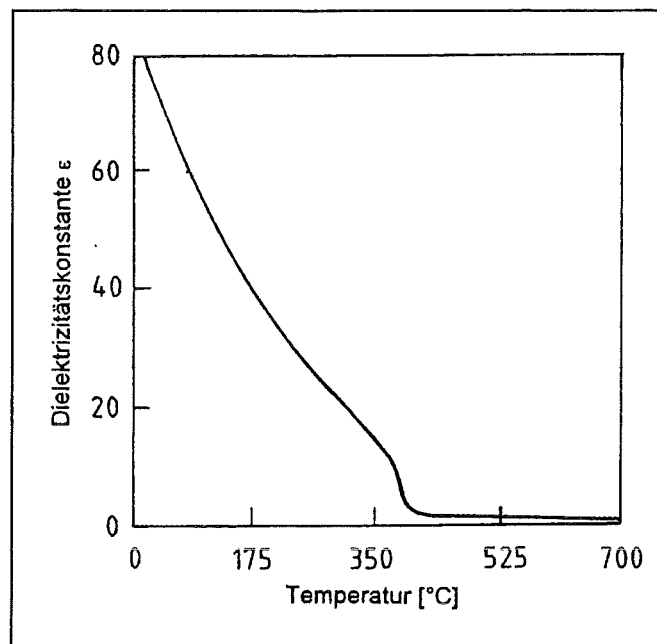


Abbildung 8: Verlauf der statischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei 250 bar /61/

Wasser hat bei Normalbedingungen eine relative statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von 80 (Abb. 8). Mit zunehmender Temperatur verringert sich  $\epsilon$  bis zur kritischen Temperatur auf einen Wert um 10; im kritischen Bereich sinkt der Wert für  $\epsilon$  sehr schnell auf etwa 1.5 und bei Temperaturen oberhalb 400°C sind nur noch sehr geringe Unterschiede für  $\epsilon$  festzustellen. Die niedrigen Werte sind mit der Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Wassermolekülen zu erklären. Anhand von Raman-Untersuchungen an deuteriertem Wasser /63/ konnte festgestellt werden, daß die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischem Wasser im Vergleich zu normalem Wasser um ein Drittel gesunken ist, was die Unpolarität erklärt.

Die Dissoziationskonstante oder das Ionenprodukt  $k_w$  des Wassers ist direkt mit der Dielektrizitätskonstante verknüpft; deren Verlauf in Abbildung 9 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt ist.

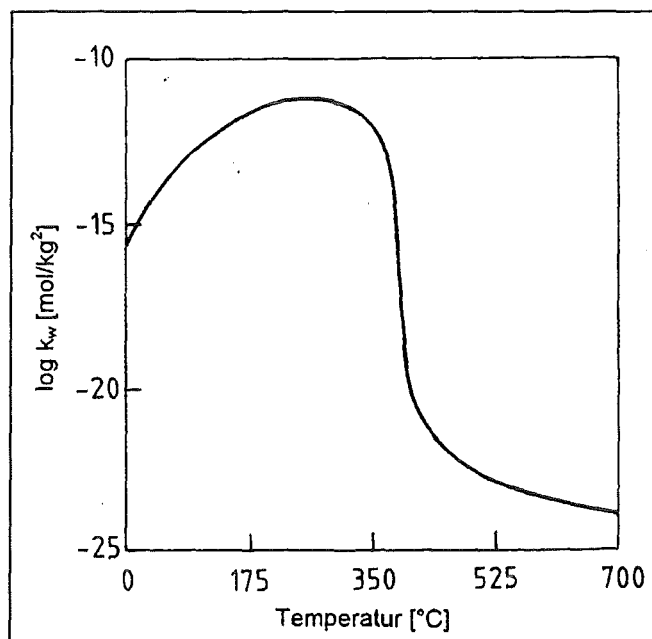


Abbildung 9: Verlauf der Dissoziationskonstante  $k_w$  von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei 250 bar /61/

Die Dissoziation von Wassermolekülen ist eine Funktion der Dichte und der Temperatur. Bei Normalbedingungen beträgt  $k_w=10^{-14}$ . Mit steigender Temperatur nimmt  $k_w$  zunächst zu, was auf eine Erhöhung des Ionenprodukts zurückzuführen ist.

Oberhalb der kritischen Temperatur nimmt  $k_w$  jedoch stark ab und sinkt auf Werte von  $k_w=10^{-23}$ . Das bedeutet für das System, daß weniger Wassermoleküle dissoziiert sind und weniger Ionen existieren; weniger anorganische Moleküle können gelöst und dissoziiert werden.

Die Bildung von Ionen kann nur durch Hydratisierung unter Ausbildung einer Hydrathülle erfolgen. Die Elektrolyt-Assoziation ist demnach der Elektrolyt-Dissoziation in überkritischem Wasser bevorzugt. Aus diesen Gründen lösen sich anorganische Salze, die sich bei der Neutralisation der anfallenden Halogensäuren bilden, in überkritischem Wasser nicht und liegen als Feststoff im Reaktor vor.

Zusammenfassend hat überkritisches Wasser eine flüssigkeitsähnliche Dichte und gasähnliche Transporteigenschaften, was es als Reaktionsmedium für bestimmte chemische Prozesse sehr interessant macht.

### 3. Literaturübersicht

In der Fachliteratur sind bisher wenig detaillierte Berichte erschienen, die sich mit den Korrosionserscheinungen an metallischen Werkstoffen während des SCWO-Prozesses beschäftigen. Die verfügbare Literatur mit den wichtigsten Ergebnissen ab 1990 wird in diesem Kapitel zusammengefaßt.

Barner et. al. /11/ machte in wässrigem Schadstoff, neutralisiert mit Natronlauge, Korrosionsuntersuchungen an Inconel 625, alloy 556, Hastelloy C22 und C-276, alloy MC-3 und G-30. Die Ergebnisse zeigten, daß die SCWO-Reaktion extrem korrosiv auf alle untersuchten Werkstoffproben wirkte.

Hong et. al. /23, 33/ benutzte Modellsubstanzen, die Chlorid, Sulfat und Carbonat als funktionelle Gruppen enthielten und untersuchte darin die Legierungen Inconel 625, Hastelloy C-276 und C22, Titan, Platin (mit Iridium-Zusätzen) und Keramik auf Zirkonoxid-Basis. Bei Inconel 625 und Hastelloy C-276 zeigten sich selektives Herauslösen von Chrom (I-625), Versprödung und Bruch. Titan kann im unterkritischen Bereich eingesetzt werden, wobei mit lokalem Angriff gerechnet werden muß. Platin und die Keramik erwiesen sich als korrosionsbeständig.

Hazlebeck et. al. /22/ setzte Nickelbasislegierungen (z.B. C-22, C-276, I-625), Kobaltlegierungen (z.B. 188), Reaktivmetallegerungen (z.B. Ti Grade 7, Hf), Refraktärmetalle (z.B. Mo, Nb, Ta), Edelmetallegerungen (z.B. Pt, Pt/20%Ir) und Keramiken (z.B.  $Al_2O_3$ , AlN, SiC) bei SCWO-Untersuchungen an wässrigem organischen Abfall ein, der mit Natronlauge neutralisiert war. Die Nickelbasislegierungen waren nach den Versuchen stark korrodiert. Bei den Edelmetallegerungen zeigten sich Korrosionsraten, die geringer als 0.025 mm/Jahr in Säure waren (ausgenommen unterkritische HCl und  $H_2SO_4$ ). Das Metall Titan war über den gesamten Temperaturbereich HCl-beständig. Befriedigende Ergebnisse zeigten die Keramiken und Reaktivmetallegerungen.

R. M. Latanision et. al. /26, 64/ untersuchte Inconel 625 und Hastelloy C-276 in chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen, die mit Natronlauge neutralisiert waren und stellte fest, daß der Aufheizer und Kühler der Versuchsanlage am stärksten korrodierte. Dabei wurde je nach Temperatur bei den zwei untersuchten Legierungen unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit beobachtet: Inconel 625 war bei höheren Temperaturen ( $T > 350^{\circ}\text{C}$ ) stabiler, wobei Versprödung, Spannungsriß- und allgemeine Korrosion eintrat; bei geringeren Temperaturen ( $T < 350^{\circ}\text{C}$ ) war Hastelloy C-276 beständiger, wobei Lochfraß- und Spannungsrißkorrosion auftrat.

D. B. Mitton et. al. /27/ benutzte chlorierte Kohlenwasserstoffe, die mit Natronlauge neutralisiert waren, um an Inconel 625 und Hastelloy C-276 Korrosionsuntersuchungen durchzuführen. Beide Materialien zeigten lokalisierten Angriff mit Spannungsrißkorrosion und Lochfraß. Selektive Auflösung von Chrom und Molybdän trat auf. Inconel 625 zeigte bei subkritischen Bedingungen und Hastelloy C-276 im überkritischen Bereich höhere Korrosionsraten.

N. Boukis et. al. /40/ setzte Reaktorrohre aus 316ss, Inconel 615, Hastelloy C-276, Nicrofer 5923, Nicrofer 6025 HT und Haynes 214 einem Gemisch aus Salzsäure und Sauerstoff aus und zeigte, daß I-625 und 316ss sehr hohe Korrosionsraten und gelbe Ablagerungen aufwiesen, die hauptsächlich aus Nickel und Chrom bestanden; bei Inconel 625 trat zusätzlich Spannungsrißkorrosion auf. Vor und nach dem Heizer traten die höchsten Korrosionsraten auf; was sich in einem dramatischen Anstieg der Korrosionsraten der Legierungen Haynes 214 und Nicrofer 6025 HT zeigte.

In einer weiteren Untersuchung /32/ wurden Keramiken (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Al/SiC) im SCWO-Prozeß in einem Gemisch aus Salzsäure und Sauerstoff ausgelagert und es zeigte sich, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  die korrosionsbeständigste Keramik war. Bei Al/SiC lag geringere Korrosionsbeständigkeit aufgrund hoher Porosität und Herauslösen von SiC-Partikeln vor. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben korrodierten.

K. M. Garcia et. al. /19, 65/ untersuchte in der Modellschicht Trimisol (chlorhaltiges Schneidöl) multibeschichtete Ringe auf Inconel- bzw. Titan-Basis, einer Bindungsschicht aus NiCrAlY bzw. TiAlV und einer Schicht aus  $ZrO_2$  (7% Y) bzw.  $ZrO_2$  (24% Mg); die Nickelbasislegierungen I-625, I-686, C-276, C22, 620 und 621 und  $TiO_2$  auf Ti mit Ti-6Al4V/ $TiO_2$  als äußere Übergangsschicht und Ti-6Al-4V als innere Haftsicht. Die multibeschichteten Ringe zeigten gutes Korrosionsverhalten, sind aber spröde und schwer herzustellen, während die Nickelbasislegierungen hohe Gewichtsverluste zeigten und Ansätze zu Lochfraß- und Spaltkorrosion aufwiesen. Eine Erhöhung des Molybdän-Gehaltes zur Verbesserung der Säurebeständigkeit und ein erhöhter Chrom-Anteil in der Nickelbasis-Legierung verbesserten zwar die Korrosionsbeständigkeit, doch die Gewichtsverluste waren nach wie vor sehr hoch.

T. T. Bramlette et. al. /24/ führte an Inconel 625, Hastelloy C-276 und Titan Korrosionsuntersuchungen in halogenierten Kohlenwasserstoffen durch. Bei Inconel 625 wurden Eisen-Ablagerungen und selektives Herauslösen von Chrom, Nickel und Molybdän im Aufheizbereich, aber auch im Reaktionsraum des Reaktors gefunden. Bei Titan wurde durch die Auflösung des Behältermaterials Chrom- und Nickel-Ablagerungen gefunden. Eine Unterscheidung der Korrosions- und Auflösungsprodukte war somit nicht möglich.

K. W. Downey et. al. /30/ benutzte Platin- und Titan-beschichtete Reaktionsrohre für Korrosionsuntersuchungen in  $HF/H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  und  $HCl/H_2SO_4$  an Nickelbasislegierungen (z.B. C22, C-276, 625), Kobaltbasislegierungen (z.B. 188), Reaktivmetalle und Legierungen (z.B. Ti Gr7, Ti-21S, Hf), Refraktärmetalle (z.B. Mo, Nb, Ta), Keramiken (z.B.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , AlN) und Edelmetalle (z.B. Pt, Pt/10% Rh). In der  $HCl/H_2SO_4$ -Lösung erwies sich Platin im überkritischen Bereich als gut korrosionsbeständig (Korrosionsrate  $<0.25$  mm/y), korrosionsbeständig (Korrosionsraten  $<0.25-5$  mm/y) waren Titan,  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  im unterkritischen Bereich. Alle anderen Werkstoffe zeigten schlechte Korrosionsbeständigkeit mit Korrosionsraten  $>5$  mm/y.



B. R. Foy et. al. /34/ untersuchte die Korrosionsbeständigkeit von Inconel 625 und 316ss als Reaktoren, bei denen die beheizte Zone mit Titan ausgekleidet war. Modellsubstanzen waren chlorierte Kohlenwasserstoffe. Bei längeren Versuchszeiten bildet sich  $\text{TiO}_2$  und der liner mußte deshalb periodisch ersetzt werden.

L. B. Kriksunov et. al. /41/ setzte den Stahl 316ss und die Nickelbasislegierungen I-625, Hastelloy C-276, Nicrofer 5923, 6025 HT und Haynes 214 einem Gemisch aus  $\text{HCl/O}_2$  aus. Ergebnisse waren allgemeine Korrosion, Spannungsrißkorrosion und Lochfraß; ein starker Anstieg der Korrosionsrate bei Übergangstemperatur unter-/überkritisch lag vor. Bei I-625 fanden sich Ablagerungen, die hauptsächlich aus Nickel und Chrom bestanden.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Werkstoffwahl

Ein für die überkritische Naßoxidation geeigneter Werkstoff wird nach den folgenden Anforderungen ausgewählt /66, 67/:

1. Bei hoher Temperatur und hohem Druck muß er eine ausreichende Festigkeit besitzen, um den Reaktionsbedingungen bei Temperaturen, größer als 374°C und Drücken, höher als 221 bar, standzuhalten. Beeinträchtigende Gefügeumwandlungen (Ausscheidungen) bei längeranhaltenden hohen Temperaturen dürfen nur in geringem Maße auftreten.
2. Er muß bei entsprechenden oxidierenden und gegebenenfalls auch reduzierenden Bedingungen eine ausreichende Beständigkeit aufweisen und die zu entsorgenden Abfälle und deren Zwischen- und Endprodukte dürfen den Werkstoff nur geringfügig angreifen.

Um einen Werkstoff zusätzlich zu schützen, kann eine Oberflächenbehandlung durchgeführt werden, bevor es zum Einsatz in der überkritischen Naßoxidation kommt. Dabei muß allerdings beachtet werden, daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffmatrix und der aufgetragenen Schichten, z.B. durch CVD- oder Hot-dip-Verfahren /68/, ähnlich sind, um den Temperatur- und Druckwechselbeanspruchungen standzuhalten, damit die Schichten nicht abplatzen.

Beim Einsatz von Keramiken als Innenschutzrohrkleidung /69/ des metallischen Reaktorrohres ist zu berücksichtigen, daß Keramiken sehr spröde sind, während metallische Werkstoffe sich unter Druckwechselbeanspruchungen plastisch verformen können. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und metallischem Werkstoff kann es

zudem bei hohen Temperaturen zu Rißbildung in der Keramik kommen und ein Schutz des metallischen Reaktorrohres ist nicht mehr gewährleistet.

Einzigste Alternative scheint derzeit die Suche nach einem metallischen Werkstoff, der die oben genannten Anforderungen erfüllt.

#### 4.1.1. Eingesetzte Werkstoffe

Bei der Auswahl der Werkstoffe (Tab. 2) wurde auf verschiedene Einsatzbereiche der Industrie zurückgegriffen.

Werkstoff	Cr	Ni	Fe	Al	C	Si	Mn	Mo	W	Sonstige
Avesta 254 SMO	20.1	18.1	53.96	-	0.012	0.44	0.39	6.1	-	0.71 Cu 0.189 N
Avesta 654 SMO	24.2	22	42.96	-	0.017	0.25	3.41	7.2	-	0.44 Cu 0.494 N 0.001 S 0.024 P
Inconel 686	20.44	58.13	1.01	-	<0.001	0.02	0.22	16.23	3.89	0.06 Ti <0.001S
Hastelloy alloy G-30	29.4	40.08	14.5	-	<0.01	0.21	1.1	5.1	2.9	4.9 Co 0.002 S 1.8 Cu
Haynes alloy 214	16	75.41	3.67	4.35	0.04	0.1	0.2	0.1	-	0.03 Zr 0.05 Cs <0.05 Co
Nicrofer 6025 HT	25.35	62.35	9.45	2.09	0.18	0.06	0.09	-	-	0.14 Ti 0.002 S 0.007 P
Ducrolloy	50.2	-	44	5	-	-	-	-	-	0.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3 Ti

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in Gew.-%

- Die ersten zwei aufgeführten Werkstoffe **Avesta 254 SMO** und **Avesta 654 SMO** der Firma Avesta Sheffield GmbH /70/ gehören zur Gruppe der rostfreien säurebeständigen austenitischen hochlegierten Chrom-Nickel-Stähle. Durch ihre Molybdän-Gehalte sollen sie gute Beständigkeit gegen Lochfraß und Punktkorrosion aufweisen. Die Stähle wurden für den Einsatz in halogenidhaltigen Medien, z.B. Meerwasser entwickelt. Sie besitzen außerdem gute Beständigkeit gegen allgemeine Korrosion in sauren oxidierenden Lösungen, die Halogenide enthalten. Durch einen relativ hohen Nickel-Gehalt, kombiniert mit hohen Chrom- und Molybdän-Gehalten sind sie außerdem gut beständig gegenüber Spannungsrißkorrosion. Typische Einsatzgebiete sind Meerwasserleitungssysteme, Zellstoffbleichereien und Rauchgaswaschanlagen. Avesta 654 SMO kann dabei höhere Halogenid-Gehalte, höhere Temperaturen und geringere pH-Werte ertragen.

- Die nächste Gruppe der Tabelle sind die Nickelbasislegierungen, die sich im allgemeinen durch eine gute Hochwarmfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit auszeichnen.

**Inconel 686** von Inco Alloys Limited /71/ ist mit seinen 16.23 Gew.% Molybdän sehr beständig gegenüber Lochfraß-, Spalt- und allgemeiner Korrosion. Seine Anwendungen liegen in heißer konzentrierter Schwefel- und Salzsäure, sowie in oxidierenden chloridhaltigen Lösungen als Wärmetauscher-, Reaktionskessel- und Verdampfermaterial.

**Hastelloy alloy G-30** von Haynes International /72/, eine Nickelbasislegierung mit hohem Chrom-Gehalt, zeichnet sich durch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit in stark oxidierenden Säuren, wie z.B. Salpetersäure mit Salzsäure aus /73/; Anwendungsgebiete sind die Düngemittelherstellung, Wärmetauscher und metallische Beizgestelle in aggressiven Medien.

**Haynes alloy 214** von Haynes International /72/ ist mit 4.35 Gew.% Al durch Ausbildung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filmes ab ca. 1000°C hochtemperaturoxidationsbeständig. Außerdem weist er eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Chloriden auf. Seine Anwendung findet Haynes alloy 214 bei Krafftfahrzeuggetrieben, Wärmetauschern und Hochofengestellen.

**Nicrofer 6025 HT** von Krupp VDM /74/ ist gekennzeichnet durch eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und Korrosionsbeständigkeit in aufkohlenden Medien. Einsatzgebiete sind Komponenten in Abgassystemen, Ofenteilen, Wärmetauscher und Folien für Abgaskatalysatoren.

- Der letzte aufgeführte Werkstoff gehört zu der Gruppe der ODS-Legierungen (oxide-dispersion-strengthened alloys), die über mechanisches Legieren hergestellt werden. Sie weisen sich durch extrem gute Kriechfestigkeit, exzellente Heißgaskorrosionsbeständigkeit bei Temperaturen bis zu 1350°C in oxidierenden, sulfidierenden und aufkohlenden Atmosphären aus und bilden oberhalb 1000°C Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzschichten aus. Einsatzgebiet dieser Legierungen ist hauptsächlich der Gasturbinenbau.

**Ducrolloy**, Plansee GmbH /75/, besitzt Chrom als Basiselement, zeigt eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und besitzt einen hohen Schmelzpunkt. Ducrolloy ist oxidationsbeständig bis 1100°C und resistent gegenüber heißen aufkohlenden Gasen.

#### 4.1.2. Präparation der eingesetzten Proben

Die metallischen Proben mit den Maßen 15 x 10 mm<sup>2</sup> mit einer je nach Werkstoff variierenden Dicke von 1 bis 3 mm wurden gemäß den Herstellerangaben einer Wärmebehandlung in Argon-Atmosphäre unterzogen, nach drei Minuten in Wasser abgeschreckt und getrocknet. Anschließend wurden die Proben mit SiC-Papier der Körnung 180, 320, 500 und 800 geschliffen und in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Nach dem Trocknen erfolgte die Wägung der Proben zur Erfassung des Ausgangsgewichtes.

Nachfolgende metallographische Aufnahmen zeigen die geätzten Querschliffe der eingesetzten Werkstoffproben in 200facher Vergrößerung (Abb. 10; 12-17). Ducrolloy und Avesta 654 SMO wurden mit Königswasser, die restlichen Werkstoffe mit *Schüller*-Lösung (80 ml HCl, 4 ml HNO<sub>3</sub>, 1 g CuCl<sub>2</sub>, 20 ml Glycerin) geätzt. Die Querschliffe zeigen die Gefüge nach der vom Hersteller

empfohlenen Wärmebehandlung. Im allgemeinen erfolgte die Wärmebehandlung für drei Minuten bei 1100°C an Argon mit anschließendem Abschrecken in Wasser.

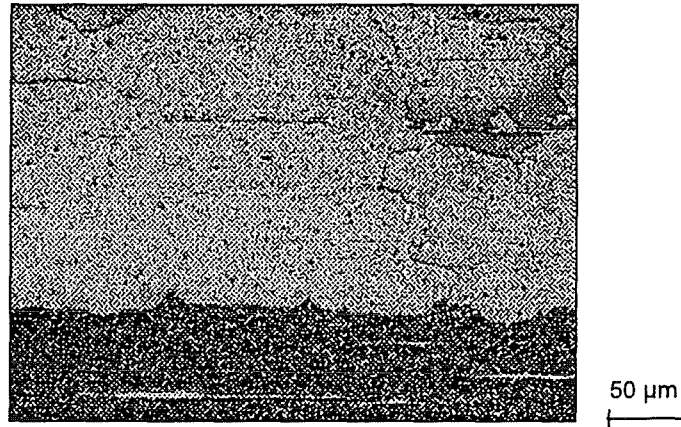


Abbildung 10: Ducrolloy (1100°C/3 Min.)

Charakteristisch für ODS-Legierungen sind die großen „pfannkuchenförmigen“ Körner mit bis zu 15 mm Länge und 0.3 mm Breite /58/. Die der Legierung beigemischten Oxidpartikel  $Y_2O_3$  und Al- bzw. Y- reiche Phasen sind mit dem Transmissionselektronenmikroskop sichtbar gemacht (Abb. 11).

Cr-reiche Phasen

$Y_2O_3$ -Partikel

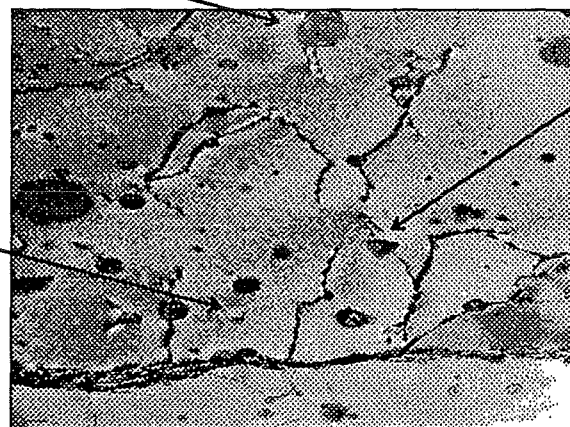


Abbildung 11: TEM-Aufnahme von Ducrolloy

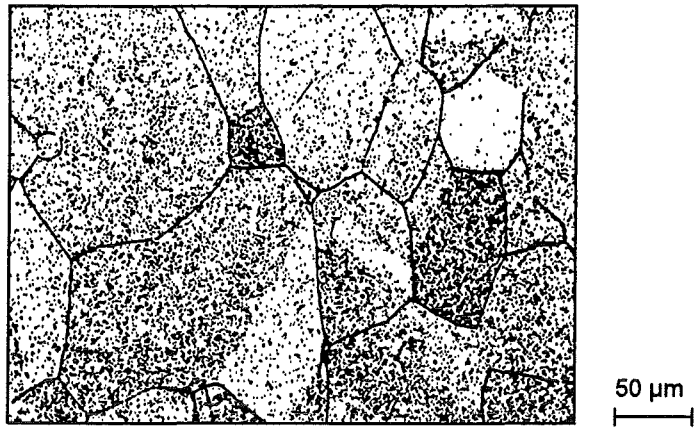


Abbildung 12: Hastelloy alloy G-30 (1170°C/3 Min.)



Abbildung 13: Avesta 254 SMO (1150°C/3 Min.)

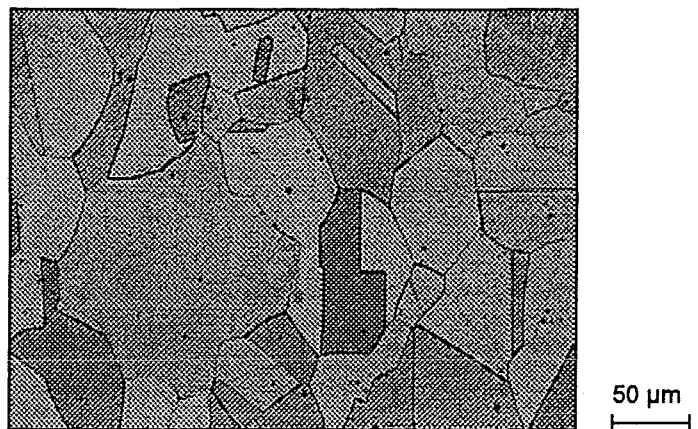
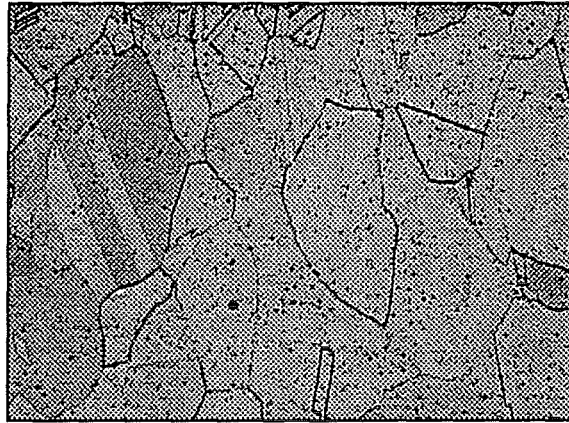
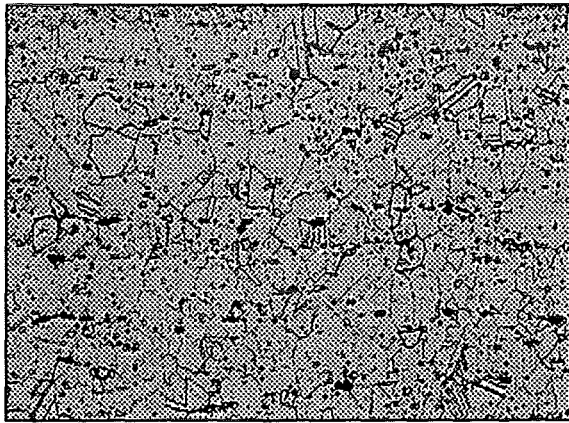


Abbildung 14: Avesta 654 SMO (1150°C/3 Min.)



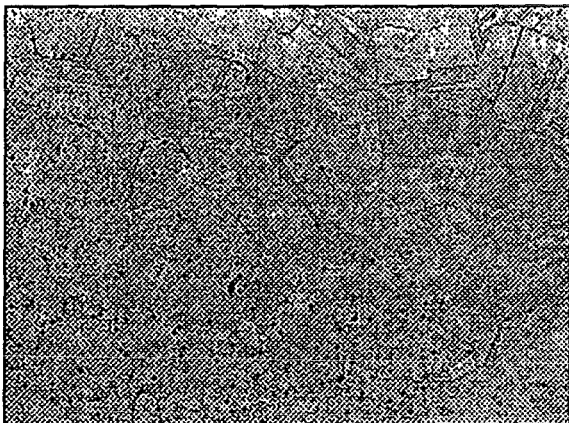
50  $\mu\text{m}$

Abbildung 15: Haynes alloy 214 (1100°C/3 Min.)



50  $\mu\text{m}$

Abbildung 16: Nicrofer 6025 HT (1100°C/3 Min.)



50  $\mu\text{m}$

Abbildung 17: Inconel 686 (1190°C/3 Min.)



## 4.2. Versuchsanlagen

### 4.2.1. Ofenanlage zur Voroxidation

Zur Ausbildung einer Oxidschicht werden die Werkstoffproben einer Voroxidation unterworfen. Die Ofenanlage (Abb. 18) besteht aus einem Rohr aus Quarzglas mit 40 mm Innendurchmesser und einer Länge von 1000 mm, in dem die metallischen Proben in einem Korundschißchen ( $l=120$  mm) der Voroxidation unterworfen werden. Die beheizbare Zone hat eine Länge von 620 mm.

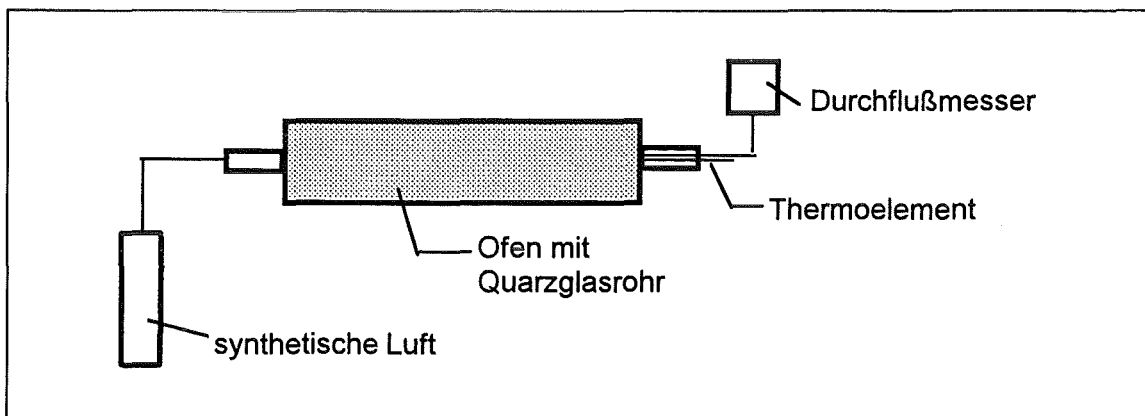


Abbildung 18: Ofenanlage zur Voroxidation

Als Atmosphäre wurde synthetische Luft gewählt, die über eine Gasflasche zudosiert und über einen Durchflußmesser geregelt wird. Die Temperatur im Ofen wird über ein NiCrNi-Thermoelement gemessen und geregelt. Über das Ofenprofil des Ofens bei 900°C (Abb. 19) wird der Ofenbereich zur Voroxidation ausgewählt, in dem eine Temperaturabweichung von  $\pm 3^\circ\text{C}$  herrscht. Im Bereich zwischen 25 und 40 cm Ofenrohrlänge wurde das Korundschißchen im Quarzglasrohr positioniert und darin die Proben stehend ausgelagert.

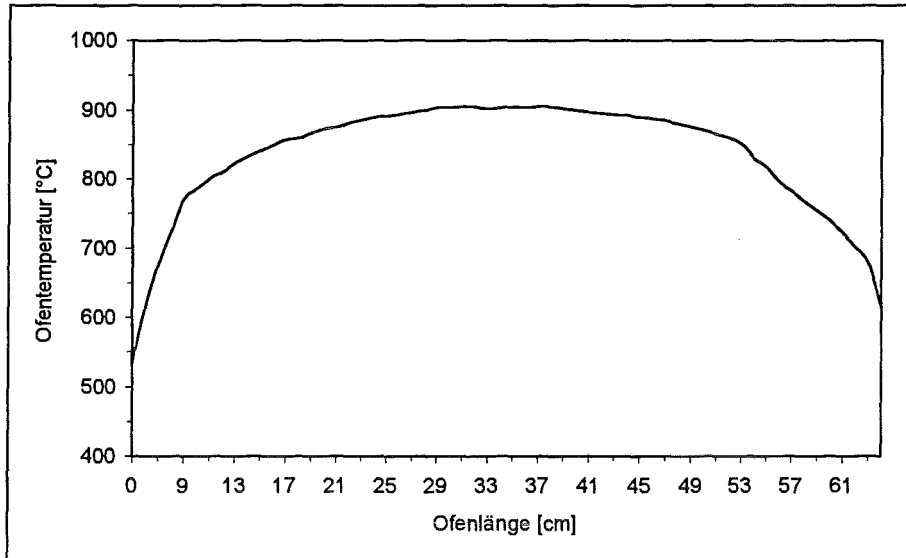


Abbildung 19: Temperaturprofil des Ofens

#### 4.2.2. Versuchsanlagen zu Korrosionsuntersuchungen

Für die Korrosionsuntersuchungen standen zwei Versuchsanlagen zur Verfügung: SUWOXIII für die Vorversuche (Screening) und CORRWOX für die Untersuchungen der Korrosionskinetik. Beiden Anlagen ist gemeinsam, daß der kontinuierliche Betrieb mit einem Rohrreaktor durchgeführt wird, der als integriertes Teil einer Anlage bei Bedarf leicht ausgetauscht werden kann. An den Reaktor selbst werden die beschriebenen hohen Forderungen gestellt, die bei den verwendeten Versuchsständen durch folgende Maßnahmen erfüllt werden:

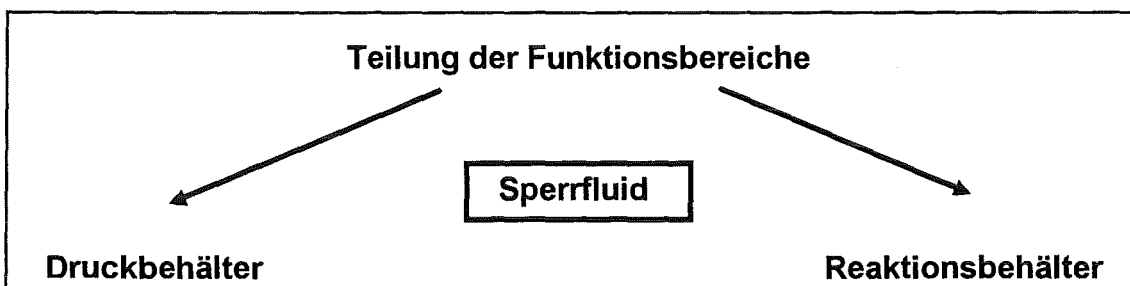


Abbildung 20: Prinzipieller Aufbau bei den Versuchsanlagen zur überkritischen Na<sub>2</sub>Oxidation

Der Druckbehälterwerkstoff ist aus einem hochlegierten Stahl oder einer Nickelbasislegierung, die sich als Druckbehälterwerkstoffe ausweisen und den gegebenen Drücken und Temperaturen standhalten. Da bisher keine gängigen metallischen Werkstoffe befriedigende Ergebnisse bei Langzeitversuchen lieferten - der eingesetzte Werkstoff 1.4571 zeigte nach zwei Stunden Versuchszeit in Dichlormethan bei 360°C und 400 bar im SCWO-Prozeß transkristalline Spannungsrisse /76/, muß der Druckbehälter durch geeignete Maßnahmen geschützt und der eigentliche Reaktionsbehälter aus einem korrosionsbeständigen Material gewählt werden. Durch diese Funktions-trennung ist es möglich, Reaktionsbehälterwerkstoffe einzusetzen, die zwar nicht hochwarmfest und druckbeständig, dafür aber über eine gute Korrosionsbeständigkeit verfügen. Das im Druckbehälter konzentrisch gelagerte Reaktionsrohr ist aus säurebeständiger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxidkeramik, die technischen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Um das Oxidrohr spannungs- und druckfrei zu halten, befindet sich zwischen dem Druckbehälterrohr und dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr ein Sperrfluid aus Wasser, das auf Anlagendruck und Temperatur ist /69/.

Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3.7-3.95
Härte [MPa]	23000
Druckfestigkeit [MPa]	3500
Biegefestigkeit [MPa]	300
E-Modul [GPa]	380
Längenausdehnungskoeffizient von 0 auf 1000°C [10 <sup>-6</sup> /K]	8.5
Wärmeleitfähigkeit bei 1000°C [W/mK]	5

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /77/

#### 4.2.2.1. Versuchsstand SUWOXIII

Um aus der großen Anzahl an möglichen Werkstoffen (Tab. 2) eine Vorauswahl der Werkstoffe vorzunehmen, wurden in der SUWOXIII-Anlage (Superkritische Wasseroxidation) (Abb. 20) Screening-Tests durchgeführt. Die Anlage wurde vom Institut für Thermo- und Fluidodynamik konstruiert, gebaut und für die Screening-Tests freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

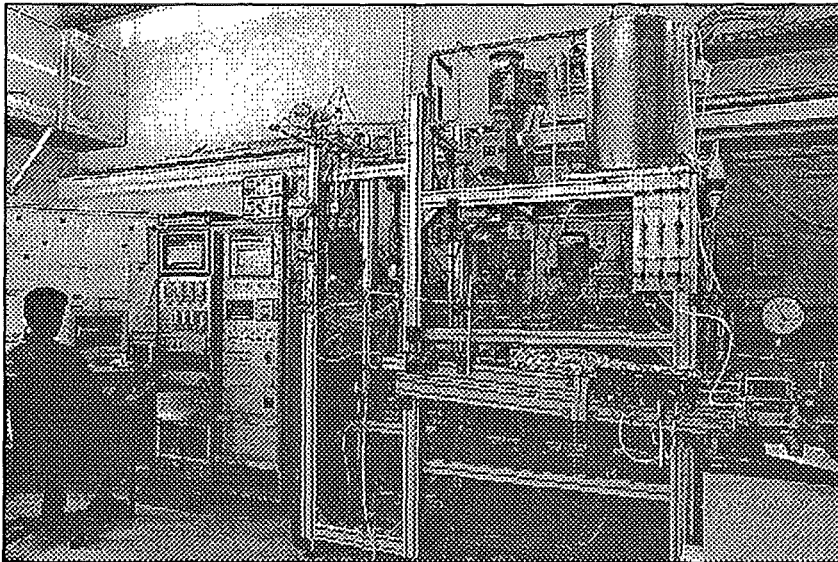


Abbildung 20: Photographie von SUWOXIII-Anlage

Der Druckbehälterwerkstoff besteht aus der hochwarmfesten Nickelbasislegierung Inconel 625, das Reaktionsrohr dagegen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxidkeramik. Der Rohrreaktor (Abb. 21) hat einen Außendurchmesser von 15.4 mm, einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Gesamtlänge von 1270 mm. Der Reaktor ist mit  $4^\circ$  Neigung montiert, um eine zu starke Konvektion, die durch die großen Dichteunterschiede im Medium unter-/überkritisch hervorgerufen wird, zu vermeiden [76]. Durch Experimente konnte zudem nachgewiesen werden, daß bei  $4^\circ$  Neigungswinkel die höchsten Innentemperaturen und die geringsten Temperaturunterschiede innerhalb des Reaktionsraumes herrschen. Man erreicht durch diese Anordnung ein strömungstechnisches Optimum. Das Reaktions-

rohr selbst hat eine Länge von 1200 mm und einen Außendurchmesser von 7 mm bei 1.5 mm Wandstärke. Im Spalt von 0.5 mm zwischen Druckbehälter und Reaktionsrohr fließt das Sperrfluid Wasser. Die Heiz- und Reaktionszone haben jeweils eine Länge von 450 mm, die Abkühlzone eine Länge von 300 mm.

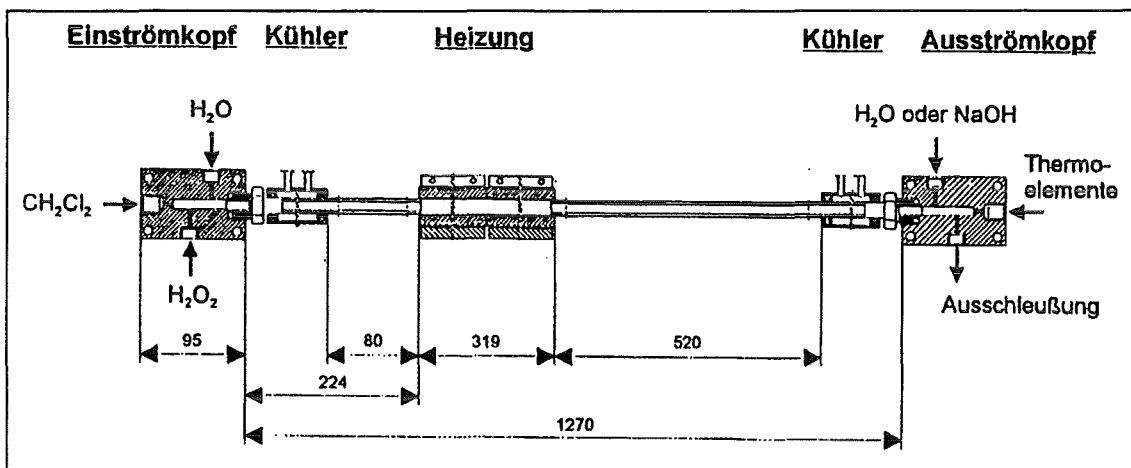


Abbildung 21: Prinzipskizze des SUWOXIII-Reaktors /76/

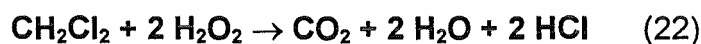
Die Vorlagenbehälter von Dichlormethan, Wasserstoffperoxid und Wasser werden mit einem Vordruck von 0.5 bis 0.8 bar beaufschlagt, um den nötigen Pumpenvordruck zu erzielen. Die Behälter sind auf eine Temperatur von 10°C gekühlt, um einer vorzeitigen Zersetzung des Wasserstoffperoxids entgegenzuwirken. Der Schadstoffstrom ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und der Oxidationsmittelstrom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) werden im Einströmkopf bei Umgebungstemperatur gemischt. Im Einströmkopf ist zusätzlich eine Mischdüse eingebaut, um eine sehr gute Durchmischung beider Ströme zu erzielen. Hinter dem Einströmkopf befindet sich ein Kühler, der ein Aufheizen des Kopfes verhindern soll. Nach dem Kühler erfolgt die Aufheizung des Reaktionsmediums auf Reaktionstemperatur, wobei die Heizung auf das Druckrohr von außen aufgebracht ist. Sie besteht aus vier getrennt regelbaren Segmenten. Am Ende der Reaktionsstrecke ist ein Wasserkühler angebracht, der die Reaktionsprodukte wieder auf Raumtemperatur abkühlt, bevor sie in den Ausströmkopf gelangen.

Die relevanten Versuchsparameter der Screening-Tests sind in Tabelle 4 aufgelistet:

Temperatur [°C]	420
Druck [bar]	400
Zeit [h]	24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) [g/l]	16
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [g/l]	10

Tabelle 4: Versuchsbedingungen im SUWOXIII-Testanlage

Das Reaktionsmedium, in dem die Werkstoffproben 24h ausgelagert wurden, läßt sich formal durch die Reaktionsgleichung beschreiben:



Das Oxidationsmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde in doppelstöchiometrischer Menge zudosiert. Der Durchfluß der geförderten Medien betrug für CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 150 ml/h, für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 ml/h und für H<sub>2</sub>O 100 ml/h, so daß ein Gesamtdurchsatz von 300 ml/h erreicht wurde. Der pH-Wert lag bei 1 nach der vollständigen Umsetzung bei Normalbedingungen.

#### 4.2.2.2. Versuchsstand CORRWOX

An die Screening-Tests schlossen sich die eigentlichen Korrosionsversuche in der Testanlage CORRWOX (*Corrosion water oxidation*) (Abb. 22, 23) an. Bei der Anlage wurde das konstruktive Prinzip metallischer Druckbehälter - keramischer Reaktionsbehälter übernommen und darin Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten Werkstoffen (Tab. 2) durchgeführt.

Der Anlagenaufbau gliedert sich in:

- Niederdruckbereich
- Hochdruckbereich
- Auffangbehälter der Produkte

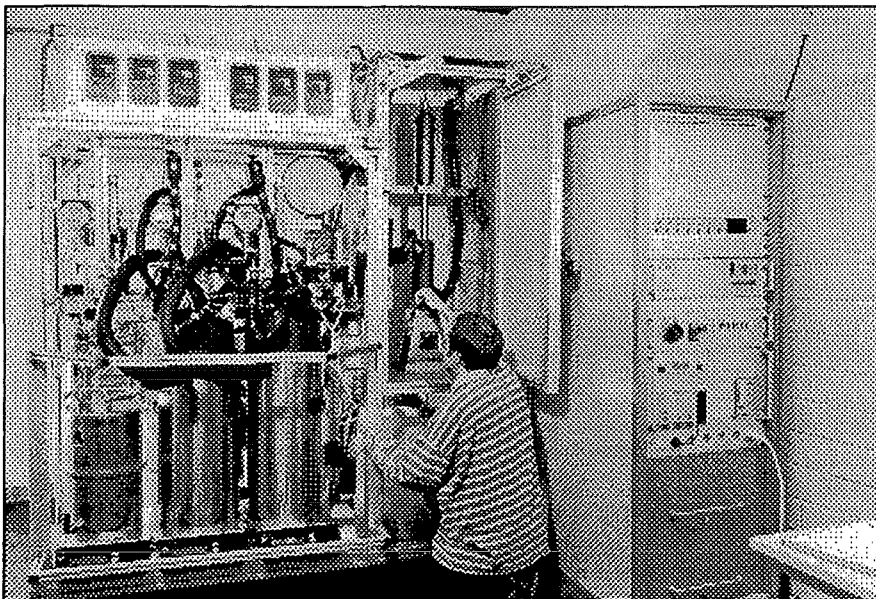


Abbildung 22: Photographie des CORRWOX-Versuchsstandes

Die Versuchsanlage kann sowohl manuell als auch über einen PC gesteuert werden. Eduktstromdosierung, Temperatur, Druck und Versuchsdauer können über ein Programm und entsprechende Meßkarten (GBIB) gesteuert und die Meßwerte erfaßt und gespeichert werden.

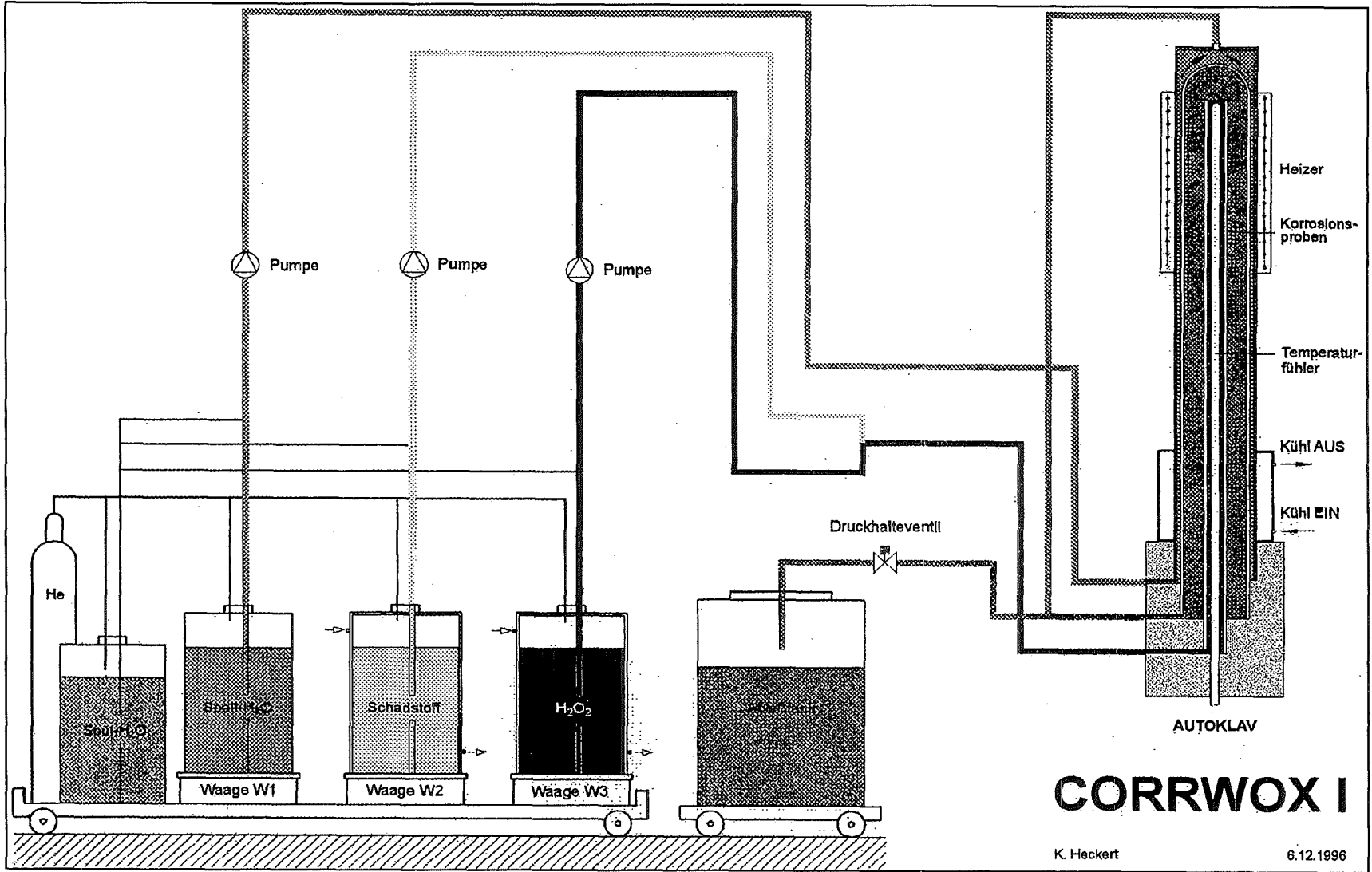


Abbildung 23: Fließbild des CORRWOX-Versuchsstandes



Als Modellsubstanz wurde wie in den Screening-Tests Dichlormethan mit Wasserstoffperoxid in überkritischem Wasser zersetzt (Gl. 22). Die Experimentierzeit variierte von 6 bis 400 Stunden und die durchschnittliche Chlorid-Konzentration lag bei 4000 ppm. Der pH-Wert betrug während der Versuche 1.5 nach dem Reaktor. Tabelle 5 zeigt die aufgelisteten Versuchsparameter.

Temperatur [°C]	420°C
Druck [bar]	400
Zeit [h]	6, 24, 72, 160, 400
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %) [g/l]	16
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [g/l]	10

Tabelle 5: Versuchsbedingungen im CORRWOX-Versuchsstand

- Niederdruckbereich

Die eingesetzten Eduktströme Wasser, wässrige Wasserstoffperoxidlösung und wässrige Dichlormethanolösung werden in doppelwandigen 25l-Glasbehältern, die auf 5°C gekühlt sind, aufbewahrt, um einer vorzeitigen Zersetzung der Wasserstoffperoxid- und der Dichlormethanolösung vorzubeugen. Durch Schnellkupplungen können die Behälter zügig befüllt und entleert werden. Diese Behälter stehen auf separaten Waagen, um durch die Gewichtsänderungen pro Zeit, die über den PC erfaßt werden, die Durchsätze zu bestimmen. Die Vorlagenbehälter werden durch Helium mit einem Vordruck von ca. 1.5 bar beaufschlagt, um den notwendigen Pumpenvordruck auf der Saugseite der Anlage zu erzielen. Für jeden Eduktstrom steht eine eigene Hochdruckmembranpumpe (oszillierende Verdrängerpumpe) zur Verfügung. Durch Einstellung eines entsprechenden Pumpenkolbenweges bzw. einer Pumpendrehzahl kann ein entsprechender Eduktstrom stufenlos eingestellt werden. Der Druck im jeweiligen Kreislauf wird über ein digitales Druckmessgerät angezeigt, das einen Druckgrenzwertausgang hat und über eine Schnittstelle mit dem PC verbunden ist. Wird der Druckgrenzwert überschritten, so wird die

Versuchsanlage abgeschaltet. Beim Einsatz von oszillierenden Verdränger-pumpen wird ein pulsierender Förderstrom erzeugt, der wiederum Druckschwankungen im System erzeugt.

- Hochdruckbereich

Die Eduktströme gelangen getrennt und kalt an den unteren Teil des senkrecht stehenden Reaktors, vermischen sich und werden dann durch ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr nach oben im Reaktor geschleust, wo sich der vereinigte und auf Betriebstemperatur gebrachte umgesetzte Eduktstrom nach Umlenkung über die Probenstapel nach unten ergießt. Am unteren Teil des Reaktors strömt nun der Produktstrom kalt durch Schmutzfänger mit eingebauten Filtern (50-30  $\mu\text{m}$ ) und dem Druckhalteventil in Auffangbehälter aus.

### **Der Reaktor**

Die Widerstandsdrahtheizung in zwei Kupferhalbschalen mit je 30 cm Länge sitzt im oberen Bereich des Reaktors (Abb. 24) und besteht aus einer inneren und äußeren Heizzone, die von einer einphasigen Thyristorsteuerung versorgt wird. Die Heizleistung wird über einen Regler (Fa. Siemens), der die Thyristorsteuerung ansteuert, auf eine bestimmte Temperatur kontinuierlich geregelt. Der Istwertgeber ist dabei ein NiCrNi-Thermoelement im Reaktor.

Der Reaktor setzt sich aus einem metallischen Druckrohr, dem Druckbehälterwerkstoff 1.4980 ( $l=980$  mm,  $d_a=38$  mm,  $d_i=26$  mm) und einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramicrohr ( $l=955$  mm,  $d_a=24$  mm,  $d_i=18$  mm), dem eigentlichen Reaktionsrohr, das am oberen Ende verschlossen ist, zusammen. In diesem Keramicrohr sind die Thermoelemente, mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzrohr ( $l=1000$  mm,  $d_a=3$  mm,  $d_i=1.6$  mm) versehen und das Keramik-Zuführungsrohr des Eduktstromes ( $l=990$  mm,  $d_a=7$  mm,  $d_i=4$  mm) angeordnet. Darüber sind Abstandsrohre aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $l=340$  mm,  $d_a=15$  mm,  $d_i=10$  mm) gestapelt, auf denen in der Reaktionszone des Reaktors die Probenhalter aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 25) mit den metallischen Werkstoffproben angebracht sind.

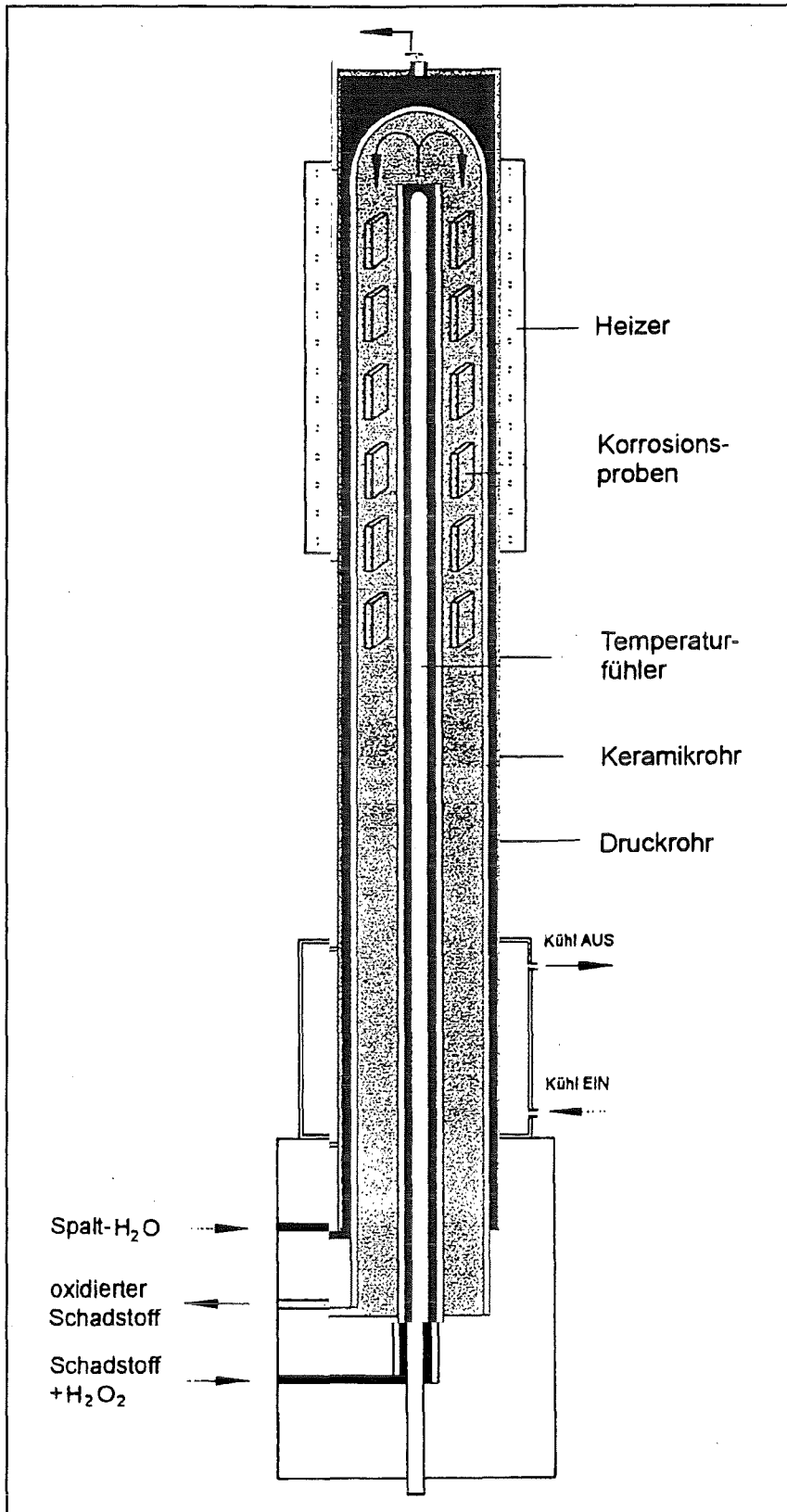


Abbildung 24: Reaktoraufbau des CORRWOX-Versuchsstandes

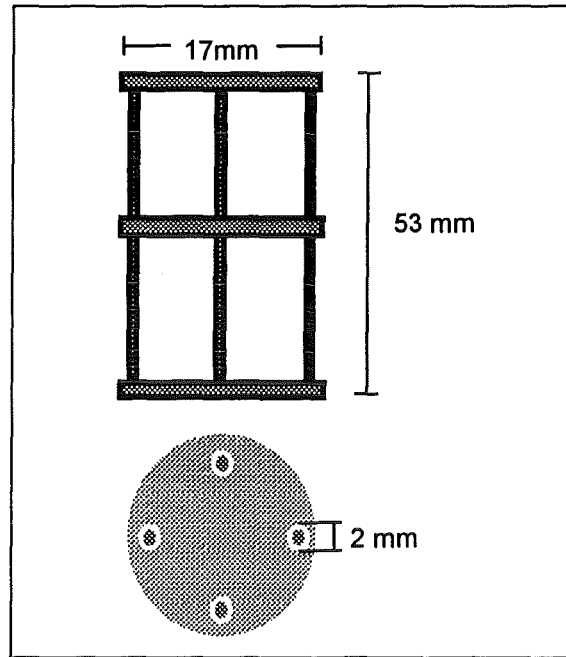


Abbildung 25: Seitenansicht und Draufsicht des Probenhalters aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Pro Probenreihe im Probenhalter können vier Proben zylindrisch angeordnet werden, die dann in der Reaktionszone auf gleicher Ebene sitzen. Unten am Reaktor, unterhalb des Flanschblockes, befindet sich die Kühlung, die den Produkt- und Sperrfluidstrom vor dem Eintritt in den Auffangbehälter auf  $15^\circ\text{C}$  herunterkühlt. Zur Drucküberwachung und Regelung befindet sich nach der Reaktoreinheit ein Druckhalte-Nadelventil.

### Versuchsdurchführung

Das Bestücken der Korrosionstest-Proben erfolgt mit Hilfe zweier Plexiglas-halbschalen. Die Thermoelemente, ihr Schutzrohr, das Eduktstromzuführungsrohr und die Abstandshalter sind ausgehend vom unteren Flansch montiert, senkrecht angeordnet, und der Probenhalter wird von oben auf die Abstandshalter in den Bereich der Reaktionszone gestellt. In der untersten Reihe wird nun mit dem Probeneinbau begonnen, durch das Anlegen der Plexiglashalbschalen wird vermieden, daß die eingebauten Proben herausfallen, da das äu-

ßere Reaktionsrohr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erst am Ende darübergeschoben wird. Sind alle Proben eingebaut, wird das Reaktionsrohr darübergestülpt und in den Flanschblock über zwei Dichtringe justiert. Nun folgt die Einführung in das Druckbehälterrohr. Die Verschraubung mit dem unteren Flansch erfolgt über 12 Imbusschrauben. Anschließend wird der Reaktor in die Anlage eingebaut. Er wird dazu mit vier Schrauben auf dem Bodenblech befestigt und die Heizungshalterung festgeschraubt. Dann wird der Kühler in die richtige Position geschoben und eingeschaltet. Nun werden die Thermoelemente mit ihren entsprechenden Steckverbindungen gekoppelt und die Stromversorgung der Heizleiterhalbschalen angeschlossen.

Der Druckaufbau erfolgt mit deionisiertem Wasser. Dazu werden die Pumpen eingeschaltet und saugseitig mit dem Wasser verbunden. Der gewünschte Druck wird über das am Ende geschaltete Druckhalteventil geregelt. Die Luftblasen in der Anlage werden durch mehrere Enlüftungsventile entfernt.

Nach Einstellen des Betriebsdruckes von 400 bar wird die Anlage auf Betriebstemperatur gebracht. Dazu müssen am Temperaturregler der Heizung die Eingaben für die Sollwert-Temperatur und der obere und untere Alarmwert eingegeben werden. Die Aufheizrate der Heizung beträgt 4 K/min. Dieser Wert darf nicht überschritten werden, um unzulässige Wärmespannungen in der Keramik zu vermeiden. Ist die Betriebstemperatur von 420°C erreicht, kann auf die Eduktströme wässrige Dichlormethan- und Wasserstoffperoxidlösung umgeschaltet werden. Die Anzeigenwerte der Waagen werden registriert. Nach Ablauf der entsprechenden Versuchszeit wird wieder auf Wasser umgeschaltet, um die Testanlage zu spülen und eine Schädigung durch Salzsäure, die sich gebildet hat, zu vermeiden. Die Anzeigenwerte der Waagen müssen notiert werden. 20 Minuten nach dem Umschalten auf Wasser wird die Heizung ausgeschaltet.

## 5. Auswerteverfahren

### 5.1. Wägung

Nach Beendigung der Voroxidations- und Korrosionsversuche wurden die Gewichtsänderungen der Proben mit einer Mikrowaage (Sartorius 2004 MP) zur Bestimmung der Gewichtsänderung bezogen auf die Werkstoffoberfläche in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ermittelt.

#### 5.1.1. Fehlerabschätzung

Zur Beurteilung der Ergebnisse wurde eine Fehlerabschätzung bei der Bestimmung von Probenoberfläche und der Gewichtsänderungen durchgeführt.

- Oberfläche A

Die Oberfläche A der eingesetzten Proben lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$A = 2 \cdot (xy + xz + yz) = 4 \text{ cm}^2 \quad \begin{array}{l} \text{Breite } x = 10 \text{ mm} \\ \text{Länge } y = 15 \text{ mm} \\ \text{Dicke } z = 2 \text{ mm} \end{array} \quad (23)$$

Durch Differenzieren von Gleichung 23 gelangt man zu:

$$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial A}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial A}{\partial z} \Delta z \quad (24)$$

$$\Delta A = (2y + 2z) \Delta x + (2x + 2z) \Delta y + (2x + 2y) \Delta z \quad (25)$$

Die Meßungengenauigkeit  $\Delta(x, y, z)$  beim Ablesen der Meßlehre wird mit 0.025 mm definiert.

Der Fehler, der bei der Oberflächenbestimmung auftritt, beläuft sich nach (25) auf  $\Delta A = 2.7 \text{ mm}^2 = 0.027 \text{ cm}^2$ . Dies entspricht einem prozentualen Fehler von 0.7 %.

- Ermittlung der Gewichtsänderung  $W$  der Proben in  $\text{mg/cm}^2$

$$W = \frac{m_0 - m_1}{A} = (m_0 - m_1) \cdot A^{-1} \quad \begin{array}{l} m_0 = \text{Ausgangsgewicht} \\ m_1 = \text{Endgewicht} \\ A = \text{Oberfläche der Probe} \end{array} \quad (26)$$

Nach Differenzieren von (26) erhält man die Gleichungen (27) und (28):

$$\Delta W = \frac{\partial W}{\partial m_0} \cdot \Delta m + \frac{\partial W}{\partial m_1} \cdot \Delta m + \frac{\partial W}{\partial A} \cdot \Delta A \quad (27)$$

$$\Delta W = \frac{1}{A} \Delta m + \frac{1}{A} \Delta m + \frac{m_0 - m_1}{A^2} \Delta A \quad (28)$$

Die Wäugeungenauigkeit  $\Delta m$  der Waage wird mit 0.0003 mg angenommen. Daraus ergibt sich für  $\Delta W$ :

$$\Delta W = 2 \cdot (1/4 \cdot 0.0003) + \frac{m_0 - m_1}{16} \cdot 0.027 \quad [\text{mg/cm}^2]$$

Der Fehler beim Wägen beträgt dann, abhängig von den Ausgangs- und Endgewichten der untersuchten Probe

$$\Delta W = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mg/cm}^2 + (m_0 - m_1) \cdot 1.6875 \cdot 10^{-5} \text{ mg/cm}^2$$

Tabelle 6 enthält die Wägefehler der voroxidierten und korrodierten Werkstoffproben in Prozent.

Wägefehler [%]		
Versuchsbedingungen	Ducrolloy	Hastelloy G-30
24 h Voroxidation	0.65	0.50
100 h Voroxidation	0.36	0.31
6 h Korrosionsversuch	0.28	0.01
24 h Korrosionsversuch	0.50	0.0017
72 h Korrosionsversuch	0.58	0.0006
160 h Korrosionsversuch	0.027	0.0002
400 h Korrosionsversuch	0.0035	0.00009

Tabelle 6: Wägefehler der eingesetzten Werkstoffproben

### 5.1.2. Standardabweichung

Für die Beurteilung der Streuung der ermittelten Gewichte wird die Standardabweichung angegeben:

$$s = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n^2}} \quad \begin{array}{l} x = \text{Meßergebnis} \\ n = \text{Anzahl der Messungen} \end{array} \quad (29)$$



## 5.2. Rasterelektronenmikroskopie / Elektronendispersive Röntgenstrahlanalyse (REM/EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Abbildung der Topographie von Festkörpern mit sehr hoher Schärfentiefe und Ortsauflösung. Die Anregung der Probenoberfläche mit Elektronen führt zur Auslösung von Sekundärelektronen und zu einer materialabhängigen Rückstreuung der einfallenden Elektronen. Der Elektronenstrahl wird rasterförmig über die Probe gelenkt; synchron läuft ein Elektronenstrahl einer Bildröhre über den Leuchtschirm. Die Intensität dieses Schreibstrahls ist abhängig vom Strom der Sekundär- und Rückstreuelektronen. Die Anzahl der Sekundärelektronen hängt von der Topographie ab, so daß am Bildschirm ein direktes Abbild der Oberfläche entsteht. Durch Einsatz eines Rückstreuelektronen-Detektors ist zusätzlich eine Abbildung des Materialkontrastes möglich. Das laterale Auflösungsvermögen (Durchmesser des Elektronenstrahls) ist bis  $< 100\text{\AA}$  möglich.

Zur Bestimmung der Elemente kann ein EDX-Detektor (energiedispersiv) eingesetzt werden. Die charakteristische Röntgenstrahlung der Probe wird dabei anhand der Energie ihrer Quanten zerlegt und daraus die Elemente qualitativ und quantitativ ermittelt. Eine quantitative EDX-Analyse mit Rechnerauswertung wird für schnelle Analysen benutzt. Mit guter Nachweisempfindlichkeit lassen sich Elemente mit  $Z > 10$  (Ordnungszahl) bestimmen. C, N und O ( $Z=6, 7, 8$ ) lassen sich mit geringer Nachweisempfindlichkeit ermitteln. Elemente mit  $Z < 5$  sind kaum bzw. nicht detektierbar. Eine zweite Möglichkeit ist die Detektion der Röntgenstrahlung mit einem WDX-Detektor (wellenlängen-dispersiv). Zuvor muß die Röntgenstrahlung an einem Kristall wellenlängen-dispersiv zerlegt werden. Die Nachweisempfindlichkeit der Elemente ist ähnlich wie bei EDX.

Bei der Durchführung der Messungen wurde ein Rasterelektronenmikroskop von Philips (SEM 505) und ein EDX-Detektor von ECON (149-10) benutzt.

### **5.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Dieses Verfahren liefert Informationen über Schicht-Morphologie, Gefüge, Kristalldefekte und Grenzflächenverläufe bei Werkstoffen in dünnen Proben-schnitten. Ausscheidungen, Stapelfehler, Versetzungen oder Texturen mit extrem hoher Ortsauflösung und Kristallstrukturen werden bis zur atomaren Auflösung abgebildet. Andere wichtige Anwendungsbeispiele sind der Aufbau künstlicher Mikrostrukturen, Präzisionslängen- und Dickenmessungen, Einfluß der Oxidation, mechanischer Spannungen oder Strahlenschäden auf die Bildung von Kristalldefekten. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie wird das Probenmaterial mit hochenergetischen Elektronen durchstrahlt. Dazu muß die Probe auf eine geringe Dicke ( $< 100$  nm) gedünnt werden. Der Elektronenstrahl verliert beim Durchdringen der Probe an Intensität durch Streuung der Elektronen an den Kernen der Probenatome und es kommt zur Ablenkung vom geraden Strahlengang. Die Anzahl der gestreuten Elektronen hängt unter anderem von der Dichte, Dicke, Kristallorientierung oder chemischen Zusammensetzung verschiedener Probenbereiche ab. In der Praxis werden meist die nichtgestreuten Elektronen zum Bildaufbau benutzt. Elektronenoptische Systeme (Linsensysteme) erzeugen mit diesen Elektronen eine stark vergrößerte Abbildung auf einem Leuchtschirm (Hellfeld-Abbildung). Der Bildkontrast entsteht durch die Abhängigkeit der Intensität des Elektronenstrahles von oben genannten Parametern.

Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Philips (CM30ST) durchgeführt.

### **5.4. Augerelektronenspektroskopie (AES)**

Die Augerelektronenspektroskopie ist ein oberflächenempfindliches Verfahren zur Bestimmung der Element-Zusammensetzung dünner Schichten oder zum Nachweis kleiner Bereiche. Der Elektronenstrahl aus Primärelektronen mit

einer Energie von 1-25 keV trifft auf die Probenoberfläche. Aus einer inneren Schale der Elektronenhülle der Probe wird ein Elektron herausgeschossen und die Probe damit ionisiert. Das entstandene „Loch“ in der Schale kann durch ein Elektron aus einer energetisch höherliegenden Schale aufgefüllt werden, indem es in den energetisch tiefer liegenden Zustand springt. Die Energiedifferenz zwischen beiden Elektronenschalen kann das Elektron entweder als charakteristische Röntgenstrahlung abgeben oder strahlungslos auf ein benachbartes Elektron übertragen werden. Dieses Elektron, das „Augerelektron“, wird ins Vakuum emittiert und besitzt eine elementspezifische kinetische Energie, die zur Identifizierung des betreffenden Elementes benutzt wird. Die Energie der Augerelektronen wird mit einem Elektronenspektrometer analysiert, sie ist jedoch nicht identisch mit der Energie, die aus dem Röntgen-Emissionsspektrum ermittelt wird. Im Gegensatz zum Röntgen-Prozeß, bei dem ein einfach ionisiertes Atom entsteht, erhält man beim Auger-Prozeß ein zweifach ionisiertes Atom, dem nicht nur das herausgeschossene, sondern auch das Auger-Elektron fehlt. Die Informationstiefe von 5-100Å ist abhängig von der kinetischen Energie der austretenden Augerelektronen. Das laterale Auflösungsvermögen ist je nach Spektrometertyp sehr unterschiedlich (bis 20 nm). Die Nachweisgrenze beträgt  $<10^{-3}$  einer Atomlage.

Die AES-Tiefenprofile (Sputterrate 50 nm/min) und Spektren wurden mit dem Spektrometer von PHI (600) aufgenommen. Die Abschätzung der Oxidschichtdicken aus den AES-Tiefenprofilen wird über das Sauerstoffprofil vorgenommen. Dabei wird die Mitte des Abstandes zwischen 16 % und 84 % der Maximalintensität des Sauerstoffs bestimmt. Die zu diesem Punkt dazugehörige Sputterzeit, multipliziert mit der Sputterrate, ergibt die Oxidschichtdicke /90/.

### **5.5. Elektronenstrahlmikrosonde (EMA)**

Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl wie bei AES und REM/EDX (typische Energie 3-20 keV) angeregt und emittiert dabei Röntgenstrahlung. Die Auswertung der erhaltenen Spektren gibt die qualitative Elementzusammensetzung des Probenmaterials. Die Röntgenstrahlung kann entweder nach dem EDX-Verfahren oder dem WDX-Verfahren analysiert werden. Die Quantifizierung erfolgt durch Vergleich mit Standardmaterialien. Die Elektronenstrahlmikrosonde liefert, bedingt durch die Austrittstiefe der Röntgenstrahlen, Informationen aus einem Volumen von etwa  $1 \mu\text{m}^3$ . Die Grenzen der EMA sind sehr dünne Schichten  $< 1 \mu\text{m}$  und sehr leichte Elemente wie H, He, Li und Be.

Zur Aufnahme der Tiefenprofile wurde ein Gerät der Firma CAMECA (Camebax SX50) verwendet.

### **5.6. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)**

Dieses Verfahren dient zur Untersuchung des chemischen Bindungszustandes von Atomen und der Elementzusammensetzung der zu untersuchenden Probe. Mit Hilfe von monochromatischer Röntgenstrahlung (Energie 1 bis 1.5 keV) werden Probenatome in inneren Elektronenschalen ionisiert. Die herausgelösten Elektronen („Photoelektronen“) werden mit einer kinetischen Energie emittiert, die direkt von der Bindungsenergie der ionisierten Elektronenschalen abhängt und für jedes Element charakteristisch ist. Zudem verschieben sich die Energieniveaus der inneren Elektronenschalen je nach Bindungszustand des Atoms um einige eV aufgrund der sich ändernden Valenzelektronenverteilung (sog. Chemical Shift). Die Energie der Photoelektronen gibt Auskunft über die Elementzusammensetzung der Probe und den Bindungszustand der Probenatome. Experimentell wird die Anzahl der Photoelektronen einer bestimmten

Energie mittels eines Energieanalysators und eines nachgeschalteten Detektors ermittelt.

Die vorliegenden XPS-Spektren wurden mit ESCALAB 5 (Fa. Vacuum Generators) aufgenommen.

### **5.7. Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Die Röntgendiffraktometrie liefert Informationen über die Kristallstruktur, kristalline Defekte oder Substratorientierungen. Wichtiges Einsatzgebiet ist die röntgenographische Phasenanalyse von Festkörpern. Die Untersuchungen können zerstörungsfrei an Objekten durchgeführt werden und liefern eine quantitative Aussage über den realen Aufbau fester Stoffe. Röntgenwellen oder Primärstrahlung treffen auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Daraufhin senden diese Atome eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der anregenden Strahlung aus. Durch die regelmäßige Anordnung der Streuzentren (Probenatome) mit Atomabständen, die etwa gleich groß sind wie die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, kommt es zu Überlagerung der von benachbarten Atomen ausgehenden gebeugten Strahlung. In bestimmten Richtungen liegen Beugungsmaxima vor, deren Intensität mit Detektoren gemessen wird. Aus dem gemessenen Beugungsbild kann die reale Kristallstruktur von Stoffen berechnet werden.

Die in der Arbeit vorliegenden Diffraktogramme wurden mit einem Gerät der Firma AXS (D 5005) aufgenommen.

## 6. Ergebnisse

Die Beurteilung der Gewichtsverläufe der Proben erfolgt unter dem Gesichtspunkt, daß während der Auslagerung im Korrosionsmedium mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen können. An der Werkstoffoberfläche bilden sich Oxide, die zu einer Gewichtszunahme der Proben führen. Während der Versuche kann es jedoch zum Abplatzen der gebildeten Oxidschichten kommen, was mit einer Gewichtsreduzierung einhergeht. Zusätzlich werden durch die Anwesenheit von chlorhaltigen Spezies bestimmte Legierungsbestandteile aus der Werkstoffmatrix herausgelöst, was zu einer weiteren Gewichtsreduzierung führt. Die ermittelten Gewichtsverläufe zeigen, welche Reaktionen während der Korrosionsuntersuchungen überwogen. Bei allen durchgeführten Versuchen wurden an den Proben im Mittel Gewichtsreduzierungen gemessen. Das bedeutet, die Masse der abgeplatzten Oxidschichten und der herausgelösten Legierungselemente war größer als die Masse der gebildeten Oxide.

## 6.1. Screening-Tests

### 6.1.1. Gewichtsverlauf

Zur Vorauswahl potentieller Anlagenwerkstoffe erfolgten Screening-Tests in der in Kap. 4.2.2.1. beschriebenen Versuchsanlage SUWOXIII /83, 84, 89/. In Abbildung 26 aufgetragen ist die Gewichtsänderung der eingesetzten geschliffenen Proben in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  nach einer Versuchsdauer von 24 h.

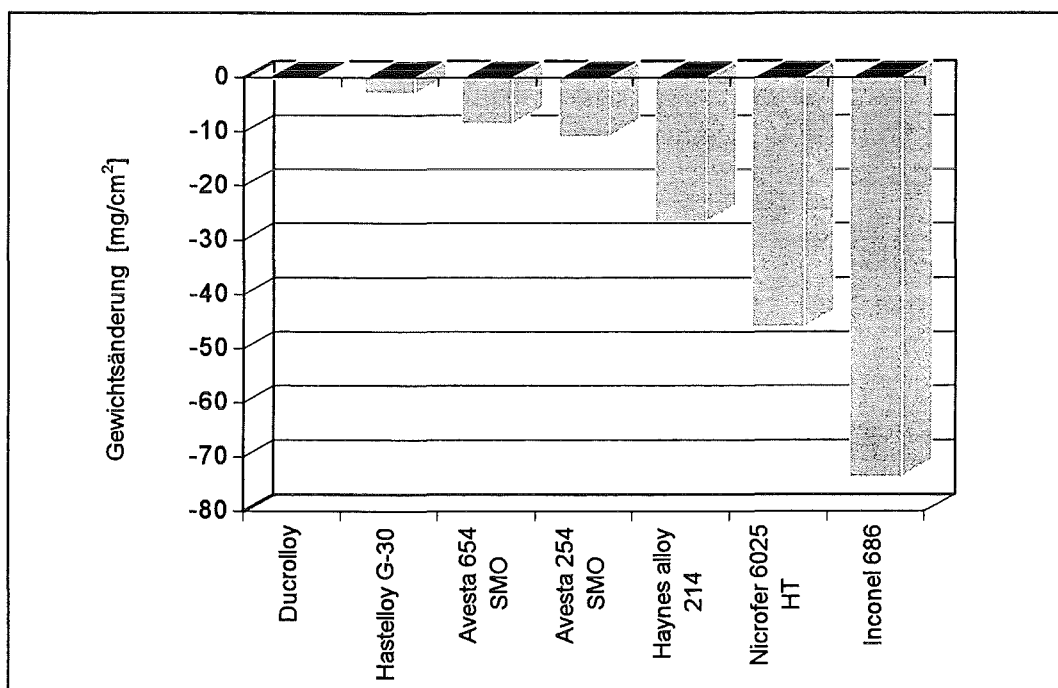


Abbildung 26: Gewichtsänderung eingesetzter Werkstoffe nach einer Versuchszeit von 24 h ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar, 4000 ppm Cl $^-$ )

Nach steigendem Gewichtsverlust geordnet, zeigt die ODS-Legierung Ducrolloy mit einer mittleren Gewichtsänderung von  $-0.26 \text{ mg}/\text{cm}^2$  den geringsten Gewichtsverlust und ist somit die korrosionsbeständigste Legierung bei den vorgegebenen Versuchsbedingungen. Darauf folgt mit einer Reduzierung des Gewichtes von  $-2.94 \text{ mg}/\text{cm}^2$  die Nickelbasislegierung Hastelloy G-30 mit akzeptabler Korrosionsbeständigkeit. Der Massenverlust der beiden eingesetzten austenitischen Stähle Avesta 654 SMO und Avesta 254 SMO betrug im Mittel  $-8.48 \text{ mg}/\text{cm}^2$  bzw.

-10.79 mg/cm<sup>2</sup>. Haynes alloy 214 und Nicrofer 6025 HT, Vertreter der hochtemperaturbeständigen aluminiumhaltigen Nickelbasislegierungen, zeigten Gewichtsverluste von -26.58 mg/cm<sup>2</sup> und -46 mg/cm<sup>2</sup>. Schlußlicht bildete die Nickelbasislegierung Inconel 686 mit hohem Molybdän-Gehalt durch einen mittleren Gewichtsverlust von -73.68 mg/cm<sup>2</sup>. Bei Annahme eines linearen Zeitgesetzes während der Korrosion ergäbe sich somit hochgerechnet auf Korrosionsraten in mm/a für Ducrolloy mit -0.13 mm/a eine gute Korrosionsbeständigkeit; bei Inconel 686 mit dem höchsten Gewichtsverlust würde die Korrosionsrate -73.68 mm/a betragen und als nicht korrosionsbeständig eingestuft werden.

Um den Korrosionsangriff im Detail erklären zu können, wurden die Proben metallographisch und mit REM/EDX nachuntersucht, zusätzlich wurden an manchen Korrosionsproben Nachuntersuchungen mit AES durchgeführt.

### 6.1.2. REM/EDX-Aufnahmen und AES-Messungen

Anhand der REM-Aufnahme (Abb. 27) von Ducrolloy konnte kein Korrosionsangriff an der Oberfläche der Probe weder durch die während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in überkritischem Wasser bei 420°C und 400 bar gebildeten Salzsäure noch durch den anwesenden Sauerstoff nachgewiesen werden. Das Gefüge der Legierung an der Metalloberfläche und auch im Inneren der Probe zeigt keine Veränderung nach der Auslagerung und ist noch völlig intakt.

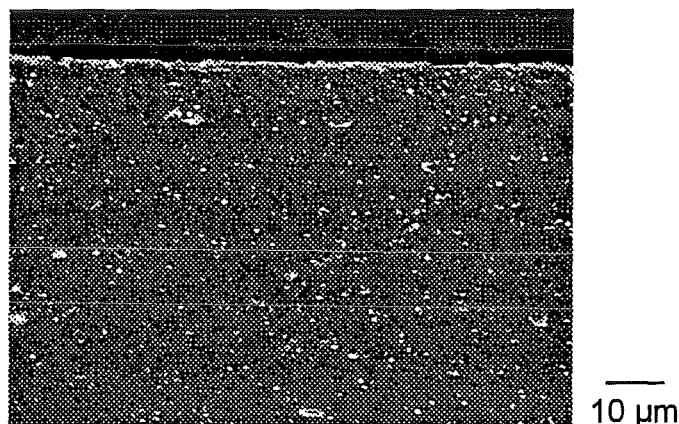


Abbildung 27: Querschliff von Ducrolloy (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)



Durch AES-Analysen (Abb. 28) am Querschliff wurde sichtbar, daß sich eine ca. 1,5 µm dicke Oxidschicht (O1) gebildet hat. Im äußeren Randbereich der Probe (ca. 100 nm) liegt ein erhöhter Aluminium-Gehalt (AL2) vor, der danach auf niedrigere Werte abfällt. Der Gehalt des Legierungselementes Eisen (FE3) ist in diesem Bereich der Probe niedriger, in ca. 600 nm Tiefe liegt ein Maximum in der Schicht vor. Chrom (CR2) liegt in den ersten 600 nm ebenfalls in erhöhter Konzentration vor. In dem sich anschließenden Bereich der Schicht steigt ab ca. 1 µm der Chrom- und Eisen-Gehalt kontinuierlich an, bis in etwa 1,5 µm Tiefe die Matrixzusammensetzung anzufinden ist.

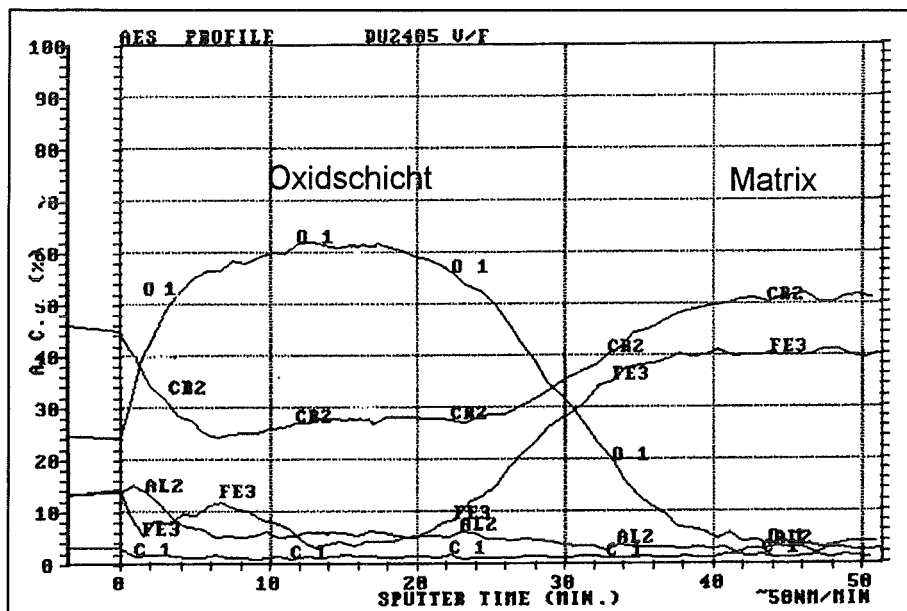


Abbildung 28: AES-Tiefenprofil der korrodierten Werkstoffprobe Ducrolloy (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 24 h bildet sich auf Hastelloy G-30 eine ca. 10 µm dicke Korrosionsschicht aus, die in Abbildung 29 an der Oberfläche der Probe im Vergleich zur Matrix dunkler erscheint. Deutlich zu erkennen sind die Korngrenzen, die sich teilweise bis zur Oberfläche hin fortsetzen.

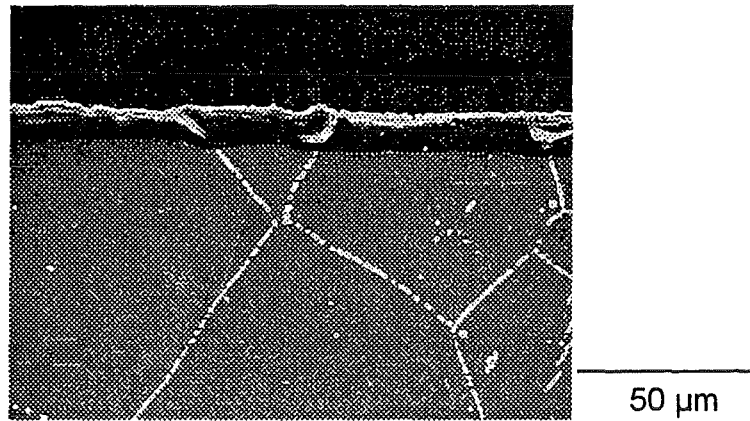


Abbildung 29: Querschliff von Hastelloy G-30 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

AES-Untersuchungen (Abb. 30) zeigen, daß die Korrosionsschicht bei Hastelloy G-30 hauptsächlich aus Chromoxid besteht. Geringe Anteile an Nickel- und Eisen-Oxiden wurden gemessen.

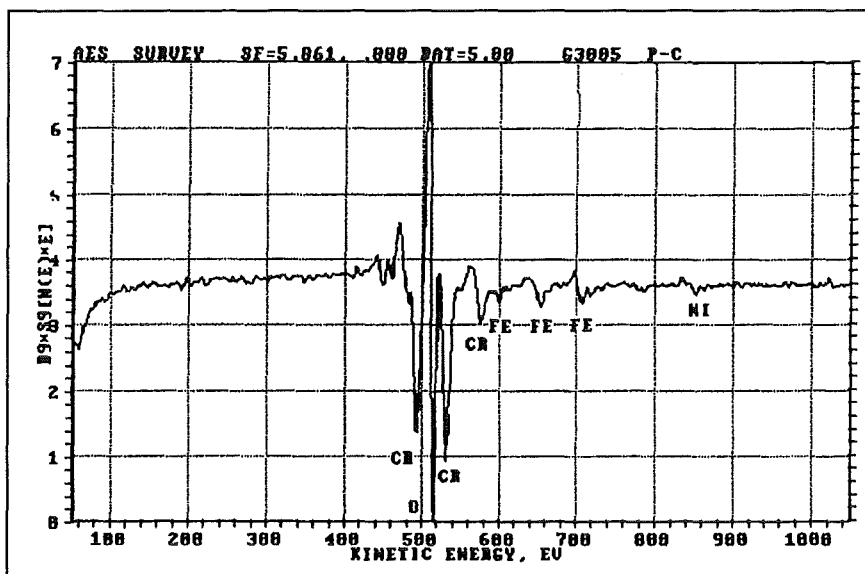


Abbildung 30: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Hastelloy G-30 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die Zusammensetzung des metallischen Grundmaterials bleibt nach AES-Messungen (Abb. 31), die unterhalb der Korrosionsschicht aufgenommen wurden, bis zur Oxidschicht erhalten. Es konnten keine Konzentrationsgradienten der einzelnen Hauptlegierungsbestandteile gemessen werden, so daß davon ausgegangen werden kann, daß Diffusionsprozesse unwahrscheinlich sind und eher Phasengrenzreaktionen während des Korrosionsprozesses stattfinden.

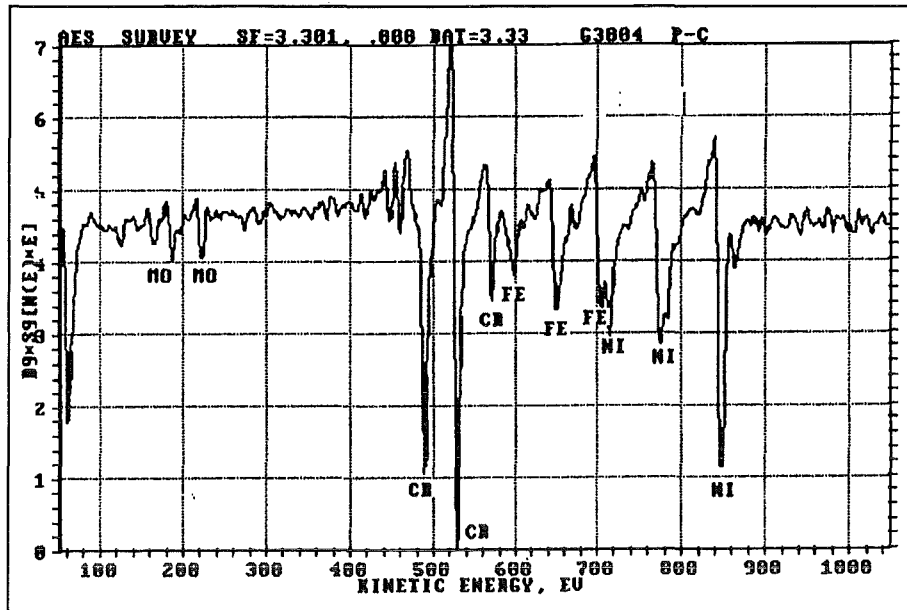


Abbildung 31: AES-Spektrum von Hastelloy G-30 unterhalb der Schicht (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei der austenitischen Legierung Avesta 254 SMO bildeten sich sehr dicke, poröse Korrosionsschichten mit mittleren Schichtdicken bis zu 50 µm, die stark zerfurcht sind (Abb. 32). Während und nach den Screening-Tests kam es deshalb zu Abplatzungen der gebildeten Deckschichten.

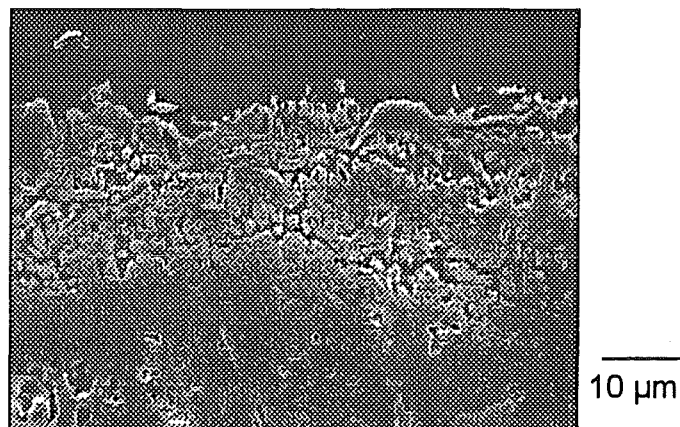


Abbildung 32: Querschliff von Avesta 254 SMO (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die Deckschichten bestehen nach AES-Untersuchungen in den äußeren 20 µm (Abb. 33) aus Chromoxid und wenig oxidisch gebundenem Molybdän. Die Hauptlegierungsbestandteile Nickel und Eisen wurden in dieser Zone selektiv herausgelöst. Der darunterliegende Bereich der Korrosionsschicht bis zur Matrix

enthält neben Chromoxid auch noch nicht herausgelöstes Eisen und wenig Nickel (Abb. 34). In ca. 50 µm Tiefe liegt die Grundzusammensetzung der Legierung vor (Abb. 35).

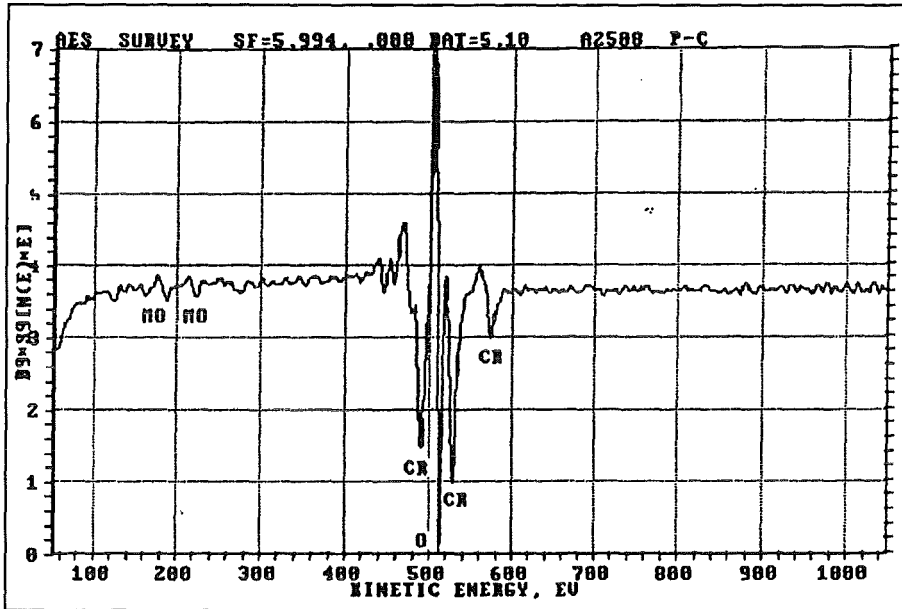


Abbildung 33: AES-Spektrum des äußeren Bereiches der Korrosionsschicht von Avesta 254 SMO (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

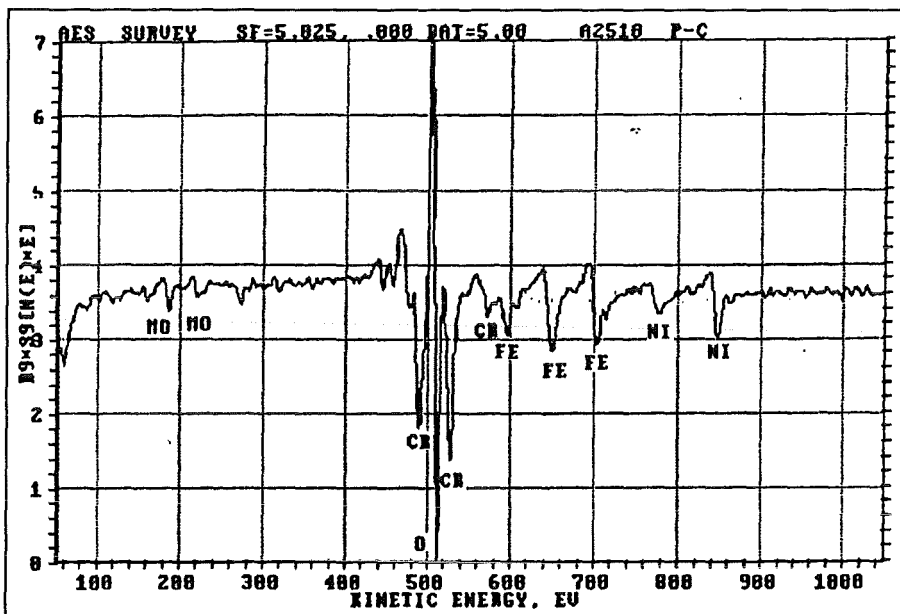


Abbildung 34: AES-Spektrum des inneren Bereiches der Korrosionsschicht von Avesta 254 SMO (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

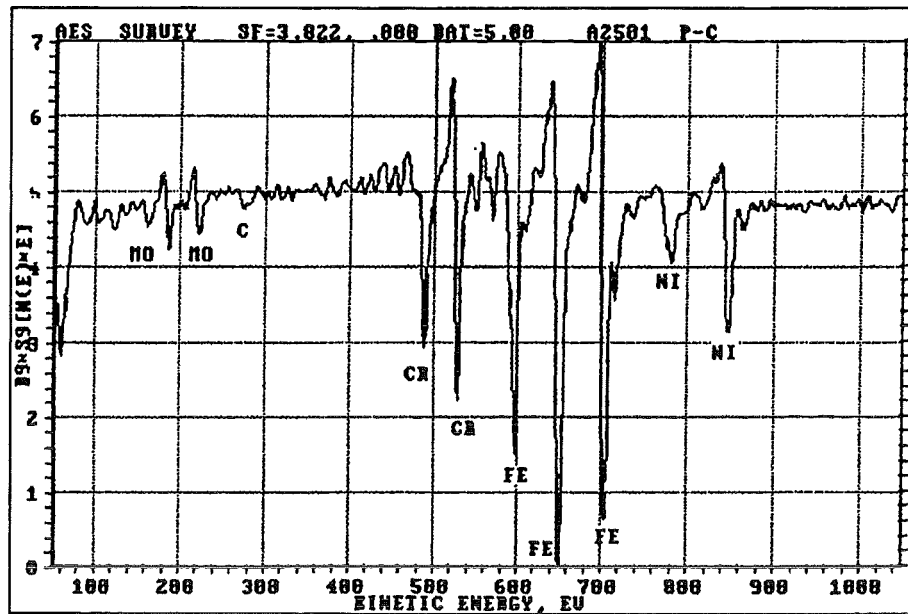


Abbildung 35: AES-Spektrum der Matrix unterhalb der Korrosionsschicht von Avesta 254 SMO (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei der Legierung Avesta 654 SMO, die im Vergleich zu Avesta 254 einen höheren Molybdän-Gehalt besitzt, sieht der Korrosionsangriff an der Werkstoffoberfläche (Abb. 36) durch die Salzsäure identisch aus. Auch bei Avesta 654 SMO kommt es zur Ausbildung von porösen, zerklüfteten Chromoxid-Schichten mit mittleren Schichtdicken von bis zu 30 µm und zur selektiven Herauslösung der Legierungsbestandteile Nickel und Eisen, hauptsächlich in der äußeren Randzone von ca. 10 µm.



Abbildung 36: Querschliff von Avesta 654 SMO (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

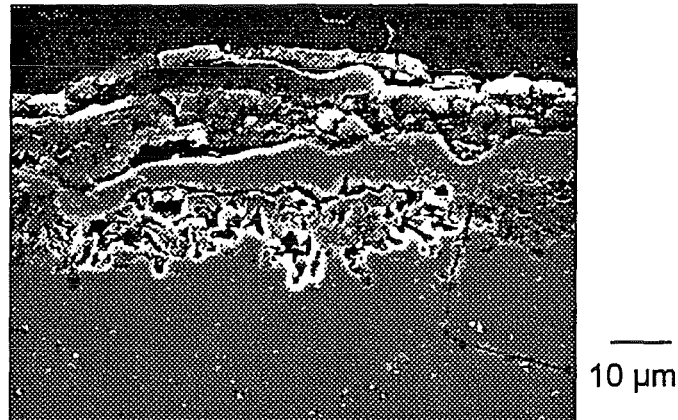


Abbildung 37: Querschliff von Haynes alloy 214 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei der Legierung Haynes alloy 214 wurde ein erheblicher Korrosionsangriff festgestellt (Abb. 37). Die Korrosionsschicht an der Probenoberfläche war nach dem 24 h-Experiment stark zerklüftet, porös, von Rissen durchzogen und platzte leicht ab. Die massive Korrosionsschädigung der Legierung ging bis zu 50 µm tief in die Werkstoffprobe hinein. Die Korrosionsschicht konnte durch AES-Messungen als Oxidschicht aus Chrom- und Aluminiumoxid (Abb. 38) charakterisiert werden, wobei Aluminium angereichert vorlag. Geringe Mengen an oxidischem Nickel konnten detektiert werden. Der restliche Anteil an Nickel und Eisen wurde selektiv herausgelöst. Unterhalb der Schicht lag die Basiszusammensetzung der Matrix (Abb. 39) vor, d.h. keine Konzentrationsgradienten der Hauptlegierungselemente wurden gemessen.

In den Korngrenzen konnte an manchen Stellen Chrom- und Aluminiumoxid noch bis 100 µm Tiefe im Werkstoff gemessen werden. Möglicherweise wurden dort vorhandene Chromcarbide und auch Aluminium durch eindiffundierten Sauerstoff oxidiert.

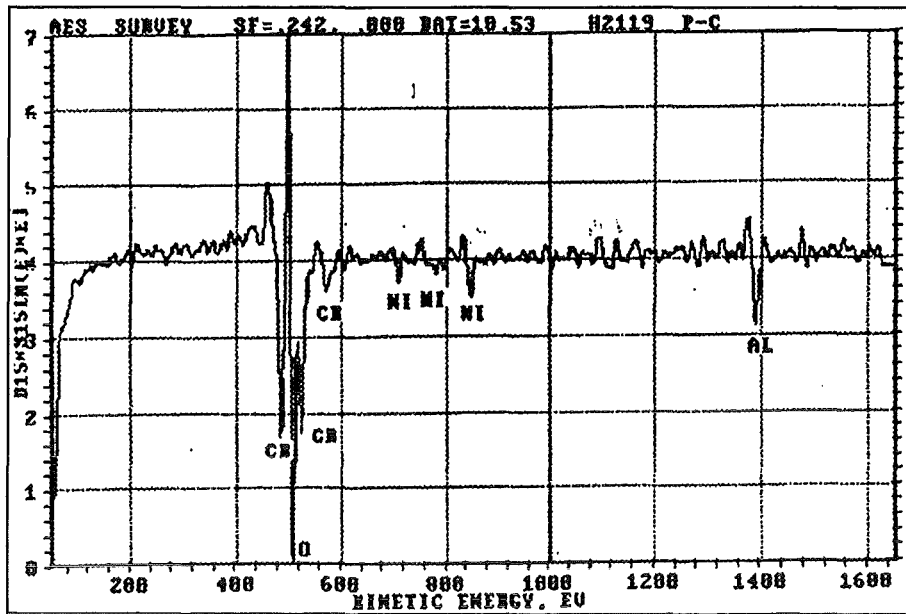


Abbildung 38: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Haynes alloy 214 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

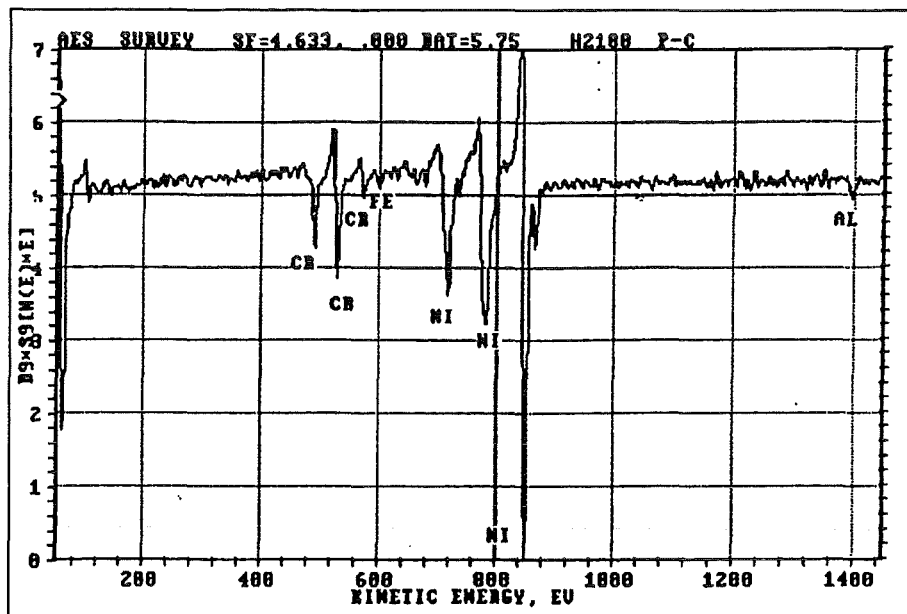


Abbildung 39: AES-Spektrum der Matrix von Haynes alloy 214 unterhalb der Korrosionsschicht (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Auch die Legierung Nicrofer 6025 HT hatte nach dem 24h- Versuch eine stark zerklüftete und korrodierte Werkstoffoberfläche bei einer Korrosionstiefe von bis zu 150 µm (Abb. 40). Die gebildete Korrosionsschicht war von breiten quer verlaufenden Rissen durchzogen und haftete sehr schlecht.

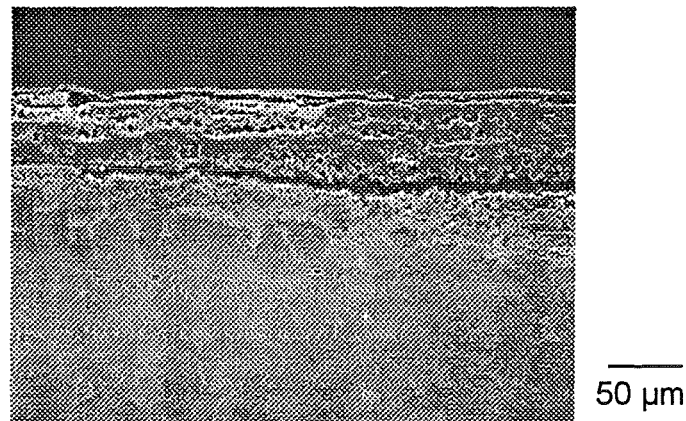


Abbildung 40: Querschliff von Nicrofer 6025 HT (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Wie das AES-Spektrum (Abb. 41) zeigt, besteht auch bei Nicrofer 6025 HT die Schicht hauptsächlich aus Chrom- und Aluminiumoxid, sowie einem geringem Anteil an Eisenoxid. Nickel wurde in diesem Bereich der Probe vollständig herausgelöst.

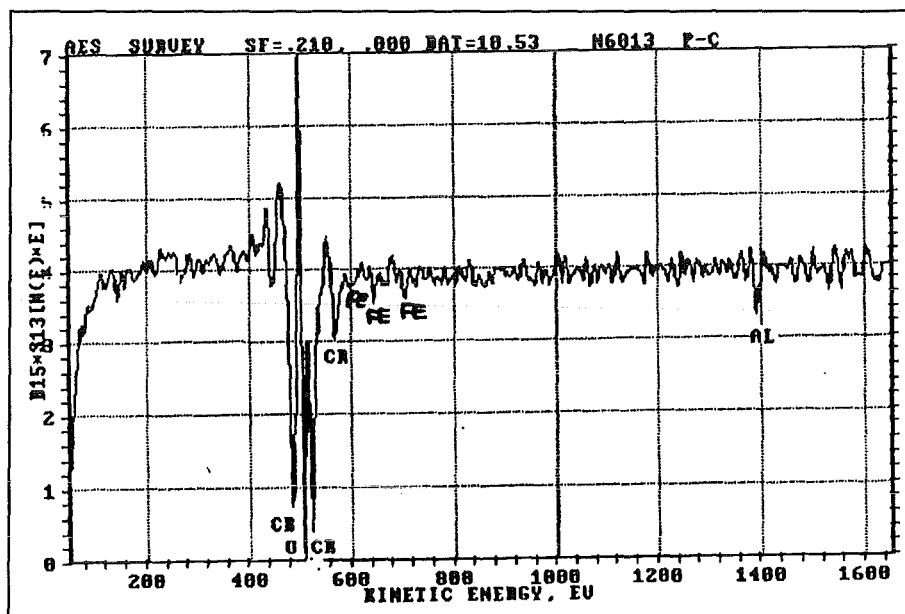


Abbildung 41: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Nicrofer 6025 HT (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)



Unterhalb der Korrosionsschicht schließt sich die metallische Grundzusammensetzung des Werkstoffes an, die in Abbildung 42 dargestellt ist.

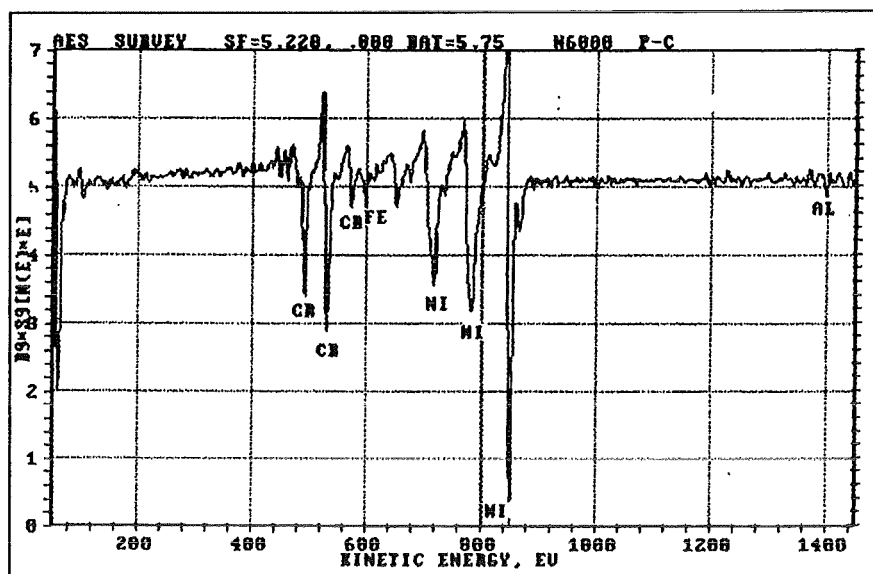


Abbildung 42: AES-Spektrum der Matrix unterhalb der Korrosionsschicht von Nicrofer 6025 HT (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei der Nickelbasislegierung Inconel 686 bildete sich während der Screening-Tests eine Deckschicht mit einer mittleren Schichtdicke von etwa 100 µm aus (Abb. 43), die aufgrund von breiten Rissen, die sich durch die gesamte Schicht zogen, teilweise völlig abschuppte und hohe Gewichtsverluste bewirkte. Es fand ein nahezu gleichmäßiger Korrosionsangriff über die gesamte Probe statt, was an der weitgehend parallel zur Probenkante verlaufenden Phasengrenze Schicht/Matrix zu erkennen ist.

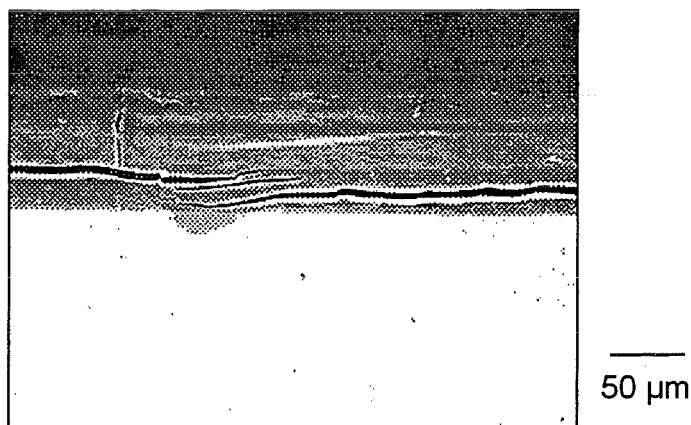


Abbildung 43: Querschliff von Inconel 686 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die rissige Schicht bestand weitgehend aus Chromoxid und geringen Anteilen an oxidischem Nickel und Molybdän (Abb. 44).

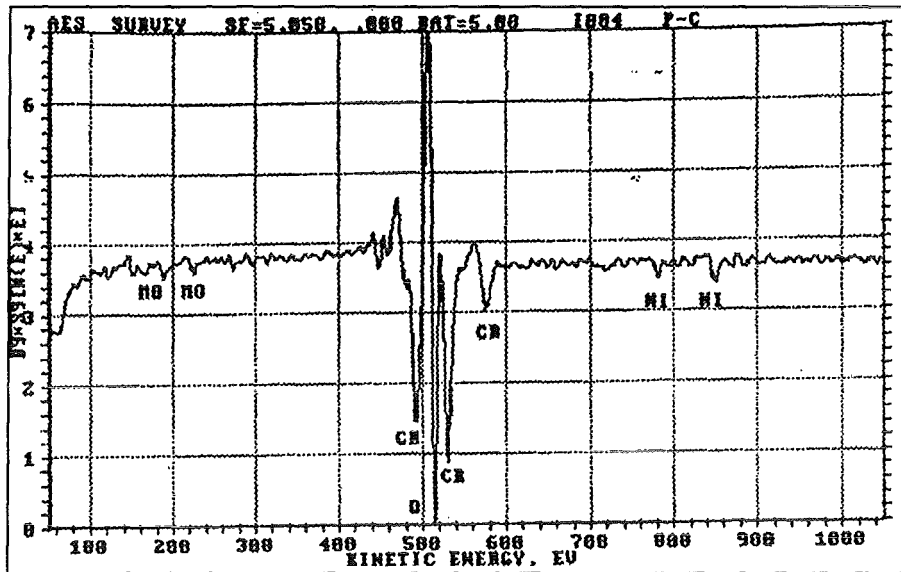


Abbildung 44: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Inconel 686 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

In den Rissen konnte an verschiedenen Stellen eine erhöhte Wolfram-Konzentration gemessen werden. Unterhalb der Oxidschicht lag eine ca. 10 µm breite an Chrom und Molybdän verarmte Zone. Darunter konnte die Matrixzusammensetzung gefunden werden (Abb. 45).

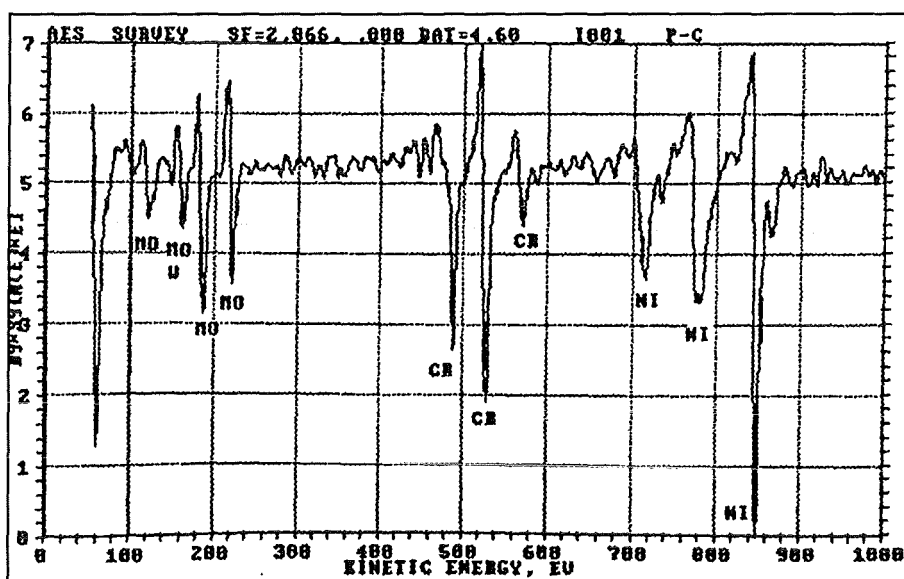


Abbildung 45: AES-Spektrum der Matrix von Inconel 686 (420°C, 400 bar, 24 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

- Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die Screening-Tests konnte gezeigt werden, daß vor allem das Element Nickel als Legierungsbestandteil bei allen untersuchten Werkstoffen selektiv herausgelöst wurde und somit die Korrosionsbeständigkeit im SCWO-Prozeß negativ beeinflußt. Auch Eisen in Kombination mit Nickel wurde aus den Legierungen herausgelöst. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, daß Chrom als Legierungsbestandteil einen positiven Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen hat. Mit steigendem Chrom-Anteil in den Nickelbasislegierungen reduzierte sich der Gewichtsverlust deutlich, wie die Ergebnisse von Hastelloy G-30, die mit 29 Gew.% Chrom den höchsten Chrom-Gehalt der untersuchten Nickelbasislegierungen aufweist, beweisen.

Die Chrom-Nickel-Stähle Avesta 254 SMO und 654 SMO lagen mit ihren Gewichtsverlusten vor den restlichen Nickelbasislegierungen. Ausschlag hierfür dürfte der relativ niedrigere Nickel-Gehalt gegeben haben, da Nickel bei allen eingesetzten Legierungen massiv herausgelöst wurde.

Die Chrombasislegierung Ducrolloy, die kein Nickel enthält, hatte bei den Vorversuchen die geringsten Gewichtsverluste zu verzeichnen. Dies zeigt, daß Nickel als Legierungsbestandteil die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe im SCWO-Prozeß bei der Zersetzung von Dichlormethan verschlechtert. Eisen in Kombination mit Chrom wird nicht wie im Fall der Nickelbasislegierungen in Kombination mit Nickel massiv herausgelöst. Dies wird durch die geringen Korrosionsraten der Chrombasislegierung Ducrolloy dokumentiert.

Anhand dieser Ergebnisse sollte ein für den SCWO-Prozeß einsetzbarer korrosionsbeständiger Werkstoff einen möglichst geringen Nickel-Gehalt und einen hohen Anteil an Chrom besitzen.

Die Legierungen Ducrolloy und Hastelloy G-30 wurden in weiteren Versuchen im Hinblick auf ihr Korrosionsverhalten und die Kinetik während der Korrosionsprozesse untersucht. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ( $T, p, c \cong \text{const.}$ ) wurden die Auslagerungszeiten von 6, 24, 72, 160 und 400h variiert, sowie Gewichtsverluste und die Korrosionsangriffe analysiert. Zusätzlich wurden einige Proben einer Voroxidation unterworfen, um den Einfluß einer vorher aufgetragenen Oxidschicht auf das Korrosionsverhalten zu testen.

## 6.2. Voroxidation

### 6.2.1. Gewichtsverlauf

Die ODS-Legierung Ducrolloy mit 5 Gew.-% Aluminium wurde bei einer Temperatur von 1050°C zwischen 24 h und 200 h einer Oxidation an synthetischer Luft mit einem Durchsatz von 3 l/h unterworfen, um eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht an der Oberfläche zu bilden. Die Nickelbasislegierung Hastelloy G-30 wurde bei gleichen Versuchszeiten, jedoch bei einer Temperatur von 900°C oxidiert, um eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Oxidschicht an der Werkstoffoberfläche zu erzeugen. Abbildung 46 zeigt die Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Versuchszeit.

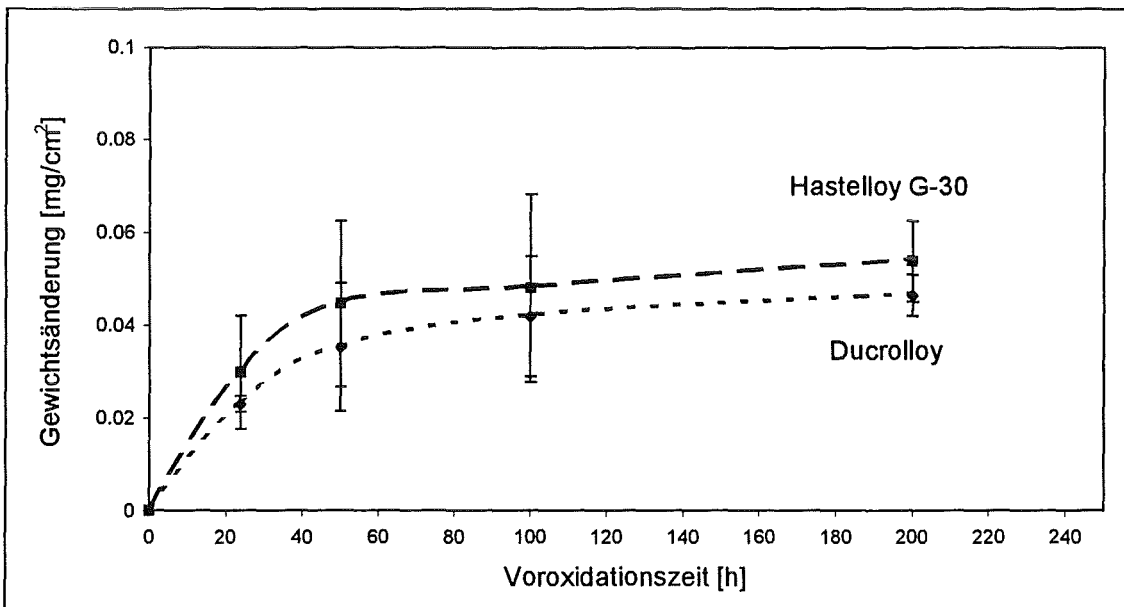


Abbildung 46: Gewichtsänderungen der Legierungen Ducrolloy und Hastelloy G-30 während der Voroxidation als Funktion der Zeit

Anhand der Kurvenverläufe kann für beide Legierungen ein ähnlicher Verlauf des Oxidationsverhaltens und in grober Näherung ein parabolisches Zeitgesetz angenommen werden.

Zu Beginn der Voroxidation steigen die Kurven steil linear, um bei längeren Voroxidationszeiten in ein parabolisches Wachstum überzugehen. Die anfängliche Linearität lässt sich auf das Wachstum metastabiler, stark fehlgeordneter Oxidmodifikationen zurückführen, die mit längeren Versuchszeiten zu stabilen Phasen umge-

wandelt werden ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberhalb 1000°C,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberhalb 900°C). Die Diffusion von Kationen und Anionen wird durch bereits gebildete Oxide gehemmt und die Gewichtszunahme nimmt mit zunehmender Oxidationszeit ab.

Bei Ducrolloy liegen die mittleren Gewichtszunahmen bis 200 h Voroxidationszeit unter denen von Hastelloy G-30, was auf die verschiedenen Prozesse während der Voroxidation zurückzuführen ist. Wie in Kapitel 4 beschrieben, findet bei der Ausbildung einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht eine äußere Oxidation der Kationen an der Phasengrenzfläche Metall/Gas statt, während bei der Ausbildung einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bei der Legierung Ducrolloy Sauerstoff eindiffundiert und die Kationen nach außen diffundieren. Je dicker die vorliegende Oxidschicht ist, desto länger ist der Diffusionsweg für die entsprechende Spezies und desto geringer die Gewichtszunahme.

Die ermittelten Werte für die Gewichtsänderungen und deren Standardabweichungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Voroxidationszeit [h]	Ducrolloy (T <sub>ox</sub> =1050°C) Δm [mg/cm <sup>2</sup> ] ± Standard.	Hastelloy G-30 (T <sub>ox</sub> =900°C) Δm [mg/cm <sup>2</sup> ] ± Standard.
24	0.0231 ± 0.0017	0.0299 ± 0.0037
50	0.0353 ± 0.0138	0.0446 ± 0.0045
100	0.0419 ± 0.0129	0.0480 ± 0.0188
200	0.0464 ± 0.0044	0.0537 ± 0.0087

Tabelle 7: Auflistung der Gewichtsänderungen und Standardabweichungen von Ducrolloy und Hastelloy G-30 während der Voroxidation

Um die Zusammensetzung und die Dicke der gebildeten Oxidschichten zu ermitteln, wurden sie mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und der Augerelektronenspektroskopie (AES) nachuntersucht.

## 6.2.2. Charakterisierung der gebildeten Schichten

### 6.2.2.1. Ducrolloy

Das XPS-Übersichtsspektrum (Abb. 47) zeigt den unbehandelten und 24 h voroxidierten Zustand von Ducrolloy. Die Proben mußten vorher ca. 5 min. mit Argon-Ionen gesputtert werden, um die Kontaminationsschicht zu entfernen, die die Photolinien der interessierenden Werkstoffkomponenten unterdrückt.

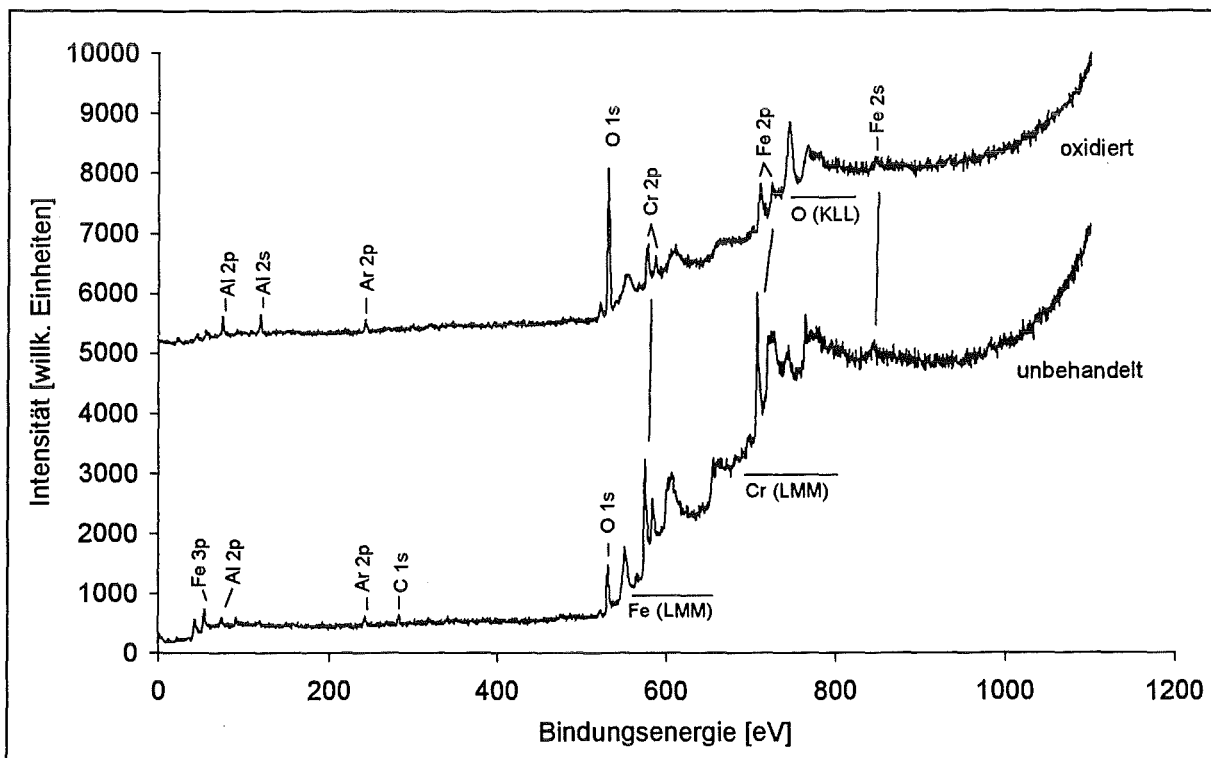


Abbildung 47: XPS-Übersichtsspektrum von Ducrolloy im unbehandelten und 24 h voroxidierten Zustand (1050°C, synth. Luft, 5 min. Ar<sup>+</sup>-Sputtern)

Anhand von Intensitätsvergleichen der Legierungselemente bei beiden Kurvenverläufen liegt an der voroxidierten Werkstoffprobe an der Oberfläche eine deutliche Anreicherung von Aluminium und Sauerstoff vor, während die beiden weiteren Hauptlegierungsbestandteile Chrom und Eisen verarmen. Der Vergleich der gemessenen Bindungsenergien der 2p<sub>3/2</sub>- Photoelektronen mit Literaturdaten /81/ (Tab. 8) zeigt, daß Aluminium in oxidischer Form als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf der Probenoberfläche vorliegt, die verarmten Legierungsbestandteile Fe und Cr sind an der Oberfläche ebenfalls oxidisch gebunden.

Zuordnung	Ducrolloy (24 h vorox.)	Literaturwerte
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710.3 eV	710.9 eV
Fe		707 eV
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	577.2 eV	576.9 eV
Cr		574 eV
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.6 eV	74.4 eV
Al		73 eV

Tabelle 8: Bindungsenergiewerte der 2p<sub>3/2</sub>-Photoelektronen gemessen an voroxidiertem Ducrolloy im Vergleich mit Literaturdaten /81/

Anhand der gemessenen AES-Tiefenprofile (Abb. 48 u. 49) von der Werkstoffprobe Ducrolloy wird nach 24 h eine Oxidschicht mit einer mittleren Dicke von ca. 200 nm und nach 100 h eine Oxidschicht mit 280 nm mittlere Schichtdicke analysiert. Als Referenz wurde ein SiO<sub>2</sub>-Standard herangezogen, dessen Abtragsraten denen eines Stahls entspricht. Die genaue Zusammensetzung der Oxidschicht kann aus den aufgenommenen AES-Tiefenprofilen nicht ermittelt werden, da es zu einer Beeinflussung des Chrom-Signals durch das nahe Sauerstoff-Signal kommt. Der reale Chrom-Gehalt in der Oxidschicht wird deshalb unterdrückt, so daß die genaue Zusammensetzung der Schicht nicht errechnet werden kann. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß dadurch sich die Gehalte der angegebenen Elemente durch die 100%-Normierung des Auswerteprogramms verändern können. Die in 24 h gebildete Oxidschicht setzt sich hauptsächlich aus Aluminiumoxid mit geringeren Anteilen an Chromoxid und Eisenoxid zusammen, das im äußeren Randbereich der Schicht in höherer Konzentration vorliegt (Abb. 48). Nach 100 h Voroxidation erhält man eine Zusammensetzung für die Oxidschicht, die mit der Schicht nach 24 h identisch ist; Aluminiumoxid mit geringen Anteilen an Chromoxid und Eisenoxid, wobei auch hier Eisenoxid im Randbereich von ca. 100 nm mit höherer Konzentration vorliegt (Abb. 49). In 100 nm Tiefe wird bei beiden Voroxidationszeiten eine Chrom-Erhöhung gemessen, die mit einer Erniedrigung der Eisen-Konzentration einher geht.

Ab 150 nm Tiefe steigt die Konzentration von Chrom und Eisen kontinuierlich an, die des Aluminiums fällt, bis die Zusammensetzung des Basiswerkstoffes erreicht wird.

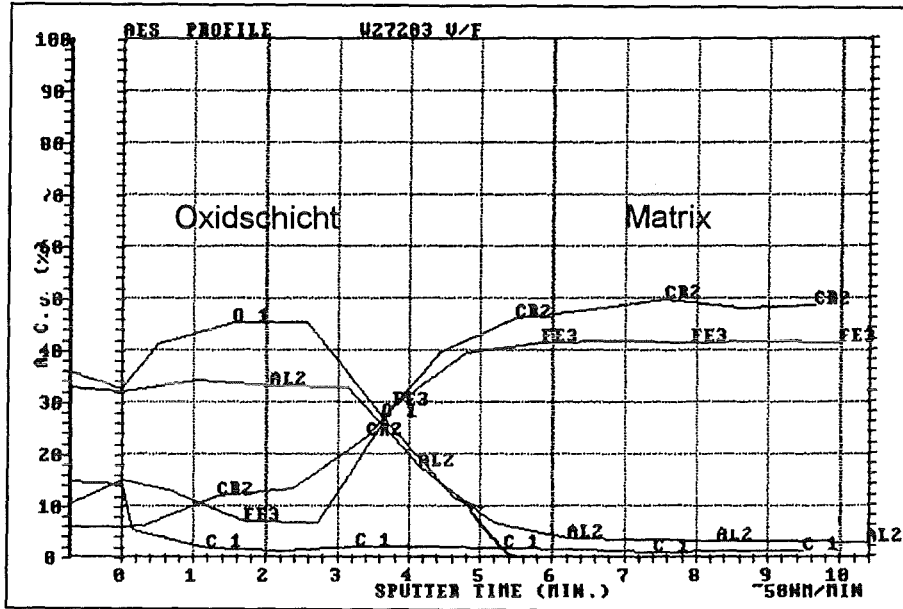


Abbildung 48: AES-Spektrum von Ducrolloy (24 h voroxidiert, T=1050°C, synth. Luft)

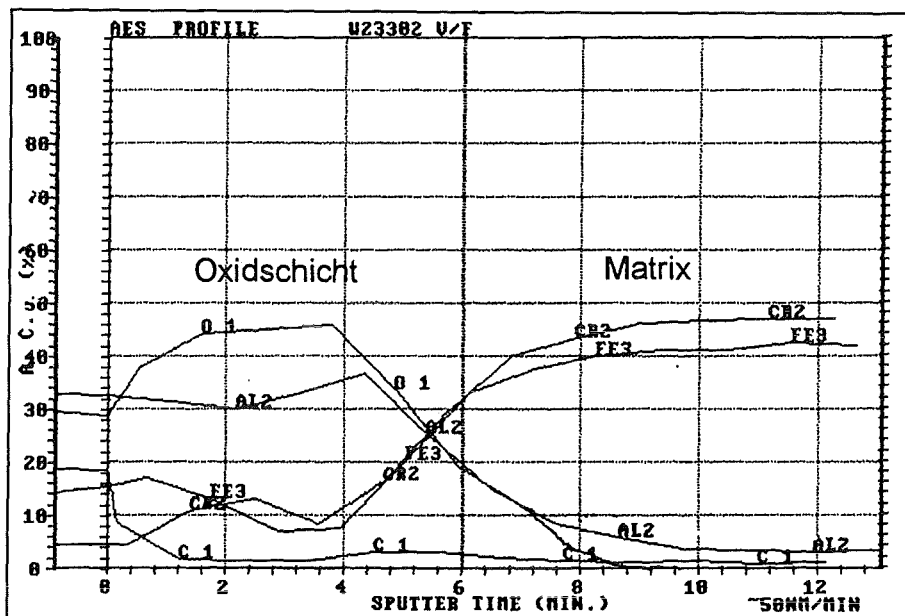


Abbildung 49: AES-Spektrum von Ducrolloy (100 h voroxidiert, T=1050°C, synth. Luft)



### 6.2.2.2. Hastelloy G-30

In Abbildung 50 sind die XPS-Übersichtsspektren von Hastelloy G-30 im unbehandeltem und 24 h voroxidiertem Zustand zu sehen. Die Kontaminationsschicht wurde mit Argon abgesputtert. Beim Vergleich der beiden Kurven ist anhand der unterschiedlichen Intensitäten für die jeweiligen Elemente festzustellen, daß nach der Voroxidation von 24 h auf der Werkstoffoberfläche eine Anreicherung an Chrom und Sauerstoff stattgefunden hat. Die Hauptlegierungselemente Nickel und Eisen sind mit dieser Methode an der Oberfläche nicht nachweisbar. Betrachtet man Tabelle 9, in der die gemessenen Bindungsenergien der  $2p_{3/2}$ -Photoelektronen den Literaturdaten /81/ gegenübergestellt sind, sieht man, daß Chrom an der Oberfläche oxidisch als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorliegt.

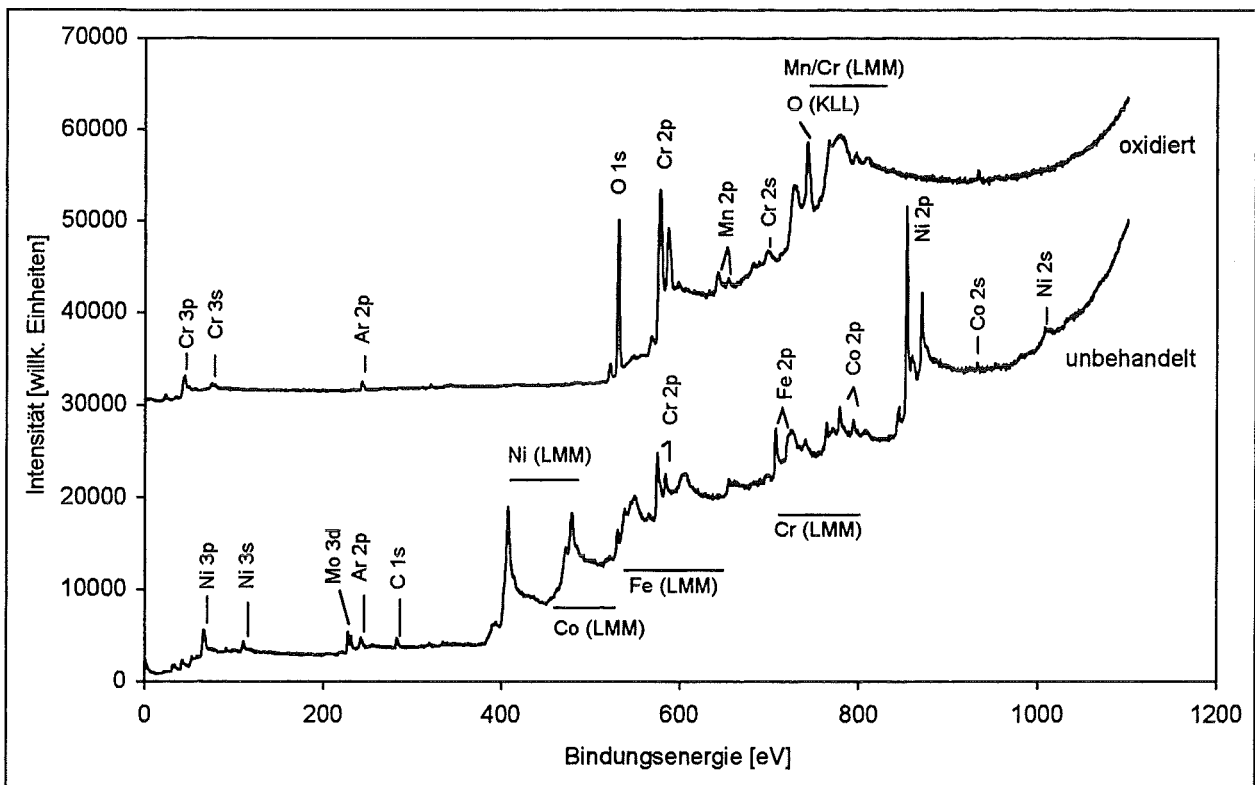


Abbildung 50: XPS-Übersichtsspektrum von Hastelloy G-30 in unbehandeltem und 24 h voroxidiertem Zustand (900°C, synth. Luft, 5 min.  $\text{Ar}^+$ -Sputtern)

Substanz	Hastelloy G-30 (24 h vorox.)	Literaturwerte
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576.3 eV	576.9 eV
Cr		574 eV

Tabelle 9: 2p<sub>3/2</sub> Bindungsenergiewerte gemessen an voroxidiertem Hastelloy G-30 im Vergleich mit Literaturwerten /81/

Durch die Auswertung der gemessenen AES-Spektren (Abb. 51, 52) kann die Dicke der Oxidschicht ermittelt werden. Man erhält nach einer Voroxidationszeit von 24 h eine ca. 320 nm dicke Chromoxid-Schicht (Abb. 51). Die Sputterrate lag bei der untersuchten Probe bei 50 nm/min. Nach 100 h Voroxidationszeit ist die Chromoxid-Schicht auf ca. 390 nm angewachsen, wie in Abbildung 52 gezeigt ist. Die Sputterrate betrug in diesem Fall 30 nm/min.

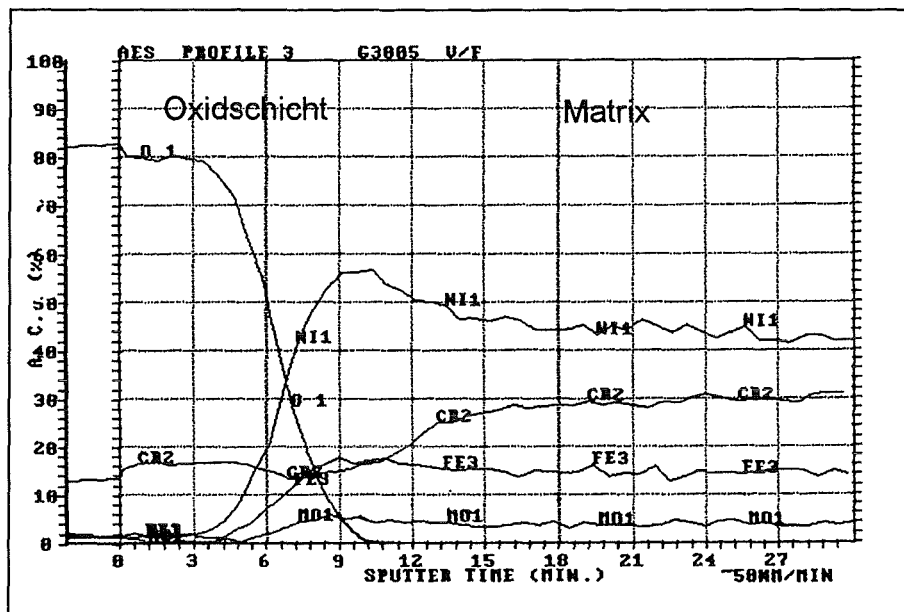


Abbildung 51: AES-Spektrum von Hastelloy G-30 (24 h vorox., T=900°C, synth. Luft)

In 250 nm Tiefe des Werkstoffes beginnt ein kontinuierlicher Anstieg der Legierungsbestandteile Nickel und Eisen, bis in 750 nm Tiefe die Zusammensetzung der Legierung erreicht ist (Abb. 51).

Nach 100 h Voroxidation beginnt der kontinuierliche Anstieg der Legierungskomponenten in ca. 300 nm Tiefe und endet mit dem Erreichen der Basiszusammensetzung in ca. 600 nm Tiefe des Werkstoffes (Abb. 52).

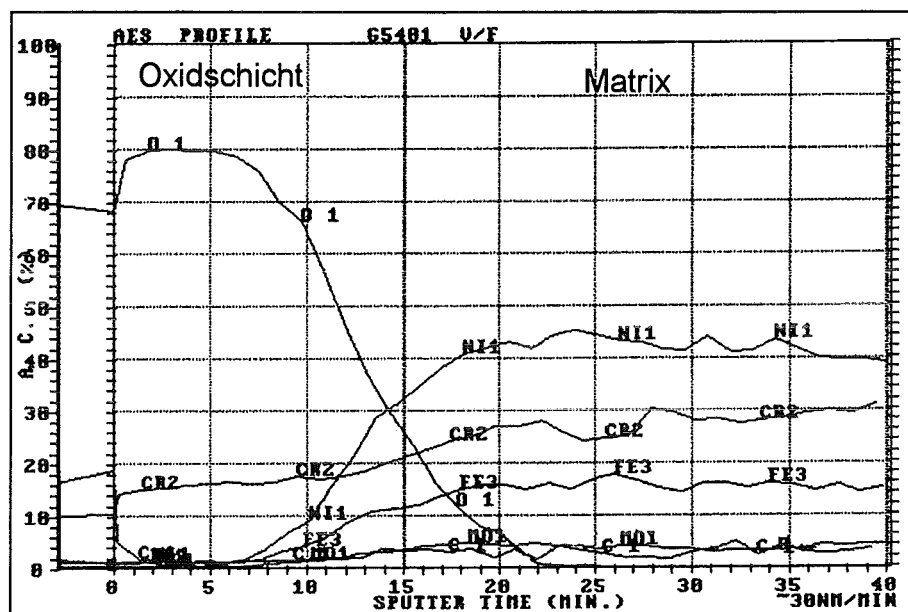


Abbildung 52: AES-Spektrum von Hastelloy G-30 (100 h vorox., T=900°C, synth. Luft)

Wie schon gezeigt wurde, kann aus den AES-Spektren nun die mittlere Dicke der Oxidschicht bestimmt werden. In Abbildung 53 sind die mittleren Schichtdicken von Hastelloy G-30 und Ducrolloy in Abhängigkeit der Voroxidationszeit aufgetragen. Bei Ducrolloy gehen die Werte von 200 nm bei 24 h bis hin zu 310 nm nach 200 h Voroxidationszeit; bei Hastelloy G-30 erreicht man bei Versuchszeiten von 24 h mittlere Schichtdicken von 320 nm und bei 200 h Voroxidationszeit 420 nm dicke Oxidschichten auf der Werkstoffprobe. Die in Abbildung 53 aufgetragenen Kurven geben einen weiteren Hinweis auf ein parabolisches Zeitgesetz während der Voroxidation.

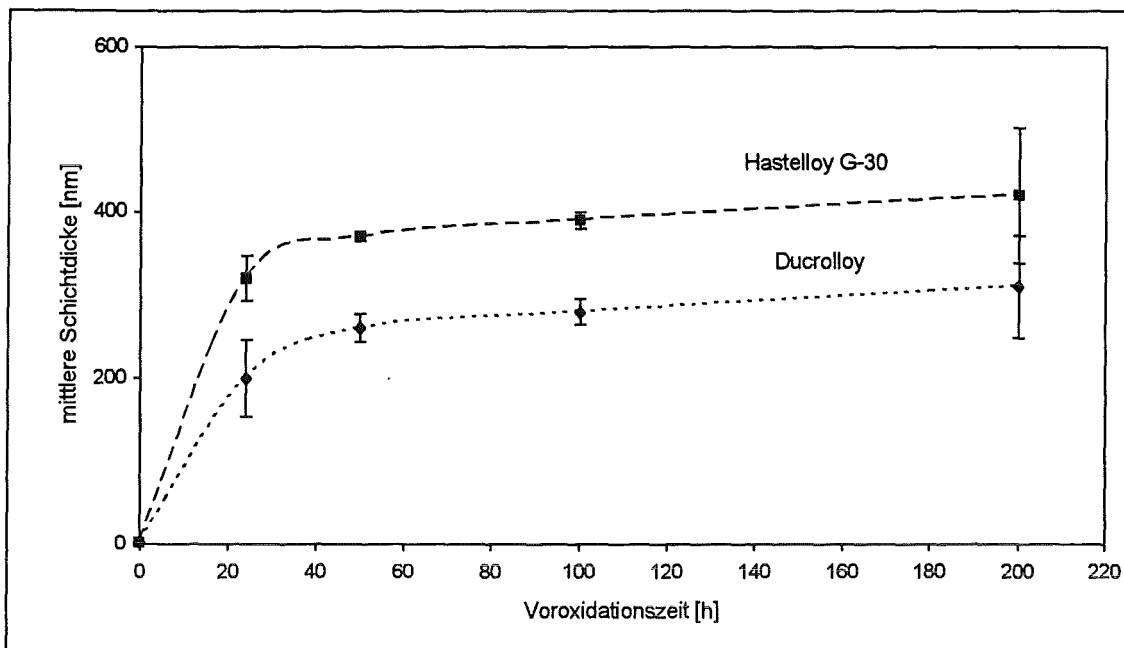


Abbildung 53: Mittlere Schichtdicken der voroxidierten Proben von Ducrolloy und Hastelloy G-30 in Abhängigkeit von der Zeit

Mittels XPS-Messungen konnte die Zusammensetzung der Oxidschicht bei Ducrolloy als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und geringen Anteilen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt werden. Durch die aufgenommenen AES-Tiefenprofile konnte nach 24 h eine mittlere Schichtdicke von 200 nm abgeschätzt werden; nach 200 h lag eine ca. 310 nm dicke Schicht vor. Bei Hastelloy G-30 wurde die Oxidschicht als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  charakterisiert, wobei nach 24 h mittlere Schichtdicken von 320 nm vorlagen, die nach 200 h auf ca. 420 nm angewachsen waren.

### 6.3. Korrosionsversuche in der CORRWOX-Testanlage

Die eingesetzten Korrosionsproben sind in Tabelle 10 mit ihren verschiedenen Vorbehandlungsstufen aufgelistet. Die Versuchszeiten lagen bei 6, 24, 72, 160 und 400h, die Versuchstemperatur bei 420°C und der Druck bei 400 bar. Der pH-Wert betrug bei Normalbedingungen im Mittel 1.5 und die Chlorid-Konzentration 4000 ppm im Reaktor.

Ducrolloy	Hastelloy G-30
geschliffen	geschliffen
24 h voroxidiert	24 h voroxidiert
100 h voroxidiert	100 h voroxidiert

Tabelle 10: Eingesetzte Korrosionsproben und ihre Vorbehandlungsarten

#### 6.3.1. Ducrolloy

##### 6.3.1.1. Untersuchungen des geschliffenen Zustandes

Nach den Korrosionsversuchen wurden die Werkstoffproben im Ofen bei 70°C getrocknet und gewogen. Die ermittelten Daten für die geschliffenen Korrosionsproben von Ducrolloy enthält Tabelle 11.

Versuchszeit [h]	$\Delta m$ [mg/cm <sup>2</sup> ] $\pm$ Standard.
6	-0.0534 $\pm$ 0.0301
24	-0.0281 $\pm$ 0.0203
72	-0.0260 $\pm$ 0.0471
160	-0.5571 $\pm$ 0.2791
400	-4.3163 $\pm$ 1.2287

Tabelle 11: Auflistung der Gewichtsänderungen und Standardabweichungen von Ducrolloy nach den Korrosionsversuchen (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bis 72 h zeigten sich bei den Proben nur sehr geringe Gewichtsverluste, die deutlich unter  $1 \text{ mg/cm}^2$  lagen. Ab 160 h bis 400 h konnten Gewichtsverluste von  $-0.5571$  bis  $-4.3163 \text{ mg/cm}^2$  gemessen werden. Die graphische Auftragung der ermittelten Gewichtsänderungen zeigt die Abbildung 54.

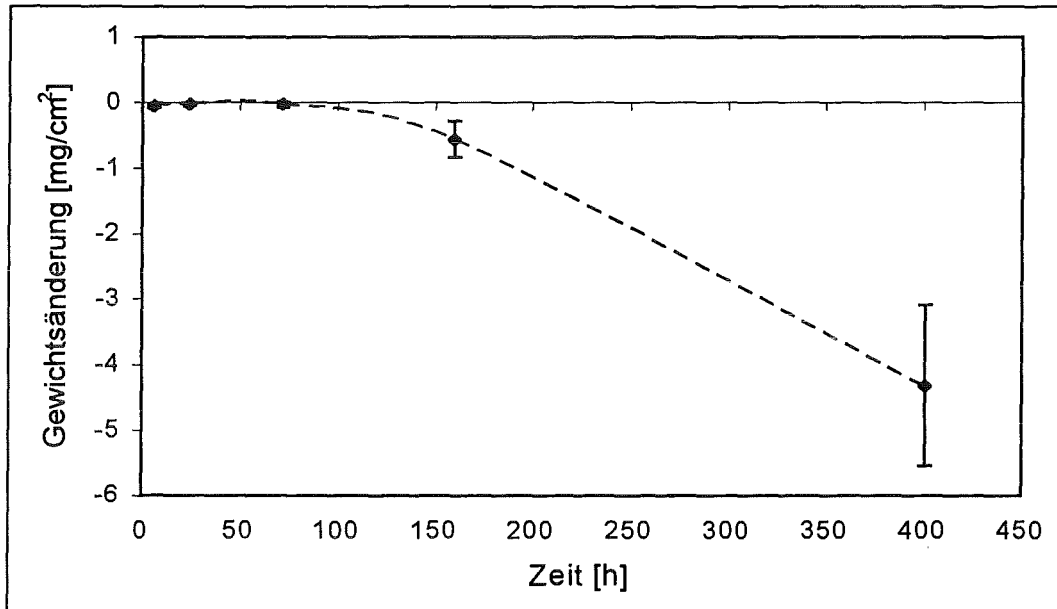


Abbildung 54: Verlauf bei Gewichtsänderungen von Ducrolloy in Abhängigkeit von der Versuchszeit ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar, 4000 ppm  $\text{Cl}^-$ )

Das Korrosionsverhalten von Ducrolloy kann in grober Näherung mit einem nicht-linearen Zeitgesetz beschrieben werden (Abb. 54). Zu Beginn der Korrosion liegen sehr geringe Gewichtsänderungen vor; nach einer „Inkubationsphase“ der Werkstoffoberfläche, in der sie vor korrosiven Angriffen geschützt ist, beginnt ab 72 h ein vermehrter Angriff. Eine eventuelle Schutzwirkung durch eine Schicht an der Oberfläche ist nicht mehr vorhanden.

Betrachtet man die REM-Aufnahmen in Abbildung 55, in der die Querschliffe der geschliffenen Korrosionsproben von Ducrolloy nach steigender Versuchszeit geordnet sind, erkennt man bis zu Versuchszeiten von 72 h weder einen Angriff an der Oberfläche noch in der Matrix der ausgelagerten Korrosionsprobe.

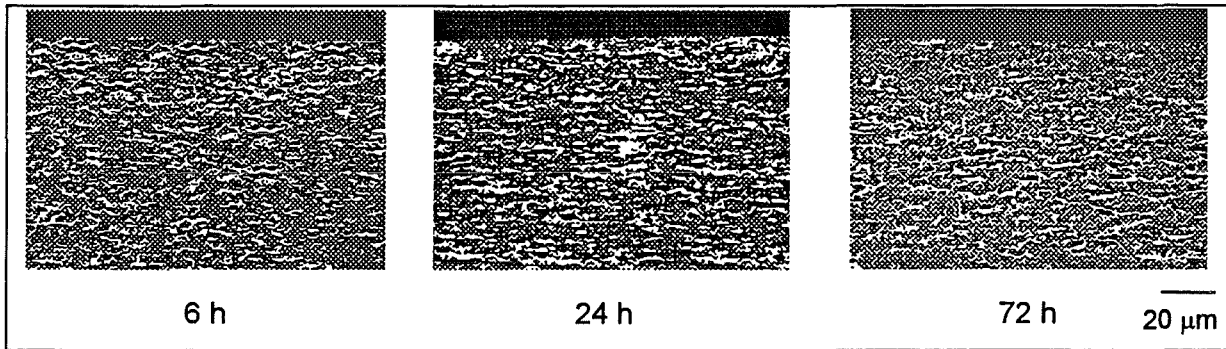


Abbildung 55: Querschliffe von Ducrolloy nach Korrosionsversuchen mit steigender Versuchsdauer (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei AES-Untersuchungen an Ducrolloy-Proben, die 72 h ausgelagert waren, zeigte sich an der Probenoberfläche eine bis zu 600 nm dicke Oxidschicht. Anhand des Tiefenprofils ist im äußeren Bereich der Oxidschicht eine Eisenerhöhung (FE3) im Vergleich zur restlichen Schicht zu erkennen, während Aluminium (AL2) über die gesamte Schicht mit erhöhter Konzentration gegenüber der Matrix vorlag. Hauptbestandteil der Schicht ist Chromoxid (Abb. 56).

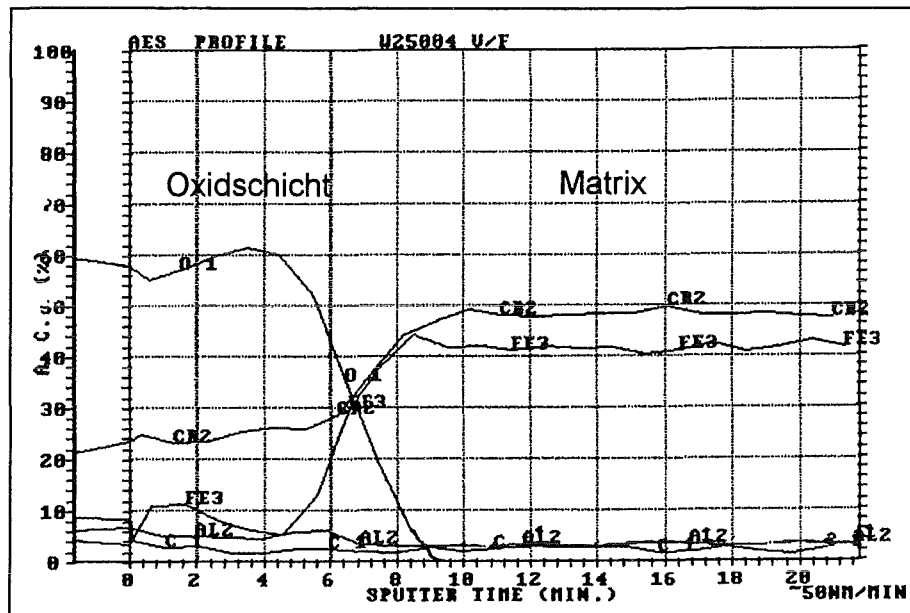


Abbildung 56: AES-Tiefenprofil von geschliffenem Ducrolloy nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Das AES-Spektrum in Abbildung 57 zeigt die Zusammensetzung der Oxidschicht an der Oberfläche in 50 nm Tiefe nach Abtrag der äußeren Kontaminationsschicht. Sie besteht hauptsächlich aus Chromoxid, Aluminium- und Eisenoxid liegen in geringeren Konzentrationen vor.

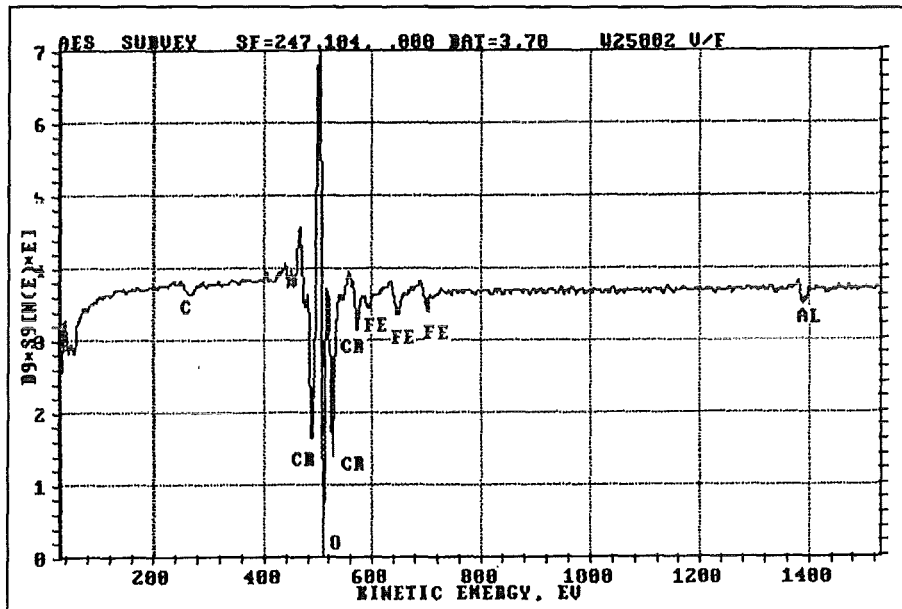


Abbildung 57: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Ducrolloy (420°C, 400 bar, 72 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

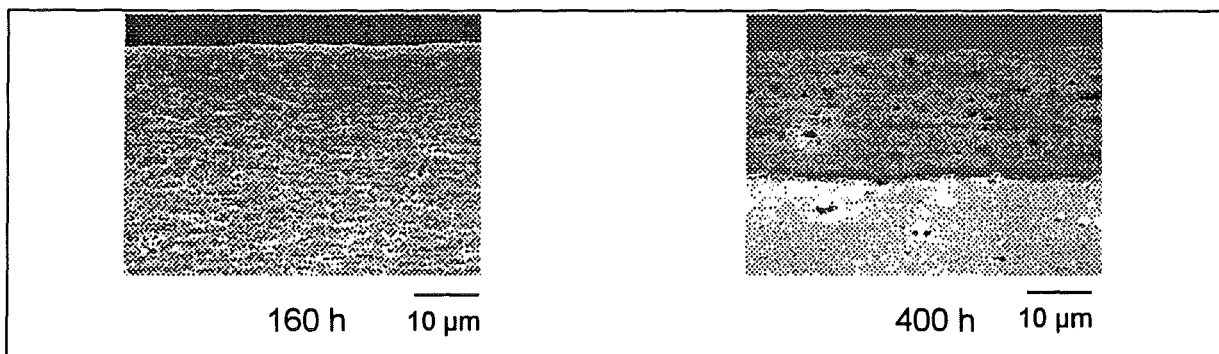


Abbildung 58: Querschliffe von Ducrolloy nach Korrosionsversuchen mit steigender Versuchsdauer (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Der Korrosionsangriff nach 160 h und 400 h ist bei Ducrolloy gleichmäßig über die gesamte Probenoberfläche verlaufen. Die Korrosionstiefe bzw. die mittlere Dicke der gebildeten Oxidschicht beträgt nach Auswertung der REM-Aufnahmen nach 160 h



bei Ducrolloy im geschliffenen Zustand 3  $\mu\text{m}$  (Abb. 58). Die nach 160 h gebildete Korrosionsschicht an der Oberfläche ist feinkörnig und haftet gut an der Matrix. In Abbildung 59 ist das AES-Spektrum der Oxidschicht an der Oberfläche (50 nm Tiefe) nach 160 h dargestellt. In der Schicht konnte Chrom- und Aluminiumoxid nachgewiesen werden.

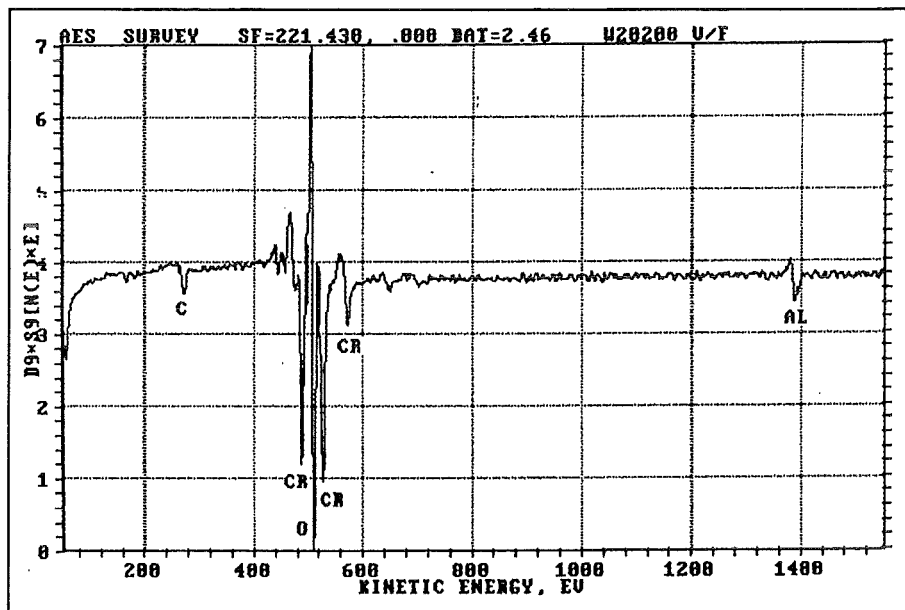


Abbildung 59: AES-Spektrum der Korrosionsschicht bei Ducrolloy nach 160 h (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Das AES-Tiefenprofil (Abb. 60) zeigt den Konzentrationsverlauf der Legierungselemente und des Sauerstoffs über den Probenquerschnitt. Im äußeren Randbereich von ca. 200 nm liegt eine deutlich erhöhte Konzentration an Aluminium (AL2) und Chrom (CR2) im Vergleich zur restlichen Oxidschicht vor. Neben Chrom und Aluminium konnte Eisen (FE3) in der Oxidschicht gemessen werden. Nach ca. 3  $\mu\text{m}$  geht die Sauerstoff-Konzentration zurück und die Gehalte der Legierungselemente steigen bis zur metallischen Basiszusammensetzung an.

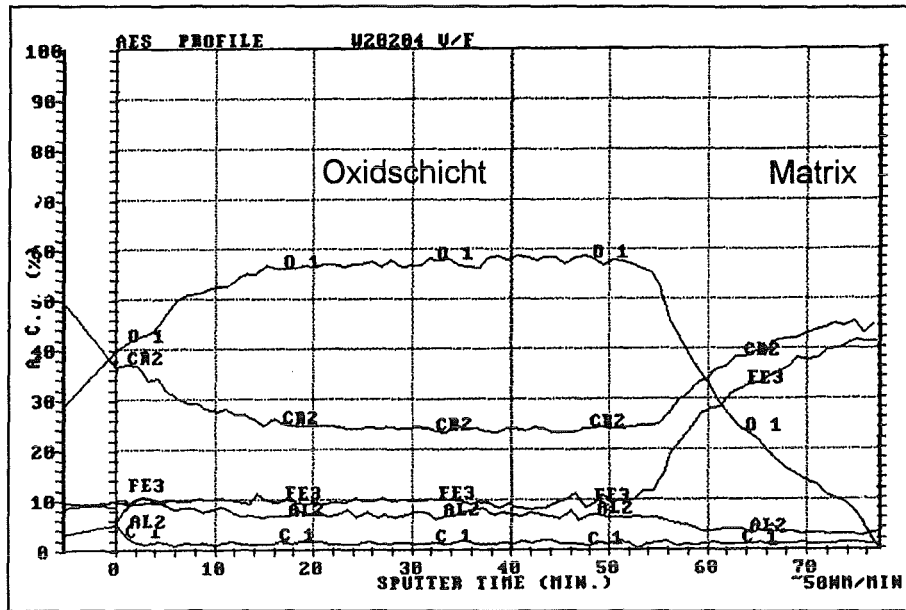


Abbildung 60: AES-Tiefenprofil von Ducrolloy nach 160 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 400 h war der Korrosionsangriff ca. 20 µm tief (Abb. 61). Die gebildete Schicht ist feinkörnig und von wenig Rissen und Poren durchzogen. An der Grenze Schicht/Matrix sind keine Spalten zu sehen, die Schicht scheint an der Werkstoffoberfläche gut zu haften. Das Tiefenprofil von Ducrolloy nach 400 h Auslagerung (Abb. 62), aufgenommen mit der Mikrosonde, zeigt den Konzentrationsverlauf der Hauptlegierungselemente über die Schicht bis zur Matrix. In Abbildung 61 ist der vermessene Bereich am Probenquerschnitt durch weiße Markierungskreuze gekennzeichnet.

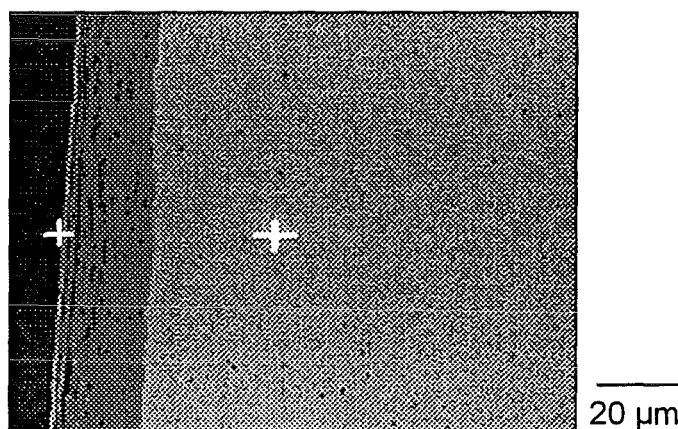


Abbildung 61: Querschliff von Ducrolloy nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

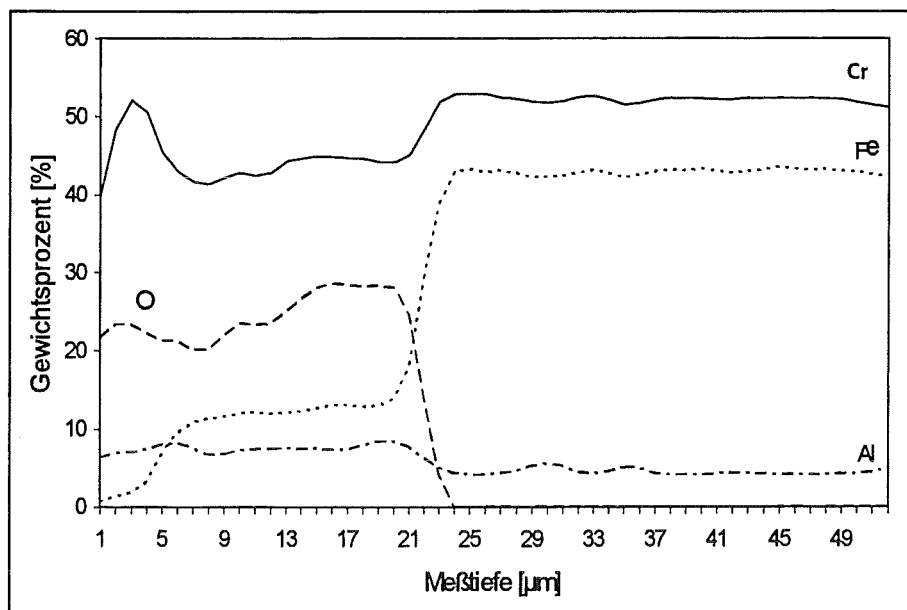


Abbildung 62: Mikrosonde-Tiefenprofil von Ducrolloy nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Anhand der gleichmäßigen Kurvenverläufe (Abb. 62) der vorliegenden Elemente kann eine starke Riß- und Spaltenausbildung in der Schicht ausgeschlossen werden. Der äußere Bereich der Schicht besteht aus Chrom- und Aluminiumoxid, während Eisen in den ersten 5 µm bis auf 5 Gew.% selektiv herausgelöst wurde. Die Chrom-Konzentration erreicht in diesem Bereich ihr Maximum von über 50 Gew.% und fällt danach bis zur Matrix auf ca. 40 Gew.% ab. Aluminium liegt über die gesamte Schicht mit ca. 8 Gew.% vor, wobei auch hier in den ersten 5 µm eine leichte Erhöhung zu erkennen ist. Der Eisen-Gehalt steigt in 5 µm Tiefe auf einen nahezu konstanten Wert von ca. 10 Gew.% bis zur Matrix. In einer Tiefe von 25 µm liegt die Matrixzusammensetzung der Legierung vor. Verdeutlicht wird dies auch durch an Ducrolloy nach 400 h Auslagerung aufgenommenen Elementverteilungsbildern (Abb. 63) für Chrom, Eisen und Aluminium über den Werkstoffquerschnitt. Chrom und Aluminium liegen vermehrt in der Schicht vor, dagegen Eisen in deutlich geringerer Konzentration.

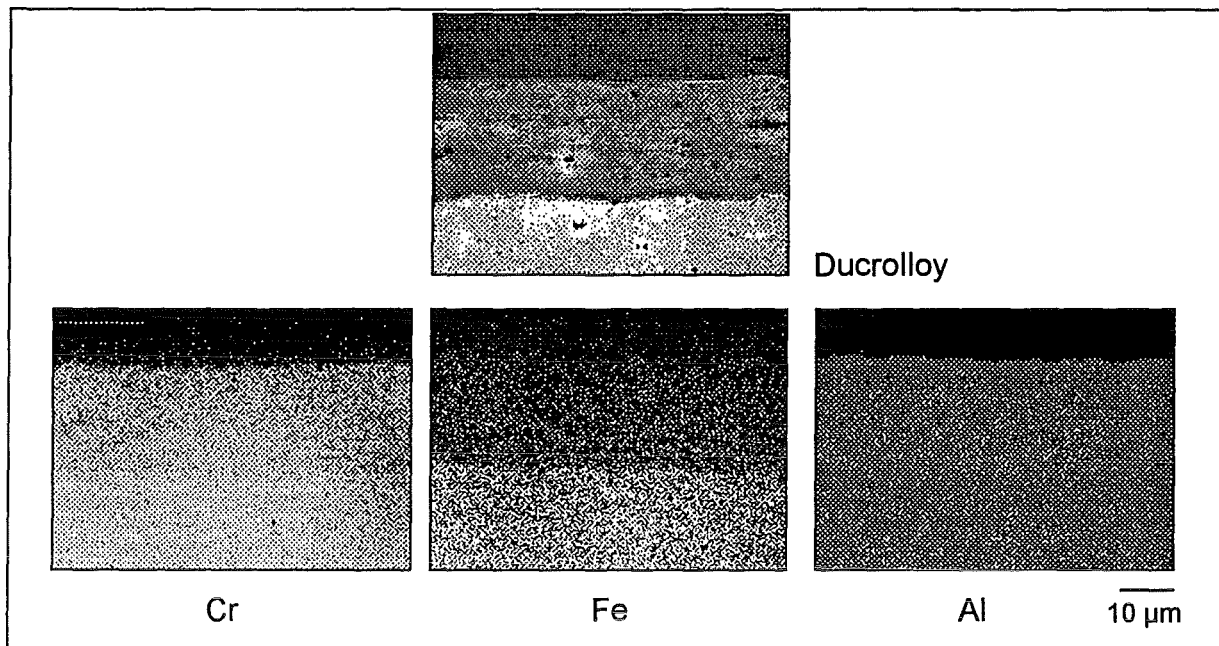


Abbildung 63: Probenquerschnitt von Ducrolloy und Elementverteilungsbilder nach 400 h (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Das Röntgenbeugungsspektrum von Ducrolloy (Abb. 64) zeigt, daß die nach 400 h gebildete Oxidschicht hauptsächlich aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Die schwarzen Balken im Spektrum zeigen die Werte für synthetisches Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eskolait) an. Die gemessenen Reflexe zeigen eine Verschiebung zu kleineren d-Werten im Vergleich mit Literaturwerten von synthetischem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was mit einer schlechten Kristallisation des Oxides zu erklären ist.

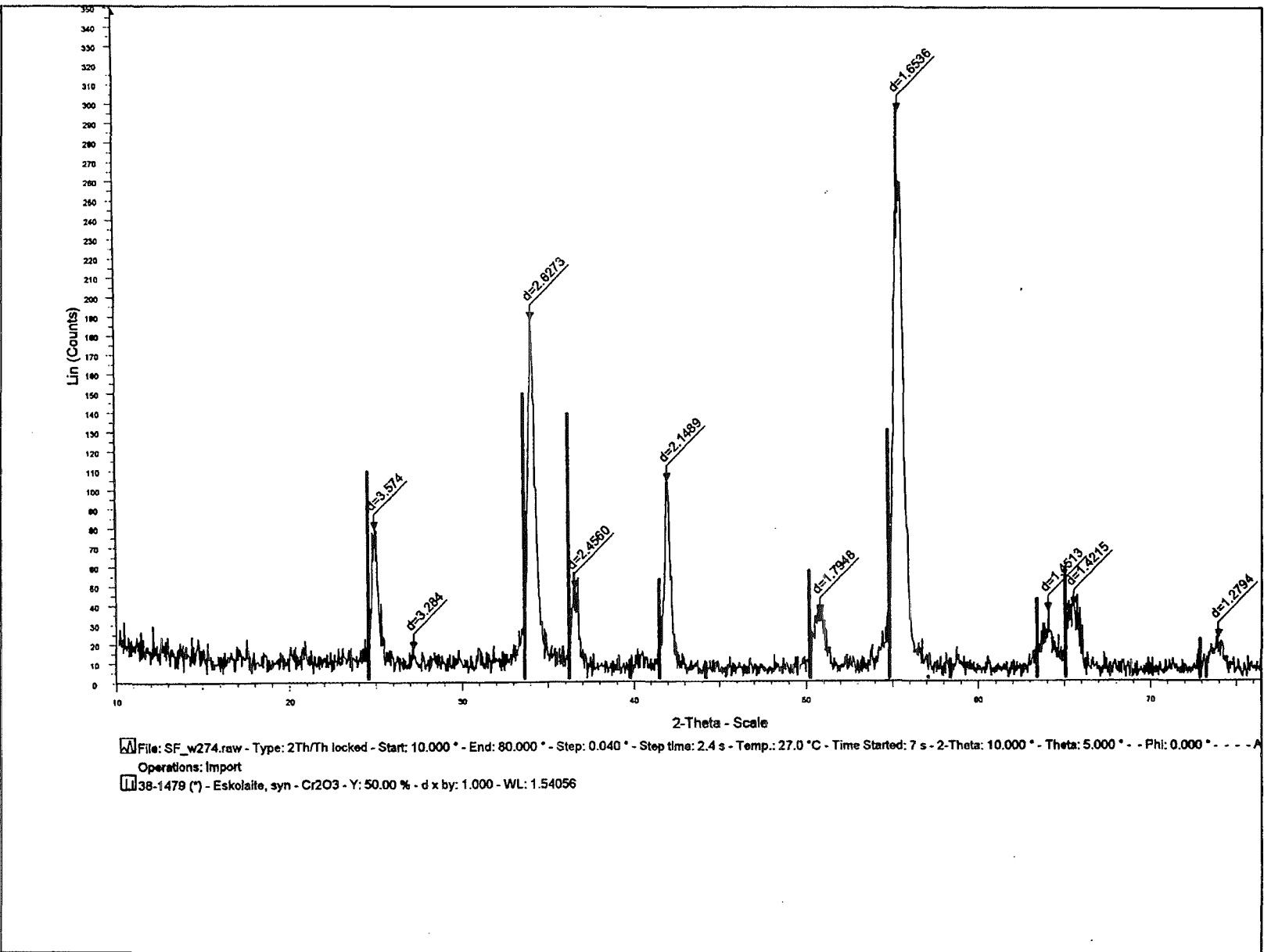


Abbildung 64: Röntgenbeugungsspektrum von geschliffenem Ducrolloy nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

### 6.3.1.2. Untersuchungen des voroxidierten Zustandes

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Gewichtsänderungen von Ducrolloy mit verschiedenen Vorbehandlungen dargestellt und miteinander verglichen. Die ermittelten Gewichtsänderungen bei den voroxidierten Proben und deren Standardabweichungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Versuchszeit [h]	Ducrolloy (24 h vorox.) $\Delta m$ [mg/cm <sup>2</sup> ] $\pm$ Standard.	Ducrolloy (100 h vorox.) $\Delta m$ [mg/cm <sup>2</sup> ] $\pm$ Standard.
6	$-0.0514 \pm 0.0149$	$-0.0417 \pm 0.0183$
24	$-0.0740 \pm 0.0225$	$-0.1034 \pm 0.0458$
72	$-0.1798 \pm 0.0927$	$-0.0866 \pm 0.0807$
160	$-0.3676 \pm 0.7242$	$-0.2883 \pm 0.3770$
400	$-1.3669 \pm 0.4635$	$-2.5069 \pm 0.4150$

Tabelle 12: Auflistung der Gewichtsänderungen und Standardabweichungen von 24 h und 100 h voroxidiertem Ducrolloy nach den Korrosionsversuchen (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Betrachtet man die aufgelisteten Werte in Tabelle 12, zeigt sich ab einer Versuchsdauer von 72 h eine starke Streuung der ermittelten Gewichtsänderungen der ausgelagerten Proben. Die berechneten Standardabweichungen bei 72 h und 160 h Versuchsdauer liegen in der Größenordnung der Mittelwerte oder sind sogar größer. Diese hohen Standardabweichungen lassen sich damit erklären, daß bei einigen ausgelagerten Proben die gesamte Oberfläche abschuppte und somit stark unterschiedliche Gewichtsänderungen resultierten.

Die Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Abb. 65) zeigen, daß Ducrolloy sowohl in geschliffenem als auch in voroxidiertem (24 h und 100 h) Zustand ein sehr gutes Korrosionsverhalten zeigt.

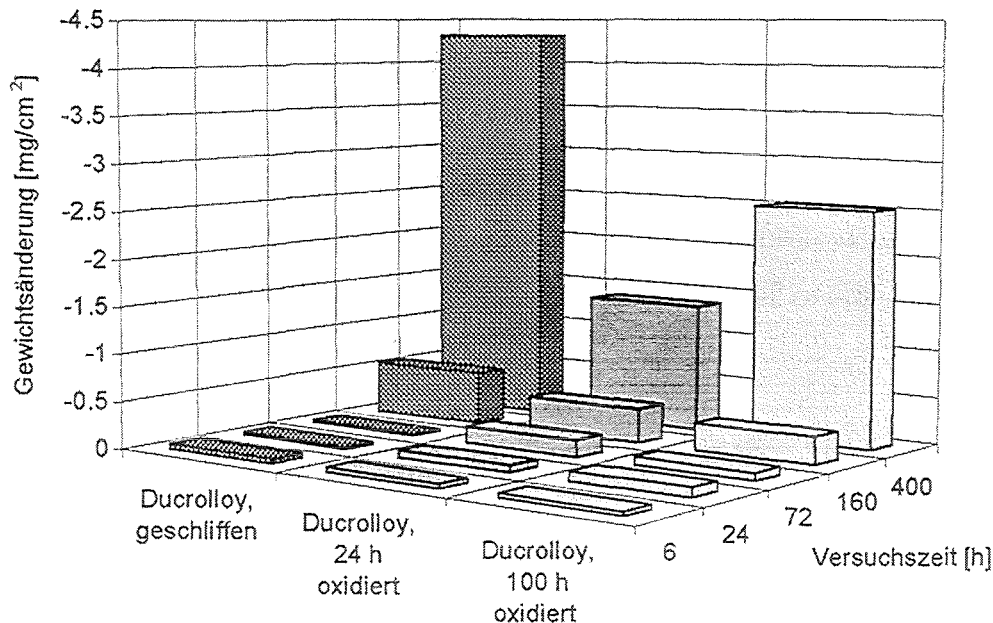


Abbildung 65: Gewichtsänderungen von Ducrolloy mit verschiedenen Vorbehandlungsarten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei kurzen Versuchszeiten bis zu 24 h zeigt die Legierung mit ihren unterschiedlichen Vorbehandlungszuständen keine gravierenden Unterschiede bei den Gewichtsverlusten während der Korrosionstests. Nach 72 h Versuchsdauer treten Unterschiede der Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlungsart auf. Hier zeigt die 24 h voroxidierte Probe den größten Gewichtsverlust im Vergleich zur 100 h voroxidierten und zur geschliffenen Variante. Allerdings müssen die hohen Standardabweichungen der ermittelten Gewichtsänderungen berücksichtigt werden. Die Unterschiede der Gewichtsänderungen bei den verschiedenen Vorbehandlungsarten sind kritisch zu betrachten, da aufgrund der starken Streuungen der einzelnen Meßwerte keine eindeutige Aussage über einen Einfluß der Vorbehandlungsart möglich ist. Die Proben, die 160 h ausgelagert wurden, wiesen größere Gewichtsänderungen auf. Die geschliffene Probe hatte höhere Gewichtsverluste als die 24 h und 100 h voroxidierte Probe. Nach 400 h Auslagerung hatte die 24 h voroxidierte Probe die geringsten Gewichtsverluste, gefolgt von der 100 h voroxidierten Probe. Die größten Massenverluste verzeichnete die geschliffene Probe, die um mehr als den Faktor 3 höher lagen als bei der 24 h voroxidierten Probe. Bei der

Betrachtung aller Meßdaten ist die Voroxidation von Ducrolloy sinnvoll, da bei längeren Versuchszeiten die Gewichtsabnahme reduziert wurde.

Die Korrosionsrate, berechnet aus den Daten der 400 h Auslagerung bei Annahme eines linearen Zeitgesetzes, läge bei geschliffenem Ducrolloy bei  $-0.14 \text{ mm/a}$ , bei der 24 h voroxidierten Probe bei  $-0.07 \text{ mm/a}$  und bei der 100 h voroxidierten Probe bei  $-0.09 \text{ mm/a}$ .

Nach 72 h Versuchsdauer im CORRWOX-Teststand zeigten sich bei Ducrolloy Unterschiede in den Gewichtsverlusten je nach Vorbehandlungsart. Abbildung 66 zeigt die REM-Aufnahme des metallographischen Querschliffes von Ducrolloy mit 100 h Voroxidation. An der Werkstoffoberfläche hat sich eine Korrosionsschicht mit einer Dicke von ca.  $1.4 \mu\text{m}$  ausgebildet. Mittels AES-Untersuchungen (Abb. 67) wurde die Schicht charakterisiert. Der äußere Randbereich von ca.  $250 \text{ nm}$  Dicke besteht aus Aluminiumoxid, eine deutliche Erhöhung der Al-Konzentration ist zu verzeichnen. Der darunterliegende Bereich der Schicht setzt sich hauptsächlich aus Chrom- und Aluminiumoxid zusammen, der Al-Gehalt ist im Vergleich zur äußeren Zone niedriger. Die Eisen-Konzentration ist sehr gering, während nach außen hin eine leichte Erhöhung im Vergleich zur restlichen Schicht zu sehen ist. In ca.  $1.4 \mu\text{m}$  Tiefe liegt die metallische Grundzusammensetzung der Matrix vor.

Bei den 24 h voroxidierten Proben wurden nach 72 h Auslagerung ähnliche Ergebnisse ermittelt. Die Korrosionsschicht ist dort ca.  $1.2 \mu\text{m}$  dick und hat im äußeren Randbereich eine ca.  $200 \text{ nm}$  dicke Aluminiumoxid-Schicht, darunter schließt sich ebenfalls ein Bereich aus Chrom- und Aluminiumoxid an.

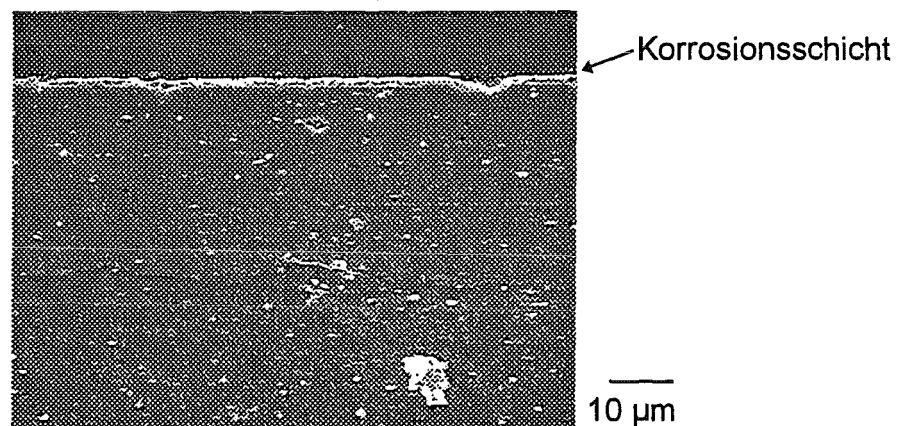


Abbildung 66: Ducrolloy (100 h vorox.) nach 72 h Auslagerung ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar,  $4000 \text{ ppm Cl}^-$ )



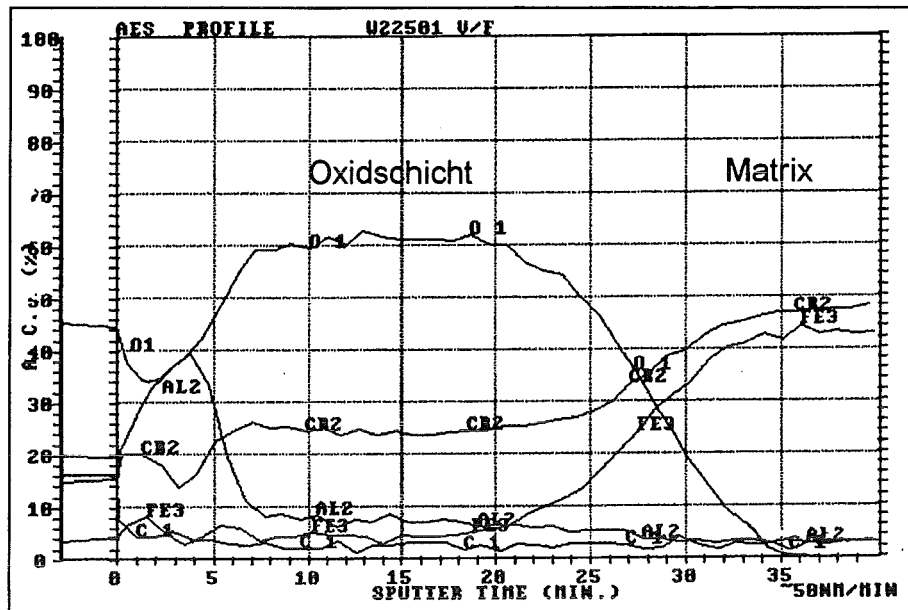


Abbildung 67: AES-Tiefenprofil von Ducrolloy (100 h vorox.) nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 160 h Auslagerungszeit im CORRWOX-Teststand zeigten die 24 h voroxidierten Proben geringe Gewichtsverluste von  $-0.3676 \text{ mg/cm}^2$ . Betrachtet man den metallographischen Querschliff einer 24 h voroxidierten Probe (Abb. 68) lässt sich an der äußeren Randzone des Werkstoffes eine ca.  $1 \mu\text{m}$  dicke Korrosionsschicht erkennen.

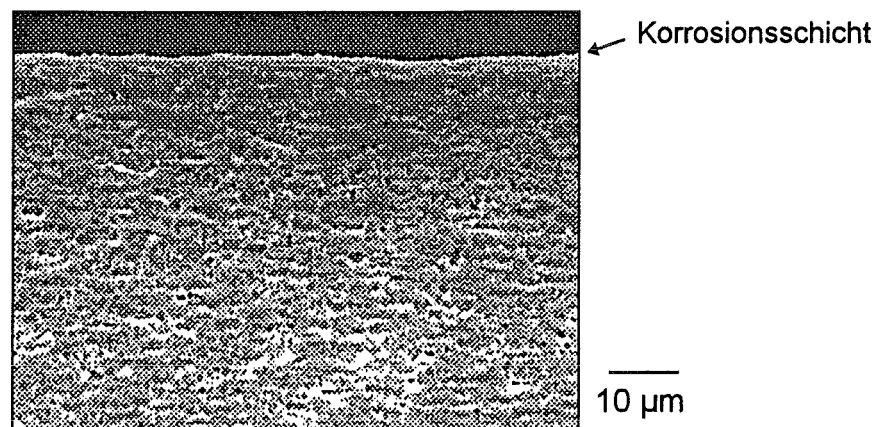


Abbildung 68: Ducrolloy (24 h vorox.) nach 160 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

An manchen Stellen war die Schicht bis zu 2  $\mu\text{m}$  dick. Die Probenoberfläche war dadurch sehr fleckig, hatte dunkle und helle Bereiche. Das AES-Tiefenprofil in Abbildung 69 zeigt, daß im äußeren Bereich (ca. 300 nm) der hauptsächlich aus Chromoxid bestehenden Korrosionsschicht eine Al-Anreicherung und somit vermehrt Aluminiumoxid vorliegt. Danach fällt der Al-Gehalt kontinuierlich ab, bis in ca. 1  $\mu\text{m}$  Tiefe die Matrixkonzentration erreicht ist. Eisen wurde in diesem Bereich selektiv herausgelöst.

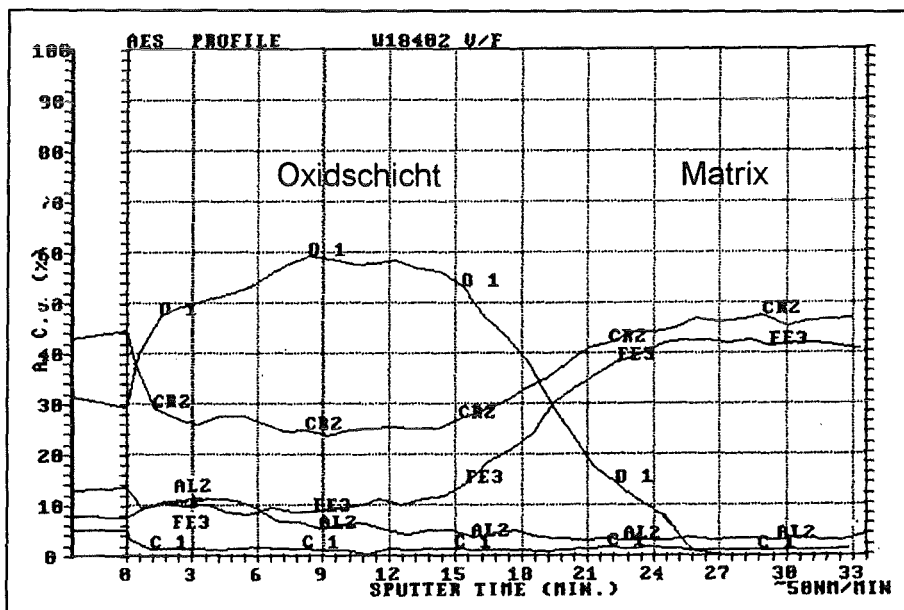


Abbildung 69: AES-Tiefenprofil von Ducrolloy (24 h vorox.) nach 160 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei den Proben, die 100 h voroxidiert und 160 h ausgelagert waren, wurden mittlere Gewichtsverluste von  $-0.2883 \text{ mg/cm}^2$  ermittelt. Der metallographische Querschliff (Abb. 70) zeigt die Ausbildung einer bis zu  $5 \mu\text{m}$  dicken Korrosionsschicht auf der Werkstoffoberfläche.

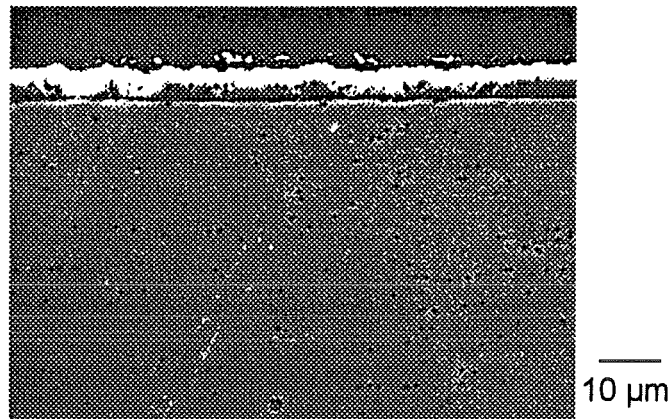


Abbildung 70: Ducrolloy (100h vorox.) nach 160 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Das AES-Profil einer 100 h voroxidierten Probe (Abb. 71) zeigt die Zusammensetzung der Korrosionsschicht nach 160 h. In den ersten 250 nm der Korrosionsschicht, die hauptsächlich aus Chromoxid besteht, lag eine stark erhöhte Al- Konzentration und somit viel Aluminiumoxid vor. Eisen war in der Schicht deutlich verarmt.

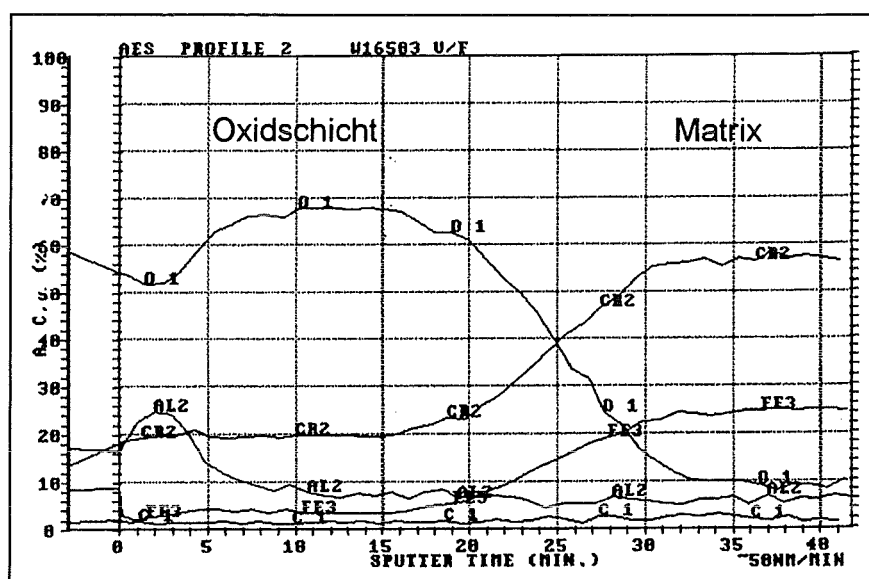


Abbildung 71: AES-Tiefenprofil von Ducrolloy (100 h vorox.) nach 160 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 400 h Auslagerungszeit zeigten die 24 h voroxidierten Proben des Werkstoffes Ducrolloy geringere Gewichtsverluste mit  $-1.3669 \text{ mg/cm}^2$  als die geschliffenen mit  $-4.3163 \text{ mg/cm}^2$  und die 100 h voroxidierten Proben mit  $-2.5069 \text{ mg/cm}^2$ . Der Querschliff einer 24 h voroxidierten Probe (Abb. 72) zeigt die Ausbildung einer ca.  $20 \mu\text{m}$  dicken Korrosionsschicht an der Werkstoffoberfläche.

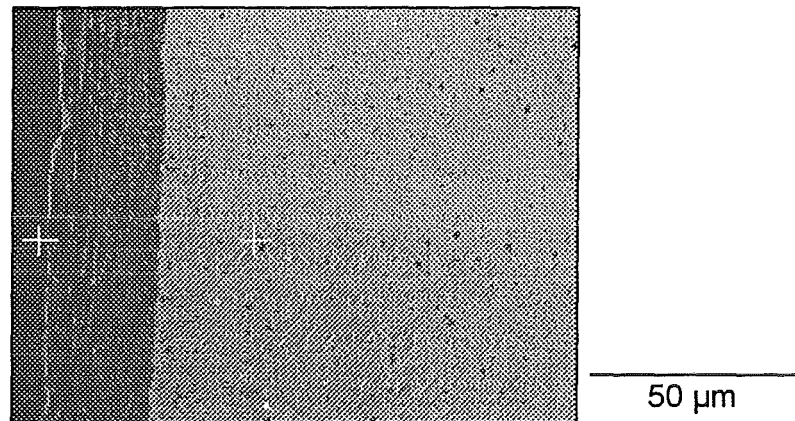


Abbildung 72: Ducrolloy (24 h vorox.) nach 400 h Auslagerung ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar, 4000 ppm  $\text{Cl}^-$ )

Die Korrosionsschicht weist nach 400 h Auslagerung im Vergleich zu kürzeren Versuchszeiten Risse und Poren, vor allem im äußeren Bereich der Schicht auf. Dies wird auch im in Abbildung 73 gezeigten Tiefenprofil, aufgenommen im Bereich zwischen den weißen Markierungskreuzen (Abb. 72) mit der Mikrosonde, deutlich. In der Randzone der ca.  $20 \mu\text{m}$  dicken Schicht liegt hauptsächlich Chromoxid vor, wobei eine deutlich erhöhte Chrom-Konzentration im Vergleich zur restlichen Schicht zu verzeichnen ist. In diesem Bereich ist auch die Al- und Fe-Konzentration leicht erhöht. In ca.  $6 \mu\text{m}$  Tiefe sinken die Konzentrationen aller gemessenen Elemente rapide ab, dies deutet auf eine Spalte oder eine Zone mit vielen Poren hin. Danach steigen die Gehalte wieder an und ab ca.  $14 \mu\text{m}$  hat die Schicht eine nahezu konstante Zusammensetzung bis zur Matrix hin. Über die gesamte Schicht lag eine leichte Aluminium-Erhöhung vor, während Eisen bis auf ca. 8 Gew.-% herausgelöst wurde. Im Übergangsbereich findet man zunächst eine Chrom- und Eisen-Anreicherung auf einem Bereich von etwa  $4 \mu\text{m}$ , danach schließt sich ein Gebiet an, in dem die Elemente abgereichert sind. Aluminium liegt dort leicht

angereichert vor. In ca. 30  $\mu\text{m}$  Meßtiefe wird die Matrixzusammensetzung von Ducrolloy erreicht.

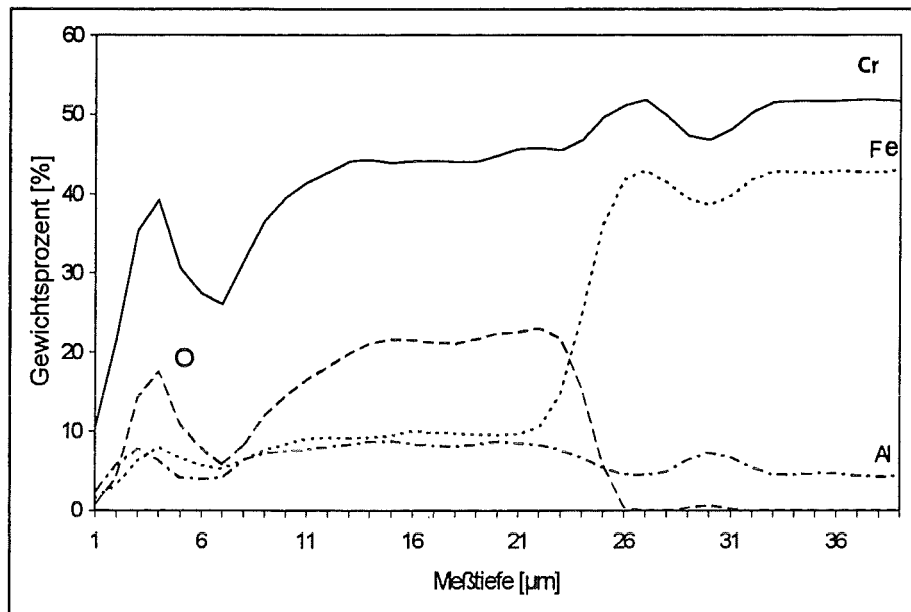


Abbildung 73: Mikrosonden-Tiefenprofil von Ducrolloy (24 h vorox.) nach 400 h Auslagerung ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar,  $4000 \text{ ppm Cl}^-$ )

Bei Proben, die 100 h voroxidiert wurden (Abb. 74), bildete sich während des Korrosionstestes eine Schicht, die eine mittlere Dicke von etwa  $40 \mu\text{m}$  besitzt. In der schwammig aussehenden Schicht selbst sind kleine Risse und viele Poren zu erkennen.

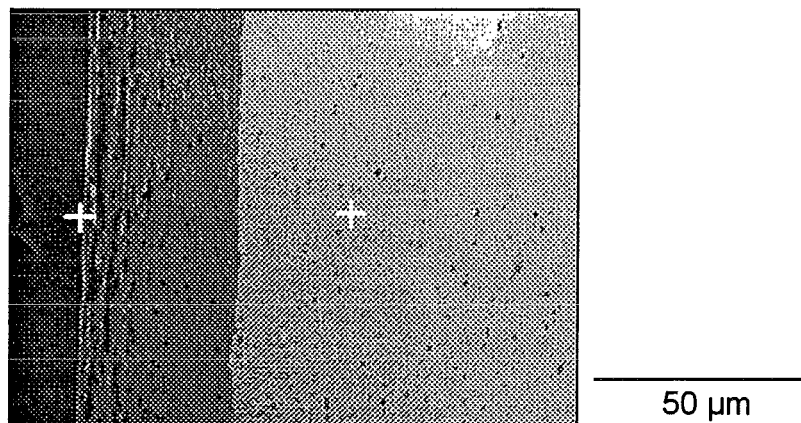


Abbildung 74: Ducrolloy (100 h vorox.) nach 400 h Auslagerung ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar,  $4000 \text{ ppm Cl}^-$ )

Mikrosonden-Untersuchungen im Bereich der Markierungskreuze (Abb. 74) bestätigten (Abb. 75), daß sich auch bei der 100 h voroxidierten Probe im äußeren Bereich der hauptsächlich aus Chrom- und Aluminiumoxid bestehenden Schicht Risse und Poren bildeten. Dies ist an den in etwa 15 µm Tiefe stark schwankenden Konzentrationen von Chrom und Sauerstoff zu sehen. In diesem Bereich liegen Risse und Poren vor. Aluminium liegt über die gesamte Schicht im Vergleich zur Matrix angereichert vor. Eisen liegt im äußeren Bereich der Schicht bis 15 µm deutlich unter 10 Gew.-%, danach steigt der Gehalt zur Matrix hin auf etwa 10 Gew.-% an. In 40 µm Tiefe liegt die Zusammensetzung der Matrix vor.

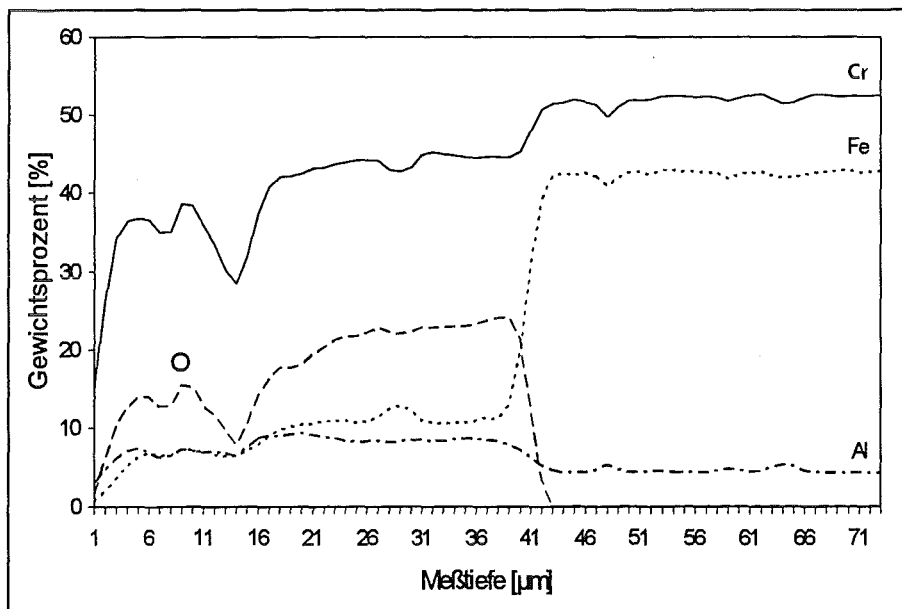


Abbildung 75: Mikrosonden-Tiefenprofil von Ducrolloy (100 h vorox.) nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

### 6.3.2. Hastelloy G-30

#### 6.3.2.1. Untersuchungen des geschliffenen Zustandes

Nach dem Trocknen der Proben bei 70°C wurden die Proben gewogen und daraus die mittleren Gewichtsänderungen und Standardabweichungen berechnet (Tab. 13).

Versuchszeit [h]	$\Delta m$ [mg/cm <sup>2</sup> ] $\pm$ Standard.
6	-1.2235 $\pm$ 0.2259
24	-9.0499 $\pm$ 0.7077
72	-24.7163 $\pm$ 6.9713
160	-78.4452 $\pm$ 22.7310
400	-174.3979 $\pm$ 16.6553

Tabelle 13: Auflistung der Gewichtsänderungen und Standardabweichungen von Hastelloy G-30 nach den Korrosionsversuchen (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die graphische Darstellung der ermittelten Ergebnisse zeigt Abbildung 76. Bei Hastelloy G-30 erhält man einen nahezu linearen Verlauf der Gewichtsänderung, wie in Abbildung 56 dargestellt ist. Schon nach kurzen Versuchszeiten bis hin zu 72 h waren hohe Gewichtsverluste über 20 mg/cm<sup>2</sup> zu verzeichnen, die mit steigender Versuchszeit kontinuierlich anwachsen. Das in grober Näherung angenommene lineare Zeitgesetz während der Korrosionsversuche läßt auf Phasengrenzreaktionen zwischen dem Festkörper und dem Korrosionsmedium schließen, die geschwindigkeitsbestimmend sind. Diffusionsprozesse im Werkstoff können vernachlässigt werden, da sonst ein parabolischer Verlauf erwartet würde.

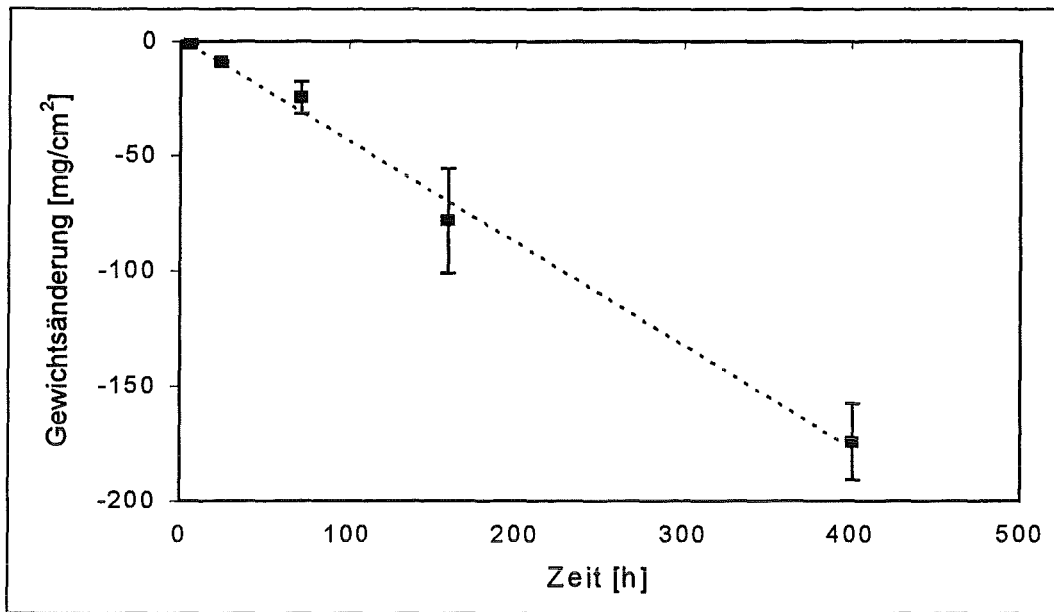


Abbildung 76: Verlauf der Gewichtsänderungen von Hastelloy G-30 in Abhängigkeit von der Versuchszeit (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Auf den REM-Aufnahmen von Hastelloy G-30 (Abb. 77) sind schon nach 6 h Auslagerung in der CORRWOX-Anlage muldenförmige Korrosionsangriffe zu erkennen, die bis zu 10 µm tief in die Proben hineingehen. EDX-Messungen zeigten, daß in diesen Mulden durch die angreifende Salzsäure selektiv Nickel herausgelöst wurde, während Chrom und Eisen zurückblieben und oxidiert wurden. Mit steigender Versuchszeit von 24 h über 72 h nahmen die Anzahl und Größe der gebildeten Mulden der angegriffenen Korrosionsprobe zu. Nach 72 h Auslagerungszeit hatte schon ein über die Probenoberfläche gleichmäßiger Korrosionsangriff stattgefunden und die selektive Herauslösung des Nickels lief flächig ab. Die gebildeten Korrosionsschichten waren sehr zerfurcht, porös und an manchen Stellen rissig.

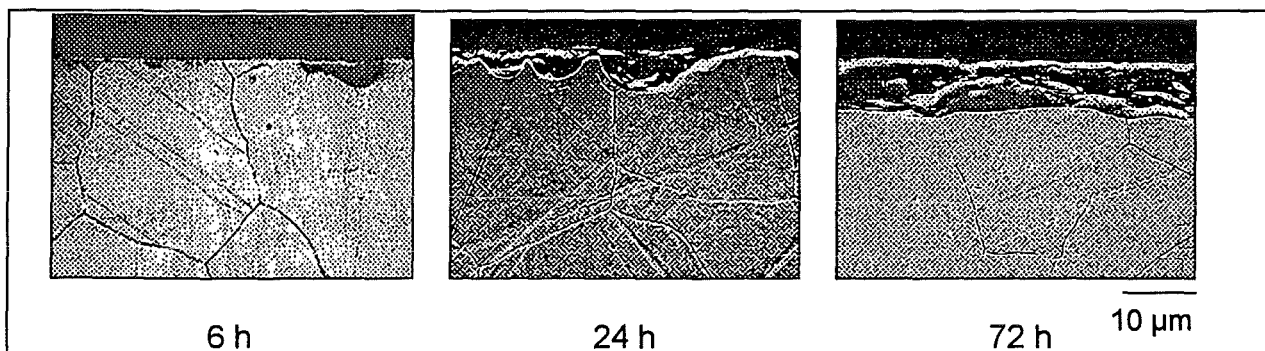


Abbildung 77: Querschliffe von geschliffenem Hastelloy G-30 nach verschiedenen Versuchszeiten (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)



Die Zusammensetzung der ca. 25 µm dicken Korrosionsschicht, die sich nach 72 h bei Hastelloy G-30 gebildet hat, zeigt das AES-Spektrum in Abbildung 78. Neben Chromoxid liegt noch wenig Eisenoxid vor, Nickel ist komplett herausgelöst. In Richtung Matrix von Hastelloy G-30 steigt der Nickel- und Eisen-Gehalt langsam an, bis die metallische Grundzusammensetzung (Abb. 79) erreicht ist.

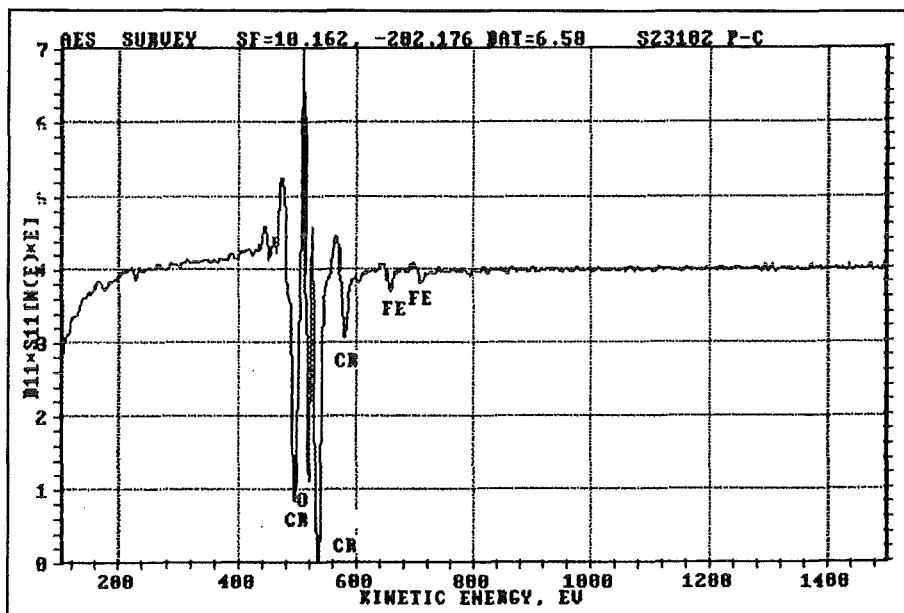


Abbildung 78: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Hastelloy G-30 nach 72 h (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

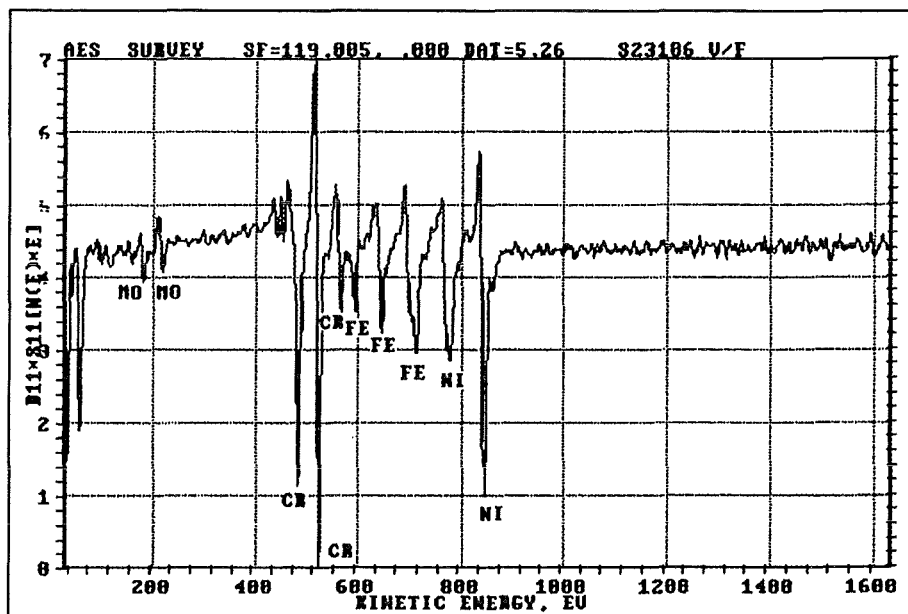


Abbildung 79: AES-Spektrum der Matrix von Hastelloy G-30 nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

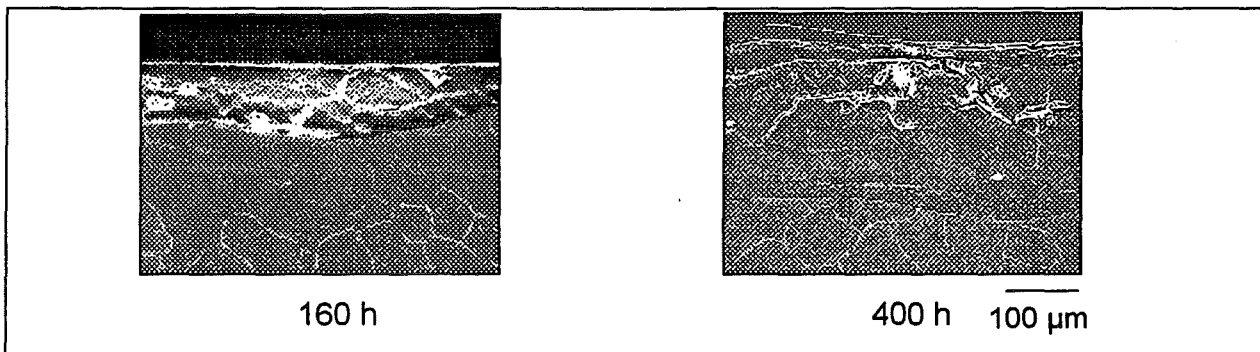


Abbildung 80: Querschliffe von Hastelloy G-30 nach verschiedenen Versuchszeiten (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 160 h und 400 h Versuchszeit waren die Korrosionsschichten stark angewachsen und teilweise von den Proben abgeplatzt, wie die REM-Aufnahmen zeigen (Abb. 80). Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung breiter Risse und Poren über die gesamte Korrosionsschicht. Nach 160 h wurden Schichtdicken von bis zu 150 µm ermittelt. An manchen Stellen der Korrosionsprobe hatte die Schicht jedoch Dicken von nur maximal 20 µm zu verzeichnen. Nach AES-Messungen an 160 h ausgelagertem Hastelloy G-30 (Abb. 81) besteht der äußerste poröse Bereich der Schicht ( Punkt 1) aus Chromoxid und wenig Eisenoxid (Abb. 82).

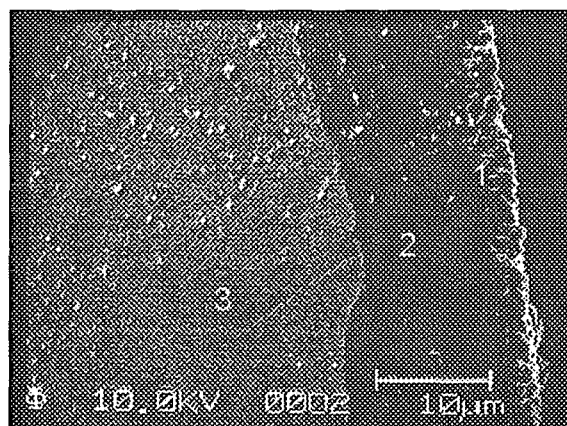


Abbildung 81: Korrosionsschicht von Hastelloy G-30 nach 160 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

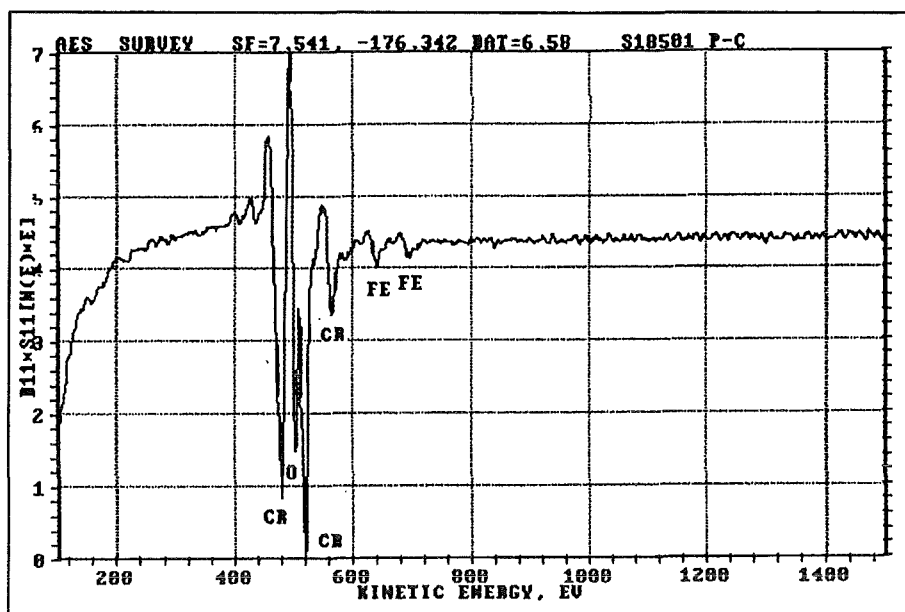


Abbildung 82: AES-Spektrum der äußeren Korrosionsschicht (P1) von Hastelloy G-30 (420°C, 400 bar, 160 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Der darunterliegende Bereich der Schicht (Punkt 2) enthält neben Chromoxid und Eisenoxid geringe Gehalte an Nickel (Abb. 83). Diese Zusammensetzung liegt bis zum Übergang zur Matrix (Punkt 3) vor. Die Zusammensetzung der Matrix zeigt das AES-Spektrum in Abbildung 84.

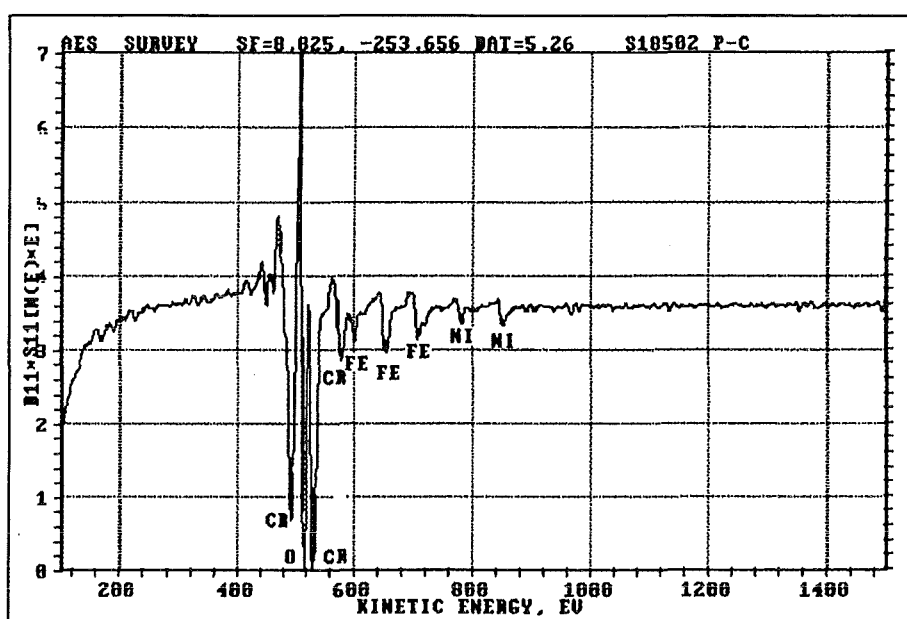


Abbildung 83: AES-Spektrum der Korrosionsschicht (P2) von Hastelloy G-30 (420°C, 400 bar, 160 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

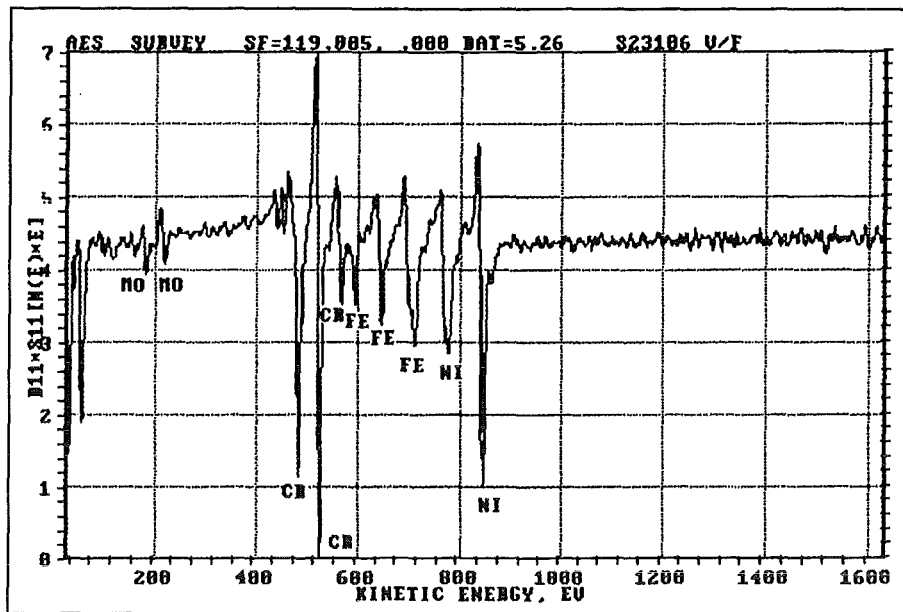


Abbildung 84: AES-Spektrum der Matrix (P3) von Hastelloy G-30 (420°C, 400 bar, 160 h, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 400 h konnten bei Hastelloy G-30 Schichtdicken bis zu 300 µm gemessen werden. Sie waren jedoch schwer zu ermitteln, da die Schichten stark zerfurcht und teilweise abgeplatzt waren, wie auf der REM-Aufnahme gut zu erkennen ist (Abb. 80). Die äußere Schicht liegt sehr schlecht haftend von der restlichen Schicht vor. Zurück blieb eine schwammig aussehende Oxidschicht an der Probenoberfläche.

Das Mikrosonde-Tiefenprofil einer 400 h ausgelagerten Probe (Abb. 85) zeigt eindrucksvoll den Zustand nach dem Korrosionstest. Der gemessene Bereich an der Probe ist in Abbildung 86 durch die Markierungskreuze gekennzeichnet. In der Schicht herrschen große Konzentrationsschwankungen der Legierungselemente Ni, Cr und Fe, sowie des Sauerstoff. Die Schwankungen verlaufen jedoch nahezu synchron, d.h. bei niedrigem Chrom-Gehalt liegen auch erniedrigte Konzentrationen der Legierungselemente und des Sauerstoffs vor. Dies läßt sich mit der Ausbildung großer Risse und tiefer Spalten in der Schicht erklären. In den Rissen oder Spalten kann die durch den Meßstrahl der Mikrosonde erzeugte Röntgenstrahlung der angeregten Elektronen des Werkstoffes aufgrund der Tiefe des Risses nicht mehr zum Detektor gelangen. Sie wird entweder im Material absorbiert oder der Ausfallwinkel weicht von den erforderlichen 40° so stark ab, daß der Detektor, der in einer 40°-Position zum Meßstrahl angeordnet ist, nicht erreicht wird. Ein starker Abfall der Konzentration ist die Folge.

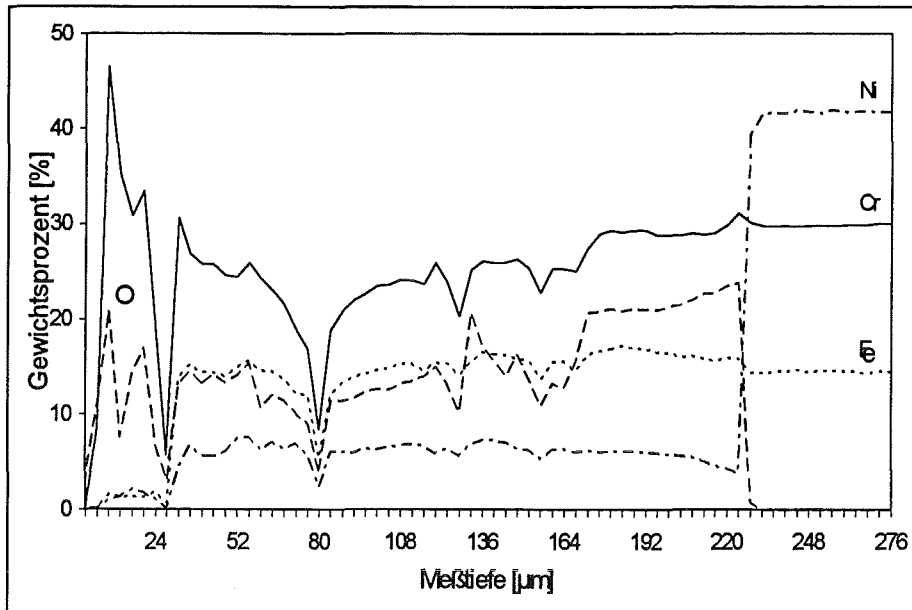


Abbildung 85: Mikrosonde-Tiefenprofil von Hastelloy G-30 nach 400 h (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

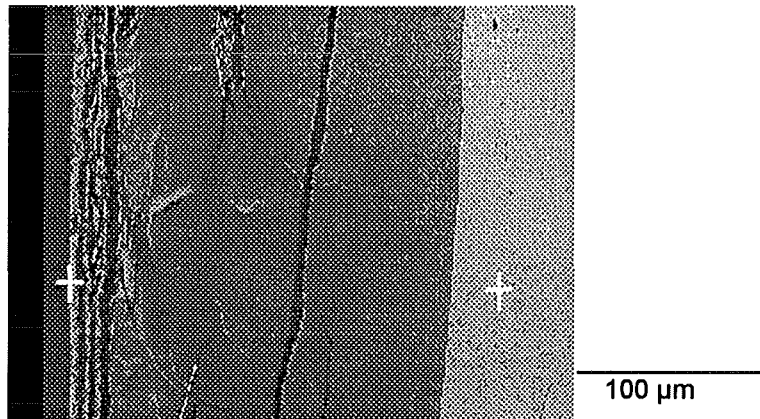


Abbildung 86: Probenquerschnitt von Hastelloy G-30 nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Der äußere beinahe abgeplatzte Bereich der stark zerfurchten Korrosionsschicht (ca. 20 µm) besteht aus Chromoxid mit Nickel- und Eisen Gehalten unter 3 Gew.-%. Der sich daran anschließende Bereich in der Schicht bis zur Matrix besteht auch aus Chromoxid, der Eisen-Gehalt ist jedoch bedeutend höher als im Randbereich und entspricht dem Gehalt in der Matrix. Der Nickel-Gehalt steigt in diesem Bereich auf etwa 5 Gew.-% an. In ca. 230 µm Tiefe liegen die Konzentrationen von Ni, Cr und Fe der Matrix vor, der Sauerstoff-Gehalt ist auf Null zurückgegangen.

Die Elementverteilungsbilder von Hastelloy G-30 (Abb. 87) nach einer 400 h Auslagerung bestätigen die Messungen mit der Mikrosonde. Der äußere beinahe abgeplatzte Bereich enthält viel Chrom und sehr wenig Nickel und Eisen, der darunterliegende Bereich bis zur Matrix hat neben Chrom etwas Nickel und Eisen in der Größenordnung der Matrix vorliegen.

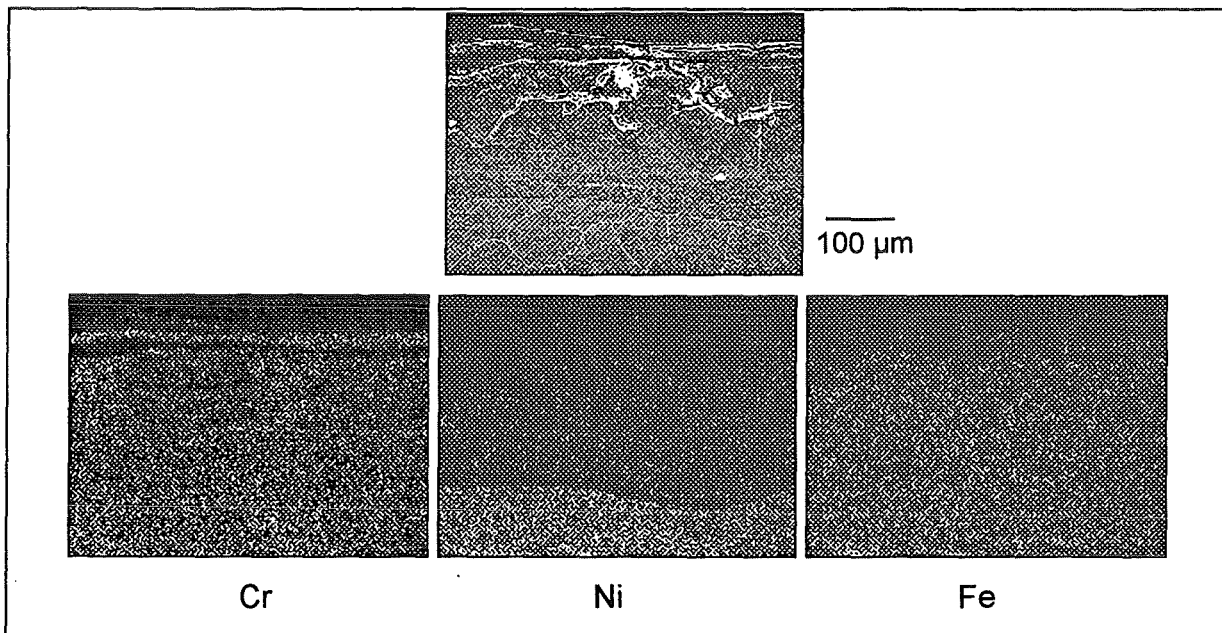


Abbildung 87: Hastelloy G-30 und Elementverteilungsbilder nach 400 h (420°C, 400bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Aufgenommene Röntgenbeugungsspektren (Abb. 88) an Pulver, die aus der abgeschuppten Korrosionsschicht von Hastelloy G-30 hergestellt wurden, zeigen, daß die Oxidschicht an der Werkstoffoberfläche hauptsächlich aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Die restlichen Reflexe im Spektrum konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Als mögliche Spezies kämen Eisenoxide und Eisen-Chrom-Spinelle in Frage.

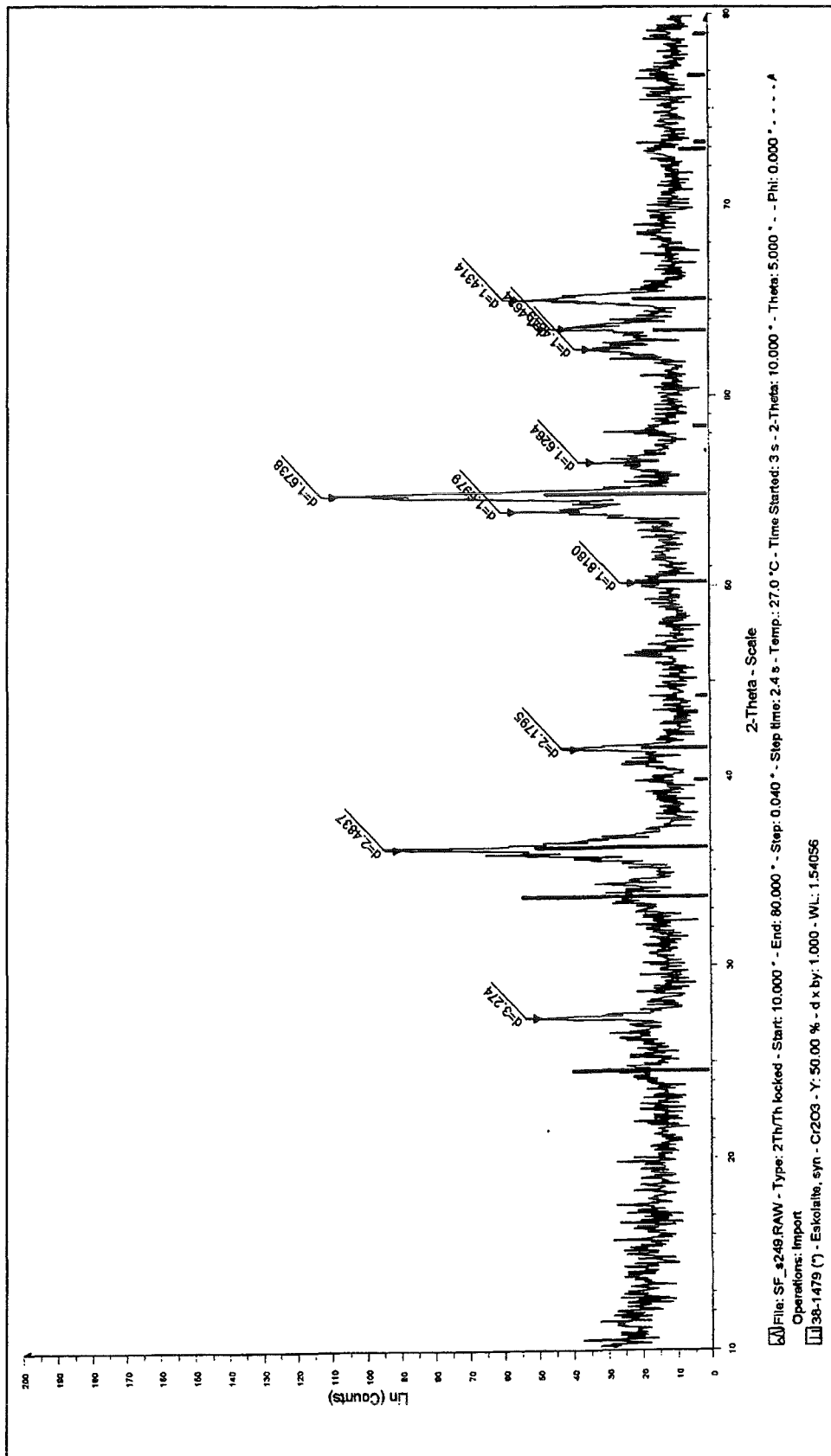


Abbildung 88: Röntgenbeugungsspektrum von geschliffenem Hastelloy G-30 nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

### 6.3.2.2. Untersuchungen des voroxidierten Zustandes

Hastelloy G-30 zeigt unabhängig von der Vorbehandlungsart ein ähnliches Korrosionsverhalten. Die ermittelten Meßdaten der Gewichtsänderungen (Tab. 14) in Abhängigkeit von Versuchszeit und Vorbehandlung (Abb. 89) zeigen, daß mit ansteigender Versuchszeit die Gewichtsverluste bei allen Vorbehandlungsarten kontinuierlich zunehmen. Signifikante Unterschiede beim Vergleich der Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlungsart sind nicht zu erkennen.

Versuchszeit [h]	Hastelloy G-30 (24 h vorox.) $\Delta m$ [mg/cm <sup>2</sup> ] $\pm$ Standard.	Hastelloy G-30 (100 h vorox.) $\Delta m$ [mg/cm <sup>2</sup> ] $\pm$ Standard.
6	-1.7588 $\pm$ 0.8806	-3.7763 $\pm$ 1.7196
24	-5.4587 $\pm$ 0.6590	-10.9919 $\pm$ 1.1155
72	-25.9713 $\pm$ 5.7912	-34.5256 $\pm$ 6.8493
160	-78.0759 $\pm$ 34.4650	-78.5210 $\pm$ 10.1576
400	-185.8430 $\pm$ 8.7346	-157.6280 $\pm$ 16.2180

Tabelle 14: Auflistung der Gewichtsänderungen und Standardabweichungen von 24 h und 100 h voroxidiertem Hastelloy G-30 nach den Korrosionsversuchen (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)



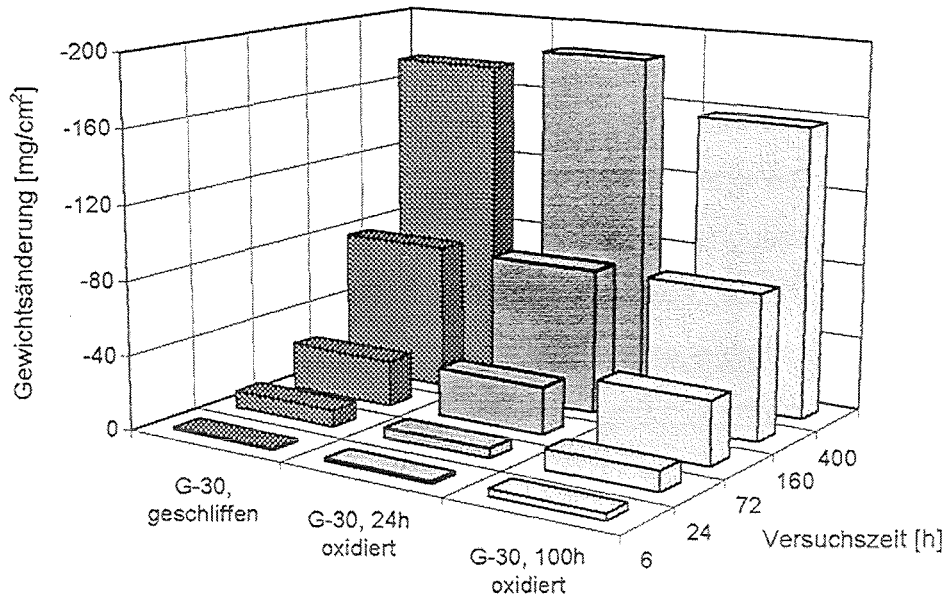


Abbildung 89: Gewichtsänderungen von Hastelloy G-30 mit verschiedenen Vorbehandlungsarten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Aus den Gewichtsänderungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Voroxidation von Hastelloy G-30 als Korrosionsschutz nicht den gewünschten Effekt hatte. Eine deutliche Reduzierung des Gewichtsverlustes konnte nicht erzielt werden. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß mit längeren Auslagerungszeiten die gebildeten Korrosionsschichten während des Versuches oder beim Ausbau der Proben abplatzten, so daß der Einfluß der Voroxidation auf das Korrosionsverhalten nicht eindeutig beurteilt werden kann. Die Korrosionsraten für Hastelloy G-30 im geschliffenem Zustand betrüge -4.18 mm/a, für 24 h voroxidierte Proben -4.94 mm/a und für 100 h voroxidierte Proben -4.19 mm/a, bezogen auf den Korrosionsversuch bei 400 h.

Nach einer Auslagerungszeit von 6 h im Korrosionsteststand CORRWOX lagen bei den 24 h voroxidierten Proben Hastelloy G-30 (Abb. 90) wie bei den geschliffenen Proben muldenförmige Korrosionsangriffe vor, die sich sowohl durch die Form, Größe und Anzahl über die Probenoberfläche gleichen.

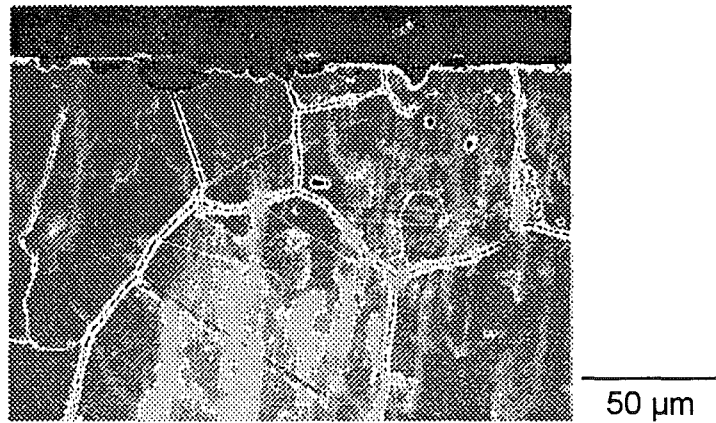


Abbildung 90: Hastelloy G-30 (24 h vorox.) nach 6 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Der Korrosionsangriff durch die gebildete Salzsäure erfolgte bevorzugt an den Korngrenzen und schritt dann in die Tiefe der Matrix muldenförmig fort. An der Werkstoffoberfläche kam es zu Aufwerfungen durch die Bildung der porösen Korrosionsschicht. Dabei konnte es zu Abplatzungen der Schicht kommen. Die Korrosionstiefe betrug bei den 24 h voroxidierten Proben von Hastelloy G-30 je nach Größe der Mulde 4 bis 12 µm. In den Mulden wurden die Legierungsbestandteile Nickel und Eisen vollständig herausgelöst, Chrom blieb erhalten und wurde durch den anwesenden Sauerstoff oxidiert.

Bei den 100 h voroxidierten Proben (Abb. 91) wurden dieselben Korrosionsphänomene festgestellt. Der Korrosionsangriff erfolgte an den Korngrenzen und erstreckte sich muldenförmig in die Werkstoffmatrix hinein. Die Korrosionstiefe lag bei Werten von 15 bis maximal 50 µm.

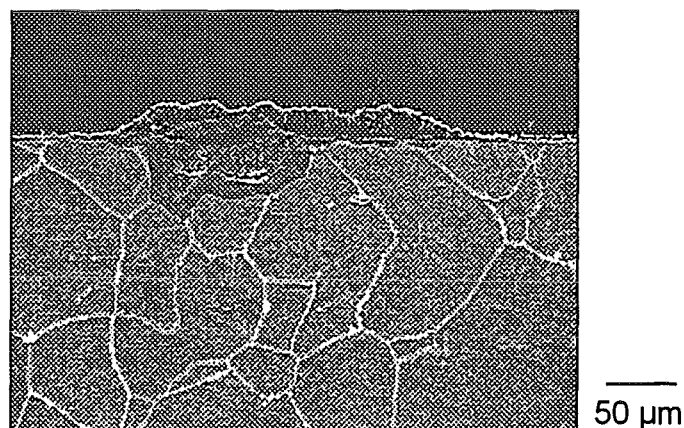


Abbildung 91: Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 6 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

In der Mulde wurde Nickel und Eisen herausgelöst, Chrom blieb zurück und wurde oxidiert. In den Spalten und Rissen der zerfurchten Korrosionsmulde wurde an einigen Stellen eine Anreicherung von Wolfram und Molybdän gemessen.

Gut zu erkennen ist in Abbildung 91 die über der Mulde senkrecht zur Werkstoffoberfläche aufgewachsene Korrosionsschicht, deren Zusammensetzung durch Aufnahmen von Elementverteilungsbildern (Abb. 92) ermittelt wurde.

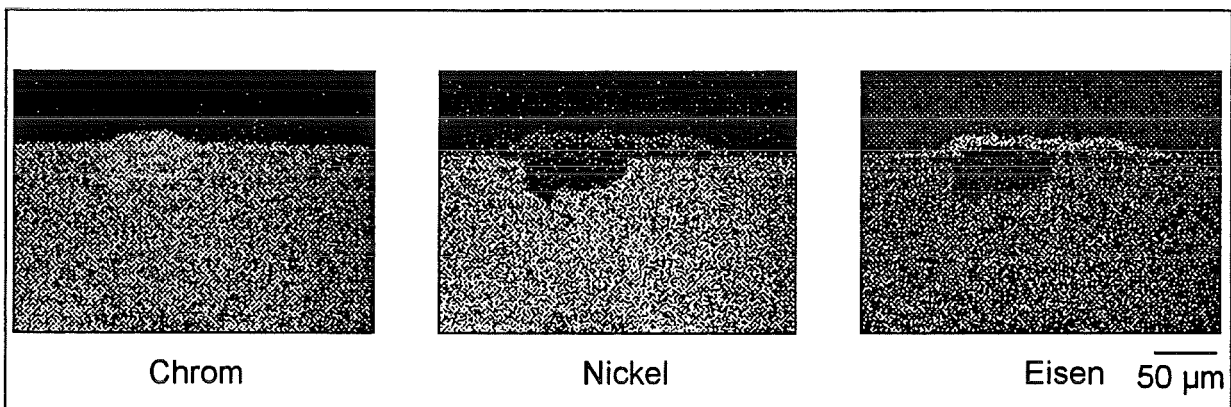


Abbildung 92: Elementverteilungsbilder von Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 6 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die Korrosionsschicht über der gebildeten Mulde besteht hauptsächlich aus Eisen und Chrom; Nickel wurde in geringen Mengen gemessen. Meistens war jedoch diese Schicht nur noch teilweise auf der Werkstoffoberfläche zu finden, da sie sehr schlecht haftete und deshalb leicht abplatzte.

Nach 24 h Auslagerung hatten die 100 h voroxidierten Proben der Legierung Hastelloy G-30 die größten mittleren Gewichtsverluste mit  $-10.9919 \text{ mg/cm}^2$  im Vergleich zu geschliffenen mit  $-9.0499 \text{ mg/cm}^2$  und den 24 h voroxidierten Proben mit  $-5.4587 \text{ mg/cm}^2$ . Querschliff-Aufnahmen von 24 h voroxidiertem Hastelloy G-30 (Abb. 93) zeigen den muldenförmigen Korrosionsangriff mit einer Tiefe von bis zu  $40 \text{ µm}$  Tiefe. Bei der Mulde am rechten Bildrand ist die sich zum Teil ablösende Korrosionsschicht zu erkennen, die selbst stark zerklüftet ist.

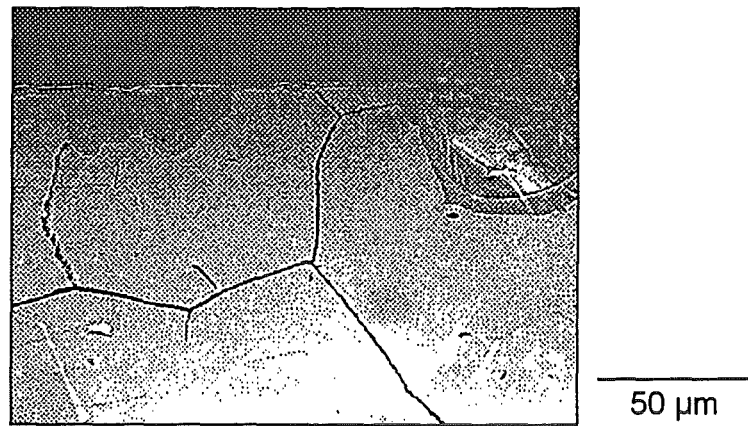


Abbildung 93: Hastelloy G-30 (24 h vorox.) nach 24 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 100 h Voroxidation als Vorbehandlung liegt ein vergleichbarer Zustand der Legierung Hastelloy G-30 (Abb. 94) wie bei den 24 h voroxidierten Proben nach dem Korrosionsversuch vor. Die durch die selektive Korrosion von Nickel und Eisen gebildeten Mulden haben eine maximale Tiefe von 40 bis 50 µm und dort liegt eine schwammig aussehende und poröse Korrosionsschicht vor, die hauptsächlich aus Chrom und Sauerstoff besteht.

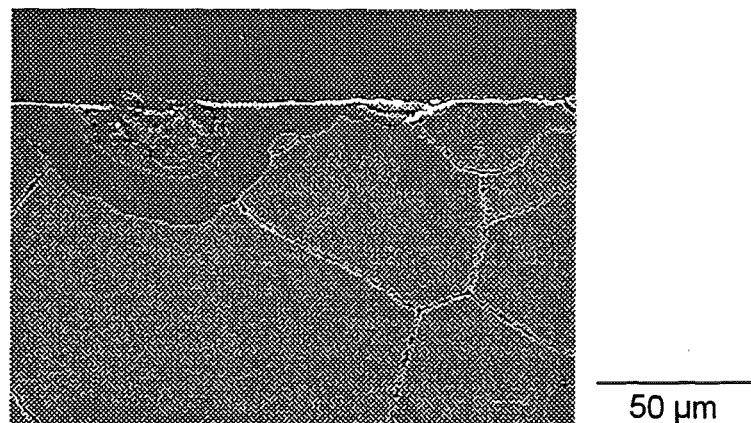


Abbildung 94: Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 24 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei Auslagerungszeiten von 72 h zeigten die eingesetzten geschliffenen und 24 h voroxidierten Hastelloy G-30 Proben unabhängig von der Vorbehandlungsart nahezu identische Gewichtsverluste von  $-24.7163 \text{ mg/cm}^2$  der geschliffenen Proben

über  $-25.9713 \text{ mg/cm}^2$  der 24 h voroxidierten Proben. Die 100 h voroxidierten Proben hatten mittlere Gewichtsverluste von  $-34.5256 \text{ mg/cm}^2$ . Abbildung 95 zeigt den Querschliff einer 24 h voroxidierten Probe.

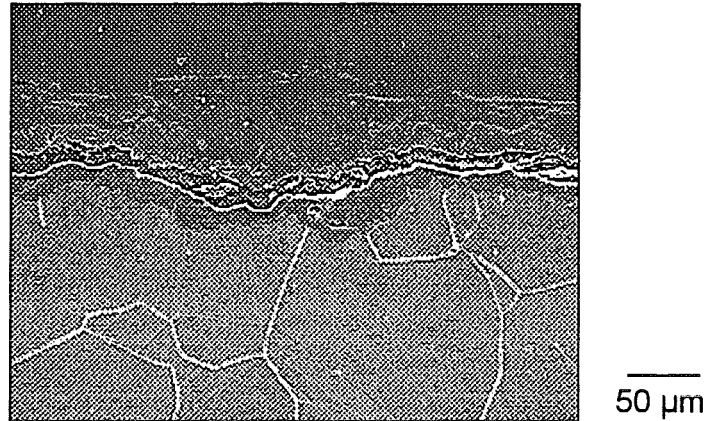


Abbildung 95: Hastelloy G-30 (24 h vorox.) nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die dunklere stark zerklüftete und poröse Korrosionsschicht besteht hauptsächlich aus Chromoxid, wie das AES-Spektrum in Abbildung 96 zeigt. Die Legierungselemente Nickel und Eisen wurden selektiv herausgelöst. Eine ausgeprägte Rißbildung konnte beobachtet werden.

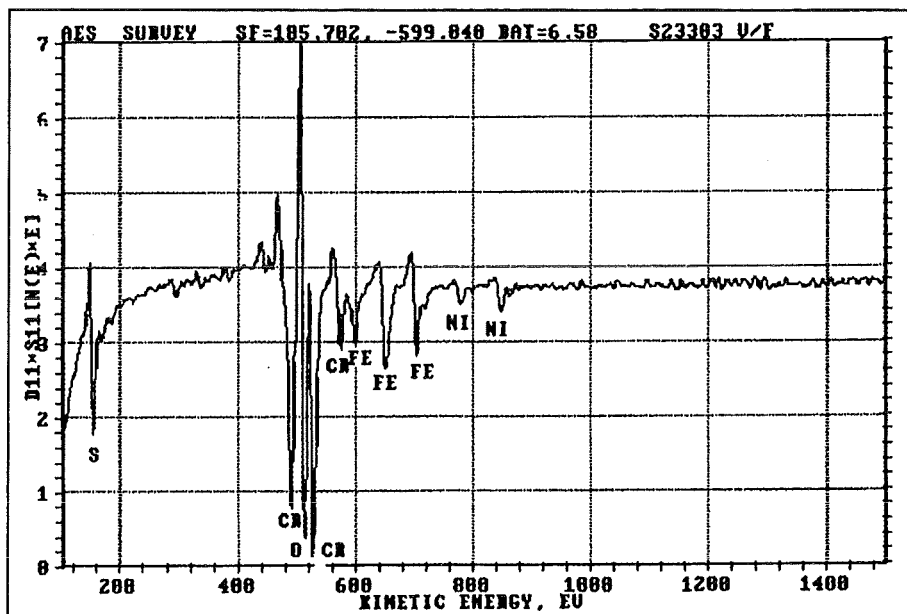


Abbildung 96: AES-Spektrum der Korrosionsschicht von Hastelloy G-30 (24 h vorox.) nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

In ca. 50  $\mu\text{m}$  Tiefe des korrodierten Werkstoffes zieht sich ein horizontaler Riß durch die Korrosionsschicht, in dem sich an manchen Stellen Wolfram und Molybdän angereichert haben. Auch unterhalb des Risses kam es zu selektivem Herauslösen von Nickel und Eisen. Die Schädigung erreichte eine Tiefe bis zu 70  $\mu\text{m}$ .

Die Werkstoffprobe mit einer 100 h Voroxidation als Vorbehandlung hatte nach 72 h eine noch ausgeprägtere Rißbildung in der äußeren Korrosionszone (Abb. 97). Die Rißbreite betrug bis zu 40  $\mu\text{m}$  und die darüberliegende mit kleinen Rissen durchzogene Schicht haftete nur noch an wenigen Stellen der Matrix. Der Korrosionsangriff war an manchen Stellen bis zu 120  $\mu\text{m}$  tief und verlief analog zu den bisher untersuchten Proben, was das selektive Herauslösen von Nickel und Eisen aus der Randzone der Legierung betrifft.

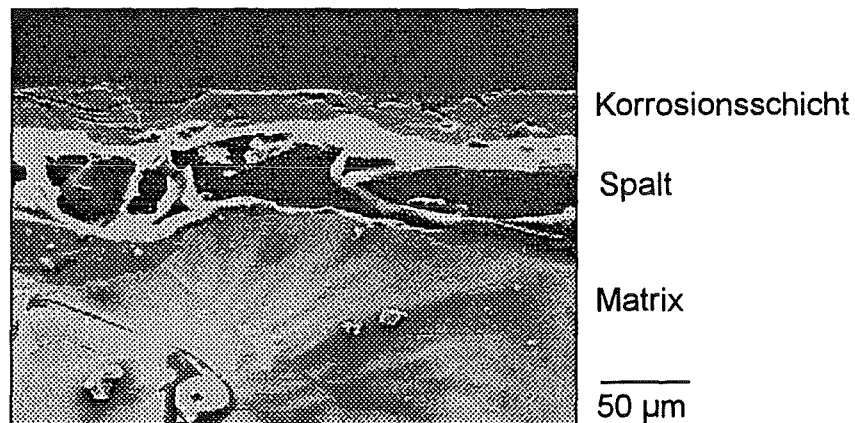


Abbildung 97: Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Beim Legierungselement Chrom konnte zudem ein interessantes Verhalten detektiert werden. Abbildung 98 zeigt den Übergang von der Matrix (links) zur Korrosionsschicht (rechts, P2). Im Übergangsbereich (P1) wurde mittels AES-Untersuchungen das Oxid CrO<sub>3</sub> (Abb. 99) nachgewiesen. Die Korrosionsschicht besteht im Gegensatz dazu aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 99), wie aus den unterschiedlichen Cr-O-Peakverhltnissen zu erkennen ist. Vergleichende Messungen mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und CrO<sub>3</sub>-Standards bestätigen das Ergebnis.

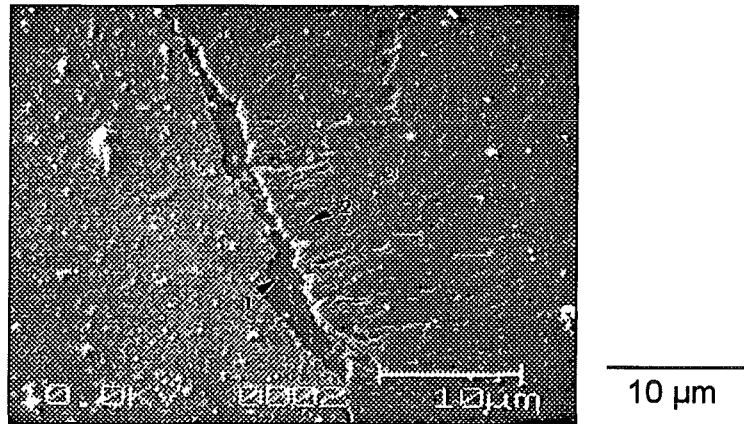


Abbildung 98: Übergangsbereich Schicht/Matrix bei Hastelloy G-30 (100 h vorox.)  
nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

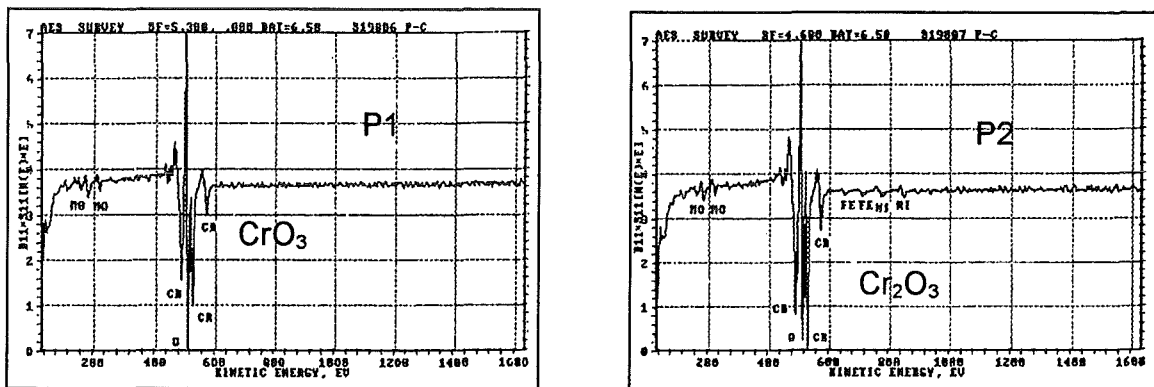


Abbildung 99: AES-Spektren am Übergangsbereich Schicht/Matrix von Hastelloy  
G-30 (100 h vorox.) nach 72 h Auslagerung (420°C, 400 bar,  
4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 160 h Versuchszeit hatten die drei unterschiedlich vorbehandelten Proben von Hastelloy G-30 nahezu identische Gewichtsverluste von ca.  $-78 \text{ mg/cm}^2$ . Abbildung 100 zeigt die REM-Aufnahme einer 100 h voroxidierten Probe nach dem Korrosionsversuch. Die ausgebildete Korrosionsschicht ist an der dicksten Stelle fast  $100 \mu\text{m}$  dick. Am rechten Bildrand ist eine weniger tiefe Korrosionsstelle von etwa  $10 \mu\text{m}$  zu sehen. Rechts und links dieser Stelle jedoch geht der Korrosionsangriff tief in die Matrix hinein. Die Schicht ist stark zerklüftet und hat tiefe Spalten und an der äußeren Oberfläche kam es zu Abplatzungen.



Abbildung 100: Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 160 h Auslagerung ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar,  $4000 \text{ ppm Cl}^-$ )

Die Korrosionsschicht besteht nach AES-Untersuchungen (Abb. 101) hauptsächlich aus Chromoxid, wobei in der Schicht noch wenig oxidisch gebundenes Eisen und Nickel zu finden war. Bis zur Matrix hin hatte die Schicht eine nahezu konstante Zusammensetzung.



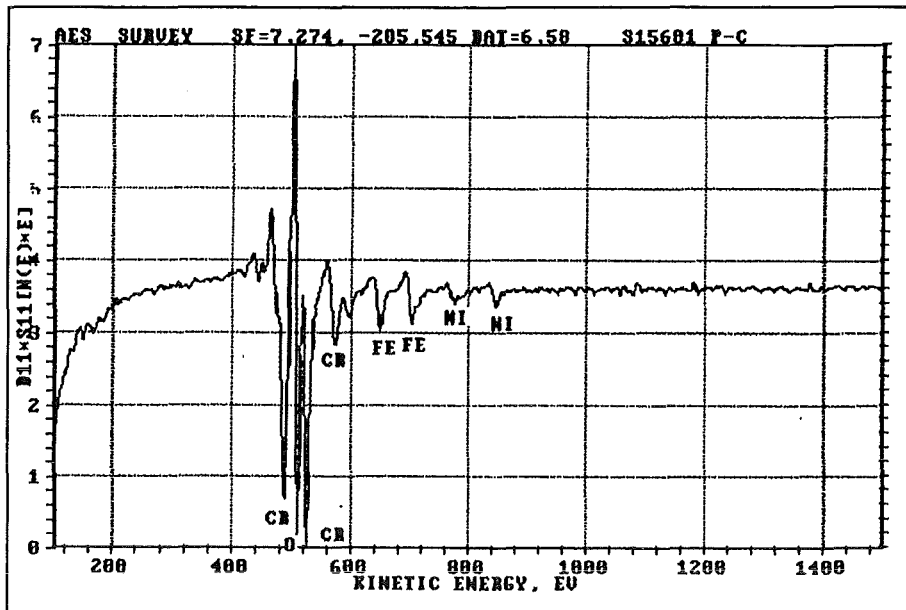


Abbildung 101: AES-Spektrum von Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 160 h Auslagerung ( 420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Nach 400 h Auslagerung waren bei allen ausgelagerten Proben von Hastelloy G-30 unabhängig von der Vorbehandlung hohe Gewichtsverluste zu verzeichnen. Die Korrosionsschichten waren teilweise während der Auslagerung und des Probenausbaus abgeplatzt, da sie nur locker auf der Werkstoffoberfläche gebunden waren. Die REM-Aufnahme einer 100 h voroxidierten Probe (Abb. 102) zeigt das Ausmaß des Korrosionsangriffes. Der äußere Bereich der insgesamt etwa 200 µm dicken Schicht ist sehr porös und rissig und zeigte nur noch wenig Haftung mit der darunterliegenden Schicht. Zudem war die Schicht mit großen Löchern durchzogen, die zur Instabilität beitrugen.

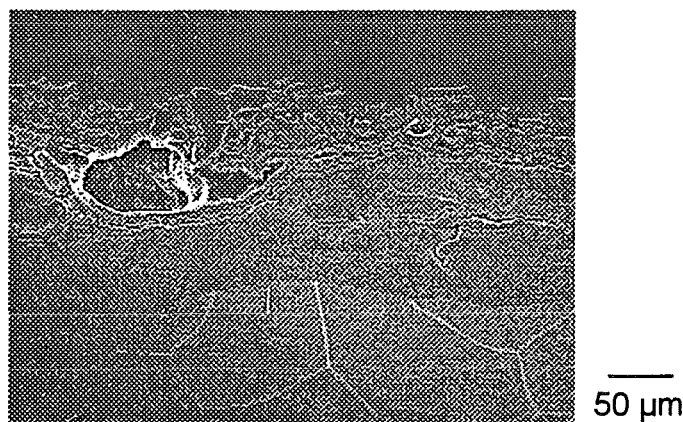


Abbildung 102: Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Mittels Mikrosonden-Untersuchungen an der Probe wurde die Schichtzusammensetzung bestimmt. In Abbildung 103 ist der Meßbereich, gekennzeichnet durch zwei weiße Markierungskreuze, dargestellt. Zwischen diesen Punkten wurde das Tiefenprofil aus Einzelmessungen im 4 µm Abstand erstellt.

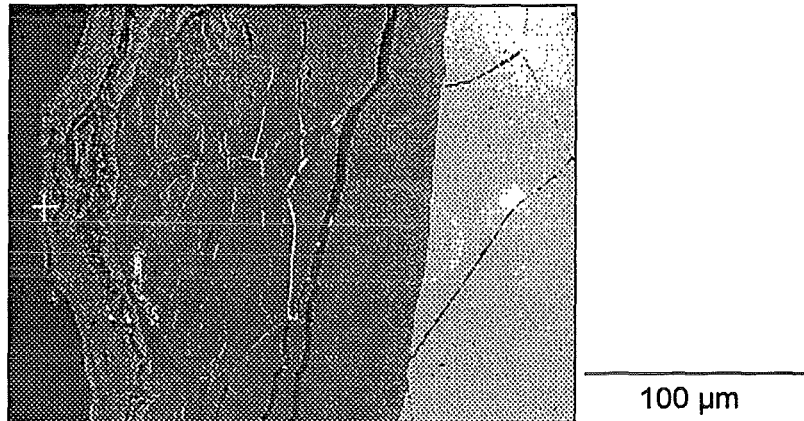


Abbildung 103: Probenausschnitt von Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Der äußere nahezu amorphe Bereich der Schicht (ca. 30 µm) ist in Abbildung 103 gut zu erkennen. Dieser Bereich besteht nach Auswertung des Tiefenprofils (Abb. 104) beinahe ausschließlich aus Chromoxid. Der darunterliegende Bereich der Korrosionsschicht läßt eine Gefügestruktur erkennen und enthält neben Chromoxid einen erhöhten Anteil an oxidisch gebundenem Eisen, der in etwa dem Eisen-Gehalt der Matrix entspricht. Deutlich zu sehen sind die hellen Anreicherungen von Wolfram und Molybdän in den Spalten und Rissen.

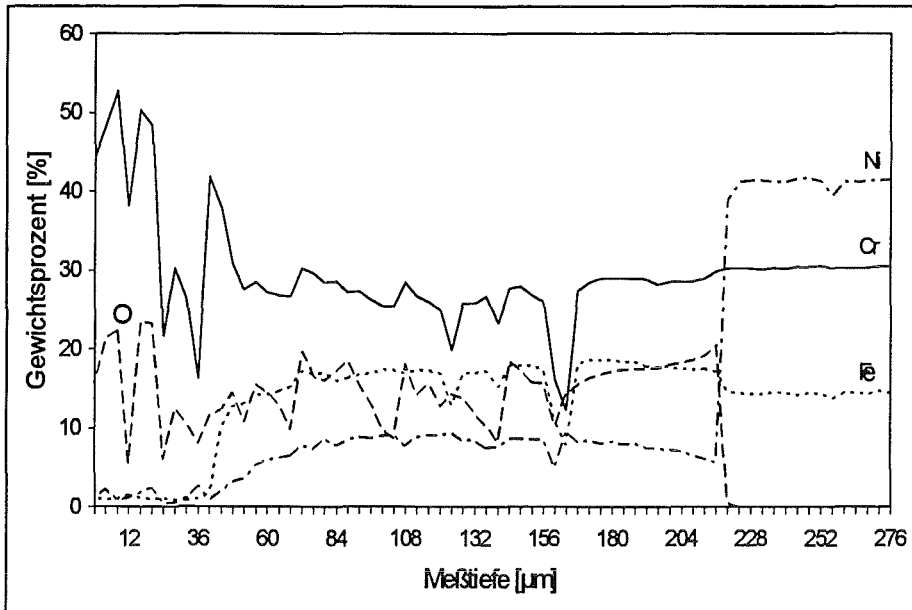


Abbildung 104: Mikrosonden-Tiefenprofil von Hastelloy G-30 (100 h vorox.) nach 400 h Auslagerung (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

### 6.3.3. Vergleich der Legierungen

#### 6.3.3.1. Geschliffene Zustände

Die ermittelten Gewichtsänderungen für beide geschliffenen Legierungen zeigt Abbildung 105. Bei der Chrombasislegierung Ducrolloy wurden im Vergleich zu der Nickelbasislegierung Hastelloy G-30 sehr niedrige Gewichtsverluste gemessen.

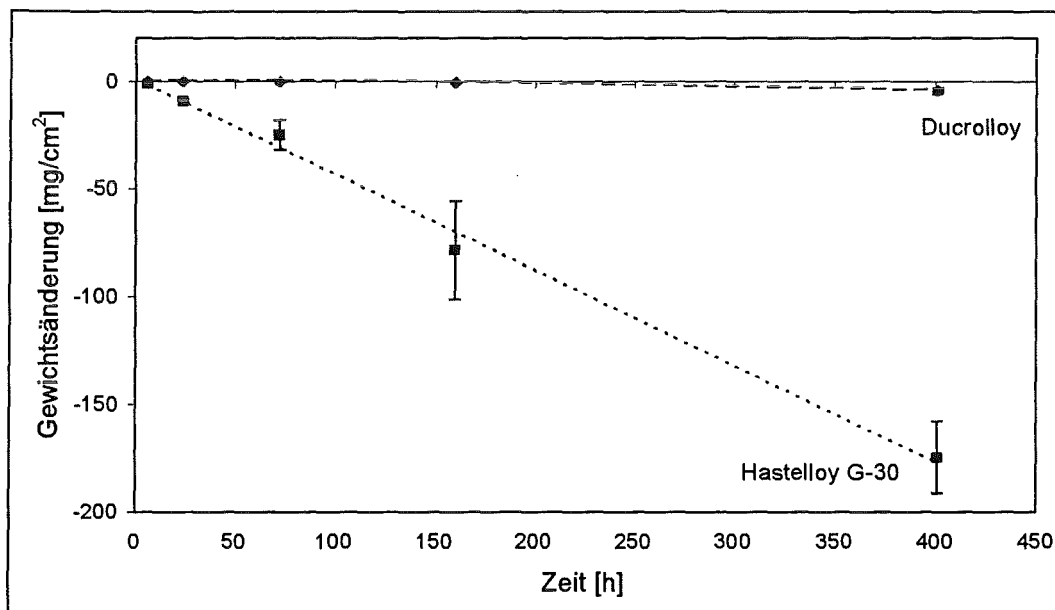


Abbildung 105: Gewichtsverläufe der geschliffenen Korrosionsproben in Abhängigkeit von der Versuchszeit (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Bei Hastelloy G-30 konnte ein kontinuierlicher Gewichtsverlust der Proben ermittelt werden, während bei Ducrolloy erst ab 160 h Massenverluste größer 0.1 mg/cm<sup>2</sup> festzustellen waren. Die großen Massenverluste bei Hastelloy G-30 sind auf die Ausbildung poröser, schlecht haftender Chromoxid-Schichten zurückzuführen, die den Werkstoff nicht vor dem Korrosionsmedium schützten. Bei Ducrolloy lagen bei gleichen Versuchszeiten wesentlich dünnere Chromoxid-Schichten an der Oberfläche vor (Tab. 15), die deutlich besser hafteten, weniger porös waren und offensichtlich schützend gegenüber korrosiven Angriffen wirkten.

Versuchszeit [h]	Ducrolloy Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Hastelloy G-30 Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
72	0.37	25
160	3	150
400	20	300

Tabelle 15: Eingesetzte geschliffene Legierungen und ihre abgeschätzten Schichtdicken mit zunehmender Versuchsdauer (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

### 6.3.3.2. Voroxidierte Zustände

Da bei beiden Legierungen mit den unterschiedlichen Voroxidationszuständen (24 h und 100 h) prinzipiell das gleiche Verhalten gemessen wurde, wird hier ein Vergleich der Proben mit 100 h Voroxidation exemplarisch aufgeführt. Abbildung 106 zeigt die Massenverluste mit steigender Versuchszeit.

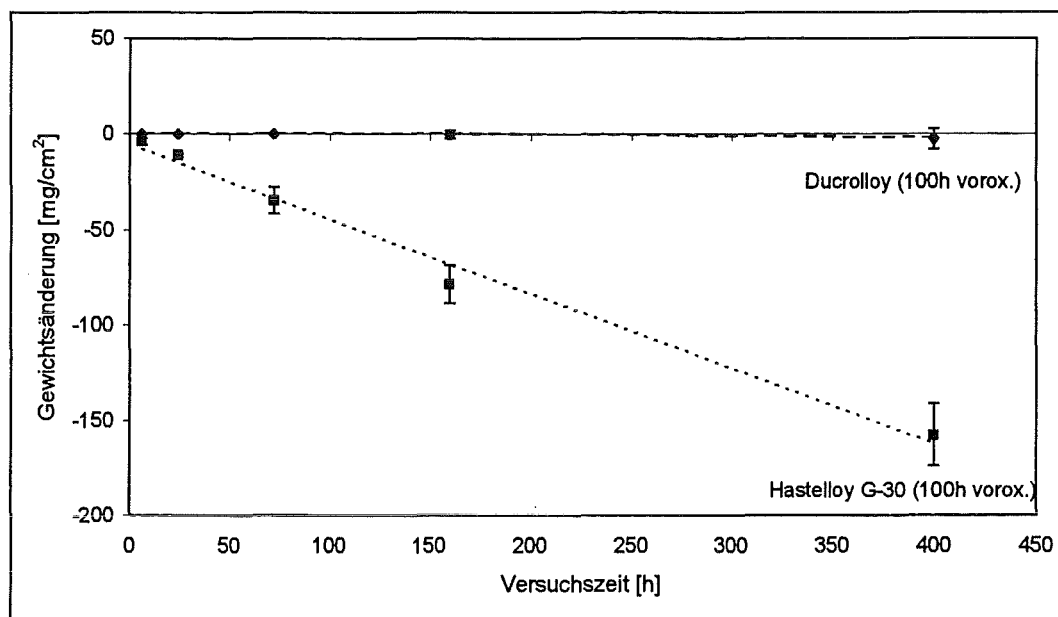


Abbildung 106: Gewichtsverläufe der 100 h voroxidierten Korrosionsproben in Abhängigkeit von der Versuchszeit (420°C, 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Beim Vergleich mit Abbildung 105 zeigt sich, daß bei den voroxidierten Proben keine signifikanten Unterschiede bei den Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Versuchszeit gemessen werden konnten. Bei Hastelloy G-30 kann ein linearer Verlauf der Gewichtsänderungen ermittelt werden, während bei Ducrolloy nach 160 h Gewichtsverluste, die größer  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  waren, gemessen werden.

Versuchszeit [h]	Ducrolloy (100 h ox.) Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Hastelloy G-30 (100 h ox.) Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
72	1.5	50 – 120
160	1.5 – 5	100
400	40	220

Tabelle 16: Eingesetzte voroxidierte Legierungen und ihre abgeschätzten Schichtdicken mit zunehmender Versuchsdauer ( $420^\circ\text{C}$ , 400 bar, 4000 ppm Cl<sup>-</sup>)

Die abgeschätzten Schichtdicken (Tab. 16) und die Gewichtsänderungen (Tab. 15) der voroxidierten Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei den geschliffenen Proben mit steigender Versuchszeit. Allerdings sind bei Ducrolloy im voroxidierten Zustand die Schichten dicker als im geschliffenen Zustand und an der Oberfläche liegt eine Aluminium-Anreicherung vor. Diese rührt von der während der Oxidation gebildeten Aluminiumoxid-Schicht her, die ca. 300 nm dick ist. Bei Hastelloy G-30 werden die Unterschiede bei den Schichtdicken mit steigender Versuchszeit geringer. Dieser Verlauf wird auch durch die nahezu identischen Gewichtsverluste bei den geschliffenen Proben beobachtet. Die während der 100 h Voroxidation ausgebildete ca. 350 nm dicke  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bietet somit den Proben keine Schutzwirkung gegenüber Angriffen aggressiver Medien.

## 7. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in der CORRWOX-Anlage ausgelagerten Proben analysiert. Eingesetzt wurden die Chrombasislegierung Ducrolloy und die Nickelbasislegierung Hastelloy G-30, die in vorangegangenen Screening-Tests bei 24 h die geringsten Gewichtsverluste aufwiesen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung soll der Einfluß der Hauptlegierungsbestandteile diskutiert werden. In [19, 65] wird eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit von Nickelbasislegierungen im SCWO-Prozeß bei der Zersetzung von chlorhaltigen Komponenten mit steigendem Chrom-Gehalt beschrieben. Hastelloy G-30 besitzt von den in den Screening-Tests eingesetzten Nickelbasislegierungen [Tab. 2] mit 29.4 Gew.-% den höchsten Chrom-Gehalt und bestätigt mit seinen geringen Gewichtsverlusten die in [19, 65] beschriebenen Befunde. Während der Korrosionsversuche bildete sich an der Oberfläche eine Chromoxid-Schicht aus, die den Werkstoff korrosionsbeständiger erscheinen läßt. Bei Ducrolloy konnte auch eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch den hohen Chrom-Gehalt bei gleichzeitig hohen Eisen-Gehalten während der Auslagerungen in den Screening-Tests festgestellt werden. Im Vergleich mit den Cr-Ni-Stählen Avesta 254 SMO und 654 SMO, die beide einen Chrom-Gehalt um 20 Gew.-% und Eisen-Gehalte von ca. 54 bzw. 43 Gew.-% besitzen, zeigte Ducrolloy mit 44 Gew.-% Eisen und 50 Gew.-% Chrom während der Korrosionsversuche die geringeren Gewichtsverluste (Abb. 26) unter Ausbildung einer Chromoxid-Schicht. Im Vergleich mit Hastelloy G-30 verzeichnet Ducrolloy niedrigere Gewichtsverluste nach den Auslagerungen. Auch hier spielt der höhere Chrom-Gehalt eine wesentliche Rolle, da Ducrolloy mit 50 Gew.-% Cr einen höheren Anteil als Hastelloy G-30 mit 29.4 Gew.-% besitzt. Bei allen eingesetzten Nickel-haltigen Legierungen zeigten sich während der Korrosionsversuche massive Nickel- und somit hohe Gewichtsverluste. Eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit sollte also durch einen geringen Nickel-Gehalt gewährleistet sein. Dies bestätigen die geringen Gewichtsverluste der Nickel-freien Legierung Ducrolloy.

Untersucht wurde weiterhin der Einfluß der Voroxidation auf die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen Ducrolloy und Hastelloy G-30. Ducrolloy mit 5 Gew.-%

Aluminium wurde bei 1050°C in synthetischer Luft mit unterschiedlichen Versuchszeiten von 24 bis 200 h oxidiert.

Nach 100 h bildete sich bei Ducrolloy eine bis zu 280 nm dicke Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht aus. Bei Hastelloy G-30, einem Chromoxidbildner, lagen die Voroxidationstemperaturen bei 900°C und nach 100 h hatte sich in synthetischer Luft eine bis zu 390 nm dicke Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ausgebildet. Voroxidierte und geschliffene (Körnung 800) Proben wurden zeitgleich in der CORRWOX-Anlage ausgelagert.

Beim Vergleich der geschliffenen Proben der beiden Legierungen wurden bei Ducrolloy deutlich geringere Gewichtsverluste als Hastelloy G-30 bei allen Versuchszeiten gefunden. Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Einfluß der Legierungsbestandteile auf die Korrosionsbeständigkeit spielt das unterschiedliche Gefüge der Legierungen (Abb. 10, 12) eine Rolle. Bei geschliffenem Hastelloy G-30 konnte nach kurzen Versuchszeiten ein muldenförmiger Korrosionsangriff an der Oberfläche detektiert werden. Der Angriff begann bevorzugt an solchen Stellen, an denen Korngrenzen an der Oberfläche vorlagen. Diese dienen als Diffusionspfade der angreifenden Spezies in die Matrix. Je mehr Korngrenzen an der Oberfläche vorliegen, desto eher findet die Diffusion ins Innere statt, da die Korngrenzendiffusion im Vergleich zur Volumendiffusion über die Körner schneller abläuft. Bei Ducrolloy liegen aufgrund seiner im Vergleich zu Hastelloy G-30 großen Körner, die parallel zur Blech-Ebene orientiert sind /58/, sehr wenig Korngrenzen an der Oberfläche vor, der Korrosionsangriff war dadurch erschwert und geringere Gewichtsverluste traten auf. Bei Hastelloy G-30 wurde während der Auslagerungen Nickel und Eisen selektiv aus der Matrix herausgelöst, während Chrom zurück blieb und zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidiert wurde. An manchen Stellen konnte bei kurzen Versuchszeiten über der muldenförmigen Korrosionsstelle eine Oxidhaut aus Nickel- und Eisenoxid gefunden werden, die allerdings schlecht haftete und leicht abplatzte. Mit längeren Versuchszeiten wanderte die Angriffsfront des korrosiven Mediums in die Tiefe des Materials und zurück bleibt eine rissige, schlecht haftende, hauptsächlich aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehende Korrosionsschicht mit bis zu 300 µm Dicke nach 400 h. Bei geschliffenem Ducrolloy konnte erst nach 160 h ein geringer gleichmäßiger Korrosionsangriff detektiert werden. Dabei wurde Eisen selektiv herausgelöst. Die dabei gebildete Oxidschicht bestand hauptsächlich aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die ca. 20 µm dicke gebildete Oxidschicht nach



400 h Auslagerung zeigte im Vergleich zu Hastelloy G-30 wenig Risse und eine gute Haftung auf der Werkstoffoberfläche.

Vergleicht man nun die geschliffenen und voroxidierten Proben von Hastelloy G-30, so ist ersichtlich, daß die Voroxidation die Korrosionsbeständigkeit nicht beeinflusst. Die Gewichtsverluste konnten nicht reduziert und die Eindringtiefe des angreifenden korrosiven Mediums nicht verringert werden. Die während der Voroxidation gebildete  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Oberfläche des Werkstoffes war demnach nicht dicht genug, um die Werkstoffoberfläche vor Korrosionsangriffen zu schützen; das Korrosionsmedium konnte durch die Oxidschicht hindurch zur Matrix gelangen und diese schädigen.

Interessanterweise wurde bei einer 100 h voroxidierten Probe von Hastelloy G-30 nach 72 h Auslagerung an der Grenzfläche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht/Matrix  $\text{CrO}_3$  mittels AES nachgewiesen. Das detektierte  $\text{CrO}_3$  war völlig von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingeschlossen, keine Risse und Poren waren zu erkennen. Ein möglicher Mechanismus wäre zunächst die Oxidation des Chroms zu  $\text{CrO}_3$ , das dann unter Abgabe von Sauerstoff zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zerfällt und außen an der Oberfläche vorliegt. Nicht zersetztes  $\text{CrO}_3$  an der Oberfläche würde beim Abkühlen der Versuchsanlage und Spülen mit Wasser in Lösung gehen. Unter Normalbedingungen zersetzt sich  $\text{CrO}_3$  ab  $250^\circ\text{C}$  unter Abgabe von Sauerstoff zu stabilem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  /85/. Ausgehend von diesen Daten sollte bei  $420^\circ\text{C}$  Versuchstemperatur in der CORRWOX-Anlage also kein  $\text{CrO}_3$  vorliegen. Außerdem löst sich  $\text{CrO}_3$  in Wasser, so daß eigentlich kein festes  $\text{CrO}_3$  gefunden werden kann, wenn man von nichtkritischen Zuständen des Wassers ausgeht. Eine genaue Beschreibung des Mechanismus der Chrom-Oxidation ist jedoch nicht möglich, da noch nicht bekannt ist, in welcher Form und mit welcher Aktivität Sauerstoff in überkritischem Wasser vorliegt und welche Bedingungen letztendlich im System herrschen. Bei Ducrolloy zeigten die Ergebnisse der zeitgleichen Auslagerung von geschliffenen und voroxidierten Proben einen Einfluß der Voroxidation auf die Korrosionsbeständigkeit. Dieser wurde erst nach längeren Versuchszeiten ab 160 h deutlich, da bei kürzeren Versuchszeiten aufgrund der geringen Gewichtsverluste kein großer Unterschied bei den einzelnen Proben zu erkennen war. Nach 400 h Auslagerung konnten die Gewichtsverluste der voroxidierten Proben um mehr als

die Hälfte reduziert werden. Nachuntersuchungen dieser Proben zeigten, daß die äußere Zone der gebildeten oxidischen Korrosionsschicht von ca. 200 nm hauptsächlich aus während der Voroxidation gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestand. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht wirkte jedoch nur teilweise schützend, was die Reduzierung des Gewichtsverlustes zeigt; es konnte sich unterhalb der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht eine Chromoxid-Schicht ausbilden. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht war nicht dicht genug, um einen korrosiven Angriff an der Matrix zu verhindern.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen wird nun versucht, ein Modell für den Korrosionsmechanismus während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in überkritischem Wasser aufzustellen.

Betrachtet man die Ergebnisse der Korrosionsversuche im Vergleich mit den Ergebnissen der Hochtemperaturoxidation, erkennt man, daß das Wachstum und die Zusammensetzung der ausgebildeten Oxidschichten unterschiedlich ist (Abb. 53, Tab. 15). Nach der Auslagerung geschliffener Proben von Ducrolloy und Hastelloy G-30 in der CORRWOX-Anlage sind die gebildeten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten deutlich dicker, obwohl niedrigere Temperaturen als bei der Voroxidation vorliegen und die Oxidbildung langsamer ablaufen sollte. Stabiles  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird bei den Versuchstemperaturen von  $420^\circ\text{C}$  nicht gebildet. Während der Zersetzung des Modell-schadstoffes bildet sich aber auch  $\text{HCl}$ , das den Werkstoff angreifen kann. Untersuchungen in /40/ beschreiben Auslagerungen von Korrosionsproben bei oxidierenden überkritischen Bedingungen sowohl mit als auch ohne  $\text{HCl}$ -Zugabe. Eine drastische Zunahme der Korrosionsrate bei Anwesenheit von  $\text{HCl}$  wurde beobachtet. Betrachtet man die thermodynamischen Daten der Oxide und Chloride für Nickel, Eisen und Chrom bei  $500^\circ\text{C}$  unter Normalbedingungen /86/, zeigt sich die relative Instabilität der Chloride im Vergleich zu den Oxiden bei simultaner Anwesenheit von Sauerstoff und  $\text{HCl}$ . Bei Chrom sind die Werte der Standardbildungsenthalpien der Oxide bei  $500^\circ\text{C}$  deutlich negativer ( $\Delta G_{\text{Oxid}} \approx -650 \text{ kJ/mol Ox.}$ ) als die für Chloride ( $\Delta G_{\text{Chlorid}} \approx -300 \text{ kJ/mol Ox.}$ ), so daß sich im Fall von Chrom das stabile Oxid bilden wird. Bei Nickel und Eisen liegen die Werte für Oxide und Chloride deutlich näher beieinander, der Unterschied beträgt bei Nickel und Eisen  $\Delta G_{\text{Oxid}}$  zu  $\Delta G_{\text{Chlorid}}$  nur  $-150 \text{ kJ/mol Ox.}$  Bei überkritischen Bedingungen kann eventuell eine

Verschiebung dieser Daten durch das Fluid eintreten, und die Bildung von Chloriden wahrscheinlich sein.

Möglicherweise findet während der Korrosionsreaktionen bei der Auslagerung von Hastelloy G-30 in der CORRWOX-Anlage ein Angriff des HCl an der Matrix statt und es bilden sich Nickel- und Eisenchloride, während Chrom in Form von stabilem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorliegt. Die Chloride sind leicht flüchtig und diffundieren durch die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht an die Werkstoffoberfläche, wo sie zu den Oxiden umgewandelt werden. Dies wird bestätigt durch Nachuntersuchungen an Hastelloy G-30 nach 6 h Auslagerung, wo sich über der Korrosionsmulde, in der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorliegt, eine Oxidhaut aus Nickel- und Eisenoxid detektieren ließ.

Nach längeren Versuchszeiten konnten an der äußeren Oberfläche jedoch keine Nickel- und Eisenoxide mehr gemessen werden, da sie vermutlich abplatzten.

Dies könnte eine Erklärung dafür sein, daß während der Auslagerungen in der CORRWOX-Anlage aus dem Werkstoff Hastelloy G-30 Nickel und Eisen als Chloride abtransportiert werden und an der Oberfläche zu den Oxiden umgewandelt werden.

Bei geschliffenem Ducrolloy würde nach oben beschriebenen Modell Eisen als Chlorid an die Oberfläche gelangen und dort zum Oxid umgewandelt werden, während Chrom direkt zum stabilen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und nicht über die Chlorid-Stufe reagiert. Durch die erhöhte Korrosionsbeständigkeit konnte jedoch nach der Auslagerung an der Oberfläche bei geschliffenem Ducrolloy wenig bis kein Eisenoxid gefunden werden.

Allerdings konnten bei den Korrosionsproben keine Metallchloride nachgewiesen werden, die als weiteres Indiz für das oben beschriebene Modell gelten könnten. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß anlagentechnisch bedingt die CORRWOX-Anlage nach den Experimenten mit Wasser gespült und lösliche Metallchloride ausgespült werden könnten. In /82/ wurde bei ausgelagerten Nickelbasislegierungen unter ähnlichen Bedingungen wie in der CORRWOX-Anlage in den Korngrenzen nahe der Phasengrenzfläche Matrix/Oxidschicht Metallchloride detektiert, so daß dies ein erster Hinweis auf das aufgestellte Modell sein könnte.

Durch die Korrosionsversuche in der CORRWOX-Anlage wurde gezeigt, daß die Chrombasislegierung Ducrolloy sowohl im geschliffenen als auch im voroxidierten Zustand ein sehr gutes Korrosionsverhalten zeigt. Ausgehend von den

400 h-Versuchen würde die Korrosionsrate für geschliffenes Ducrolloy bei  $-0.14 \text{ mm/a}$  liegen, was das gute Korrosionsverhalten noch unterstreicht. Dieser Werkstoff kann aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzsäure und Sauerstoff als potentieller Anlagenwerkstoff für SCWO-Anlagen für den überkritischen Bereich eingesetzt werden. Möglicherweise verbessert eine Erhöhung des Aluminium-Gehaltes der Legierung die Korrosionsbeständigkeit durch eine dichtere und somit schützendere Oxidschicht.

Bei Hastelloy G-30 zeigten sich mit steigender Versuchsdauer höhere Gewichtsverluste, bedingt durch das Abplatzen von porösen rissigen Korrosionsschichten. Auch die Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht durch Voroxidation, brachte keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Die Korrosionsrate von geschliffenem Hastelloy G-30 beträgt ca.  $-4.2 \text{ mm/a}$ , somit um den Faktor 30 höher als bei Ducrolloy.

## 8. Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen an Chrom-, Nickel- und Eisenbasislegierungen zeigen, daß neben keramischen auch durchaus metallische Werkstoffe als potentielle Anlagenwerkstoffe eingesetzt werden können. Die Frage hinsichtlich ihrer Lebensdauer bis zum Versagen konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden. Dringend erforderlich sind daher Korrosionsversuche, die deutlich über 400 h hinausgehen. Zusätzlich müssen Korrosionsexperimente an vorgespannten Proben durchgeführt werden, um deren Korrosionsverhalten unter Belastung zu untersuchen. Wünschenswert wären zudem Versuche an Proben, bei denen die Korngröße und die Versetzungsdichte variiert werden, um deren Einfluß auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen. Durch Verformen und Rekristallisation von Proben könnten diese Versuche realisiert werden. Außerdem sollten die Auswirkungen einer inhomogenen Verformung (z. B. Schleifen oder Kugelstrahlen), die mit makroskopischen Eigenspannungen verbunden ist, auf das Korrosionsverhalten der eingesetzten Werkstoffe untersucht werden.

Von großer Wichtigkeit ist das Verhalten von Reinmetallen wie Chrom, Eisen und Nickel im SCWO-Prozeß hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens zu untersuchen, um den Einfluß einzelner Legierungsbestandteile besser verstehen zu können.

Außerdem sollte in Betracht gezogen werden, daß bei der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit chloridhaltigen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen Experimente durchgeführt wurden. Technisch relevant sind jedoch Gemische mit unterschiedlichster Zusammensetzung, so daß Untersuchungen mit solchen „realen“ Abwässern für die Beurteilung eines Werkstoffes hinsichtlich seiner Korrosionsbeständigkeit notwendig wären. Zuerst sollte aber der Mechanismus des Korrosionsangriffes verstanden werden, um von einfachen Modellsubstanzen wie Dichlormethan auf komplexe Abwässer überzugehen.

Desweiteren sollte die Überprüfung der Werkstoffe nicht ausschließlich im überkritischen Bereich des Reaktors erfolgen, sondern auch in den Bereichen, in denen Phasenübergänge des Mediums von unter- zu überkritisch und umgekehrt stattfinden. Es ist gezeigt worden, daß gerade im Bereich der Phasenübergänge andere Korrosionsmechanismen vorliegen /39/, und deshalb mit unterschiedlichen

Korrosionsbeständigkeiten des Werkstoffes gerechnet werden muß. Möglicherweise muß ein letztlich metallischer SCWO-Reaktor aus mehreren unterschiedlichen Legierungen aufgebaut werden, sollte keine Legierung, die über den gesamten Temperaturbereich korrosionsbeständig ist, gefunden werden.

Von grundlegender Bedeutung ist jedoch die Kenntnis über die vorliegenden Spezies der eingesetzten Edukte während des Prozesses. Um die Korrosionsphänomene genauer erklären zu können, sind spektroskopische Untersuchungen denkbar. Damit sollte es möglich sein, die aktive „Modifikation“ des Sauerstoffs und des Chlors zu untersuchen, um einen Korrosionsmechanismus zu postulieren. Zudem könnten auftretende Zwischenprodukte wie wasserlösliche Metallchloride und Oxide nachgewiesen werden.

Desweiteren sollten Korrosionsuntersuchungen getrennt in Sauerstoff und in HCl untersucht werden, um die Einzeleinflüsse genauer zu beschreiben. Aus diesen Ergebnissen kann eine Grenzkonzentration ermittelt werden, unterhalb welcher der Werkstoff eingesetzt werden kann.

## Literaturverzeichnis

- /1/ K. Sattler  
Thermische Trennverfahren, Grundlagen, Auslegung, Apparate, Verlag Chemie, Weinheim 1988
- /2/ Forschungsverbund Überkritische Fluide, Forschung und Entwicklung für die Praxis, 1997
- /3/ M. Rockel, U. Brill, Altena: „Nickellegierungen in Müllverbrennungsanlagen“; Ingenieur-Werkstoffe 4 (1992) Nr. 9, S 2 - S 4
- /4/ C. A. Blaney, L. Li, E. F. Gloyna, S. U. Hossain: „Supercritical Water Oxidation of Pulp and Paper Mill Sludge as an Alternative to Incineration“; ACS Symp. Ser. (1995) 608 (Innovations in Supercritical Fluids), ACSMC8, 444 - 455
- /5/ T. B. Thomason, M. Modell: „Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes“; Hazardous Waste 1, No. 4 (1984) 453 - 467
- /6/ Stora Kopparbergs B.A., Swed. Pat. 143 765 (14.05.1949) (Inventor: K.N. Cederquist)
- /7/ Stirling Drug Inc., US Pat. 2 665 249 (27.03.1950) (Inventor: F. J. Zimmermann)
- /8/ *Abwasserreinigung durch Naßoxidation*, 6. Verfahrensbericht d. VCI, Frankfurt, Nov. 1976
- /9/ H. Perkow, R. Steiner, H. Vollmüller: „Wet Air Oxidation - A Review“; Ger. Chem. Eng. 4 (1981) 193 - 201
- /10/ M. Modell, United States Patent 4,338,199 (1982)
- /11/ H. E. Barner, C. Y. Huang, T. Johnson, G. Jacobs, M. A. March: „Supercritical water oxidation: An emerging technology“; Journal of Hazardous Materials, 31 (1992) 1 - 17
- /12/ R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck: „Supercritical Water - A Medium for Chemistry“; C&EN (December 23, 1991) 26 - 39
- /13/ J. W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P. A. Webley: „Supercritical Water Oxidation Technology: A Review of Process Development and Fundamental Research“; ACS Symp. Ser. (October 1 - 3, 1991) Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, Georgia, 1 - 58

- /14/ J. W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P. A. Webley, W. R. Killilea, G. T. Hong, H. E. Barner: „Supercritical Water Oxidation Technology“; ACS Symp. Ser. No. 518 (1993) 35 - 76
- /15/ H. Tiltscher, M. Forster, C. Brandes, C. Fill, S. Stocker, H. Kliemas: „Entsorgung biologisch nicht abbaubarer Schadstoffe durch Oxidation in überkritischem Wasserdampf“; BayFORREST-Forschungsvorhaben 11, Berichts-  
heft 2 , 1994
- /16/ A. Shanableh, E. F. Gloyna: „Supercritical Water Oxidation - Wastewaters and Sludges“; Wat. Sci. Techn. 23 (1991) 389 - 398
- /17/ S. F. Rice, C. A. LaJeunesse, R. G. Hanush, J. D. Aiken, S. C. Johnston: „Supercritical Water Oxidation of Colored Smoke, Dye, and Pyrotechnic Compositions“; Sandia Report SAND94 - 8209 (1994) Phase I Final Report
- /18/ E. F. Gloyna, L. Li, N. McBrayer: „Engineering Aspects of Supercritical Water Oxidation“; Wat. Sci. Tech. 30, 9 (1994) 1 - 10
- /19/ K. M. Garcia, R. Mizia: „Corrosion Investigation of Multilayered Ceramics and Experimental Nickel Alloys in SCWO Process Environments“; 1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation, Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995
- /20/ H. Kaesche  
Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, 3. Auflage, 1990
- /21/ G. Heinke, J. Korkhaus: „Einsatz von korrosionsbeständigen Stählen in der chemischen Industrie - Bedeutung, Erfahrungen und zukünftige Anforderungen“; Chem. Ing. Tech. 69 (3/1997)
- /22/ D. A. Hazlebeck, K. W. Downey, J. P. Elliot, M. H. Spritzer: „Design of Corrosion Resistant HTO Systems for DoD Hazardous Wastes“; 1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation, Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995
- /23/ G. T. Hong, D. W. Ordway: „Materials Testing in Supercritical Water Oxidation Systems“; 1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation, Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995
- /24/ T. T. Bramlette, B. E. Mills, K. R. Hencken, M. E. Brynildson, S. C. Johnston, J. M. Hruby, H. C. Feemster, B. C. Odegard, M. Modell: „Destruction of DOE/DP Surrogate Wastes with Supercritical Water Oxidation Technology“; Sandia Report SAND90 - 8229 (1990)



- /25/ B. R. Foy, C. A. Arrington, S. J. Buelow, P. Cp Dell'Orco, R. B. Dyer, D. M. Harradine, D. A. Masten, J. M. Robinson, J. A. Sanchez, T. Spontarelli: „Reactions of Energetic Materials in Supercritical Fluids“; AIAA 31st Aerospace Sciences Meeting January 11 - 14 (1993) 1 - 12
- /26/ R. M. Latanision, R. W. Shaw: „Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems“; Workshop summary, MIT, MIT-EL 93 - 006, 1993
- /27/ D. B. Mitton, J. C. Orzalli, R. M. Latanision: „Corrosion Studies in Supercritical Water Oxidation Systems“; ACS Symp. Ser. (1995) 608 (Innovations in Supercritical Fluids), ACSMC8, 327 - 337
- /28/ B. C. Norby: „Supercritical Water Oxidation Benchscale Testing Metallurgical Analysis Report“; Informal Report EGG-WTD-10675, Idaho National Engineering Laboratory, 1995
- /29/ A. J. Thomas III, E. F. Gloyna: „Corrosion Behaviour of High-Grade Alloys in the Supercritical Water Oxidation of Sludges“; Technical Report CRWR 229, University of Texas at Austin, Balcones Research Center, 1991
- /30/ K. W. Downey, R. H. Snow, D. A. Hazlebeck, A. J. Roberts: „Corrosion and Chemical Agent Destruction“; ACS Symp. Ser. (1995) 608 (Innovations in Supercritical Fluids), ACSMC8, 313 - 326
- /31/ V. Casal, H. Schmidt: „Facility for the Supercritical Water Oxidation of Chlorinated Hydrocarbon Waste Materials“; 4th Meeting on Supercritical Fluids, I.N.S.A.-Villeurbanne (France), 20-21 January 1997, 17 - 20
- /32/ N. Boukis, N. Claussen, K. Ebert, R. Janssen, M. Schacht: „Corrosion Screening Tests of High-Performance Ceramics in Supercritical Water Containing Oxygen and Hydrochloric Acid“; J. of Europ. Ceram. Soc. 17 (1997) 71 - 76
- /33/ G. T. Hong, W. R. Killilea, D. W. Ordway: Patent PCT/US92/02907, Publ.No. WO 92/18428, 1992
- /34/ B. R. Foy, K. Waldthausen, M. A. Sedillo, S. J. Buelow: „Hydrothermal Processing of Chlorinated Hydrocarbons in a Titanium Reactor“; Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 2790 - 2799
- /35/ W. R. Killilea: „Development Objectives for SCWO“; 1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation, Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995

- /36/ T. P. Oettinger, M. C. Hoffmann: „Titanium for Waste Treatment“; Titanium for energy industrial applications, ed. by Daniel Eylon. Ann Arbor, Michigan, 1992 , 331 - 354
- /37/ M. H. Spritzer, D. A. Hazlebeck, K. W. Downey: „Supercritical Water Oxidation of Chemical Agents, and Solid Propellants“; J. of Energ. Mat. 13 (1995) 185 - 212
- /38/ U. R. Evans  
Einführung in die Korrosion der Metalle, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1965
- /39/ D. D. Macdonald, L. B. Kriksunov, C. Liu: „Measurement of Corrosion in Supercritical Water Oxidation“; Final Report C-88-101857, The Pennsylvania State University, Center for Advanced Materials, 1996
- /40/ N. Boukis, R. Landvatter, W. Habicht, G. Franz, S. Leistikow, R. Kraft, O. Jacobi: „First Experimental SCWO Corrosion Results of Ni-Base Alloys Fabricated as Pressure Tubes and Exposed to Oxygen Containing Diluted Hydrochloric Acid at  $T \leq 450^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 24 \text{ MPa}$ “; 1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation, Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995
- /41/ L. B. Kriksunov, D. D. McDonald: „Phenomenological Analysis of Corrosion Phenomena in Supercritical Water Oxidation Systems“; 1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation, Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995
- /42/ L. B. Kriksunov, D. D. McDonald: „Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems: A Phenomenological Analysis“; J. Electrochem. Soc., 142, 12 (1995) 4069 - 4073
- /43/ K. Hauffe  
Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer Verlag, 1. Auflage 1956
- /44/ A. Rahmel, W. Schwenk  
Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verlag Chemie, 1. Auflage 1977
- /45/ DGM - Seminar Hochtemperaturkorrosion Düsseldorf, 1993
- /46/ H. Pfeiffer, H. Thomas  
Zunderfeste Legierungen, Springer Verlag, 1. Auflage 1963

- /47/ U. R. Evans  
Einführung in die Korrosion der Metalle, Verlag Chemie, 1. Auflage 1965
- /48/ N. Birks, G. H. Meier  
Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1. Auflage 1983
- /49/ R. Prescott, D. F. Mitchell, M. J. Graham: „A Study of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Using High-Resolution Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry“; Corrosion 50, 1 (1994) 62 - 71
- /50/ J. Peters, H. J. Grabke: „Bildung von Aluminiumoxid-Deckschichten auf Eisenbasislegierungen“; Werkstoffe und Korrosion 35 (1984) 385 - 394
- /51/ F. H. Stott, G. C. Wood, J. Stringer: „The Influence of Alloying Elements on the Development and Maintenance of Protective Scales“; Ox. of Metals 44, 1/1 (1995) 113 - 145
- /52/ E. Hornbogen  
Werkstoffe, Springer-Verlag, 5. Auflage 1991
- /53/ P. Kofstad  
High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, 1988
- /54/ K. M. N. Prasanna, A. S. Khanna, R. Chandra, W. J. Quadackers: „Effect of  $\theta$ -Alumina Formation on the Growth Kinetics of Alumina-Forming Super-alloys“; Ox. of Metals 46, 5/6 (1996) 465 - 480
- /55/ M. J. Bennett, H. Romary, J. B. Price: „The Oxidation Behavior of Alumina Forming Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Alloys at 1200-1400°C“; Heat-Resistant Materials, 1<sup>st</sup> Int. Conf., Fontana, Wisconsin, USA, 1991, 95 - 103
- /56/ H. Nickel, W. J. Quadackers: „Growth Mechanisms and Protective Properties of Chromia and Alumina Scales on Oxide Dispersion Strengthened Alloys“; Heat-Resistant Materials, 1<sup>st</sup> Int. Conf., Fontana, Wisconsin, USA, 1991, 87 - 94
- /57/ B. A. Pint, A. J. Garratt-Reed, L. W. Hobbs: „The reactive element effect in commercial ODS FeCrAl alloys“; Materials At High Temperatures 13, 1 (1995) 3 - 16
- /58/ M. Turker, T. A. Hughes: „Oxidation Behavior of Three Commercial ODS Alloys at 1200°C“; Ox. of Metals 44, 5/6 (1995) 505 - 525

- /59/ N. Wood, Q. Mabbutt, J. Wonsowski, F. Starr: „The long-term oxidation behavior of iron-based ODS alloys“; High Temperatures - High Pressures 26 (1994) 465 - 473
- /60/ E. U. Franck: „Dense Supercritical Water - A Unique Fluid“; VGB/EPRI-Ta-  
gung Heidelberg, 3 - 5 Juni 1992
- /61/ K. A. Smith, P. Griffith, J. G. Harris, H. J. Herzog, J. B. Howard,  
R. Latanision, W. A. Peters, J. W. Tester: „Supercritical Water Oxidation:  
Principles and Prospects“; IWC - 95 - 49
- /62/ T. Hirth  
Dissertation, Univ. Karlsruhe 1992
- /63/ E. U. Franck  
„Properties of Water“, in High Temperatures, High Pressures Electrochemi-  
stry in Aqueous Solutions, D. de G. Jones, R. W. Staehle, eds.,  
Houston: National Association of Corrosion Engineers (1976) 109 - 116
- /64/ R. M. Latanision: „Corrosion Science, Corrosion Engineering, and Advanced  
Technologies“; Corrosion 51, 4 (1995) 270 - 283
- /65/ K. M. Garcia, R. Mizia: „Corrosion Investigation in Supercritical Water Oxida-  
tion Process Environments“; HTD - Vol. 317 - 2 (1995) 299 - 309
- /66/ C. Fill, H. Tiltcher: „Untersuchungen zur Werkstoff- und Korrosionsproble-  
matik bei der Oxidation von Schadstoffen in überkritischem Wasser“; Materi-  
als and Corrosion 48 (1997) 146 - 150
- /67/ S. Leistikow: „Selection of Potential Corrosion Resistant Reactor Materials“;  
1<sup>st</sup> Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island Plantation,  
Jacksonville, Florida, USA, February 6 - 9, 1995
- /68/ H. Glasbrenner, R. Kraft, S. Leistikow, V. Casal, M. Gegenheimer,  
H. Schmidt: „Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion potentieller An-  
lagen-Werkstoffe für die oxidative Schadstoffzersetzung in überkritischem  
Wasser bei 500 °C, 270 bar“; KfK 5401, Oktober 1994
- /69/ H. Schmidt et. al., DE Pat. 4443078.7, 03.12.1994
- /70/ Avesta Sheffield AB, Information 9530, 9513
- /71/ Inco Alloys International, IAI-118/5M/1993, IAI-119-1/6M/1994
- /72/ Haynes International, H-2028C, 1987

- /73/ E.-M. Horn, P. E. Manning, M. Renner: „Korrosion nichtrostender Stähle und Nickelbasislegierungen in Salpetersäure-Flußsäure-Gemischen“; Werkstoffe und Korrosion 43 (1992) 191 - 200
- /74/ Krupp VDM, Hochleistungswerkstoffe, Werkstoffblatt-Nr. 4137, Juli 1992
- /75/ Metallwerk Plansee GmbH, TI-E-010-10.96 (1500)
- /76/ S. Kaufmann: „Konzeption, Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchstandes zur Stoffumwandlung in überkritischem Wasser“; Seminararbeit, Univ. Karlsruhe, Januar 1996
- /77/ Degussit - Datenblatt
- /78/ M. W. Brumm, H. J. Grabke: „The Oxidation Behaviour of NiAl.-I. Phase Transformations in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr-Alloys“; Corros. Sci. 33, 11 (1992) 1677
- /79/ I. Rommerskirchen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 422. Düsseldorf: VDI-Verlag 1996
- /80/ M. G. Fontana, N. D. Greene  
Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company 1978
- /81/ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben  
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. by J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation (Publisher)
- /82/ V. Kolarik  
7. Sitzung des Gemeinschaftsausschusses „HT-Korrosion“, Oktober 1997, Forschungszentrum Karlsruhe
- /83/ S. Fodi, J. Konys, J. Haußelt, H. Schmidt, V. Casal: „Corrosion of High Temperature Alloys in a Supercritical Water Oxidation Process“; EUROCORR `97, Vol. I, Trondheim, Norway, 22-25 September 1997
- /84/ S. Fodi, J. Konys, J. Haußelt, H. Schmidt, V. Casal: „Corrosion of High Temperature Alloys in a Supercritical Water Oxidation Process“; Fourth Italian Conf. on Supercritical Fluids and their Applications, Capri, Italien, Sept. 7-10, 1997
- /85/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Vol. 5
- /86/ P. Elliot, C. J. Tyreman, R. Prescott: „High Temperature Alloy Corrosion by Halogens“; J. of Metals Vol. 37, 7 (1985) 20 - 23

- /87/ F. A. Golightly, F. H. Stott, G. C. Wood: „The Influence of Yttrium Additions on the Oxide-Scale Adhesion to an Iron-Chromium-Aluminum Alloy“; Oxid. Metals 10 (1976) 163 - 190
- /88/ E. W. A. Young, J. H. W. de Wit: „The Use of  $^{18}\text{O}$  Tracer and Rutherford Backscattering Spectrometry to study the Oxidation Mechanism of NiAl“; Solid State Ionics 16 (1985) 39 - 46
- /89/ S. Fodi, J. Konys, J. Haußelt, H. Schmidt, V. Casal: „Corrosion of High Temperature Alloys in Supercritical Water Oxidation Systems“; CORROSION/98, San Diego, Kalifornien, USA, 22.-27. März 1998
- /90/ M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel  
Angewandte Oberflächenanalyse, Springer Verlag, 1986