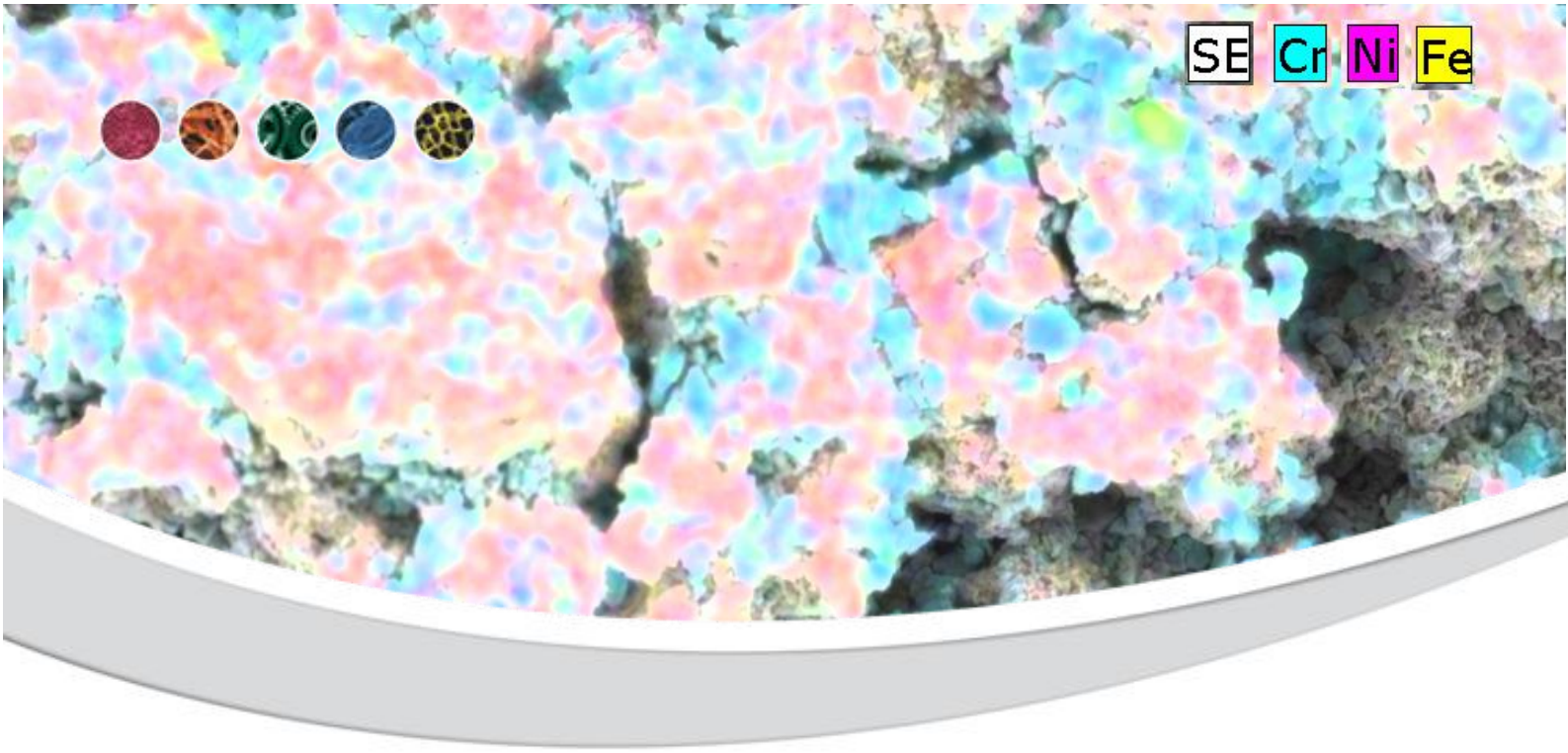


›› Wissen schafft Fortschritt

›› NH_3-Korrosion an einem Reaktorrohr: REM/EDX- und XRD-Untersuchungen

› Demo-Bericht 20110916

› GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
› Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding
› Tel. +49 (0) 8106 994 110 › Fax +49 (0) 8106 994 111
› Mail info@gwp.eu › Web www.gwp.eu

Deutscher Akkreditierungs Rat
DGA-PL-6358.05

GWP

Demo-Bericht 20110916

NH_3-Korrosion an einem Schutzgas-Reaktorrohr: REM/EDX- und XRD-Untersuchungen

Zusammenfassung:

Ein Reaktor-Rohr zur Schutzgasgewinnung aus Ammoniak wandelte sich im Aufheizbereich – vermutete Temperatur ca. 400 bis 600 °C – stark um.

Das Korrosionsprodukt des hitzebeständigen Rohrs wurde mittels REM/EDX und XRD untersucht.

Es wird gezeigt, I) dass die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials nicht der nominellen Zusammensetzung des geforderten Materials besitzt und demnach eine falsche Werkstoffbezeichnung für den Korrosionsfall verantwortlich ist, II) dass die Korrosionsprodukte überwiegend amorph sind.

Auftraggeber:	**Berichtsdatum**: 2011-10-15
Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH	**Berichterstatter**: Dr. Casjen Merkel
Marketing	**Interne Prüfung**: Dr. Julius Nickl
	Seitenanzahl des Berichts: 9
	Anhang: -
Verteiler:	**Status**: öffentlich
GWP-Marketing	
Dossier-Archiv GWP	**Ansprechpartner**: Frau Pia Thaller

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
Georg-Wimmer-Ring 25
D-85604 Zorneding/München
☎ +49 (0)8106 994 110
+49 (0)8106 994 111
www.gwp.eu

Geschäftsführer Dr. J. Nickl
HRB 53245 München
USt-ID DE 131179893
Steuer-Nr. 114/127/90067
info@gwp.eu

KRSK München-Starnberg
Konto 270 369 226
BLZ 702 501 50
SWIFT-BIC BYLADEM1KMS
IBAN DE21 7025 0150 0270 3692 26

Raiffeisenbank Zorneding eG
Konto 99 619
BLZ 701 696 619
SWIFT-BIC GENODEF1ZOR
IBAN DE06 7016 9619 0000 0996 19

Deutscher Akkreditierungs Rat
DGA-PL-6358.05

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung 2
2. Erhaltene Proben 2
3. Untersuchungen 2
3.1 Makroskopische Dokumentation und Handversuche 2
3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, EDX) 3
3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) 3
4. Ergebnis und Bewertung 4
Bildanhang 5

1. Aufgabenstellung

Am Beispiel eines korrodierten Rohrs sollen im Rahmen eines Demo-Berichtes die GWP-Methoden REM/EDX und XRD vorgestellt werden, die üblicherweise für Labor-Services oder Schadensanalysen Anwendung finden.

Bei dem Rohr sollte es sich um ein 2.4816 Rohr handeln das für Ammoniakgase im Bereich zwischen 300° und 950°C Verwendung findet und hierbei im Betrieb bereits nach zwei Jahren korrodiert ist.

Die Untersuchung gliedert sich in folgende Bereiche:

- makroskopische Dokumentation
- Elementanalyse mittels EDX
- Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

2. Erhaltene Proben

Der GWP wurden folgende Proben zur Verfügung gestellt:

Tabelle 1: erhaltene Proben

Eingang	GWP #	Bezeichnung	Bemerkung
2010-09-16	20110916-01	Stahlrohr, Durchmesser 120 mm, Wandstärke 6 mm	Cr-Ni-Stahl, , korrodiert

3. Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden von 2011-09-16 bis 2011-09-22 durchgeführt.

3.1 Makroskopische Dokumentation und Handversuche

Zur makroskopischen Dokumentation wurden die in Bild 1 und 2 gezeigten Aufnahmen angefertigt. Das Korrosionsprodukt weist eine dreiteilige Zonierung auf (Bild 3). Die Zonierung gibt den zeitlichen Ablauf der Korrosionsentwicklung wieder und ist mit unten (zum Rohrrand gewandt), mitte und oben (zum Rohinneren gewandt) gekennzeichnet. Das

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

Rohr wurde für heißes Ammoniakgas verwendet, um Ammoniak über einen Nickel-Katalysator zu Wasserstoff und Stickstoff zu zersetzen (Formiergasbildung)[1].

$$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$$

Ein einfacher Versuch mittels hochkonzentrierter NaOH-Lösung ergibt ein Ausgasen von NH_3 und bestätigt den Korrosionsweg durch Nitridbildung:

$$Cr + NH_3 \rightarrow CrN_x$$

$$Ni + NH_3 \rightarrow NiN_x$$

$$Fe + NH_3 \rightarrow FeN_x$$

3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, EDX)

Die Übersichtsaufnahme (Bild 4) zeigt ein nahezu pulverförmiges Material. Unterschiede zwischen den Schichten lassen sich allerdings nur in den EDX-Analysen erkennen (Bild 5). Hier wird deutlich, dass zwischen der oberen und der unteren Schicht der Eisen-Gehalt abnimmt. In der unteren Schicht sind vor allem die niedrigen Gehalte an Fe und Ni auffällig, sowie der hohe Al-Gehalt.

Die kundenseitig als 2.4816 Legierung bezeichnete Probe (siehe Tabelle 3, Bild 6) enthält deutlich zu wenig Ni, daher handelt es sich um eine andere Nickelbasislegierung. Es stehen hierbei 3 verschiedene Legierungen zu Auswahl:

- C94001 (CN)
- GiX50NiCr52-19 (ISO)
- SCM440 (JP)

Tabelle 2: Elementverteilung basierend auf EDX-Analysen in Gew.-%-

Probenschicht	Fe	Cr	Ni	O	N	Al	Si
Oben	38,09	20,44	9,22	28,05	2,17	0,082	1,91
Mitte	25,28	23,97	7,96	28,78	7,91	0,29	5,78
Unten	21,61	22,57	7,74	27,49	13,06	3,07	4,43

Tabelle 3: Elementverteilung im nicht korrodierten Rohr (Gew.-%)

Probe	Fe	Cr	Ni	Ti	Al	Si	Nb
Nomineller 2.4816	6,0-10,0	14,0-17,0	> 72	< 0,3	< 0,3	< 0,5	-
Reaktor-Rohr	29,59	18,07	49,74	0,24	0,04	0,64	1,68

3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die deutlichen Unterschiede in der Elementverteilung lassen einen unterschiedlichen Chemismus vermuten, der durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden kann. Es ist, wie auch aus Bild 8, zu erkennen, dass die obere Schicht deutlich mehr Peaks zeigt als die Mittlere. Diese zeigt wiederum mehr Peaks als die Untere. Entsprechend unterscheiden sich die kristallinen Phasenanteile der verschiedenen Schichten.

[1] Für die Technologie vergleiche z.B. www.candcs.de

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

Sämtlichen Schichten ist gemein, dass sie große amorphe Anteile enthalten. Darüber hinaus sind auch zwei verschiedene Phasen in allen Schichten gleichermaßen vertreten. Dies wären Carlsbergit (kubisches CrN), sowie Tetrataenit (tetragonales FeNi). In der mittleren und oberen Schicht findet sich zudem noch Magnetit (Fe_3O_4). Die obere Schicht enthält noch zwei weitere Phasen. Zum einen Kamacit ($Fe_{0.92}Ni_{0.08}$) und eine nicht identifizierbare Phase. Bei dieser ist nur der Primärpeak zu sehen, weswegen sie sich nicht bestimmen lässt. Anhand der Peakintensität des Carlsbergits lässt sich klar sagen, dass es sich hierbei nur um geringe Mengen kristallinen Materials handeln kann, da diese kaum über das amorphe Signal reicht. Entsprechend wenig kristallines Material liegt insgesamt vor.
Die vorgefundene Phase Magnetit – ein Eisenoxid – kann nur durch Oxidation z.B. durch Lufteintritt beim Handling des heißen Rohres nachträglich entstanden sein.

4. Ergebnis und Bewertung

Bei den Korrosionsprodukten handelt es sich um schwarze Partikel, die fest mit dem Grundmaterial verbunden sind. Eine dreiteilige Zonierung von außen nach innen lässt sich erkennen.

Die Elementverteilung der verschiedenen Korrosionsschichten, als auch des Grundmaterials wurde gemessen.

In der Phasenanalyse wurden 4 unterschiedliche Produkte der Korrosion festgestellt. Die Korrosionsursache liegt in einem fälschlich angegebenen Ausgangsmaterial. An Stelle einer 2.4816 Nickelbasisllegierung wurde eine minderwertige Nickelbasislegierung verbaut. Diese konnte dem korrosiven Ammoniakgasen im Betrieb nicht standhalten und versagte vor der üblichen Standzeit. Bei wiederholtem Auftreten dieses Fehlers empfehlen wir eine stichpunktartige Qualitätssicherung für den Wareneingang um falsch bezeichnetes Rohrmaterial noch vor dem Einbau zu erkennen.

Zorneding, den 15. Oktober 2011

Dr. Casjen Merkel	Dr. Julius A. Nickl
Bearbeiter	interne Prüfung

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

Bildanhang

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20110916 1.4821 NH3 Korrosion\Makro\DSC040.jpg

Bild 1:

Übersichtsaufnahme der Reaktorzuleitung (links die fast durchkorrodierte Zone)

X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20110916 1.4821 NH3 Korrosion\Makro\DSC044-neu.jpg

Bild 2:

Makroaufnahme des korrodierten Bereichs des Rohres.

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

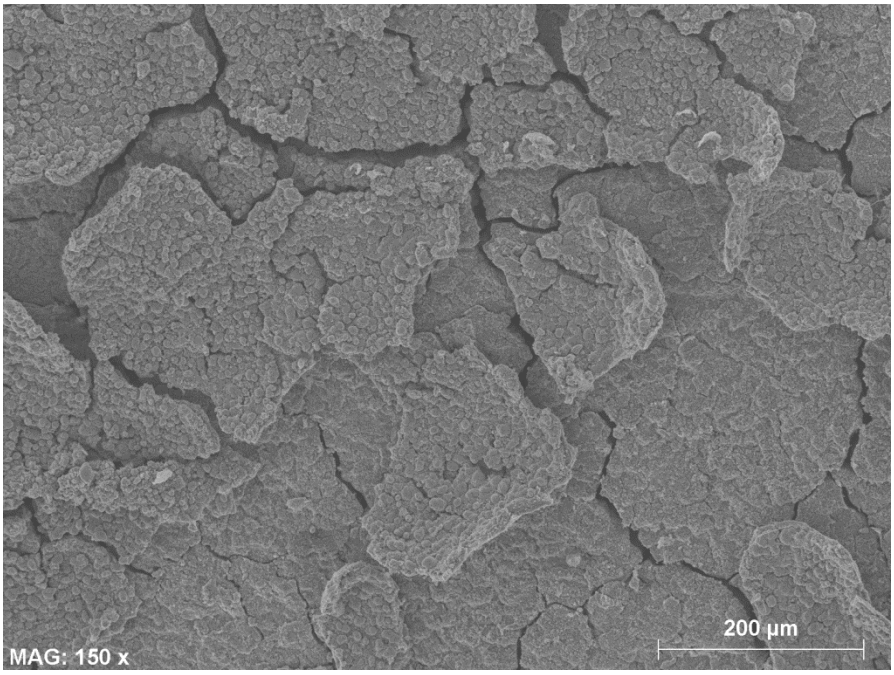
X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20110916 1.4821 NH3 Korrosion\Makro\Probenanordnung_oben_mitte_unten.jpg

Bild 3:

Makroaufnahme des Korrosionsprodukts

Übersicht

Es ist eine deutliche Zonierung des Materials zu erkennen.



X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20110916 1.4821 NH3 Korrosion\REM\20110916_01_REM_01.jpg

Bild 4:

REM-Aufnahme

Übersicht

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

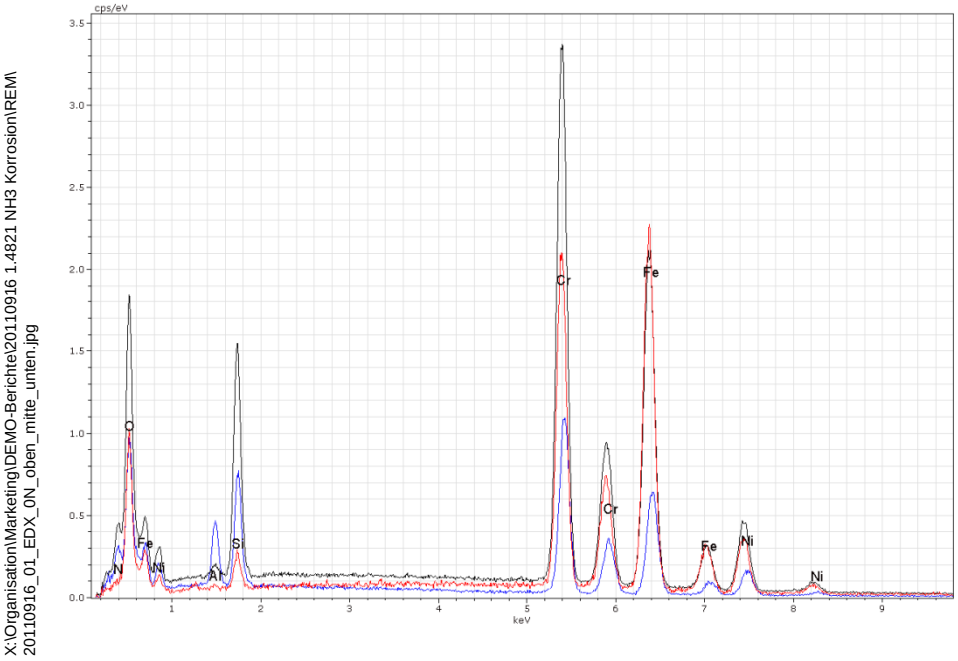


Bild 5:

EDX-Analyse der drei Schichten

Rot: Oben

Schwarz: Mitte

Blau: Unten

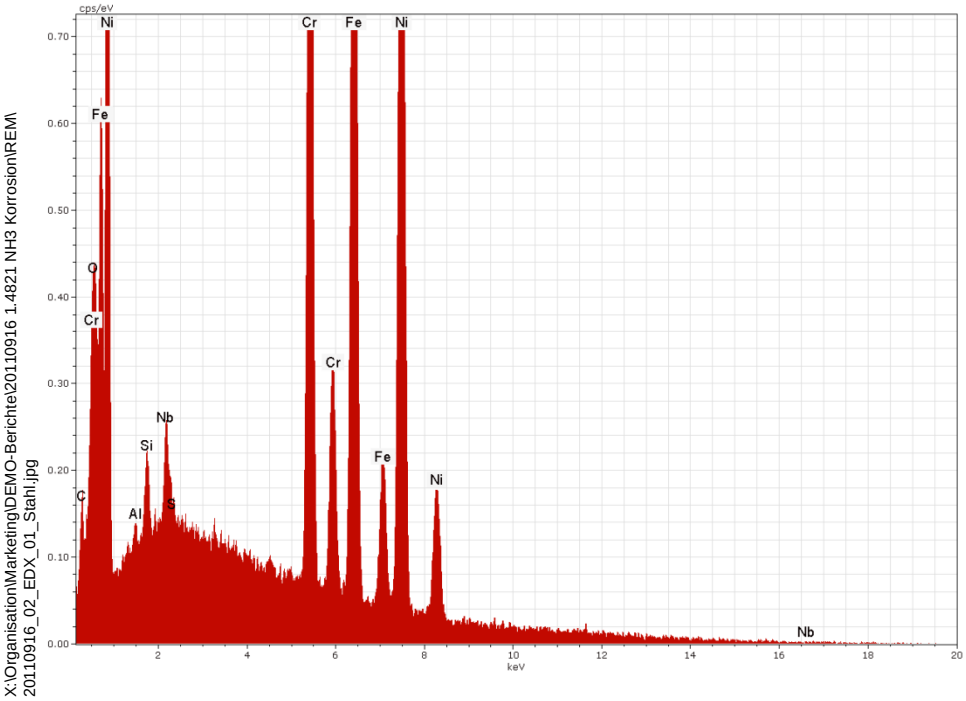
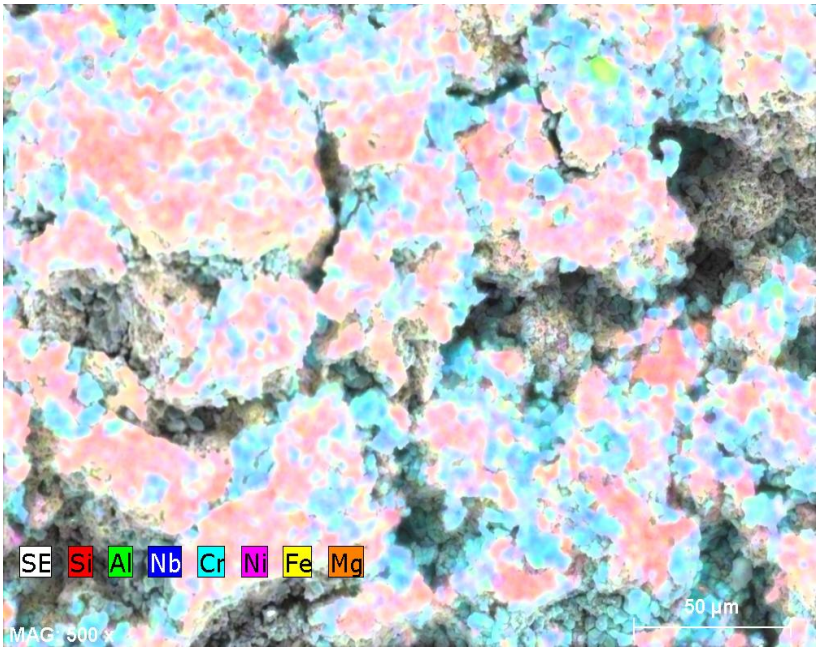


Bild 6:

EDX-Analyse

Rohr-Ausgangsmaterial

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

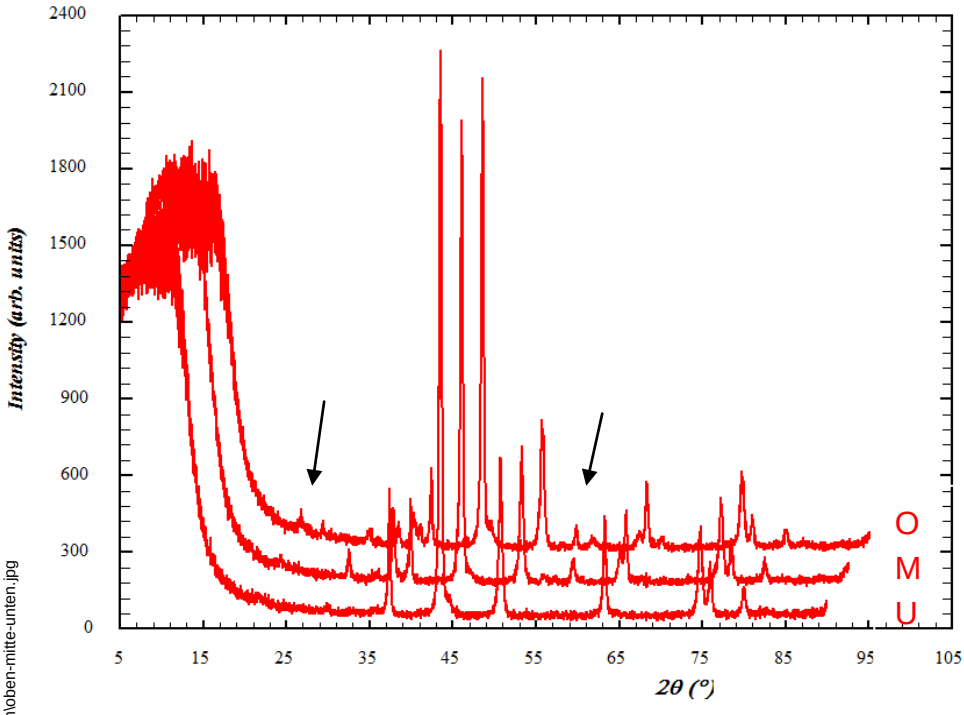


X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20110916 1.4821 NH3 Korrosion\REM\20110916_02_Map_02_mitte_02.jpg

Bild 7:

EDX-Mapping des Korrosionsprodukts

Homogene Verteilung der Elemente.



X:\Organisation\Marketing\DEMO-Berichte\20110916 1.4821 NH3 Korrosion\oben-mitte-unten.jpg

Bild 8:

3D-Plot der Diffraktogramme der oberen, mittleren und unteren Schicht des Korrosionsproduktes zur Verdeutlichung der verschiedenen Phasenanteile.

Obere Schicht.

Mittlere Schicht.

Untere Schicht.

AVW © GWP mbH 2009 BE_Bericht_akkreditiert_REV01.docx
C:\Dokumente und Einstellungen\MCa\Lokale Einstellungen\Temporary Internet Files\Content.Outlook\YYG2V673\20110916 NH3 Korrosion Rev01.docx

» Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

› Analytik

› Werkstoffprüfung

› Materialografie

› Qualitätssicherung

› Schadensanalyse

› Entwicklung

› Laborservices

- › Analytikum
- › Chemie & Korrosionslabor
- › Elektroniklabor
- › Gaslabor
- › Kunststofflabor
- › Materialografie
- › Mikroskopie REM/LIM
- › Umweltsimulation
- › Werkstatt
- › Werkstoffprüfung
- › Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

› Schadensanalyse und Entwicklungsbegleitung

- › Airbag
- › Batterien
- › Baustoffe
- › Fraktographie
- › Heterogene Katalyse
- › Industrielle Prozesse und Produkte
- › Korrosion
- › Kunststoffe
- › Medizintechnik
- › Metallische Gefüge
- › Oberflächentechnik
- › Zerstörungsfreie Prüfung

› GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

› Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding/München

› Tel. +49 (0) 8106 994 110 › Fax +49 (0) 8106 994 111

› Mail info@gwp.eu › Web www.gwp.eu

Deutscher Akkreditierungs Rat

DGA-PL-6358.05

GWP