

---

# **Bedeutung der Deckschichtzerstörung bei rauchgasseitigen und wasser-/dampfseitigen Korrosionsvorgängen**

G. Lüdenbach; VGB PowerTech e.V.

## **1 Einleitung**

Die häufigsten Korrosionserscheinungen an den metallischen Bauteilen des Dampferzeugers in thermischen Kraftwerksanlagen äußern sich durch einen signifikanten Materialabtrag der Rohrwände auf der Rauchgas- oder Wasser-Dampfseite. Unter Umständen finden zusätzlich Neben- und/oder Folgeprozesse statt, die z.B. zu einer überlagerten Schädigung des restlichen Rohrwerkstoffs führen können (z.B. Wasserstoffrisse). Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Risserscheinungen, die durch die Überlagerung einer korrosiven und mechanischen Beanspruchung zustande kommen, wie z.B. dehnungsinduzierte und spannungsinduzierte Risskorrosion (DRK / SpRK). Im vorliegenden Beitrag sollen lediglich die abtragenden Korrosionserscheinungen erläutert werden, wobei insbesondere der Vorgang der Beschädigung bzw. die Zerstörung der auf dem Werkstoff gewachsenen Schutzschichten beschrieben wird. Aus Schadensuntersuchungen lässt sich ableiten, dass in vielen Fällen der korrosiven eine mechanische Beanspruchung überlagert ist, die entscheidend den Materialabtrag durch Deckschichtzerstörung rasant beschleunigt.

Die für bestehende Kesselanlagen überwiegend eingesetzten ferritischen und martensitischen Stähle sind sowohl gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf als auch gegenüber den Rauchgasen nur deshalb beständig, da sie in der Lage sind, sich unter den korrosiven bzw. oxidativen Umgebungsbedingungen durch die Bildung einer Oxidschicht dem weiteren korrosiven Angriff zu entziehen bzw. die Korrosionsprozesse soweit zu reduzieren, dass die Bauteilintegrität für die geplante Nutzungsdauer gewährleistet ist. Daher ist es insbesondere im Rahmen der Inbetriebnahme neuer Anlagen oder Anlagenteile entscheidend, optimale Voraussetzungen für die Schutzschichtbildung sowohl auf der Wasser-/Dampf- aber auch auf der Rauchgasseite zu schaffen. Die Voraussetzungen für die Bildung einer guten

---

Schutzschicht müssen aber auch im weiteren Betrieb aufrecht erhalten bleiben.

Im Folgenden soll versucht werden, die Bedeutung der schützenden Deckschichten, die sich aufgrund der korrosiven/oxidativen Beanspruchung bilden, hervorzuheben und die Mechanismen aufzuzeigen, unter denen dieser Schutz teilweise oder ganz verloren geht. Hierbei werden Phänomene beschrieben, deren grundsätzliche Aussagekraft sowohl für die Prozesse auf der Wasser-/Dampf- als auch der Rauchgasseite zutreffen.

## **2 Wasser-/Dampfseite**

Wie bereits dargestellt wurde, sind die metallischen Werkstoffe nur unter bestimmten Voraussetzungen im Wasser-Dampfkreislauf einer Kraftwerksanlage beständig. In Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit des Mediums) entstehen gut haftende Schichten des Eisenoxids Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Hierbei ist zu differenzieren, ob die Schichten sich in der wässrigen oder in der dampfförmigen Phase bilden. Im Folgenden wird der Prozess der Schutzschichtbildung am Beispiel typischer Schichtstrukturen auf Verdampfer- und Überhitzerrohren beschrieben.

### **2.1 Oxidation in Heißwasser**

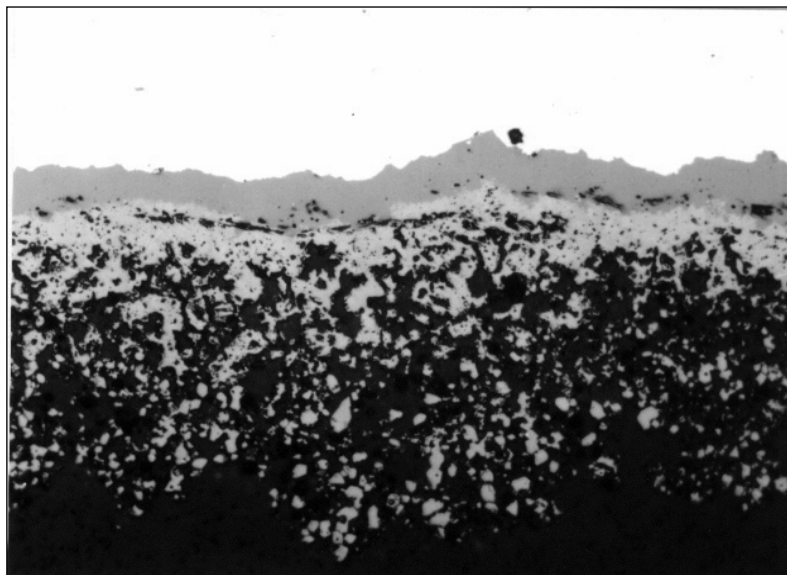
Unterhalb von ca.  $150^\circ\text{C}$  bildet sich im neutralen bzw. alkalischen Bereich an der Metalloberfläche vorwiegend unlösliches Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Bei Raumtemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur zu. Ab einer Temperatur von ca.  $200^\circ\text{C}$  erfolgt die unmittelbare Umwandlung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Die Magnetitbildung erfolgt hierbei sowohl an der Grenzfläche zwischen Rohrwerkstoff und Oxid als auch zwischen Oxid und Wasser. Die sich bildenden Schichten bestehen aus einer so genannten topotaktischen fest haftenden und kompakten Teilschicht, die in den Werkstoff hineinwächst. Dies erfolgt durch die Reaktion von Sauerstoff- bzw. Hydroxylionen, die an die Reaktionsfront zwischen Oxidschicht und Metall diffundieren und mit dem Eisen

---

des Rohrwerkstoffs zu Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) reagieren. An der Reaktionsfront gehen 2- und 3-wertige Eisenionen anodisch in Lösung und diffundieren an die Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Wasser, an der sie zuerst zu Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) und dann nach der **Schikorr-Reaktion** Magnetit bilden:



Darüber hinaus lagern sich noch weitere im Speisewasser vagabundierende Korrosionsprodukte auf der thermisch hoch beanspruchten feuerraumzugewandten Rohrhalbschale ab und bilden mit den „vor Ort“ gewachsenen Magnetitpartikeln eine sehr poröse lockere äußere Teiloxidschicht (Bild 1).



**Bild 1:** Typischer Belagsaufbau auf der Innenoberfläche eines Verdampferrohres im Querschnitt: Rohrwerkstoff (hell) / kompakte topotaktische Teiloxidschicht (dunkelgrau) / lockere Ablagerungsschicht (hellgrau) / Einbettmittel (schwarz) [entspricht im Betrieb der mediuemberührten Oberfläche]

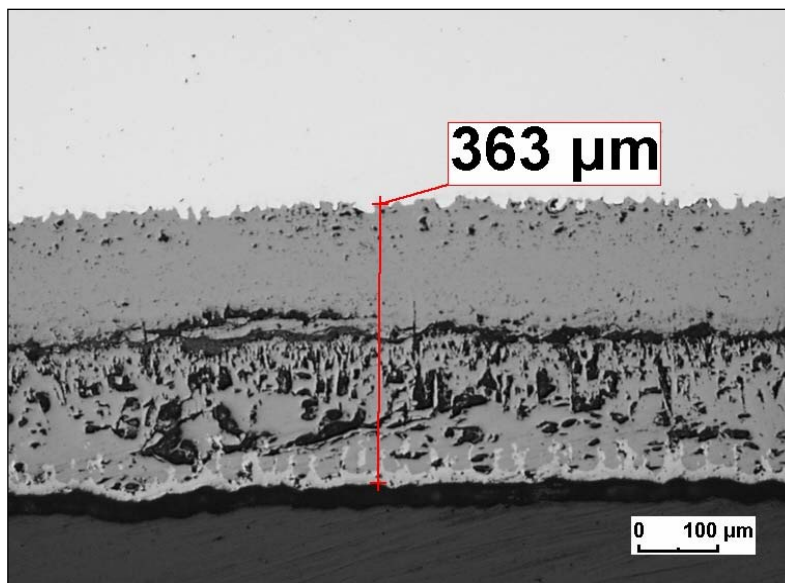
---

Das Wachstum der werkstoffnahen topotaktischen Teiloxidschicht lässt sich, sofern keine Wachstumsstörungen vorliegen, mit Hilfe eines parabolischen Zeitgesetzes beschreiben (siehe hierzu auch „Oxidation in Heißdampf“). Die Lebensdauer des Verdampferrohres wird im Wesentlichen bestimmt durch die Materialtemperatur, die Werkstofffestigkeit und die Beanspruchung des Rohres, die sich durch Veränderung der Bauteilabmessung infolge Korrosionsprozesse erhöhen kann. Die Materialtemperatur hängt von der Wärmestromdichte, der Mediumtemperatur (innen), dem Wärmeübergang und der Wärmeleitung der Schicht ab, so dass eine Entfernung des Rohrrinnenbelags durch Beizen bei Überschreiten kritischer Schichtdicken notwendig werden kann [VGB R 110].

Zur Erzielung einer gut haftenden und vor weiterer Oxidation schützenden topotaktischen Oxidschicht ist eine absolut saubere Ausgangsoberfläche und die Einhaltung bestimmter wasserchemischer Grenzwerte notwendig [VGB R 450 Le]. In der Regel wird in Abhängigkeit der Betriebszeit eine chemische Reinigung der Verdampferheizflächen bei einer Gesamtschichtdicke von 300 bis 400 µm empfohlen. Größere Belagsdicken können durch häufige Kaltstarts der Dampfkesselanlage selbst bei Einhaltung der Kessel- und Speisewasserbedingungen entstehen. Dann lösen sich aus vorgeschalteten Kesselbereichen oder aus dem Verdampferbereich selbst Eisenoxide von der Rohrwand ab, so dass sich der Eisengehalt des Kesselwassers während der Anfahrperiode erhöht. An thermisch höher beaufschlagten Stellen des Verdampfers aber auch des Überhitzers kommt es dann zur Ablagerung der Partikel, wobei die Dicke des sich bildenden Belages von der Konzentration der Inhaltsstoffe im Kesselwasser und von der Wärmestromdichte abhängt. Ungünstige Kessel- und Speisewasserwerte bezüglich pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit, Gehalt an Sauerstoff, Kohlensäure, Erdalkalien, Phosphate, Kieselsäure und organischen Verunreinigungen können zu erheblich dickeren Rohrrinnenbelägen führen.

## 2.2 Oxydation in Heißdampf

Auf den ferritischen und martensitischen Kesselstählen entstehen im weitgehend sauerstofffreien Hochdruckdampf geschlossene und fest haftende zweischichtig aufgebaute Oxidschichten. Die Oxidschicht wächst also auch im Dampf ausgehend von der ursprünglichen Stahloberfläche gleichzeitig in den Werkstoff (topotaktisch) und in den Dampf (epitaktisch) hinein. Sofern keine Wachstumsstörungen vorliegen, ist das Verhältnis der beiden Teiloxidschichten ca. 1:1. In Bild 2 ist ein typischer Innenbelag eines Überhitzerrohres dargestellt.

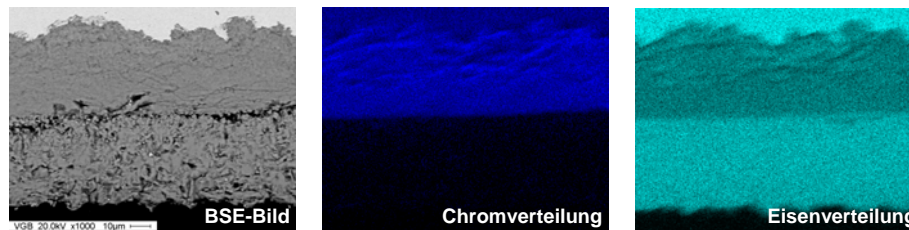


**Bild 2:** Typischer Belagsaufbau auf der Innenoberfläche eines Überhitzerrohres im Querschnitt: Rohrwerkstoff (hell) / kompakte topotaktische Teiloxidschicht (grau) / Stängelige porös erscheinende epitaktische Teiloxidschicht (grau) / dünne Hämatitschicht (hellgrau) / Einbettmittel (dunkelgrau) [entspricht im Betrieb Dampf]

Mit Hilfe der metallografischen Untersuchung der Magnetitschutzschichten lässt sich aus dem Aufbau und der Struktur der dampfseitigen Oxidschicht eine Reihe von Informationen ableiten, die Hinweise auf betriebliche Störungen liefern. Hierbei hilft oft die

---

Tatsache, dass die chemische Zusammensetzung der beiden Teiloxidschichten unterschiedlich ist. Das beruht darauf, dass Mangan bevorzugt in der dampfseitigen epitaktischen und Chrom, Nickel und Molybdän bevorzugt in der werkstoffnahen topotaktischen Teiloxidschicht vorzufinden sind. Mit Hilfe von Elementverteilungsbildern lassen sich bei den legierten Stählen die Teiloxidschichten eindeutig von einander trennen (Bild 3).



**Bild 3:** Ermittlung der Trennlinie zwischen topotaktischer und epitaktischer Teiloxidschicht einer in Hochdruckdampf gewachsenen Oxidschicht auf dem Werkstoff X 20 CrMoV12-1

Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oxidschicht im Querschnitt

Mitte: Chrom befindet sich ausschließlich im Grundwerkstoff und in der topotaktischen Teiloxidschicht

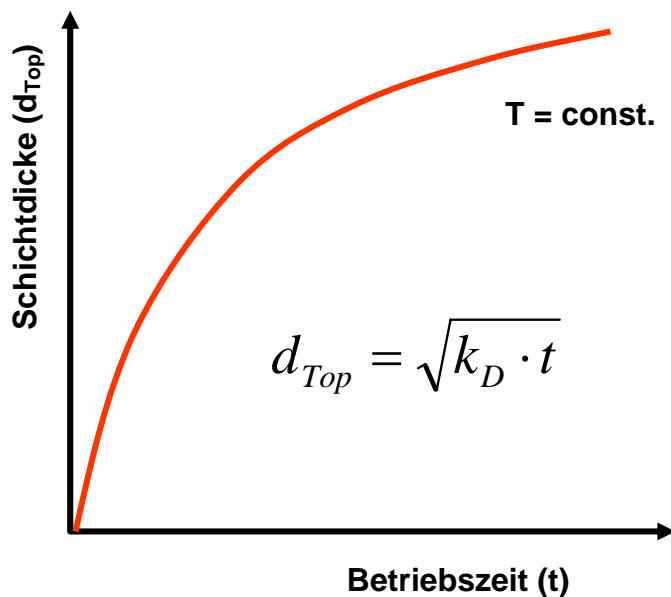
Recht: Der Eisengehalt ist in der epitaktischen Teiloxidschicht deutlich größer

Neben der Ermittlung der Teiloxidschichtschichtdicken lassen sich durch derartige Elementverteilungsbilder auch Wachstumsstörungen innerhalb der Schicht nachweisen, die auf eine thermische bzw. thermo-mechanische oder chemische Zusatzbelastung Rückschlüsse zulassen.

Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und der Betriebszeit bei konstanter Temperatur lässt sich sehr gut mit einem parabolischen Zeitgesetz beschreiben (Bild 4):

Der Kurvenverlauf macht deutlich, dass die zu Beginn der Reaktion vorliegende Oxidationsgeschwindigkeit mit zunehmender Schichtdicke aufgrund der diffusionskontrollierten Transportvorgänge der Eisen- und Sauerstoffatome durch die Schicht hindurch mit zunehmender Betriebsdauer kontinuierlich abnimmt. Für viele der im Folgenden genannten Schadensmechanismen ist die Steigung der Kurve zu Beginn der Reaktion

und der Zeitdifferenz bis zum Abplatzen der Schutzschicht maßgeblich für die Korrosionsgeschwindigkeit.



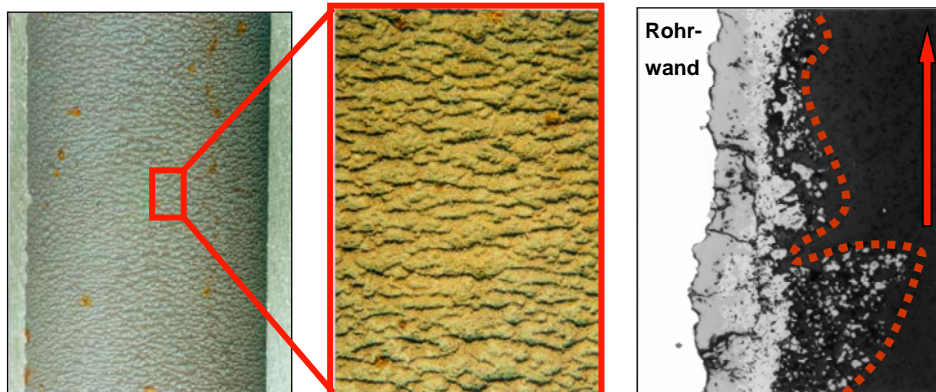
**Bild 4:** Schematische Darstellung des parabolisches Zeitgesetzes der Oxidation ferritischer und martensitischer Kesselwerkstoffe in Heißdampf

- d<sub>Top</sub> = Dicke der topotaktischen Teiloxidschicht
- k<sub>D</sub> = temperaturabhängige Zunderkonstante
- t = Betriebszeit
- T = Temperatur der Rohrinneoberfläche

### 2.3 Erosionskorrosion

Diese Schadensart tritt auf in wasser- und nasddampf führenden Systemen und ist auf die Beeinflussung des Magnetitbildungsprozesses durch Strömungsverhältnisse und wasserchemische Parameter zurückzuführen. Das in Zwangsdurchlaufkessel zu beobachtende Phänomen der Riffelrauhigkeit lässt sich vom Wesen her als Vorstufe der Erosionskorrosion beschreiben. Oberhalb einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit tritt

innerhalb der Wasserphase in Verdampferrohren eine charakteristische Riffelung der wasserseitigen Teiloxidschicht (Ablagerungsschicht) auf (Bild 5).

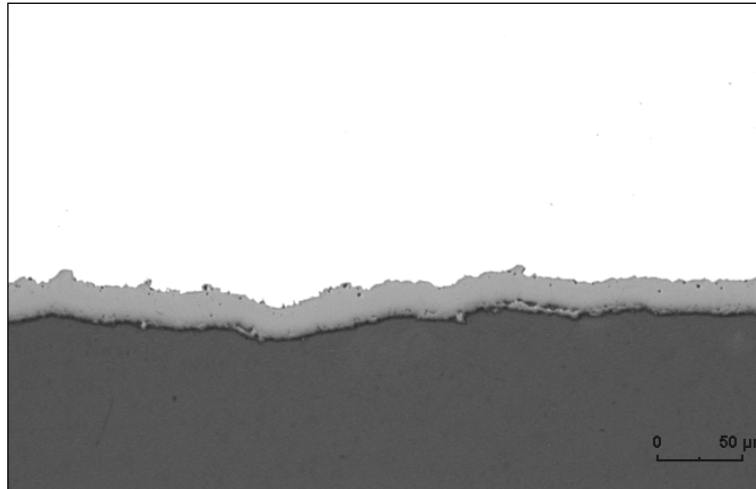


**Bild 5:** Riffelrauhigkeit in einem Verdampferrohr einem Zwangsdurchlaufkessel

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit lagern sich die in Lösung gegangenen Eisen(II)hydroxide bzw. die bereits zu Magnetit umgewandelten Partikel nicht mehr an Ort und Stelle an, sondern werden mit der Strömung abtransportiert. Die Ablagerung erfolgt dann an anderer Stelle im Verdampferrohr, wobei die Ablagerung auf der Rohroberfläche nicht mehr gleichmäßig sondern lokal bevorzugt erfolgt. Diese bevorzugte Ablagerung ist strömungsbedingt und führt zu einer Wellenstrukturen, die sich durch die weitere Ablagerung verstärkt (bevorzugte Ablagerung erfolgt an der abgewandten Flanke der Wellenberge im „Totwassergebiet“) (Bild 5). Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit erhöht sich entsprechend der Abtransport des Korrosionsproduktes und die Ablagerung der Partikel erfolgt an anderer Stelle, so dass die verbleibende Oxidschicht lediglich aus der topotaktischen werkstoffnahen Schicht besteht (Bild 6). Die wasserseitige Ablagerungsschicht kann in diesen Fällen nur noch zum Teil oder gar nicht mehr nachgewiesen werden. Durch die strömungsinduzierte Zunahme des Massenumsatzes erhöht sich entsprechend auch der Materialabtrag. Die entscheidenden Schritte sind also das „In Lösung gehen“ der Korrosionsprodukte ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) sowie deren Abtransport. Die Geschwindigkeit des Abtransports wird hierbei bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Eisenionen von der Oberfläche in die

---

turbulente Kernströmung. Die Abtransportgeschwindigkeit ist maßgebend für die Erosionskorrosion und kann so hoch sein, dass keine Magnetitschicht mehr gebildet wird.



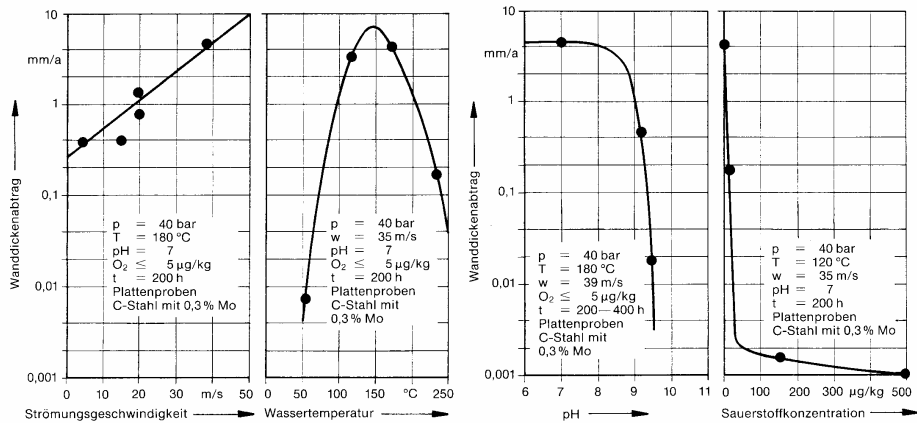
**Bild 6:** Infolge erhöhter Strömungsgeschwindigkeit abgetragene Ablagerungsschicht in einem Verdampferrohr

Während die Strömungsgeschwindigkeit im Wesentlichen den Abtransport der gelösten Korrosionsprodukte verursacht, haben weitere Umgebungsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf den Lösungsprozess selbst. Die für die Erosionskorrosion entscheidenden Parameter sind:

- (1) Strömungsgeschwindigkeit
- (2) Temperatur
- (3) pH-Wert
- (4) O<sub>2</sub>-Konzentration
- (5) Werkstoffzusammensetzung

In einer Versuchsstrecke wurde der Einfluß oben genannter Parametern von [Kastner, 1990] systematisch untersucht (Bild 7).

Zu (1): Generell steigt der Materialabtrag mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Insbesondere kommt es unter Nassdampfbedingung zur Ausbildung von turbulenten Strömungen die einen ausgeprägten Abtrag verursachen.



**Bild 7:** Einflussgrößen auf den Materialabtrag durch Erosionskorrosion [Kastner, 1990]

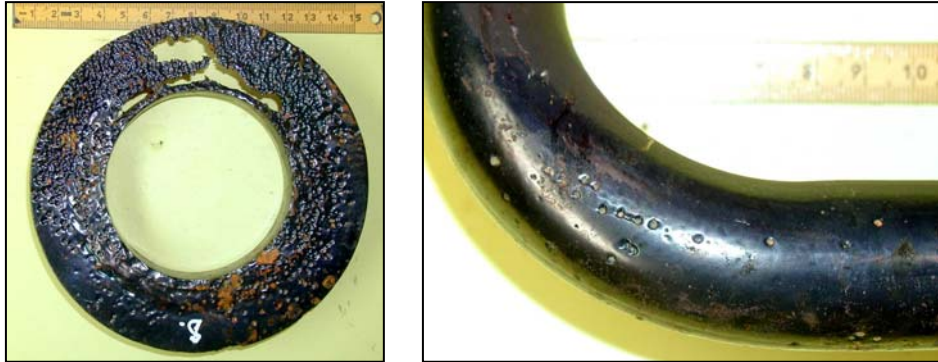
Zu (2): Ein maximaler Abtrag durch Erosionskorrosion ergibt sich bei einer Temperatur von ca. 150°C (kritischer Bereich für Erosionskorrosion zwischen 100 und 200°C). Mit abnehmender und zunehmender Temperatur nimmt der Materialabtrag ab. Dies ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit sowohl der Magnetitbildungsgeschwindigkeit als auch der Magnetitschichtqualität. Bei niedrigen Temperaturen bilden sich schlecht haftende Schichten, die sich durch die Strömung leicht ablösen lassen. Daher steigt mit zunehmender Temperatur der Materialabtrag, bis die Schichtqualität ab ca. 150°C deutlich zu- und dadurch der Abtrag abnimmt.

Zu (3): Ein Anstieg des Materialabtrags entsteht, wenn der pH-Wert unter ca. 9,3 abfällt, was mit der pH-Wert abhängigen Magnetitstabilität zusammenhängt.

Zu (4): Die mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ermittelte Zunahme der Beständigkeit gegenüber der Materialabtragung durch Erosionskorrosion ist auf die Stabilisierung der Magnetitschicht durch Sauerstoff zurückzuführen.

Zu (5): Mit zunehmendem Anteil an den Legierungselementen Cr, Cu und Mo nimmt die Beständigkeit zu, da sich die Legierungselemente im Magnetit mit einlagern und die Transportvorgänge durch Diffusionshemmung verringern.

Charakteristisch für Erosionskorrosionsschäden ist eine glänzend schwarze Bauteiloberfläche, die der „polierten“ Oberfläche der topotaktischen Oxidschicht entspricht (Bild 8).



**Bild 8:** Schwarz glänzende Oberfläche einer Blende und eines Rohrbogens aus einem HD-Vorwärmer nach Erosionskorrosionsbeanspruchung

#### **2.4 Ungewöhnlich intensive Heißwasseroxidation (on load corrosion)**

Bei dieser Schadensart handelt es sich in erster Linie um ein für Naturumlaufkessel spezifisches Problem. Überwiegend sind mit Schweröl befeuerte Dampferzeuger höherer Druckstufen (> 100 bar) betroffen, wobei auch derartige Schäden an mit Steinkohle befeuerten Anlagen beobachtet werden. Die Schäden treten grundsätzlich nur an Verdampferrohren im Wasser auf der feuer-raumzugewandten Rohrhalschale auf. Hinsichtlich der Fahrweise handelt es sich häufig um Anlagen, die nur mit flüchtig konditioniertem Kesselwasser betrieben werden. In der englischsprachigen Literatur werden unterschiedliche Bezeichnungen, wie corrosion embrittlement, hideout corrosion, hydrogen embrittlement, hydrogen damage, on load corrosion oder hot zone corrosion verwendet. Im deutschsprachigen Raum haben sich die in der Kapitelüberschrift genannten Bezeichnungen weitgehend etabliert.

Das eigentliche Versagen der Rohre kann hierbei unterschiedliche Formen annehmen. Es finden sich sowohl spröde Rohrreißer die im Bruchbereich keine sichtbaren Verformungen, d.h. keine nennenswerte Einschnürung der Rohrwand aufweisen als auch Aufreißen parallel zur Rohrlängsachse mit deutlicher Verformung der Bruchkanten.

---

Häufig werden Leckagen in Form von flächigen Rohrwandausbrüchen beobachtet (Bild 8).



**Bild 9:** Charakteristische Wandausbrüche an Verdampferrohren und muldenartiger Korrosionsangriff auf der Rohrinneoberfläche

Das Bauteilversagen äußert sich entsprechend der Beanspruchungssituation bzw. vorliegenden Werkstoffschädigung entweder als:

1. Duktiler Warmgewaltbruch wegen Überschreitung der Warmfestigkeit
2. Sprödbbruch aufgrund der Gefügeschädigung durch Korngrenzenrisse
3. Kriechbruch wegen Überschreitung der Zeitstandfestigkeit

Zu 1: Dieser Sachverhalt tritt wohl am häufigsten auf und ist auf die, durch die Oxidationsprozesse kontinuierlich stattfindende Wanddickenreduzierung und der mit zunehmender Schichtdicke fortschreitenden thermischen Überbeanspruchung des Rohrwerkstoffs zurückzuführen.

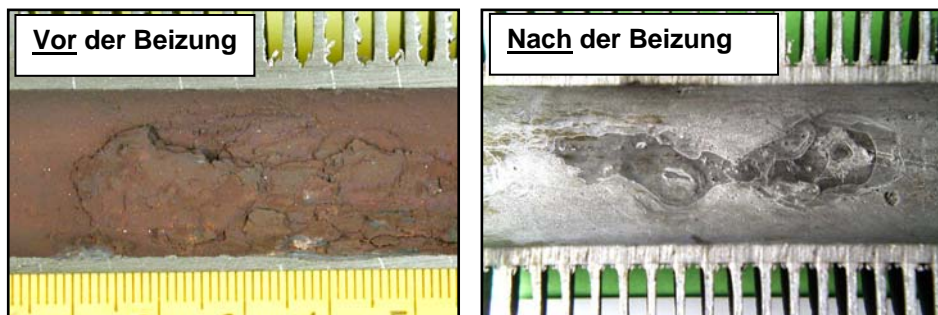
Zu 2: In vielen Fällen kommt es zum Abriss flächenhafter Bereiche der Feuerraum zugewandten Rohrhalbschale, wobei die in Rohrlängsachse verlaufenden Bruchflächen häufig die Merkmale eines spröden Versagens aufweisen (Bild 9). In diesen

---

Fällen liegt meist eine zusätzliche Gefügeschädigung in Form von wasserstoffinduzierten Korngrenzenrisse vor.

Zu 3: Dieser Mechanismus herrscht vor, wenn die Heißwasser-oxidation zeitlich begrenzt auftritt und die sich hierdurch ergebende Belagssituation zu einer erhöhten thermischen Belastung der wanddickengeschwächten Rohrwand führt. Dieser Schadensmechanismus wird jedoch relativ selten angetroffen.

Das makroskopische Erscheinungsbild auf der Rohrinneoberfläche ist gekennzeichnet durch außergewöhnlich dicke blättrige Magnetitbeläge, deren Dicken mehrere Millimeter erreichen. Innerhalb der Beläge befinden sich häufig Ablagerungen, bestehend aus aufkonzentrierten Wasserinhaltsstoffen (z.B. Chlorverbindungen, Kalziumphosphat und insbesondere metallisches Kupfer) (Bild 10 und 12).



**Bild 10:** Rohrinneoberfläche der Feuerraum zugewandten Rohrhalbschale eines parallel zur Rohrlängsachse aufgesägten Verdampferrohres

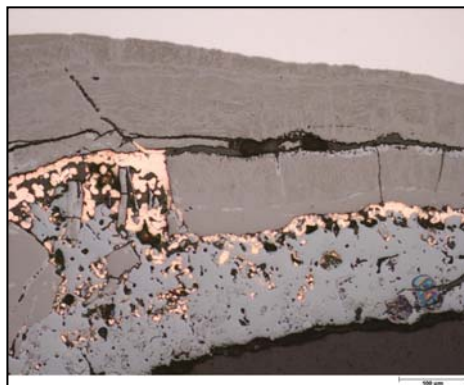
Unter diesen Belägen ist die Rohrwand entsprechend der vorliegenden Eisenoxidmenge abgezehrt, vorausgesetzt die Korrosionsprodukte wurden nicht durch die Strömung mitgerissen. Nach der Reinigung der Schadensbereiche mittels Beizen werden mulden- bis furchenförmige Oberflächenbereiche beobachtet. Die Restwandstärken liegen in diesen Bereichen deutlich unterhalb der Sollwanddicke.

Mit Hilfe der metallografischen Schliiffuntersuchung kann innerhalb des Korrosionsproduktes in vielen Fällen eine für die Schadensart charakteristische Lamellierung festgestellt werden (Bild 11) sowie Ablagerungen von metallischem Kupfer in den

Magnetitbelägen (Bild 12). Das Kupfer stammt aus dem Korrosionsangriff des alkalischen Wassers auf die Kupferlegierungen der Kondensatorrohre. Obwohl häufiger berichtet wird, dass von diesen Kupferablagerungen Kontaktkorrosionsschäden ausgehen, konnten in den bisherigen VGB-Untersuchungen keine direkten Korrosionsreaktionen des Kupfers mit dem Rohrwerkstoff festgestellt werden.



**Bild 11:** Ausgeprägte „Lamellierung“ (Doppelschichtstruktur) der Magnetitbeläge

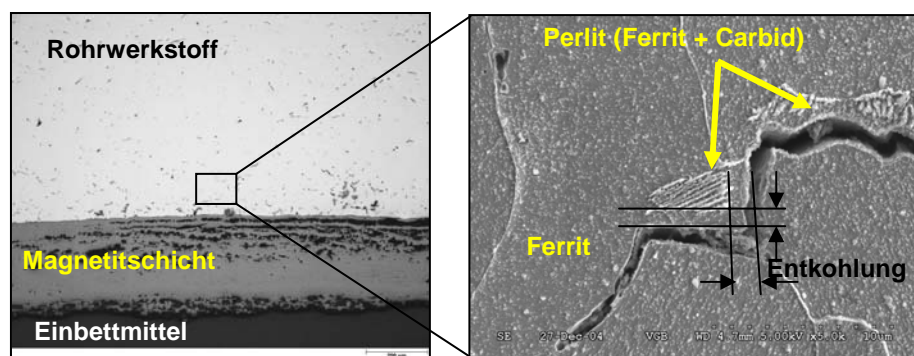


**Bild 12:** Ablagerungen von metallischem Kupfer eingebettet in die Magnetitbeläge, die durch intensive Heißwasseroxidation auf der Rohrrinnenoberfläche entstanden sind

Dagegen kommt es häufiger zu einer zusätzlichen Werkstoffschädigung durch den bei der Schikorr-Reaktion freiwerdenden Wasserstoff. Die Gefügeschädigung in Form von Korngrenzenaufreißungen erfolgt durch die Eindiffusion des atomaren

Wasserstoffs in die Werkstoffoberfläche entlang der Korngrenzen mit nachfolgender Rekombination zu molekularem nicht mehr diffusilem Wasserstoff. Der sich hierdurch aufbauende Gasdruck führt letztendlich zum Aufreißen der Korngrenzen (Bild 13). Die häufig zu beobachtende Entkohlung des Gefüges ist auf die Reaktion des Wasserstoffs mit dem Eisencarbid des Rohrstahls zurückzuführen. In diesem Zusammenhang wird häufig die Frage erörtert, ob der für die Rissbildung notwendige Druckaufbau

- durch die Rekombination des atomaren zu molekularem Wasserstoffs oder
- durch das bei der Zementitauflösung sich bildende Methan erfolgt.



**Bild 13:** Korngrenzenschädigung durch Wasserstoffrisse

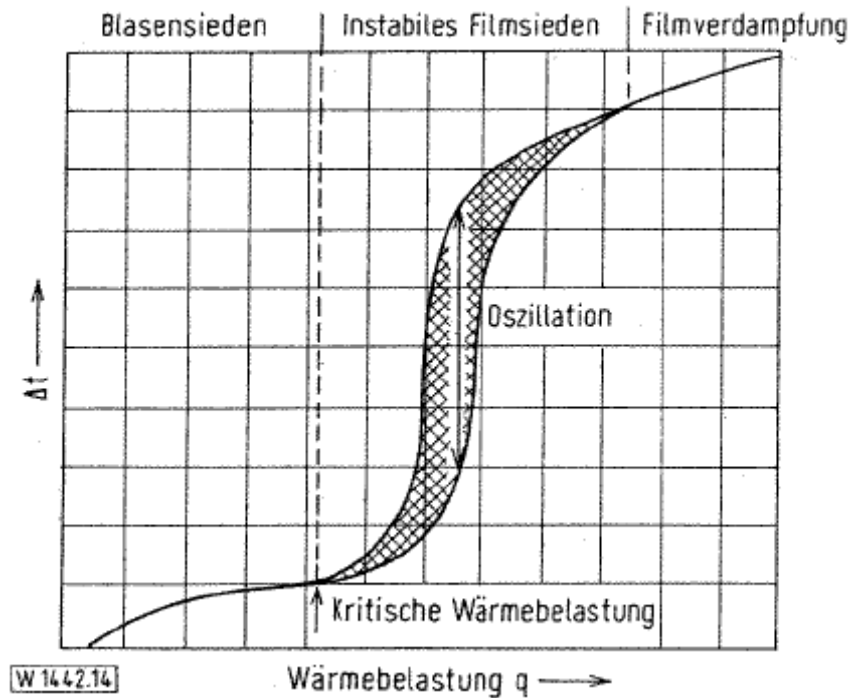
Ebenso wird diskutiert ob die zu beobachtende Entkohlung als Reaktion des Eisencarbids mit dem atomaren oder dem molekularem Wasserstoff zu beschreiben ist. Würde die Rissbildung nur als Folge der Methanbildung auftreten, bestünde eine geringere Gefährdung durch Wasserstoffrisse bei legierten Stählen, deren Carbide durch die Einlagerung der Legierungselemente eine höhere Stabilität besitzen.

Dieser Sachverhalt ist jedoch nur von akademischem Interesse, da es sich bei der Wasserstoffentwicklung um einen Sekundäreffekt handelt und die Beanspruchungssituation der intensiven Heißwasseroxidation unter allen Umständen vermieden werden muss.

---

Als Ursache derartiger Korrosionsangriffe konnten in der Vergangenheit häufig Kondensatorleckagen verantwortlich gemacht werden. Es kam im Verdampfungsbereich zur Aufkonzentration der eingeschleppten Salze in den Rohrrinnenbelägen und damit zur Absenkung des pH-Werts des Kesselwassers in Rohrwandnähe. Für derartig anormale Aufkonzentrationen ist neben der Art und Konzentration der Speisewasserverunreinigungen auch die einwirkende Wärmestromdichte (dry out) ausschlaggebend. So wirken suspendierte Feststoffe, Salze (insbesondere Chloride), Sauerstoff und Kupferionen auf den Korrosionsprozess beschleunigend, während sie durch eine Feststoffalkalisierung verringert wird.

Wie kommt es jedoch zu der für diese Schädigung charakteristischen Ausbildung einer ausgeprägten Lammellierung der Oxidschicht, die sich zusammensetzt aus einer Vielzahl von dünnen Doppelschichten, bestehend aus einer topotaktisch in den Werkstoff hineingewachsenen und einer epitaktisch in den Dampf aufgewachsenen Teiloxidschicht. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass es in kurzen Zeitabständen immer wieder zur Ablösung der Schicht von der Metalloberfläche kommt. Die sich dann auf der aktiven Metalloberfläche bildenden neuen Oxidschichten wachsen mit einer sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend des steilen Anstiegs zu Beginn des parabolischen Zeitgesetzes (Bild 4). Je höher die Frequenz der Ablösung desto höher ist die Geschwindigkeit der Materialabzehrung. Es wird vermutet, dass als Ursache für das häufige Abplatzen der Schichten Wachstumsdruckspannungen zwischen Oxid und Metall, die sich bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten nicht ausgleichen können [Effertz 1990]. Von Pollmann werden thermische Ursachen für das Ablösen der Schichten als Erklärung herangezogen [Pollmann, 1971]. Er macht thermische Einflüsse hierfür verantwortlich, die durch die Bildung und Ablösung größerer Dampfblasen an der Rohrrinnenwand im Bereich des so genannten instabilen Filmsiedens entstehen (Bild 14).



**Bild 14:** Temperaturwechselbeanspruchung der Rohrwand als Funktion der Wärmebelastung [Pollmann 1971]

In diesem Bereich kann es zu erheblichen Temperaturoszillationen kommen, die zur unregelmäßigen Ausbildung und zum Anlösen der Magnetitschichten führen können. Als Schaden auslösend wird das Überschreiten einer kritischen Wärmebelastung gesehen. Als Folge der Verdampfung an der Rohrinnenoberfläche muss das verbrauchte Wasser laufend ersetzt werden, so dass alle im Wasser gelösten oder suspendierten Fremdstoffe an die Wand transportiert werden und sich dort aufkonzentrieren.

---

## 2.5 Sauerstoffkorrosion / Belüftungselement

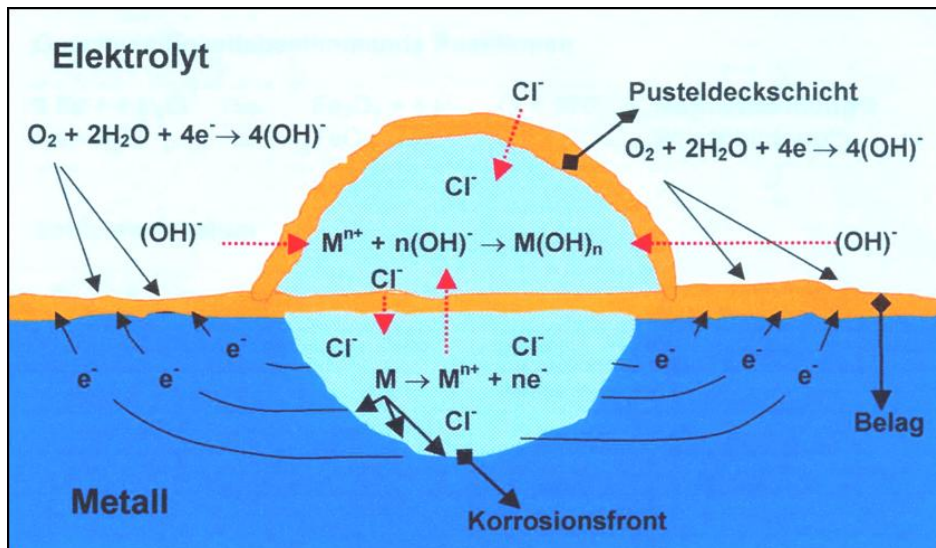
Diese Korrosionsart wird häufig als Folge mangelnder Stillstandskonservierung festgestellt. Das makroskopische Erscheinungsbild zeigt auf einer ansonsten durch Magnetit gleichmäßig bedeckten Rohrrinnenoberfläche lokale Ansammlungen von voluminösem Korrosionsprodukt, die neben dem grau schwarzen Magnetit auch rötliches Hämatit enthalten. Unterhalb der Korrosionsprodukte liegt ein kraterförmiger Materialabtrag vor (Bild 15).



**Bild 15:** Rohrrinnenoberfläche eines Fallrohres unmittelbar hinter der Trommel vor (rechts) und nach der Beizung (links)

Das Auftreten ist relativ unabhängig vom pH-Wert (bei sehr geringen pH-Werten tritt eher flächiger Abtrag auf). Der Vorgang wird durch die Anwesenheit von Chloriden verstärkt und durch

Hydroxide und Silikate vermindert. Bei erhöhten Sauerstoffgehalten im Kesselspeisewasser (>0,03 ppm) entsteht Hämatit, der hydratisiert und sein Volumen vergrößert. Diese porösen Schichten aus Magnetit und Hämatit besitzen eine geringe Schutzwirkung und bilden charakteristische Korrosionspusteln in denen Chloride aufkonzentrieren (Bild 15).



**Bild 15:** Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Sauerstoffkorrosion

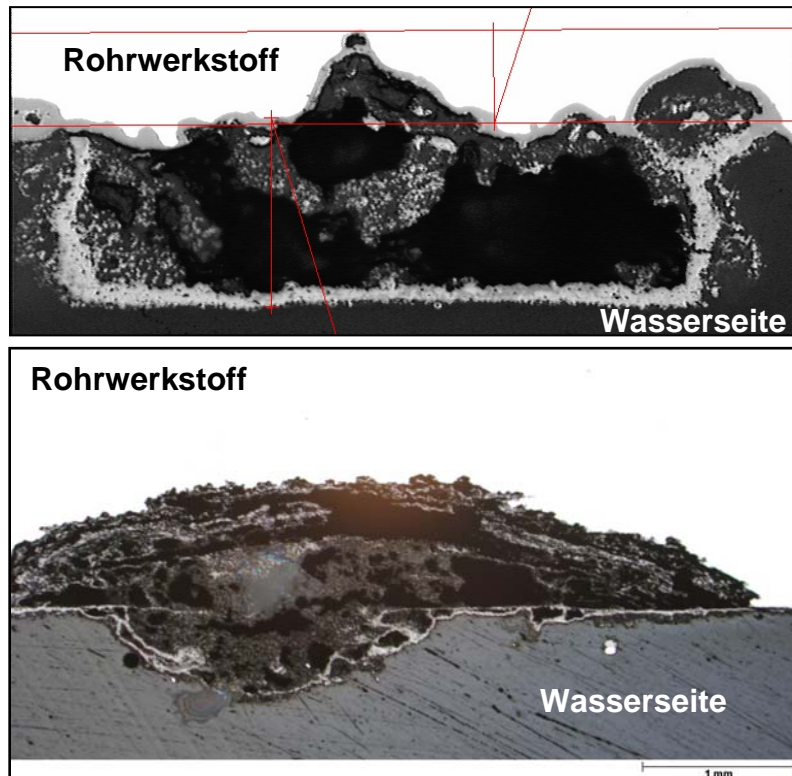
Der Metallabtrag findet dabei örtlich eng begrenzt unter den pustelartigen Belägen statt, die schlechter mit Sauerstoff versorgt werden. Dabei ist der im Wasser gelöste Sauerstoff das eigentliche Oxidationsmittel und Eisenoxidhydrate und Eisenoxide das Endprodukt des Korrosionsmechanismus. Die Auflösung des Eisens findet nur innerhalb der Pusteln statt, die Umgebung der Korrosionsstellen ist bei diesem elektrochemisch beschreibbaren Schädigungsmechanismus gewissermaßen kathodisch geschützt. Die durch die in Lösung gegangenen Eisenionen erzeugte positive Raumladung wird durch eindiffundierte Chlorid- und Sulfationen ausgeglichen, die auch dafür sorgen, dass die Eisenionen innerhalb der Pusteln in Lösung bleiben, solange sie nicht mit Hydroxylionen ( $OH^-$ ) in Kontakt kommen. Das ist haupt-

---

sächlich auf der Innenseite der Pusteldeckschicht der Fall, so dass sich an der Werkstoffoberfläche keine Korrosion hemmende Deckschicht bilden kann. Außerdem stellt sich innerhalb der Pustel durch Hydrolyse ein saures Milieu ein, das wiederum die Eisenauflösung begünstigt. Die Reduktion des im Wasser gelösten Sauerstoffs unter Bildung von Hydroxylionen findet außerhalb der Pusteln statt, wobei die dafür benötigten negativen elektrische Ladungen aus der Auflösung des Eisens innerhalb der Pusteln stammen und über das elektrisch leitende Metall antransportiert werden. Der beschriebene Korrosionsmechanismus kann praktisch immer in Gang kommen, wenn salz- und sauerstoffhaltiges Wasser vorhanden ist und sich aus irgendeinem Grunde ungleichmäßige Beläge auf der Metalloberfläche bilden. Insbesondere ist eine Sedimentation von festen Wasserinhaltsstoffen und die Abscheidung von gelösten Wasserinhaltsstoffen, zum Beispiel Härtebildnern in Betracht zu ziehen. Unregelmäßigkeiten der Rohrinneoberfläche, die sich auch schon im Rahmen der Herstellung, Lagerung, Transport und Montage gebildet haben können stellen mögliche Orte für eine ungenügende Schutzschichtbildung dar.

Es werden innerhalb der Pusteln unterschiedliche Phänomene beobachtet (Bild 16).

Offensichtlich kann es bei ausreichendem Mediaustausch zu einer Ausheilung der angegriffenen Rohroberfläche unterhalb der Pustel durch Neubildung einer geschlossenen intakten Magnetitschutzschicht kommen (Bild 16, oben). Verhindert die „Deckschicht“ der Pustel jedoch den Stoffaustausch blättern die Oxidschichten ständig ab und der Rohrwerkstoff löst sich aktiv innerhalb der Pustel auf (Bild 16, unten).



**Bild 16:** Unterschiedliche Ausbildungen von Korrosionspusteln im Querschnitt  
oben: „passiver“ Zustand durch geschlossene intakte Magnetitschutzschicht auf der angegriffenen Rohroberfläche  
unten: „aktive“ Metallauflösung infolge ständig abplatzender Magnetitschicht

### 3 Rauchgasseite

Materialabtrag durch Korrosionsprozesse auf der Rauchgasseite wird durch die Rauchgasinhaltsstoffe verursacht, wobei die Belagssituation auf der Rohroberfläche in vielen Fällen für sehr komplexe und schwer nachvollziehbare Umgebungsbedingungen im Bereich der Reaktionsfront verantwortlich ist. Diese Zusammenhänge müssen gesondert für die unterschiedlichen Brennstoffe betrachtet werden. Denn nahezu alle Substanzen, die im Brennstoff vorhanden sind können die Reaktionen, die auf der

---

Rohroberfläche ablaufen, ungünstig beeinflussen. Denn wie auf der Wasser-Dampfseite wird die Korrosionsbeständigkeit auf der Rauchgasseite auch von der Schutzwirkung der sich durch die sich einstellenden „Korrosionsvorgänge“ (Oxidation) ausbildenden Deckschichten maßgeblich beeinflusst. Bei der Betrachtung der in Frage kommenden Reaktionspartner muss auch dem Verbrennungsprozess, d.h. der angebotenen Luftmenge im Verhältnis zum Brennstoff (Kohlenstoff) eine große Bedeutung beigemessen werden. Hierzu gehört auch die im Brennstoff adsorbierte und unter Umständen auch die z.B. über Reinigungseinrichtungen eingebrachte Feuchtigkeit (Wasserlanzenbläser). Um allgemeingültige Aussagen zu erhalten bietet sich folgendes Einteilungskriterium an:

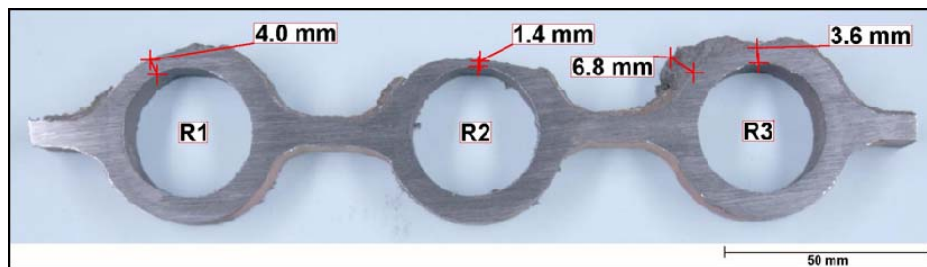
- schwefel- und aschefreie Brennstoffe
- schwefelhaltige, aber aschefreie Brennstoffe
- schwefel- und aschehaltige Brennstoffe
- schwefel- und chlorhaltige Brennstoffe
- chlorhaltige und schwefelarme Brennstoffe

Aufgrund der Komplexität der möglichen, teilweise aber auch hinlänglich bekannten chemischen Reaktionen soll im Folgenden der Schwerpunkt der Betrachtung auf der Bedeutung der mechanischen Stabilität der sich bildenden Deckschichten gelegt werden.

### **3.1 Sauerstoffmangelkorrosion bei schwefelhaltigen Brennstoffen**

In den Feuerräumen (Verdampferbereich) können an ungeschützten Rohren in reduzierender Atmosphäre Korrosionen entstehen, die auf die Einwirkung von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) zurückzuführen sind. Derartige Zustände sind die Folge einer unvollständigen Verbrennung und äußern sich in dem Vorhandensein von Kohlenmonoxid (CO), das als Indikator dieser Korrosionsform gilt. Deshalb wird diese Korrosionsart gelegentlich auch als CO-Korrosion bezeichnet wird, was jedoch eine Reaktion zwischen CO und dem Rohrwerkstoff suggeriert und aus diesem Grunde nicht verwendet werden sollte. In Bild 17 ist der

Querschnitt durch eine Membranwand dargestellt, die auf der feuerraumzugewandten Seite eine ausgeprägte Materialabzehrung aufweist.



**Bild 17:** Querschnitt durch eine abgezehrte Membranwand eines mit Braunkohle befeuerten Kessels aus dem Bereich der Schrägberohrung (Spirale)

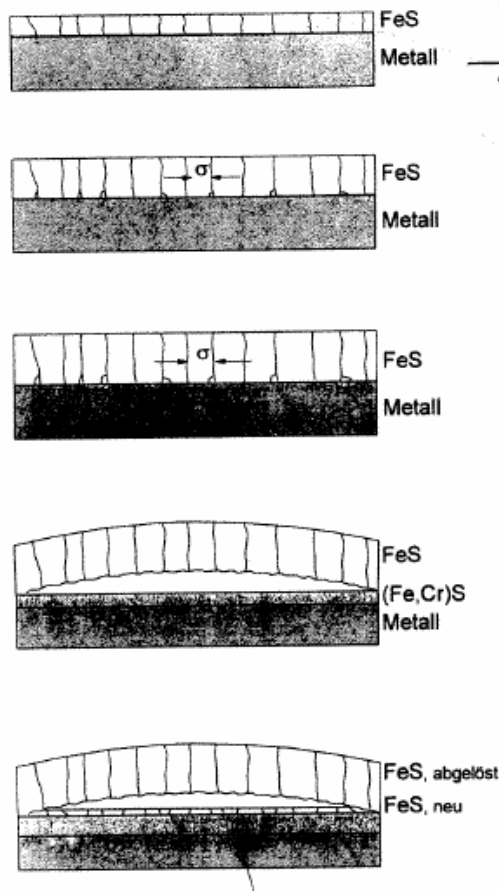
In dem unter reduzierenden Bedingungen entstehenden Rauchgas wird zusätzlich  $H_2S$  gebildet, das mit dem un- und niedriglegierten Rohrstoß reagiert. Anstelle der sonst unter oxidierenden Bedingungen üblichen Magnetitschicht findet sich auf der Rohraußenoberfläche eine Schicht, die sich zusammensetzt aus mehr oder weniger Pyrothin ( $Fe_{(1-x)}S$ ) und Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) (Bild 18).



**Bild 18:** Querschliff im abgezehrten Bereich eines durch  $H_2S$ -Angriff abgezehrtes Rohres

Charakteristisch für diese Schichten ist das Vorliegen eines ausgeprägten Rissnetzwerks sowie eine geringe Haftfestigkeit zum metallischen Grundwerkstoff. Eine Erklärung für das

Korrosionsverhalten von Stahl in H<sub>2</sub>S-Atmosphäre wurde in umfangreichen Laborversuchen untersucht, in denen jedoch sehr geringe Sauerstoffgehalte vorlagen [Schütze, 1996].

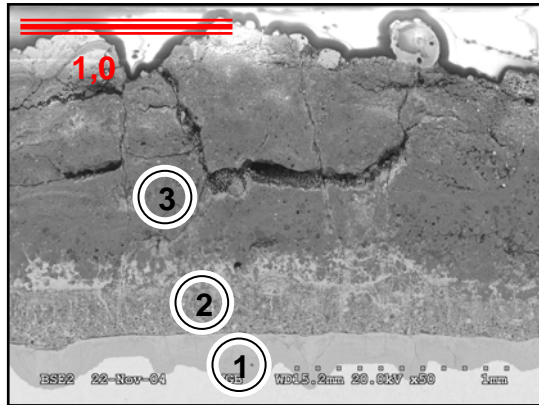


**Bild 19:** Schematische Darstellung der einzelnen Stufen der Ablösung und Neubildung der FeS-Teilschichten

Die untersuchten Sulfidschichten bestehen aus einer äußeren, stengeligen und nach außen gewachsenen FeS-Teilschicht sowie einer porösen und aus gleichachsigen Sulfidkörnern bestehenden, nach innen wachsenden Teilschicht. Während des Sulfidierungsprozesses werden durch Eindiffusion von Schwefel entlang der Sulfidkorn Grenzen und Auswärtsdiffusion von Metallkationen sowohl im Korninneren als auch an den Sulfidkorn Grenzen neue Sulfide an den

Schichtkorn Grenzen gebildet, die zum Aufbau von lateralen Druckspannungen (intrinsische Wachstumsspannungen) führen. Diese führen zur Schichtablösung und zu einem Rissnetzwerk, wodurch ungehinderter Zutritt der Reaktionsgase an die freie Metalloberfläche gelangt. Durch thermische Wechselbeanspruchung kommt es zur Überlagerung der Thermospannungen mit den Wachstumsspannungen, was zu einem häufigeren Ablösen der Schicht und damit zur Erhöhung der Abtragsrate führt. Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe enthalten die Oxidschichten der Kesselrohre in vielen Fällen einen relativ hohen Anteil an Eisensulfid ohne dass es zu einem signifikanten

Materialabtrag kommt, weil die Schichten gut haften und keine Risse aufweisen. Das kann auch an den nach diesem Mechanismus geschädigten Rohren unmittelbar neben den abgezehrten Bereichen nachgewiesen werden (Bild 20)



	O	S	Fe
1	8%	12%	77%
2	14%	17%	53%
3	4%	22%	7%

**Bild 20:** Schichtaufbau der in Bild 18 dargestellten abgezehrten Rohraußenoberfläche im nicht abgezehrten Bereich

Wie die in Bild 20 angegebenen Gehalte der Elemente Sauerstoff (O), Schwefel (S) und Eisen (Fe) in den unterschiedlichen Schichtbereichen zeigen, nimmt der Eisengehalt ausgehend von der Reaktionsgrenzfläche (Bereich 1) bis in die Ascheablagerung (Bereich 3) stetig ab. Dagegen nimmt in gleicher Weise der Schwefelgehalt zu. Die Zusammensetzung der werkstoffnahen Schicht (Bereich 1) stimmt annähernd mit der im abgezehrten Bereich überein, in der lediglich geringfügig höhere Schwefelgehalte vorliegen (ca. 19%). Entscheidend für die Abtragsrate sind demnach weniger die chemischen Reaktionsmechanismen, die im vorliegenden Fall für den abgezehrten und nicht abgezehrten Bereich gleich angenommen werden müssen, sondern die mechanischen Eigenschaften des Schichtverbund bzw. die Haftfestigkeit und Rissfreiheit. Woraus allerdings das so unterschiedliche Verhalten der Sulfidschichten resultiert, obwohl sich ihre chemische Entstehungsgeschichte nicht voneinander unterscheiden sollte, lässt sich noch nicht eindeutig aussagen. Derartige gut schützende Sulfid-/Magnetitschichten finden sich vielfach auf Überhitzerrohren, insbesondere aus braunkohle-

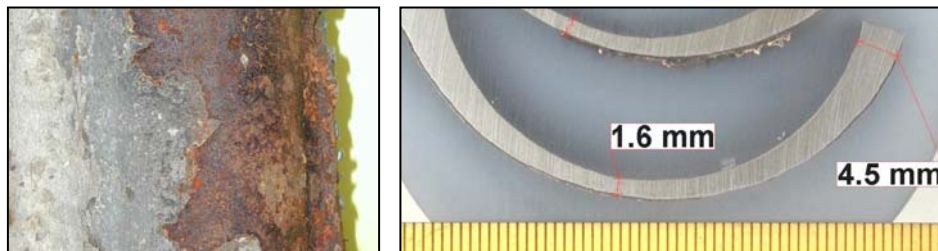
---

befeuerten Anlagen. Möglicherweise hängt es mit dem Verhältnis von Magnetit zu Eisensulfid zusammen.

### 3.2 Chlorinduzierte aktive Oxidation

Bei der Verbrennung chlorhaltiger und zugleich schwefelarmer Brennstoffe (thermische Abfallverwertung, Biomasse) treten häufig massive Materialabzehrungen an den Heizflächenrohren auf, die auf die Reaktion der chlorhaltigen Gase mit dem ferritischen Rohrwerkstoff zurückgeführt werden können. Hiervon am stärksten betroffen sind die Verdampferrohre innerhalb des Feuerraums sowie die vom Rauchgas angeströmten Überhitzerrohre (konvektiver Teil). Unter bestimmten Bedingungen ist diese Schadensart auch an Steinkohle- und Braunkohle befeuerten Kesseln festgestellt worden. Derzeit werden in diesem Zusammenhang im Wesentlichen die beiden Korrosionsprozesse „chlorinduzierte oder auch chlorkatalytische aktive Oxidation“ und „Salzschmelzenkorrosion“ diskutiert. Die chlorinduzierte aktive Oxidation wird in der Regel an den Heizflächen der Verdampferwand beobachtet, während die Salzschmelzenkorrosion beim Angriff der ferritischen Überhitzerrohre anzutreffen ist. Im Folgenden soll nur der Mechanismus der chlorinduzierten aktiven Oxidation behandelt werden, der in der Literatur hinreichend beschrieben ist [Born, Seifert, 1996; Husemann, 1992; Reichel, Schirmer, 1989; Reese, Grabke 1992]

Das makroskopische Schadensbild zeigt einen relativ gleichmäßigen flächigen Abtrag der gesamten Feuerraum zugewandten Rohrhalschale (Bild 21).



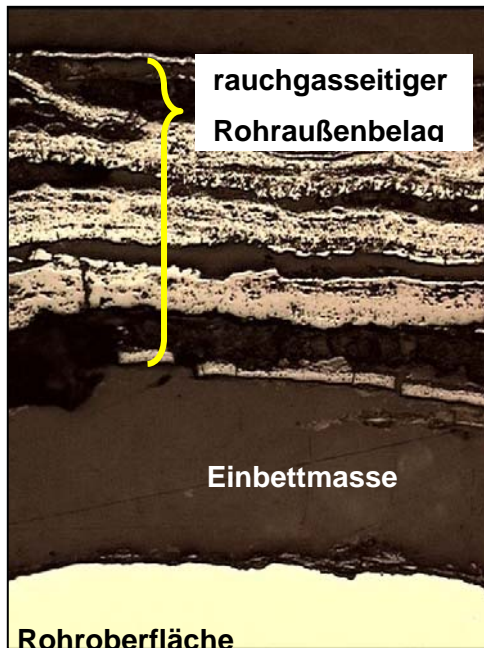
**Bild 21:** Linkes Teilbild: Lose anhaftende Belagsschollen (grau) auf der Rohraußenoberfläche eines Verdampferrohres sowie durch Abplatzen der Schollen freigelegte Reaktionsgrenzfläche /

---

Stahloberfläche (rot braun)

Rechtes Teilbild: Querschnitt der abgezehrten Rohrhalschale

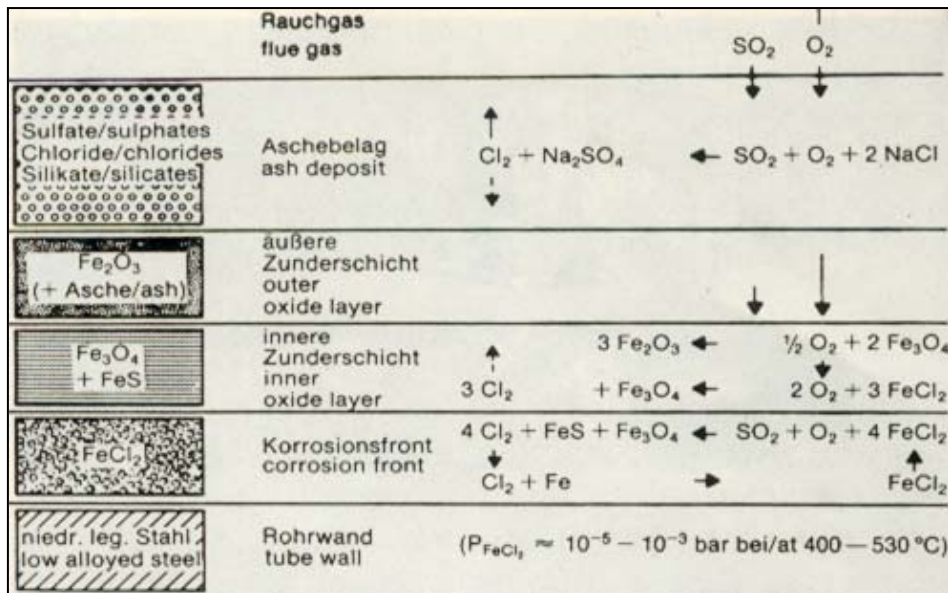
Ein charakteristisches Schadensmerkmal ist der blättereigartige Aufbau der Oxidschichten auf der Rohraußenoberfläche und die Ablösung der Schichten von der Stahloberfläche (Bild 22).



**Bild 22:** Metallografischer Querschliff durch die in Bild 21 dargestellte abgezehrte Rohrwand

Der Ablauf der Schädigung kann mit Hilfe des in Bild 23 dargestellten Schemas beschrieben werden. Ziel der Verbrennung chlorhaltiger Brennstoffe ist es, die Alkali- und Erdalkalichloride (KCl, NaCl) bereits im Rauchgasstrom mit Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) in Sulfate (z.B.  $\text{NaSO}_4$ ) zu überführen. Das freiwerdende Chlor ( $\text{HCl}$  bzw.  $\text{Cl}_2$ ) soll mit den Rauchgasen abgeführt werden. Wird im Feuerraum jedoch für die Sulfatierungsreaktion nicht genügend Schwefeldioxid und/oder Sauerstoff zur Verfügung gestellt, kommt es zur Einlagerung der Alkali- und Erdalkalichloride in die rauchgasseitigen Beläge der Rohre, in denen es zur Sulfatierung kommt wenn die entsprechenden  $\text{SO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Gehalte rauchgasseitig wieder angeboten werden. Das freiwerdende Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) wandert innerhalb der Beläge zur kalten Rohroberfläche, an der es mit

Eisen zu  $\text{Fe}_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{Cl}$  reagiert. Aufgrund des geringen Partialdruckes von  $\text{Fe}_2\text{Cl}$  dampft dieses ab und reagiert in der darüber liegenden Zunderschicht je nach Sauerstoffangebot zu Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oder Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wobei  $\text{Cl}_2$  frei wird und erneut an die Rohroberfläche wandert (Kreislaufprozess). Der an der Reaktionsfront entstehende Materialverlust durch das Abdampfen des Korrosionsproduktes führt zum Ab- bzw. Anlösen der Schutzschicht. Darüber hinaus wird durch die Bildung des festen Reaktionsproduktes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) innerhalb der Schicht diese mechanisch zerstört.

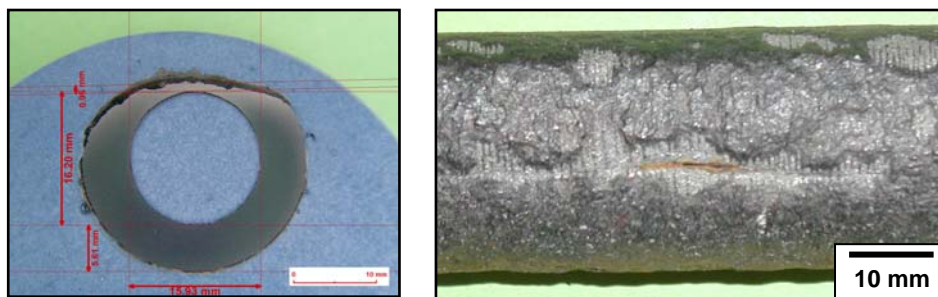


**Bild 24:** [Reichel, Schirmer 199

Durch die Zerstörung der Schutzschicht erfolgt die Oxidation der Rohrwand jeweils mit sehr hoher Geschwindigkeit entsprechend dem steilen Anstieg des parabolischen Zeitgesetzes. Die hohen Abtragungsraten sind also im wesentlichen auf die aus dem Verlust der Schutzschichtfunktion abzuleitenden hohe Verzunderungsrate zurückzuführen („aktive Oxidation“).

### 3.3 Mechanische Deckschichtzerstörung durch Biegewechsel

Ein ebenfalls häufig anzutreffendes Phänomen ist die Erhöhung der Korrosions-/Oxidationsprozesse durch die Einwirkung mechanischer Biegewechselbeanspruchung im Falle sehr gut haftender Oxidschichten auf der Rohraußenoberfläche. Häufig sind hiervon Überhitzerrohre betroffen, die durch behinderte Wärmedehnung eine Ausbiegung erfahren. Die auf der Rohraußenoberfläche der „Biegezugzone“ auftretenden Zugspannungen führen in der spröden Zunderschicht zu zahlreichen quer zur Rohrlängsachse orientierten Rissen (Bild 25).

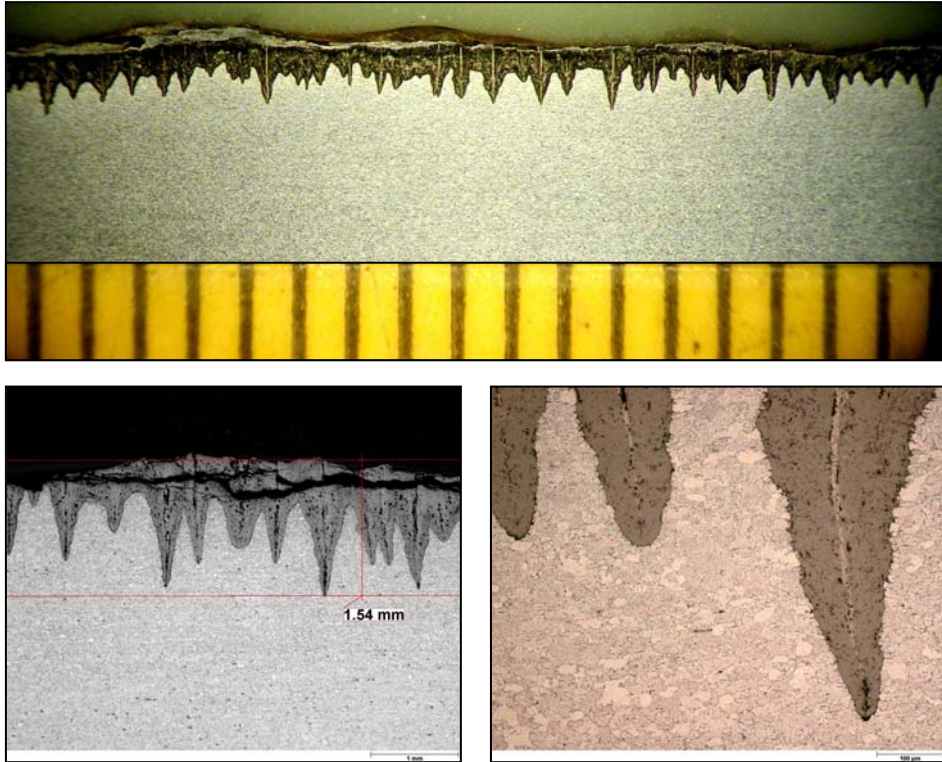


**Bild 25:**

Links: Querschnitt durch ein stark abgezehrtes Überhitzerrohr.

Rechts: Querrisse in der Zunderschicht auf der abgezehrten Rohrhalbschale

Erst mit Hilfe der metallografischen Untersuchung des Längsschliffes ist das Ausmaß der in den Rohrwerkstoff einlaufenden keilförmigen Oxidationen zu erkennen (Bild 26). Durch den sich gebildeten Risskanal gelangen die Rauchgase an den ungeschützten Rohrwerkstoff im Bereich der Risspitze, die Oxidation der Rissflanken erfolgt nach den bekannten Wachstumsgesetzen und in der Mitte des sich bildenden „Zunderkeils“ entsteht die so genannte „Schwefelseele“, bestehend aus Eisensulfid. Die sich einstellenden Abtragsraten hängen ab von der Höhe und der Frequenz der thermo-mechanischen Biegebelastung.



**Bild 26:** Metallografischer Schliff parallel zur Rohrlängsachse des in Bild 25 dargestellten abgezehrten Überhitzerrohres.

---

## 4 Literatur

[Born, Seifert, 1996]

M. Born, P. Seifert: „Chlorkorrosion an Dampferzeugern;-  
Ergebnisse der VGB-Forschungsprojekte 145 und 153“ VGB  
Kraftwerkstechnik 76 (1996) Heft 10

[Effertz, 1990]

P.-H. Effertz: „Spröde Rohrreißer in den Verdampferrohren von  
Naturumlaufkesseln nach ungewöhnlich intensiver  
Heißwasseroxidation“ VGB Kraftwerkstechnik 1/1990

[Husemann, 1992]

R.U. Husemann: „Korrosionserscheinungen und deren  
Reduzierung an Verdampfern und Überhitzerbauteilen in  
kommunalen Müllverbrennungsanlagen“ VGB Kraftwerkstechnik  
72 (1992), Heft 10

[Kastner, u.a. 1990]

W. Kastner, P. Hofmann und H. Nopper: „Erosionskorrosion in  
Kraftwerksanlagen - Entscheidungshilfe für Maßnahmen zur  
Schadensvermeidung“ VGB KWT 70 (1990) H. 11

[Pollmann, 1971]

Pollmann: „Korrosionsvorgänge auf der Innenseite thermisch  
hoch belasteter Siederohre“ Werkstoffe und Korrosion, 22.  
Jahrgang, Heft 1/1971

[Reese, Grabke 1992]

E. Reese, H.-J. Grabke: „Einfluß von Chloriden auf die Oxidation  
des 2 ¼ Cr-1Mo-Stahls“ Werkstoffe und Korrosion 47, 547-557  
(1992)

[Reichel, Schirmer, 1989]

H.-H. Reichel, U. Schirmer: "Waste incineration plants in the FRG:  
Construction, materials, investigation on cases of corrosion"  
Werkstoffe und Korrosion 47, 135-141 (1989)

[Schütze, 1996]

Schütze: Ergebnisse des Forschungs- und  
Entwicklungsprogramms „Korrosion und Korrosionsschutz“ -  
Einfluß von Temperaturänderungen auf des Verhalten  
schützender Sulfidschichten“ Materials and Corrosion 47, 103-105  
(1996)

---

[VGB R 513]

“Innere Reinigung von Wasserrohr-Dampferzeugeranlagen und Rohrleitungen“, erste Ausgabe 2000,  
VGB PowerTech Service GmbH

[VGB R 450 L]

”Guidelines for Feedwater, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants / Industrial Plants, second edition, 2004”  
VGB PowerTech Service GmbH