

# Werkstoffkorrosion in überkritischen wässrigen Lösungen

N. Boukis, M. Schacht, E. Dinjus, ITC

## Einführung

Der Wunsch nach umweltverträglichen chemischen Prozessen hat in den letzten Jahren die Forschung auf dem Gebiet des überkritischen Wassers belebt. Durch Einstellung von Drücken und Temperaturen oberhalb des kritischen Punkts des Wassers ( $T_c = 374 \text{ °C}$ ,  $p_c = 22,1 \text{ MPa}$ ) werden die Löslichkeit von anderen Stoffen, die Dichte und viele andere physikalischen Parameter in einem sehr großen Bereich variiert. Dieser Sachverhalt erlaubt es, völlig neue, umweltverträglichere, sicherere und effizientere Prozesse zu realisieren.

Seit 1991 werden im ITC-CPV neue Arbeiten auf dem Gebiet der Oxidation in überkritischem Wasser (abgekürzt SCWO für Super Critical Water Oxidation) durchgeführt. Mit dem SCWO-Prozess ist es möglich, organisch belastete wässrige Abfallströme effizient zu reinigen. Ein weiterer hochinteressanter Prozess, der in überkritischem Wasser abläuft, ist die Vergasung (Gasification) organischer Substanzen (SCWG) zu brennbaren Gasen. Durch den SCWG Prozess gelingt es, organisch belastete Abwässer, Pflanzen und sonstige organische Verbindungen effizient zu  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$  zu konvertieren.

Die Werkstoffproblematik für den SCWO Prozess ist nicht einfach. Die extremen Prozessbedingungen wie hohe Temperaturen (bis über  $600 \text{ °C}$ ), hohe Drücke (bis  $30 \text{ MPa}$ , gelegentlich sogar bis  $70 \text{ MPa}$ ), hohe Sauerstoffkonzentrationen in Anwesenheit von korrosiven Ionen wie Chlorid, Fluorid, Sulfat und Phosphat und

sehr niedrigen oder sehr hohen pH-Werten stellten zu Beginn des Projektes eine fast unüberwindbare Hürde für den SCWO-Prozess dar. Um Lösungen für das Korrosionsproblem des SCWO-Prozesses zu finden, wurden im Jahr 1993 am ITC-CPV und am IMF III [1] Arbeiten auf dem Gebiet der Werkstoffkorrosion während des SCWO-Prozesses aufgenommen.

Im Gegensatz zu der üblichen Praxis, SCWO-Korrosionsuntersuchungen während der Oxidation von realen Abfällen bzw. von Modellschubstanzen durchzuführen, wurden im ITC-CPV bereits in der Feed-Lösung die anorganischen Substanzen eingesetzt, die sich erst nach der erfolgreichen Oxidation der Abfälle bilden. Dies sind meistens Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Mit alkalischen Feed-Lösungen bilden sich die entsprechenden Natrium- oder Kalziumsalze. Durch den Verzicht auf die Oxidation von organischen Substanzen lassen sich die Korrosionsphänomene eindeutig den Bestandteilen des korrosiven Mediums zuordnen.

Eine weitere Besonderheit der Korrosionsversuche im ITC-CPV ist der Einsatz von rohrförmigen Proben bei der Untersuchung von Edelstählen und Ni-Basis-Legierungen. Titan wird in Form von dünnen Reaktorinnenauskleidungen (Linern) untersucht. Dabei wird jeder Abschnitt des Rohres einer bestimmten Temperatur (zwischen Raumtemperatur und  $600 \text{ °C}$ ) und dem Systemdruck ausgesetzt. Somit werden die Proben unter Zugspannung exponiert, was auch die Untersu-

chung von Spannungsrissskorrosion ermöglicht. Experimente mit keramischen Proben werden in einem speziell entwickelten Reaktorsystem durchgeführt [2]. Diese für den SCWO-Prozess erstmals angewandten Versuchstechniken haben eine Fülle von Daten geliefert, mit denen erst die Klärung der Korrosionsmechanismen gelungen ist.

## Orientierende Versuche

Die ersten Versuche wurden mit sauerstoffhaltigem ( $0,5$  bis  $5 \text{ mol/kg O}_2$ ) Wasser und Reaktoren aus den Werkstoffen Inconel 625 und Edelstahl AISI 316 durchgeführt. Nach 150-stündiger Exposition ( $24 \text{ MPa}$ ,  $20 < T < 450 \text{ °C}$ ) wurden nur Anlaufnarben an der Innenoberfläche von Inconel 625 sowie ein leichter lokaler Angriff des Edelstahls AISI 316 [3] beobachtet. Spätere Versuche haben auch nach 800 Stunden Expositionszeit eine nur geringe lokale Korrosion von Inconel 625 im Bereich bis  $500 \text{ °C}$  gezeigt [19].

Chlorhaltige Verbindungen sind oft in Sonderabfällen vorhanden. Die bei deren Oxidation entstehende Salzsäure bzw. Chloride verursachen an vielen Werkstoffen starke Korrosion. Somit wurden Lösungen, die Sauerstoff ( $0,5 \text{ mol/kg}$ ) und  $\text{HCl}$  ( $0,05 \text{ mol/kg}$ ) enthielten, als nächste untersucht ( $24 \text{ MPa}$ ,  $20 < T < 450 \text{ °C}$ ). Schon nach etwa 10 Stunden zeigte der Reaktor aus dem Edelstahl AISI 316 eine durch Spannungsrissskorrosion bedingte Leckage. Dadurch wurde der aus der Literatur bekannte Befund, dass Edelstähle

für die SCWO Behandlung chloridhaltiger Edukte nicht geeignet sind, eindrucksvoll bestätigt. Unter den gleichen Versuchsbedingungen besaßen Reaktoren aus Inconel 625 eine höhere Korrosionsbeständigkeit. Nach 150 Stunden Expositionszeit wurde keine Leckage beobachtet. Die genaue metallographische Analyse der Proben zeigte allerdings an einer Stelle ebenfalls Spannungsrissskorrosion.

Schon bei der Planung des Korrosionsforschungsprogramms war es eines der Ziele, keramische Werkstoffe unter SCWO-relevanten Bedingungen zu unter-

suchen. Dazu wurden in ersten Tests verschiedene keramische Proben 150 Stunden lang einer Lösung von 0,05 mol/l HCl und 0,5 mol/l Sauerstoff bei 470°C und 25 MPa ausgesetzt. Zur Untersuchung kamen oxidkeramische Werkstoffe mit den Hauptbestandteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  sowie Nichtoxidkeramiken aus SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ , BN,  $\text{B}_4\text{C}$  und AlN. Die beste Korrosionsbeständigkeit gegenüber der sauren, stark oxidierend wirkenden Lösung zeigten die Oxidkeramiken (Abb. 1).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (> 99,7 Gew%),  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Mischkeramiken (90 Gew%/10 Gew%), MgO-teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (Mg-PSZ, PSZ für Partially

Stabilized Zirconia) sowie  $\text{CeO}_2$  tetragonal stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (Ce-TZP, TZP für Tetragonal Zirconia Polycrystals) zeigten einen Massenverlust von unter  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  Oberfläche und können somit als korrosionsresistent bezeichnet werden.

$\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken wie auch die Nichtoxidkeramiken aus  $\text{TiB}_2$ , BN und  $\text{B}_4\text{C}$  zerfielen unter diesen Bedingungen zu einem Pulver. Keramiken auf der Basis von SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind ebenfalls nicht als Reaktorwerkstoff unter diesen Bedingungen geeignet, da sie sehr hohe Masseverluste erlitten. AlN wurde unter Bildung einer nichtschützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht angegriffen und kommt so ebenfalls nicht als Reaktorwerkstoff in Frage [4].

### Versuchsprogramm

Nach den orientierenden Versuchen stand fest, dass die Werkstoffkorrosion bei der Oxidation halogenhaltiger organischer Verbindungen ein Problem für die sichere Durchführbarkeit des SCWO-Prozesses darstellt. Die weitere Forschung konzentrierte sich dementsprechend auf die Untersuchung der im allgemeinen korrosionsresistenten Ni-Basis-Legierungen, Sondermetalle und keramischen Werkstoffe in sauren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HF,  $\text{HNO}_3$  bis 1 mol/l), sauerstoffhaltigen (bis 5 mol/l  $\text{O}_2$ ) wässrigen Lösungen bei Drücken von 24 – 40 MPa und Temperaturen im Bereich von 20 – 600°C. Tab. 1 zeigt die im ITC-CPV getesteten Werkstoffe.

Versuche mit Salzen wurden ausschließlich bei Temperaturen un-

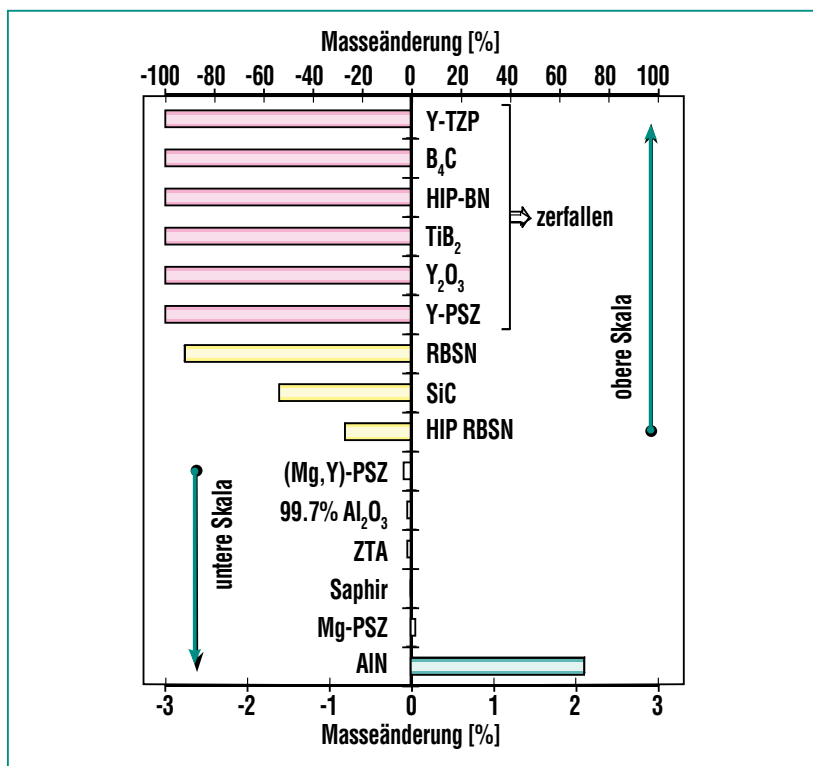


Abb. 1: Masseänderung verschiedenster Keramiken nach 150 h Exposition in 0,05 mol/kg HCl und 0,5 mol/kg  $\text{O}_2$  bei 470°C und 25 MPa. HIP: Heißisostatisch gepresst; RBSN: Reaktionsgebundenes Siliziumnitrid; ZTA: Zirkondioxid verstärktes Aluminiumoxid; PSZ: Teilstabilisiertes Zirkondioxid; TZP: Tetragonaler Zirkondioxid Polykristall.

Werkstoff	Korrosive Lösung	Ref.
<b>Ni-Basis-Legierungen</b>		
Inconel-625, 2.4856	O <sub>2</sub> , HCl, HBr, HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub>	3, 5, 6, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 19
Hastelloy C-22, 2.4602	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
Hastelloy C-276, 2.4819	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3
Inconel-718, 2.4668	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
Inconel-686, 2.4606	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
Nicrofer 5923hMo, 2.4605	O <sub>2</sub> , HCl	3
Nicrofer 6025hT, 2.4633	O <sub>2</sub> , HCl	3
Haynes-214, N 07214	O <sub>2</sub> , HCl	3
Nicrofer 3033 Nb, 1.4591	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
<b>Edelstähle</b>		
AISI 316; 1.4401	O <sub>2</sub> , HCl	3
Avesta 254; 1.4547 und 654; 1.4652	O <sub>2</sub> , HCl	noch nicht publiziert
<b>Sondermetalle</b>		
Titan 99,7 (Gr. 2)	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7, 17, 20
Titan 0,2 Pd (Gr. 7), Beschichtetes Ti	O <sub>2</sub> , HCl	7, 20
Platin, Gold	O <sub>2</sub> , HCl	noch nicht publiziert
Chrom, Zirkonium, Molybdän, Niob	O <sub>2</sub> , HCl	10, 19
Tantal	O <sub>2</sub> , HCl	11, 20
<b>Keramische Werkstoffe</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , verschiedene Modifikationen	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub>	2, 4, 12, 18
ZrO <sub>2</sub> , verschiedene Modifikationen	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub>	4, 13, 18
SiC, BN, B <sub>4</sub> C, TiB <sub>2</sub> , AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> , HCl	4, 18

**Tab. 1: Liste der im ITC-CPV untersuchten Werkstoffe.**

ter 350 °C ( $p > 24$  MPa) im flüssigen Zustand des Wassers durchgeführt, da Salze im Gegensatz zu den korrespondierenden Säuren in überkritischem Wasser kaum löslich sind, ausfallen und die Reaktoren verstopfen.

Um einen zusätzlichen Kompressor für Sauerstoff oder Luft zu vermeiden, wurde Wasserstoffperoxid als Sauerstofflieferant eingesetzt. Nach der Kompression der korrosiven Lösung wurde das Wasserstoffperoxid durch

einen Platinkatalysator zu Wasser und Sauerstoff zersetzt, bevor die Lösung die zu untersuchende Probe erreichte. Der Durchfluss musste angesichts der langen Versuchszeiten von 50 bis zu 1000 Stunden und dem

Wunsch, den Proben stets frische Lösung zuzuführen, mit ca. 60 g/h niedrig gehalten werden. Die für diese Versuche verwendeten Anlagen wurden so weit vereinfacht und automatisiert, dass ein unbeaufsichtigter Dauerbetrieb möglich ist. Die Anlagen wurden im ITC-CPV geplant und gebaut. Durch die dadurch erzielte Kostenreduktion war es möglich, insgesamt vier Anlagen zu bauen und parallel zu betreiben, was eine große Anzahl von Versuchen ermöglicht hat.

Die Zielsetzung dieser Korrosionsuntersuchungen war die Erarbeitung einer Wissensbasis für die Planung von geeigneten Reaktoren für Reaktionen in überkritischen wässrigen Lösungen. Dazu wurden in drei Doktorarbeiten [18, 19, 20] die Hauptreaktionen aufgeklärt und die Korrosionsdaten gemessen, um geeignete Korrosionsschutzmaßnahmen vorzuschlagen.

## Ergebnisse

### Ni-Basis-Legierungen

Ni-Basis-Legierungen sind wesentlich teurer als Edelstähle, weisen aber im Allgemeinen ein viel besseres Korrosionsverhalten und eine erheblich bessere Hochtemperatur-Festigkeit auf. Da diese Werkstoffe für SCWO-Anwendungen am weitesten angewandt werden, haben wir der Untersuchung dieser Werkstoffe, vor allem des Werkstoffs Inconel 625, besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

In HCl-sauren, sauerstoffhaltigen Lösungen wurde bei diesem Werkstoff bis zu einer Temperatur von ca. 150 °C ausschließlich eine geringe interkristalline Korrosion beobachtet. Zwischen ca. 150 °C und ca. 300 °C trat Lochfraß-Korrosion auf, die maximal gemessene Eindringtiefe war

1,3 mm nach nur 125 Stunden. Die Löcher waren vollständig mit Korrosionsprodukten gefüllt. Diese zeigten eine auffällige Anreicherung von Chrom und Sauerstoff. Oberhalb von ca. 300 °C bis zu einer Dichte von ca. 200 kg/m<sup>3</sup> wurde Flächenangriff die bestimmende Korrosionsart (Abb. 2). Genaue Messungen der Temperatur und der restlichen Reaktorwanddicke in jedem Reaktorabschnitt haben ergeben, dass bei einer Erhöhung des Drucks bei sonst gleichen Bedingungen die obere Temperaturgrenze der Flächenkorrosion von ca. 380 °C bei 24 MPa auf ca. 440 °C bei 38 MPa verschoben wird. Viel vernünftiger scheint es hier, die Dichte als Maß für diese Grenze zu nehmen. Erst wenn die Dichte kleiner als 200 kg/m<sup>3</sup> wird, hört die Flächenkorrosion auf. Für das Einsetzen der Lochfraß-Korrosion dagegen scheint die Temperatur (etwa

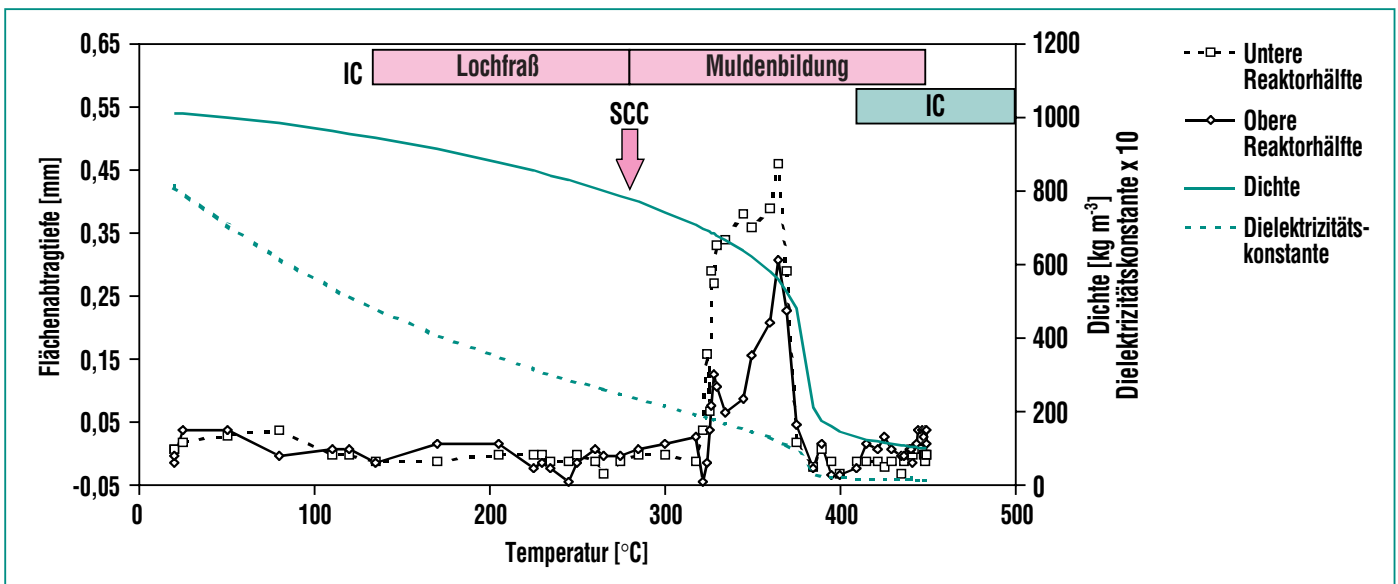
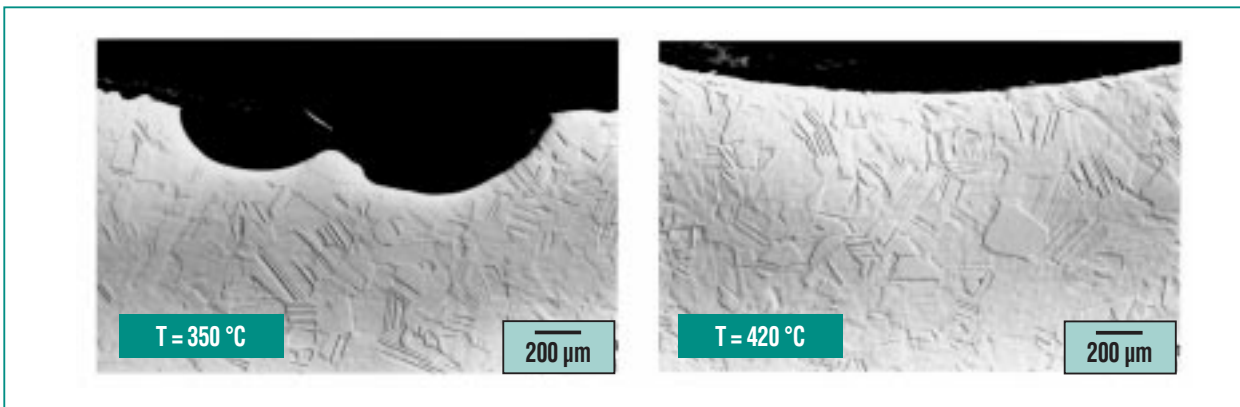


Abb. 2: Überblick über die bei Inconel 625 in HCl-sauren, sauerstoffhaltigen Lösungen auftretenden Korrosionsformen als Funktion der Temperatur bei 24 MPa (0,05 mol/kg HCl, 150 h). IC: Interkristalline Korrosion; SCC: Spannungsrissskorrosion. Daten aus [19].





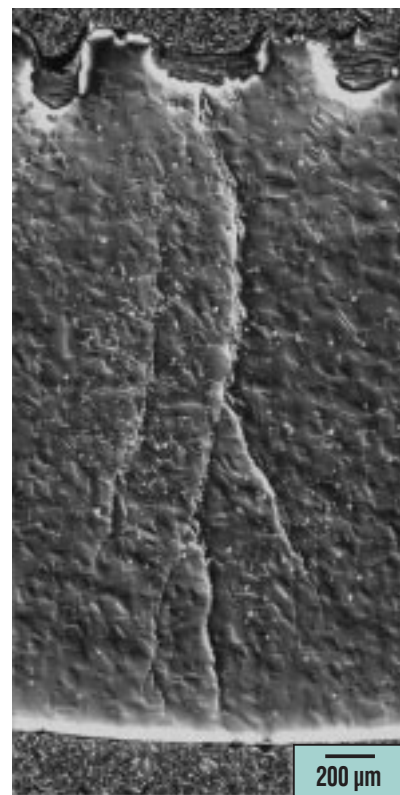
**Abb. 3: Querschliffe zweier Proben aus der Legierung Nicrofer 5923hMo, links bei 350 °C Lochfraß, rechts bei 420 °C kein Angriff (0,05 mol/kg HCl und 0,5 mol/kg O<sub>2</sub>, 34 MPa, 200 h).**

300 °C) die bestimmende Rolle zu spielen [19]. Bei Dichten unterhalb von ca. 200 kg/m<sup>3</sup> wird kein Flächenabtrag mehr gemessen. Lediglich geringer Lochfraß und interkristalline Korrosion wurden bei diesen Temperaturen beobachtet. Die starke Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit von Ni-Basis-Legierungen bei Dichten unter ca. 200 kg/m<sup>3</sup> verdeutlichen die Aufnahmen der Abb. 3, in der metallographische Querschliffe einer Probe der Legierung Nicrofer 5923hMo bei zwei verschiedenen Temperaturen zu sehen sind. Der Unterschied zwischen der bei 350 °C (links) und 420 °C (rechts) ausgelagerten Probe ist deutlich [3]. Neuere Langzeituntersuchungen [17] bestätigen die gute Korrosionsbeständigkeit auch von Inconel 625 bei geringen Dichten.

Die häufigste Ursache für eine Leckage des Rohrreaktors ist Spannungsrisskorrosion, die im Temperaturbereich um 280 °C auftreten kann. Auch die Ni-Basis-Legierung Hastelloy C-22 zeigte Spannungsrisskorrosion. In Abb. 4 ist zu sehen, dass die Risse meistens von den Böden

der Korrosionslöcher ausgehen. Chemische und mechanische Faktoren begünstigen dort den Start derartiger Risse.

Die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass alle untersuchten Ni-Basis-Legierungen ein ähnliches Korrosionsverhalten aufweisen. Es liegt nahe, dass diese Legierungen unter den gewählten Versuchsbedingungen (saure, chlorid- und sauerstoffhaltige wässrige Lösungen unter SCWO-Bedingungen) dem gleichen Korrosionsmechanismus folgen (Abb. 5). Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 300 °C schützt ein Film aus Cr- und Ni-Oxiden die Oberfläche vor der sauren Lösung. Bei höheren Temperaturen reicht die Oxidationskraft der Lösung aus, um Cr (III) zu Cr (VI) zu oxidieren. NiO wird aufgelöst. Die Legierung ist somit ungeschützt und in der Lösung nicht beständig. Bei noch höheren Temperaturen bzw. niedrigerer Dichte der Lösung werden die Ni-Salze und das NiO unlöslich und NiO schützt die Legierung vor Oxidation. Chrom dagegen verlässt als Dichromsäure die überkritische Zone des Reaktors.



**Abb. 4: Spannungsrisskorrosion beim Werkstoff Hastelloy C 22 (280 °C, 79 h, 0,1 mol/kg HCl und 0,5 mol/kg O<sub>2</sub>; 38 MPa).**

Der Korrosionsmechanismus in schwefel- und sauerstoffhaltigen Lösungen ist ähnlich [19]. Wichtig ist, dass schwefelsaure Lösun-

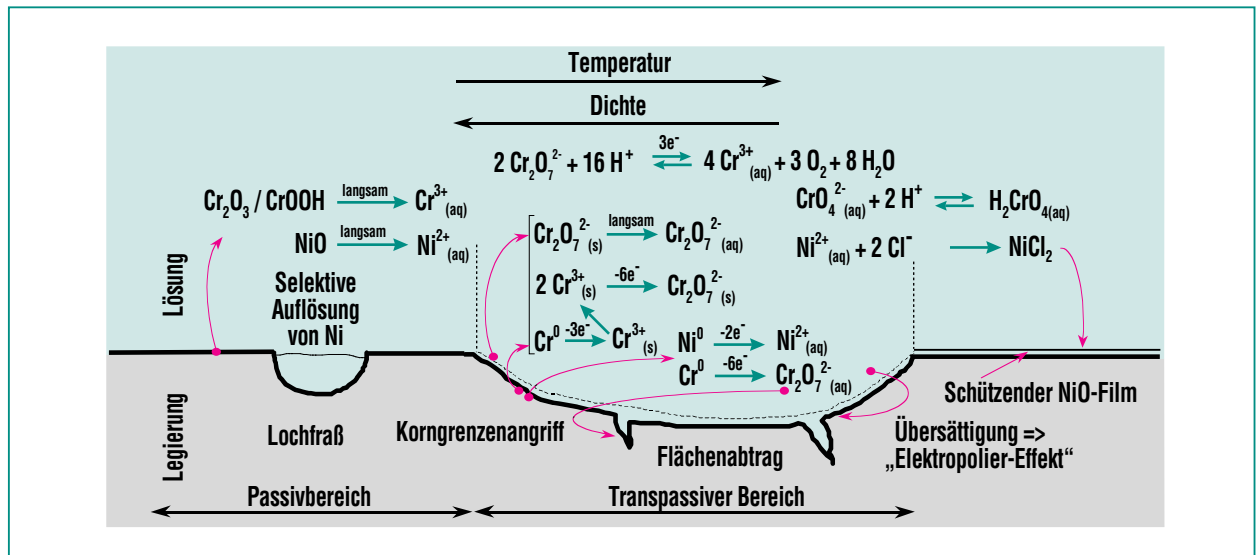


Abb. 5: Korrosionsmechanismus von Ni-Basis-Legierungen in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen bei hohem Druck und Temperaturen von 150°C bis 500°C.

gen bei Ni-Basis-Legierungen keine Spannungsrissskorrosion verursachen. Es wurde auch kein typischer Lochfraß beobachtet, lediglich relativ flache Mulden. Nur Flächenkorrosion und interkristalliner Angriff wurden gemessen. Die absoluten Korrosionsraten in Schwefelsäure sind etwa halb so hoch wie im Fall von Salzsäurelösungen.

In Phosphorsäure dagegen ist die Korrosionsmorphologie an-

ders. Die stärkste Korrosion kommt bei überkritischen Temperaturen, etwa 450 °C vor. Hier ist der Korrosionsmechanismus noch nicht endgültig geklärt. Verdünnte phosphorsaure Lösungen verursachen keine messbare Korrosion. Wird aber die Phosphorsäurekonzentration um den Faktor 3 auf 0,15 mol/kg erhöht, beginnt eine lochfraßähnliche lokale Korrosion, die schnell

er als alle bis jetzt gemessenen Korrosionsphänomene ist.

In alkalischen und neutralen Lösungen sind die Korrosionsphänomene wesentlich schwächer ausgeprägt als in sauren Lösungen (Abb. 6). Erwartungsgemäß nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen (Temperaturen bis etwa 350 °C) bei höheren pH-Werten stark ab. Erwähnenswert ist nur die Lochfraßkorrosion in NaCl-haltigen

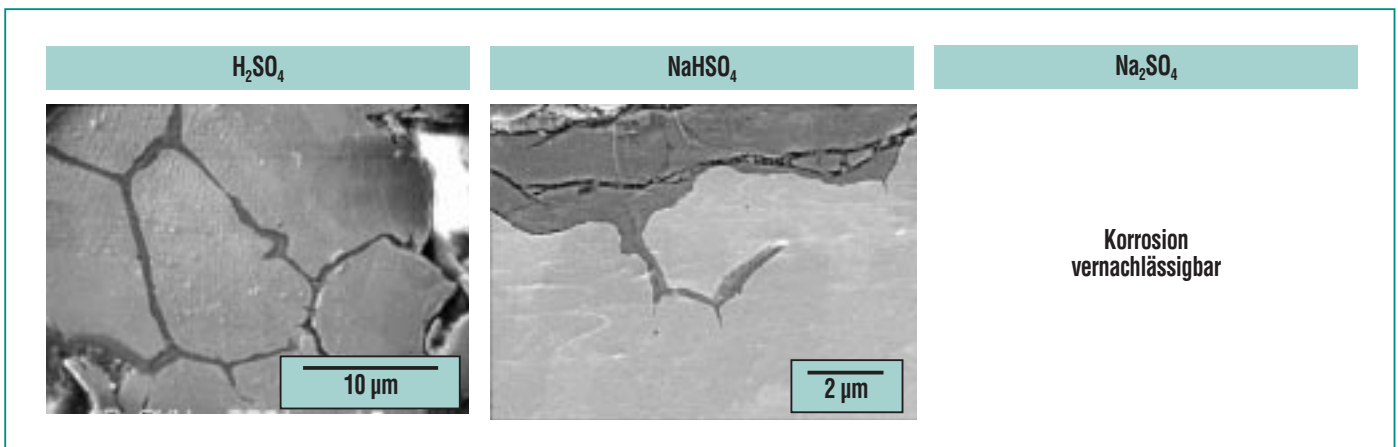


Abb. 6: Korrosion von Inconel 625 in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (280°C, 100 h, 24 MPa, Daten aus [19]).

Lösungen mit ähnlich hohen Werten wie in HCl-Lösungen. Bei Temperaturen über 350 °C wurden nur wenige Versuche durchgeführt, da Salze und Laugen – im Gegensatz zu den meisten Säuren – in überkritischem Wasser praktisch nicht löslich sind. Wenn es bei diesen Temperaturen zur Phasentrennung und Bildung von dichten Salzsolen kommt – die Gefahr besteht bei KOH- und NaOH-Lösungen – dann ist die Werkstoffkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff sehr schnell. Da dieser Korrosionsprozess bei hohen Temperaturen (z.B. 600°C) stattfindet, ist die Korrosionsgeschwindigkeit für die Durchführung des SCWO-Prozesses mit Inconel 625 als Reaktorwerkstoff zu hoch. Eine eingehende Untersuchung dieses Problems wurde jedoch bis jetzt noch nicht durchgeführt.

Bei der Vergasung von Methanol in überkritischem Wasser erleidet Inconel 625 (600°C, 25 MPa, ca. 1000 h, 5 Gew% CH<sub>3</sub>OH) einen erheblichen Duktilitätsverlust (Sprödigkeit) des Werkstoffes bei Temperaturen oberhalb von 550°C. Dieser liegt jedoch im Bereich der bekannten rein thermischen (unerwünschten) Eigenschaften des Werkstoffes. Anzeichen von Spannungsrisskorrosion wurden nicht gefunden. Weitere Versuche sollen klären, ob das Produktgas H<sub>2</sub> die Werkstoffsprödigkeit verstärkt. Auch die Korrosion in Anwesenheit von Heteroatomen wie Stickstoff und Schwefel soll experimentell untersucht werden.

### Sondermetalle

Wenn Ni-Basis-Legierungen nicht die erwünschte Korrosionsbeständigkeit zeigen, werden in der Technik oft Sondermetalle wie Titan, Tantal, reines Nickel oder Edelmetalle wie Gold und Platin eingesetzt. All diese Materialien haben unter bestimmten Umständen sehr gute Korrosionseigenschaften, sind aber zugleich teuer und haben schlechte Festigkeiten bei hohen Drücken und Temperaturen. Somit werden diese Metalle meistens als dünne Innenauskleidung von Reaktoren eingesetzt. Für Hochdruckanwendungen wie SCWO wird dann eine Kombination aus einem druckstabilen Reaktor aus Edelstahl oder einer Ni-Basis-Legierung mit einem gut angepassten Liner aus diesen Metallen gefertigt.

Vor allem Titan hat sich als korrosionsbeständig in HCl-haltigen Lösungen auch für den Temperaturbereich um 350 °C herausgestellt. In schwefelsauren oder konzentrierteren phosphorsauren

Lösungen hingegen wird auch Titan trotz des sehr hohen Sauerstoffpartialdruckes angegriffen [17]. Abb.7 zeigt ein fast vollständig oxidiertes Stück Ti-Liner im Kühlerbereich.

### Keramische Werkstoffe

Nachdem in den orientierenden Versuchen [4] vor allem die oxidkeramischen Werkstoffe auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-Basis durch ihre Korrosionsresistenz aufgefallen waren, wurden fünf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken und drei ZrO<sub>2</sub>-Keramiken für die weiteren Arbeiten ausgewählt. Durch die Variation der Temperatur, des pH-Werts und der korrosiven Spezies (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) wurde der Einfluss der physikalischen und chemischen Eigenschaften der wässrigen Lösung auf die Korrosionsbeständigkeit dieser Oxidkeramiken untersucht [18]. Bei allen Versuchen wurde der Druck konstant auf 27 MPa gehalten.

Dabei handelte es sich um ein mit 10 Masse% ZrO<sub>2</sub> verstärktes Aluminiumoxid der Friatec AG (Zirco-

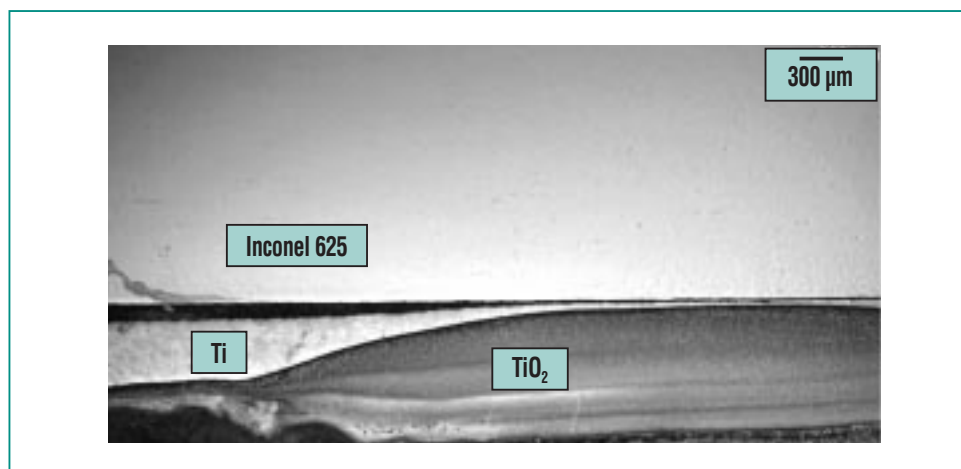


Abb. 7: Korrosiver Angriff von 0,02 mol/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,5 mol/kg O<sub>2</sub> auf den Kühlerbereich eines titanausgekleideten Inconel 625-Reaktors nach 1073 h bei 24 MPa.

nia Toughened Alumina, ZTA), zwei hochreine, feinkörnige Aluminiumoxid-Keramiken (> 99,99 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und zwei handelsübliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe (Degussit Al23, Friatec AG und Dynalox A100, Dynamic Ceramic Ltd., beide 99,5 – 99,7 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), die MgO als Sinterhilfsstoff und Verunreinigungen von  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  enthielten. Diese Verunreinigungen besitzen nur eine geringe Löslichkeit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und wandern beim Sinterprozess an die Korngrenzen und reichern sich dort an oder bilden eine Korngrenzphase aus.

Die drei  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe können wie folgt charakterisiert werden:

Der Werkstoff FZM der Friatec AG ist ein auf maximale Festigkeit ausgelegter Mg-PSZ. Die Keramik besteht aus einer Matrix von kubischen Körnern, in der 22 Vol.% tetragonales  $\text{ZrO}_2$  und 9 Vol.% monoklines  $\text{ZrO}_2$  in der kubischen Matrix generiert wurden. Die kubische und tetragonale Phase des Werkstoffs sind bei Raumtemperatur nur metastabil, d.h. sie bleiben nur erhalten, wenn die Keramik nach dem Sintern schnell abgekühlt wird. Bei sehr langsamem Abkühlen wandelt sich MgO-haltiges kubisches  $\text{ZrO}_2$  bei ca. 1400°C in tetragonales  $\text{ZrO}_2$  um, welches sich bei ca. 1000°C in MgO und monoklines  $\text{ZrO}_2$  zersetzt. Da sich 0,25 Masse% des Glasbildners  $\text{SiO}_2$  (neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) als Verunreinigung in diesem Material befinden, bilden sich beim Sintern an den Korngrenzen des Materials noch zwei silikatreiche Phasen. Weiterhin wurde ein im Hinblick auf Festigkeit und Ge-

halt an tetragonaler Phase (33 Vol.%) optimierter (Mg,Y)-PSZ verwendet. Da die Ausgangspulver wenig verunreinigt sind, enthalten die Korngrenzen dieses Werkstoffs keine amorphe Phase. Der hier verwendete Ce-TZP ist ein Werkstoff, der aus 100% tetragonalen Kristalliten aufgebaut ist. Aufgrund des hochreinen Pulvers konnte weder eine andere Phase noch ein amorpher Film an den Korngrenzen gefunden werden.

Soll eine Keramik als Reaktorwerkstoff in einem Hochtemperatur- und Hochdruckprozess wie dem SCWO-Verfahren eingesetzt werden, so muss sie eine genügend hohe Resistenz gegen interkristalline Korrosion und Materialabtrag durch Auflösung aufweisen. Findet ein Materialabtrag statt, so verringert sich die Wandstärke, und die Belastbarkeit des Materials geht stark zurück. Bis zu einer Abtragsrate von 0,2  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$  gilt ein Werkstoff als vollkommen beständig, bis 2,4  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$  als praktisch beständig und bis 24  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$  als wenig beständig. Interkristalline Korrosion schädigt das Gefüge des Werkstoffs. Die mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Bruchfestigkeit verringern sich dementsprechend und das Material bricht bei Unterschreitung der für die Anwendung nötigen Festigkeitswerte. Eine Bewertung der Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion existiert nicht. Es ist aber zu erwarten, dass schon ein relativ geringer interkristalliner Angriff die Festigkeit einer Keramik reduziert.

In HCl können beide hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken bis zu einer

Temperatur von 290°C als praktisch beständig angesehen werden. Zwischen 340°C und 500°C ist die Abtragsrate weiterhin sehr gering, jedoch ist die interkristalline Korrosion zu stark für den Einsatz als Reaktorwerkstoff. Die handelsüblichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe unterliegen höheren Abtragsraten und einer noch stärkeren interkristallinen Korrosion, da diese einen höheren Verunreinigungsgrad und somit weniger korrosionsresistente Korngrenzen besitzen als hochreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe. Ein Einsatz dieser Werkstoffe für SCWO-Reaktoren ist nicht zu empfehlen. ZTA ist aufgrund der im Vergleich zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen ohne  $\text{ZrO}_2$ -Verstärkung höheren Festigkeit besonders interessant. Das Korrosionsverhalten ist bei 240°C und 290°C mit dem der hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken vergleichbar. Die Verwendung des Werkstoffes ist jedoch aufgrund der zwischen 340°C und 390°C auftretenden starken interkristallinen Korrosion nur bedingt möglich. Die Korrosionsresistenz der  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe FZM und (Mg,Y)-PSZ ist gering, da MgO von der verdünnten HCl-Lösung aufgelöst wird. Die Folge des MgO-Verlusts ist die Umwandlung der instabilen kubischen und tetragonalen Hochtemperaturphasen in die stabile monokline Phase. Dies ist mit Volumenvergrößerung, Rissbildung und einem Festigkeitsverlust bis hin zur Zerstörung des Gefüges der betroffenen Keramik verbunden (Abb. 8). Lediglich Ce-TZP eignet sich bis zu einer Temperatur von 420°C gut als Werkstoff für SCWO-Reaktoren. Ab 440°C ist der Einsatz von Ce-TZP auf-



grund starker interkristalliner Korrosion nicht zu empfehlen.

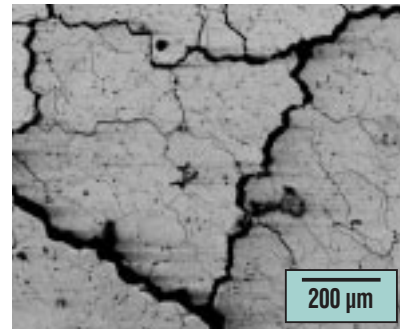
In  $H_2SO_4$  sind alle untersuchten  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Werkstoffe wenig beständig. Keine der untersuchten Oxidkeramiken kommt als Werkstoff für die Behandlung schwefelsaurer Lösungen in Frage.

In  $H_3PO_4$  bilden alle  $Al_2O_3$ -Werkstoffe nach kurzer Auslagerungsdauer eine schützende  $AlPO_4$ -Schicht aus. Daher werden nur ein geringer Masseverlust und eine geringe interkristalline Korrosion beobachtet. Die  $MgO$ -haltigen  $ZrO_2$ -Keramiken sind bis  $290^\circ C$  wenig stabil gegen Phasenumwandlungen,  $(Mg,Y)$ -PSZ zeigt sogar Spannungsrisskorrosion.  $Ce$ -TZP dagegen ist bei diesen Temperaturen sehr korrosionsresistent. Alle drei  $ZrO_2$ -Werkstoffe zeigen zwischen  $340^\circ C$  und  $500^\circ C$  aufgrund der Bildung einer  $ZrP_2O_7$ -Schicht eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und können daher wie die  $Al_2O_3$ -Werkstoffe als Reaktormaterial eingesetzt werden.

In wässriger  $NaOH$  ist die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  sehr hoch. Dementsprechend ist die bei den  $Al_2O_3$ -Keramiken gemessene Abtragsrate viel zu hoch für den Einsatz als Konstruktionsmaterial eines SCWO-Reaktors (s. Abb. 9). Nur ZTA ist bis zu einer Temperatur von  $390^\circ C$  praktisch beständig. Beide  $MgO$ -haltigen  $ZrO_2$ -Keramiken sind bei  $290^\circ C$  und  $340^\circ C$  wenig stabil gegen Phasenumwandlungen, bei  $(Mg,Y)$ -PSZ tritt – wie in  $HCl$  und  $H_3PO_4$  – Spannungsrisskorrosion auf.  $Ce$ -TZP dagegen ist zwischen  $290^\circ C$  und  $390^\circ C$  in  $NaOH$  sehr beständig.

### Lösungen des Korrosionsproblems

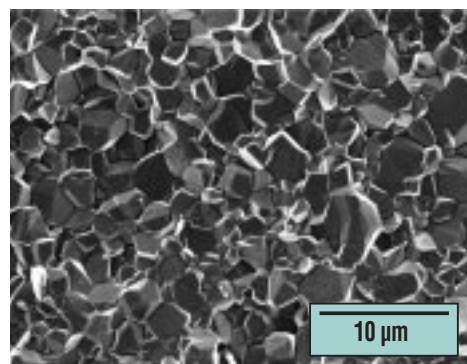
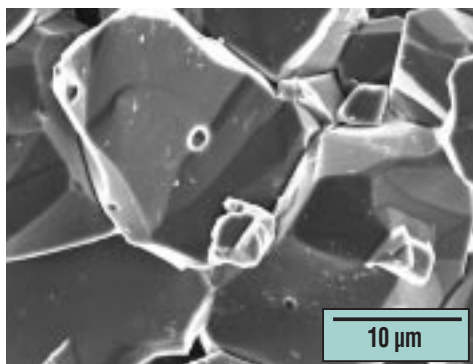
Die Korrosion in einer SCWO-Anlage ist nicht einheitlich. Stärker betroffen sind die Bereiche des Vorwärmers und des Kühlers. Für den überwiegenden Teil der Anlage kann das Korrosionsproblem einfach beherrscht werden. Zu den möglichen Lösungen des Korrosionsproblems zählen Modifikationen bei der Prozessführung, zu denen auch der



**Abb. 8:** Rissbildung an der Oberfläche von  $Mg$ -PSZ. ( $0,1 \text{ mol/kg HCl}$ ,  $27 \text{ MPa}$ ,  $420^\circ C$ ,  $200 \text{ h}$ ).

SCWO-Reaktor des ITC-CPV mit einer permeablen, von reinem Wasser durchströmten Innenwand („Schwitzwandreaktor“) zählt [22], und die pH-Einstellung nach der Reaktionszone und vor dem Kühler. Bei letzterem wird eine genaue Menge Lauge dem heißen Fluid zugeführt mit dem Zweck, das Fluid auf unterkritische Temperaturen abzukühlen und gleichzeitig zu neutralisieren [6].

Eleganter ist jedoch der Einsatz von Werkstoffkombinationen zur Minimierung der Korrosion ohne dabei die Prozessführung ändern



**Abb. 9:** Oberfläche von Degussit  $Al_{23}$  (links) und einem hochreinen  $Al_2O_3$  (rechts) nach Exposition in  $0,1 \text{ mol/kg NaOH}$ ,  $27 \text{ MPa}$ ,  $390^\circ C$ ,  $50 \text{ h}$ .

zu müssen. Wie bereits erwähnt, kann der Hochtemperaturteil des Reaktionssystems aus einer Ni-Basis-Legierung bestehen. Der Kühler und eventuell der Vorwärmer sollen mit Linern geschützt werden. Mehrere Langzeitversuche ( $t > 1000$  h) zur Demonstration der Korrosionsbeständigkeit

von Reaktoren aus Inconel 625 mit einem Liner aus reinem Titan zeigten, dass diese Werkstoffkombination für HCl- und verdünnte  $H_3PO_4$ -haltige Lösungen gut geeignet ist [17]. Es wurde kein Reaktor-Versagen beobachtet und die Metall-Konzentrationen im Effluent waren durchweg

sehr gering. Für  $H_2SO_4$ - und  $O_2$ -haltige Lösungen scheint Platin ein geeigneter Werkstoff zu sein. Dies muss aber experimentell noch verifiziert werden. Eine Neutralisation des Produktstroms nach der heißen Reaktionszone [6] scheint hier jedoch die bessere Lösung zu sein.

## Literatur

- [1] S. Fodi, A. Ruck, J. Konys, J. Hausselt  
*Korrosionsuntersuchungen an metallischen Werkstoffen für Anlagen zur überkritischen Schadstoffzersetzung* Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe 31 (1999), 29-36.
- [2] N. Boukis, M. Schacht  
*Vorrichtung zur Durchführung von chemischen Reaktionen* Patent Nr. 44 43 452 Deutsches Patent- und Markenamt 19.12.1996.
- [3] N. Boukis, G. Franz, C. Friedrich, W. Habicht, K. Ebert  
*Corrosion Screening Tests with Ni-Base Alloys in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen* HTD-Vol. 335 Proceedings of the ASME Heat Transfer Division (International Mechanical Engineering Congress and Exposition, USA) Volume 4 (1996), 159-167.
- [4] N. Boukis, N. Claussen, K. Ebert, R. Janssen, M. Schacht  
*J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997), 71-76.
- [5] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Corrosion* 54 (1998), 824-834.
- [6] P. Kritzer, N. Boukis  
*Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen in überkritischen wässrigen Systemen.* Patent 19747696, Deutsches Patent- und Markenamt 28.4.1999.
- [7] N. Boukis, C. Friedrich, E. Dinjus  
*Titanium as reactor material for SCWO applications. First experimental results* NACE, Corrosion '98, Paper Nr. 98417, USA, 1998.
- [8] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Corrosion* 54 (1998), 689-699.
- [9] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Mater. Corr.* 49 (1998), 831-839.
- [10] P. Kritzer, N. Boukis, G. Franz, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci. Lett.* 18 (1999), 25-27.
- [11] C. Friedrich, P. Kritzer, G. Franz, N. Boukis, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci.* 34 (1999), 3137-3141.
- [12] M. Schacht, N. Boukis, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci.* 35 (2000), 6251-6258.
- [13] M. Schacht, N. Boukis, E. Dinjus, K. Ebert, R. Janssen, F. Meschke, N. Claussen  
*J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998), 2373-2376.
- [14] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci. Lett.* 18, (1999) 771-773
- [15] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Corrosion* 56 (2000), 265-272.
- [16] N. Boukis, H. Schmieder, J. Abeln, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, M. Schacht, E. Sadri  
*Gasification of High Moisture Waste Biomass in Supercritical Water* ISSF 2000; April 8-12, Atlanta, USA
- [17] N. Boukis, G. Franz, W. Habicht, E. Dinjus  
*Corrosion resistant materials for SCWO-applications. Experimental results from long-time experiments.* NACE, Corrosion 2001, USA, Paper No. 01353.
- [18] M. Schacht  
*Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und Zirkondioxid-Basis in wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen* Wissenschaftliche Berichte FZKA 6112, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998.
- [19] P. Kritzer  
*Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen. Einfluß der Parameter Temperatur, Druck, pH-Wert und Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat auf das Korrosionsverhalten* Wissenschaftliche Berichte FZKA 6168, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998.
- [20] C. Friedrich  
*Das Korrosionsverhalten von Titan und Titanlegierungen während der Oxidation in überkritischem Wasser* Wissenschaftliche Berichte FZKA 6297, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999.
- [21] P. Kritzer, M. Schacht, E. Dinjus  
*Mater. Corr.* 50 (1999), 505-516.
- [22] H. Schmieder, J. Abeln  
*Chem. Eng. Technol.* 22 (1999), 903-908.