

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

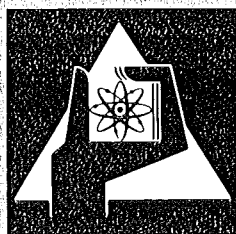
Februar 1975

KFK 2120

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Der Einfluß von Kaltverformung auf die Korrosion von fünf
ferritischen Stählen unterschiedlichen Chromgehaltes
in überhitztem Wasserdampf (550°C, 70 at)**

S. Leistikow, A. v. Thenen, E. Pott



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE

KFK-2120

INSTITUT FÜR MATERIAL- UND FESTKÖRPERFORSCHUNG

DER EINFLUSS VON KALTVERFORMUNG AUF DIE KORROSION VON FÜNF
FERRITISCHEN STÄHLEN UNTERSCHIEDLICHEN CHROMGEHALTES
IN ÜBERHITZTEM WASSERDAMPF (550°C, 70 AT)*

S. LEISTIKOW
A. v. THENEN
E. POTT

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE

*) Teile dieser Publikation wurden von A. v. Thenen im März 1974 als
Diplom-Arbeit der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe
vorgelegt.

Übersicht

Zur Bestimmung des Einflusses von Chromgehalt und Kaltverformung auf das Korrosionsverhalten ferritischer Stähle in überhitztem Wasserdampf wurden fünf technische Werkstoffe verschiedenen Chromgehaltes (0,8-18,7%) und unterschiedlicher Kaltverformung (0-90%) während 1000 Stunden bei 550°C, 70 at im Autoklavenversuch exponiert. Die Kinetik des Korrosionsangriffs und die Morphologie der gebildeten Oxidschichten wurden durch gravimetrische, metallographische und mikroanalytische Methoden untersucht.

Die Versuche ergaben, daß - außer der mit zunehmendem Chromgehalt bekannten Tendenz zu höherer Korrosionsbeständigkeit - bei den Legierungen mit $\geq 6,7\%$ Cr eine schon bei den austenitischen CrNi-Stählen beobachtete, dem Verformungsgrad proportionale, starke Beständigkeitserhöhung festgestellt werden konnte. Diese Verbesserung des Korrosionsverhaltens drückt sich durch den Übergang von parabolischen zu logarithmischen Zeitgesetzen aus. Sie erreichte für hochverformte Stähle mittleren Chromgehaltes nach 500 Stunden (bei Bezug auf die korrodierte Metallmenge des unverformten Werkstoffes) maximale Werte von 70-72%. Auch innerhalb eines fortgeschrittenen Zeitraumes der Reaktion (500 bis 1000 Stunden) traten bei unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten weitere leichte Beständigkeitsgewinne auf. Negative Exponentialfunktionen sind gut geeignet, den Zusammenhang zwischen Korrosion, Chromgehalt und Kaltverformung näherungsweise zu beschreiben.

Der Effekt mit zunehmender Verformung abnehmender Korrosionsneigung wird auf verbesserte Diffusivität des Chroms, Selektivität seiner Oxidation und Bildung einer oxidischen Teilschicht vom Spinelltyp der chemischen Zusammensetzung $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ in Nachbarschaft zum Metall unter kontinuierlichem, substituierendem Einbau von Chrom-Ionen auf Eisen-Ionen-Gitterplätzen zurückgeführt. Solche Oxidationsprodukte wurden mikroanalytisch nachgewiesen. Ihre verminderte Ionenleitung führt zu erhöhter Korrosionsbeständigkeit.

Die Untersuchungen erlauben den Schluß, daß die Einstellung einer bestimmten Korrosionsbeständigkeit von ferritischen Cr-Stählen sowohl über den Chromgehalt als auch ersatzweise über die Kaltverformung vorgenommen werden kann.

The Influence of Cold Work on Steam Corrosion (550° , 70 at)
of five Ferritic Steels with different Chromium Content

Abstract

Five different ferritic chromium steels were tested at 550° , 70 at in superheated steam to evaluate how steam corrosion depends on chromium content (0,8-18,7%) and the amount cold work (0-90%). Oxidation kinetics and oxide morphology were examined by gravimetric, metallographic and microanalytical methods.

The experiments showed for all alloys ($\geq 6,7\%$ Cr) - in addition to the already well-known effect of higher corrosion resistance by increasing chromium content - an increasing corrosion resistance with increasing cold work. A gain of 70-75% (related to the metal loss of the undeformed material) was found after a 1000 hours exposure in case of 80% cold deformed alloys containing more than 11% Cr. The relationship between corrosion, chromium content, and cold deformation was approximated by a negative exponential function.

Microanalysis proved the high chromium content of local areas of the highly deformed oxidized 18,7% Cr alloy.

The effect of the bulk deforming pretreatments upon corrosion rate is explained by improved diffusivity of chromium in the defect structure, preferential oxidation, and formation of a solid solution ($\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$) of spinel type as oxide subscale. Protective scales with low defect concentrations and reduced ion diffusivity were formed which are controlling the corrosion reaction. Thus, especially in case of highly deformed materials with medium chromium content the oxidation changed over from a parabolic to a logarithmic rate law.

The experiment showed that corrosion of ferritic steels with medium chromium content can be predicted if the chromium content as well as the cold deforming pretreatment are taken into account.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Durchführung	3
2.1 Auswahl der Werkstoffe	4
2.2 Herstellung der Proben	4
2.2.1 Elektropolitur	4-5
2.2.2 Kaltverformung, Wärmebehandlung und Formgebung	5
2.3 Korrosionseinsatz	6
2.4 Auswertung der Versuche	6-7
3. Versuchsergebnisse	7
3.1 Kinetische und metallographische Resultate	7
3.1.1 Werkstoff Nr. 1.7335 (13CrMo44)	7
3.1.2 Werkstoff Nr. 1.4713 (X10 CrAl 7)	8
3.1.3 Werkstoff Nr. 1.4919 (X17 CrMoVNb 12.1)	8
3.1.4 Werkstoff Nr. 1.4001 (X7 Cr14)	9
3.1.5 Werkstoff Nr. 1.4591 (Wironit 4591)	9
3.2 Resultate der Oberflächenmikroanalyse der korrodierten Werkstoffe	9-11
3.3 Übersicht über die gravimetrischen Resultate	11
3.3.1 Gewichtszunahme resp. Metallverlust in Abhängig- keit vom Chromgehalt und Kaltverformung der Legierung	12
3.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit	12
3.3.3 Gewinn an Korrosionsbeständigkeit	12-13
4. Diskussion	13-16
5. Zusammenfassung	16-18
6. Danksagung	18
7. Literatur	18-19

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe systematische Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen an Dampf-Überhitzerwerkstoffen in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur, Dampfzustand, Oberflächen- und Gefügezustand des Materials sowie unter überlagerter Zugspannung, Wärmeübergang und Neutronenfluß durchgeführt. Es wurden dabei die wichtigsten Einflußgrößen erkannt und quantitative Beziehungen aufgezeigt (1-3).

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von austenitischen CrNi-Stählen im kaltverformten Zustand gewidmet; diese ermöglichte es, die in der Literatur vorhandenen qualitativen Ergebnisse der durch Verformung verbesserten Korrosionsbeständigkeit in einen allgemeiner gültigen, quantitativen Zusammenhang von Korrosion und Kaltverformung zu stellen. Den Schlüssel zum verbesserten Korrosionsverhalten stellte dabei das Legierungselement Chrom dar, das aufgrund seiner hohen Reaktivität und Diffusivität im defekten Gitter entscheidenden Einfluß auf die Zusammensetzung, Fehlordnung und damit auf das Wachstum der Oxidschicht nahm.

Es lag sehr nahe, in diesem Zusammenhang nach dem Verhalten der im Kraftwerksbau viel häufiger verwendeten ferritischen Cr-Stähle zu fragen und zu prüfen, welche Ergebnisse sich in der Literatur hinsichtlich des Einflusses von Chromgehalt und Kaltverformung auf die Heißdampf-Korrosion finden lassen. Aus der Fülle der über Fe-Cr-Legierungen publizierten, nur noch schwerlich übersehbaren Arbeiten (4) ergab sich dabei folgendes Bild.

Hinsichtlich des Einflusses des Chromgehaltes in Fe-Cr-Legierungen auf die Hochtemperatur-Oxidation in trockenen Gasen besteht unter zahlreichen Autoren (4,5,6) im Prinzip Einigkeit darüber, daß ein von 0% bis optimal etwa 20% (16-30%) zunehmender Chromgehalt eine kontinuierliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Temperaturbereich 650°C - 1000°C herbeiführt.

J. L. Kharina und Mitarbeiter (7) berichteten jedoch über 1000-stündige Heißdampf-Korrosionsversuche im Temperaturbereich 500°C - 650°C , daß folgende, sich mit zunehmender Temperatur nach niedrigen Chromgehalten (%) verschiebende Korrosionsmaxima: 500°C -5%, 550°C -2%, 600°C -1%, 650°C -0% auftraten. Sie erklärten die auf einen schmalen Bereich niedriger Cr-Konzentrationen beschränkte, gegenüber unlegiertem Stahl auftretende Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit durch die bei Einbau höherwertiger Cr^{+++} -Ionen in

das Eisenoxid-Gitter auftretende, vermehrte Zahl von Fehlstellen im Kationen-Gitter und dadurch begünstigte Eisen-Diffusion durch den Oxidfilm (Wagner-Hauffe-Theorie). Erst durch weiter ansteigenden Cr-Gehalt der Legierungen wird nach Erreichen der maximalen Löslichkeit des Chromoxides im Wüstit die Bildung eines Chromspinells und damit eine kontinuierlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit sichergestellt. Die temperaturabhängige Lage der Korrosionsmaxima wird durch den mit der Temperatur beschleunigten Konzentrationsausgleich des Chroms im (chromverarmten) Bereich der metallischen Oberfläche und eines dadurch höheren Cr-Angebotes zur Spinellbildung erklärt.

Auch andere Autoren (8,9) weisen auf eine bis zu 2% Cr auftretende Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit bei Hochtemperatur-Oxidation von Fe-Cr-Legierungen in oxidierenden Gasen hin.

Hinsichtlich des Einflusses der Kaltverformung auf die Korrosionsbeständigkeit von Fe-Cr-Legierungen unterschiedlichen Cr-Gehaltes berichteten D. Caplan und Mitarbeiter (10) 1961 über die durch kaltverformende Überarbeitung verbesserte Korrosionsbeständigkeit einer Fe-26Cr-0,5Si-Legierung in zirkulierendem, trockenem Sauerstoff. Diese Legierung zeigte nach vier Stunden bei 1100°C - im Vergleich zu spannungsarmen, elektropolierten Proben - eine um die Hälfte verminderte Sauerstoff-Aufnahme.

W. E. Ruther und S. Greenberg (11) publizierten 1964 Ergebnisse über Untersuchungen an einer ganzen Reihe von ferritischen Cr-Stählen (AISI Type 403, 405, 406, 410, 430, 446) mit Chrom-Gehalten von 12,3-24,7% in Dampf von 650°C, 42 at bei variablen Sauerstoffgehalten und Dampfgeschwindigkeiten. Sie stellten eine Zunahme der Korrosionsbeständigkeit mit zunehmendem Chrom-Gehalt fest. Im einzelnen zeigte der ferritische Cr-Stahl AISI Type 406 mit 13,1% Cr und 4,5% Al nach Vorbehandlung durch Sandstrahlen und Korrosion in Dampf von 650°C, 42 at, 61 m/sec, 30 ppm O₂ und 3,8 ppm H₂ während 3350 Std. einen Rückgang des Metallverlustes (gegenüber dem unverformten, elektropolierten Material) von etwa 260 auf 120 mg/dm².

D. Caplan (12) teilte 1966 mit, daß geschmirgelte Oberflächen von Fe-Cr-Legierungen mit 0-26% Cr bei 600°C in feuchtem Argon von 1 at während 10 Minuten resp. 20 Stunden ein uneinheitliches Korrosionsverhalten im Vergleich zu unverformtem Material zeigten: für die 24,3-26,2% Cr-haltigen

Stähle wurde eine verbesserte, für niedrige Cr-legierte Materialien eine verschlechterte, für unlegiertes Eisen eine durch Kaltverformung unveränderte Korrosionsbeständigkeit gefunden.

Ph. Berge (13) teilte im Jahre 1968 mit, daß der Stahl AISI Type 410 (Fe-12,5Cr-<1Mn-<1Si) im Heißdampf-Autoklavenversuch (1000 Std., 500°C, 70 at) nach mechanischer Überarbeitung durch Fräsen einen Rückgang der Korrosion von 480 auf 15 mg/dm² erfuhr.

S. Jansson et al. (14) beschrieb 1969 quantitativ den Einfluß einer schmirgelnd-kaltverformenden Probenvorbehandlung auf das Korrosionsverhalten eines 13Cr-4Al-Stahles im Autoklavenversuch in Dampf von 500-800°C, 50 at mit niedrigem Sauerstoffgehalt in Zeitabhängigkeit. Im Vergleich zu gebeizten, unverformten Proben wurde ein günstiger Einfluß der Verformung bis 800°C von veränderlichem Ausmaß festgestellt.

Systematische Korrosionsversuche in trockenen, oxidierenden Gasen an Fe-Cr-Legierungen in Abhängigkeit von Chromgehalt und schrittweise homogener Kaltverformung des Gefüges (z.B. durch Walzen) sind uns jedoch nicht bekannt geworden.

Deshalb entschlossen wir uns, den quantitativen Zusammenhang von Heißdampf-Korrosion und Kaltverformung im Grenzbereich der Anwendungstemperaturen für eine Mehrzahl von ferritischen Stählen unterschiedlichen Chromgehaltes zu untersuchen. Dabei war klar, daß^{es} bei der ungleichen und komplexen Zusammensetzung der zu untersuchenden Legierungen nur schwerlich gelingen würde, einen streng dem Chromgehalt bzw. seinen besonderen Diffusionseigenschaften im defekten Gitter zuzuordnenden Zusammenhang aufzuzeigen. Dieser gegenüber der Arbeit mit reinen Fe-Cr-Legierungen beträchtliche Nachteil wird jedoch durch den Wert der praxisnahen Aussage des Verhaltens technischer Legierungen voll kompensiert.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Auswahl der Werkstoffe

Die Untersuchungen im Hochdruck-Autoklaven (Abb. 1) wurden an den folgenden fünf verfügbaren ferritischen Werkstoffen unterschiedlichen Cr-Gehaltes ausgeführt:

Markenbezeichnung [DIN]	Werkst.Nr.	% Gehalt Cr
13Cr Mo44	1.7335	0,83
X10 CrAl7	1.4713	6,73
X17 CrMoVNb 12.1	1.4914	11,3
X7 Cr14	1.4001	14,5
ELA-Ferrit Wironit	1.4591	18,68

Bei den erstgenannten handelt es sich um bekannte, handelsübliche Werkstoffe. ELA-Ferrit Wironit 4591 dagegen ist eine neuere Entwicklung des Edelstahlwerkes Witten AG. Er hat als ein Extra-Low-Additions-Stahl eine ausgeprägte Beständigkeit gegen Lochfraß und Spannungsriß-Korrosion.

Die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe wird in Tab. 1 wiedergegeben.

2.2 Herstellung der Proben

Die Herstellung der Blechproben vollzog sich im wesentlichen in den folgenden Teilschritten:

- Elektropolitur
- Formgebung
- Wärmebehandlung
- Kaltverformung
- Elektropolitur.

2.2.1 Elektropolitur

Die Elektropolitur gestattet den anodisch-elektrolytischen Abtrag von Oberflächenschichten, die oftmals durch äußere Einflüsse hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung eine schadhafte Veränderung erfahren haben. Der Abtrag dieser Schichten ist für eine kontrollierte, gleichmäßige Korrosion der Metalloberfläche von großer Bedeutung, gleichermaßen wie die durch diese Behandlung eintretende Verminderung der Oberflächenrauigkeit.

Als Elektrolyt diente ein Gemisch aus Schwefel- und Phosphorsäure folgender Zusammensetzung: 60 Vol.-% H_3PO_4 , 20 Vol.-% H_2SO_4 , 20 Vol.-% H_2O .

Alle Proben wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten mit einer Stromstärke von 5 Ampere bei einer Spannung von 5,5 Volt elektropoliert. Unter diesen

Bedingungen trat ein Oberflächenabtrag von 15-20 μm ein, der einerseits gleiche Zusammensetzung von Probenoberfläche und innerem Probengefüge, andererseits eine Oberflächenglättung gewährleistete.

2.2.2 Kaltverformung, Wärmebehandlung und Formgebung

Die Materialien X17 CrMoVNb 12.1 und X7 Cr14 lagen als Stangenmaterial von 10 bzw. 12 mm Durchmesser, das Material X10 CrAl7 als 5 mm starkes Blechmaterial vor. Diese Werkstoffe wurden deshalb zunächst zu Blechstreifen mit einer Dicke von 2 mm gewalzt. Diese starke Kaltverformung war mit einem erheblichen Härteanstieg verbunden.

Der Abbau dieser hohen Härten und die Schaffung gleicher Ausgangszustände erforderten, die Werkstoffproben einer Weichglühung zu unterziehen. Die Temperaturen, Zeiten und Abkühlarten der Wechselglühung wurden der Literatur bzw. Werksbroschüren entnommen. Die Glühung der Proben erfolgte im Quarzrohr eines Rohrofens unter Schutzgasatmosphäre in reinstem Argon. Zur Verhinderung einer Luftoxidation während der Glühzeit wurde zunächst die im Quarzrohr befindliche Luft durch eine zweistündige Argonspülung verdrängt, wobei der in Argon als Verunreinigung von ca. 3 vpm enthaltene Sauerstoff von einem den Proben vorgeordneten Gittermetall aus Zirkoniumspänen oxidisch gebunden wurde. Nach Aufheizen des Ofens wurde das Quarzrohr mit den Proben in den Ofen eingebracht und die Glühtemperatur über ein im Quarzrohr angeordnetes Thermoelement laufend überwacht.

Die Kaltverformung zur Herstellung der zu Korrosionszwecken erforderlichen Verformungsgrade aller Materialien erfolgte mit Hilfe eines Walzwerkes durch stufenweises Herunterwalzen auf die gewünschte Blechdicke bis zu Kaltverformungsgraden von maximal 90%. Nach dem Walzen wurden die nun erheblichen längeren Bleche auf die Abmessungen 20 x 50 mm geschnitten, zur Befestigung am Probenhalter mit einer Bohrung von 4 mm Durchmesser und zur eindeutigen Identifizierung mit einer eingeschlagenen Probennummer versehen. Die Tab. 2 gibt die Härtemessungen an allen unverformten und verformten Materialien wieder. Den Abschluß der Probenvorbereitung bildete eine erneute Elektropolitur. Die Abb. 2-6 zeigen die unverformten und verschiedenartig kaltverformten, sehr feinkörnigen Gefüge im Ausgangszustand, die gewisse Korngrößenunterschiede erkennen lassen.

2.3 Korrosionseinsatz

Die Korrosion der verschiedenen Proben erfolgte in Ein-Liter-Heißdampf-Autoklaven (Abb. 1) während Versuchsläufen von insgesamt 1000 Stunden bei 550°C und 70 at. Hierzu wurden die Proben an einem voroxidierten Probenhalter befestigt und in dem mit bidestilliertem Wasser teilweise gefüllten Autoklaven eingesetzt. Vor dem Aufheizen der Autoklaven wurde durch mehrmalige, kräftige Edalgasspülung der Sauerstoff des nicht wassergefüllten Autoklavenvolumens entfernt. Während des Aufheizens wurde der Dampfdruck durch wiederholtes Öffnen eines Ventils auf 70 at eingestellt.

Beträchtliche Unterschiede der Gewichtszunahmen der in Vorversuchen korrodierten Proben ließen ihren Einsatz innerhalb der entscheidenden Experimente in unabhängigen Versuchsreihen sinnvoll erscheinen. Zugleich sollte dadurch die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verbessert werden.

Jede Versuchsreihe umfaßte je drei Proben aller Kaltverformungsgrade. Insgesamt wurden für drei Werkstoffe (Tab. 3) vier, für die übrigen zwei jeweils drei und zwei Versuchsreihen gefahren. Die Proben der ersten Versuchsreihe waren der Heißdampfkorrosion in 100-Stundenläufen, die der zweiten in 300-Stundenläufen und die der dritten in 500-Stundenläufen ausgesetzt. Bei den vierten Versuchsreihen handelt es sich um einen durchgehenden Lauf über 1000 Stunden, der nach ca. 100 Std., 300 Std. und 500 Std. unterbrochen wurde. Da sich im Autoklaven sehr haftfeste Oxide bildeten, war der wiederholte Einsatz der Proben bei vorsichtiger Behandlung während der gravimetrischen Bestimmung der Gewichtszunahme ohne Verluste abplatzenden Oxides möglich.

2.4 Auswertung der Versuche

Die Auswertung der Versuche erfolgte durch Mikrowägung. Die Gewichtszunahmen wurden nach Werkstoff und Versuchsdauer tabelliert; die aufgeführten Resultate sind Mittelwerte aus vier Einzelmessungen. Zugleich sind die mit Hilfe eines stöchiometrisch-empirischen Faktors berechneten Metallverluste angegeben.

Die korrodierten Proben wurden zur metallographischen Prüfung und Abbildung im ungeätzten und geätzten Querschliff präpariert. Die korrodierten Oberflächen aller Blechproben wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht:

einerseits zur morphologischen Betrachtung und Abbildung, andererseits zur semiquantitativen Röntgenanalyse der mittleren und lokalen Zusammensetzung der Oxidbedeckung.

Im polierten Querschliff wurden zwei Werkstoffe unterschiedlichen Verformungsgrades im korrodierten Zustand der Mikrosondenuntersuchung unterzogen und dabei die Konzentrationsverläufe von Eisen und Chrom in metallischer Oberfläche und Oxidschicht geschrieben.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Kinetische und metallographische Resultate

3.1.1 Werkstoff Nr. 1. 7335 (13CrMo44)

Die korrosionskinetischen Untersuchungen dieses Werkstoffes ergaben parabolische, vom Grad der Kaltverformung praktisch unabhängige Gewichtszunahme-Zeit-Kurven, die am besten durch ein breites Streuband wiederzugeben sind (Abb. 7). Eine Analyse der Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Kaltverformung (Abb. 8) zeigt die sich mit der Reaktionszeit verstärkende Streuung der Meßwerte, die jedoch keine tendenzielle Veränderung sondern nur die normalen statistischen Schwankungen der Korrosion technischer Materialien um einen konstanten Mittelwert erkennen lassen.

Die im ungeätzten und geätzten Querschliff (Abb. 9 u. 10) wiedergegebenen Oxidschichten sind zweiphasige Magnetit-Schichten von außen epitaktischer und innen topotaktischer Struktur. Die Grenze der oxidischen Teilschichten liegt im Bereich der Ausgangsoberfläche des unkorrodierten Metalles. Die Teilschichten sind also durch Herausdiffusion von Fe^{++} -Ionen und Hereindiffusion von O^{--} -Ionen gewachsen. Die Brüchigkeit der äußeren Oxidschicht ist im wesentlichen wachstums-, jedoch zum Teil auch präparationsbedingt. Im geätzten Anschliff ist das metallische Gefüge unter der Oxidschicht bis 50% Verformung in kornverlängerter Verformungsstruktur, größer als 70% in fein rekristallisierter Gefügestruktur sichtbar.

3.1.2 Werkstoff Nr. 1.4713 (X10 CrAl7)

Die Aufzeichnung der Gewichtsänderungen gegen die Reaktionszeit ergab parabolische Funktionen für praktisch alle Verformungsgrade (Abb. 11), wobei sich jedoch schon klar die mit zunehmender Verformung rückläufige Tendenz der Mittelwerte nach 1000 Stunden abzeichnete. Aus dem sich überlagernden Streuband der einzelnen Werte der verschiedenen Verformungsgrade heben sich die Kurven des unverformten Materials nach höheren Werten, die des 90% verformten Materials nach niedrigeren Werten deutlich heraus. Letztere hat keinen parabolischen Verlauf mehr. Die Gewichtszunahmen als Funktion der Kaltverformung mit der Reaktionszeit als Parameter (Abb. 12) zeigen die oben erwähnte, schwach abnehmende Tendenz bei niedrigen und mittleren Verformungsgraden (<50%).

Die im Prinzip zweiphasigen Oxidschichten zeigen im ungeätzten Zustand (Abb. 13) gelegentlich feinfaserige Substrukturen oberhalb der Phasengrenze Metall/Oxid (d.h. in der unteren oxidischen Teilschicht), die sich durch Ätzen mit den oberen Bereichen der unteren Teilschicht nicht egalisieren (Abb. 14). Sie könnten möglicherweise auf den Al-Gehalt der Legierung und Konzentrationserscheinungen nahe der Phasengrenze Metall/Oxid zurückzuführen sein. Das metallische Gefüge des korrodierten Werkstoffs unterhalb des Oxids zeigt in den Verformungszuständen $\geq 70\%$ eine feinkörnige, rekristallisierte Struktur.

3.1.3 Werkstoff Nr. 1.4919 (X17 CrMoVNb 12.1)

Bei diesem Werkstoff trat erstmals die von den Untersuchungen an den austenitischen CrNi-Stählen bekannte, starke Abhängigkeit der Gewichtszunahme-Zeit-Funktionen von der Kaltverformung auf (Abb. 15). Während die Korrosion des unverformten Materials noch einem parabolischen Zeitgesetz gehorchte, wurden für das 10% verformte ein kubisches, für die höheren Verformungsgrade ^{ein} logarithmisches Zeitgesetz als gültig befunden (Abb. 16). Die Gewichtszunahme als Funktion der Kaltverformung (Abb. 17) zeigt den Fortgang der Reaktion in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Reaktionszeit im Fall des unverformten, den praktischen Stillstand der Reaktion nach wenigen hundert Stunden Exposition im Fall des hochverformten Gefüges.

Die Oxidschichten zeigen mit zunehmender Verformung des Ausgangsmaterials abnehmende Dicken (Abb. 18 und 19), im einzelnen jedoch stets zweiphasige Strukturen. Das hochverformte metallische Gefüge rekristallisiert im Korrosionseinsatz bei Verformung $\geq 70\%$.

3.1.4 Werkstoff Nr. 1.4001 (X7 Cr14)

Durch den erhöhten Chromgehalt der Legierung (14,5%) tritt bereits im unverformten Zustand eine beachtliche Korrosionsbeständigkeit auf. Diese erfährt mit zunehmender Verformung noch eine beträchtliche, schrittweise Erhöhung (Abb. 20), so daß der Reaktionsverlauf nach 300 Stunden deutlich abflacht (Abb. 21). Entsprechend nimmt auch die Stärke der Oxidschicht mit ansteigendem Verformungsgrad ab (Abb. 22 u. 23). Erneut wird eine zweiphasige Oxidstruktur beobachtet und im geätzten Anschliff ein rekristallisiertes Gefüge in den Verformungszuständen oberhalb 50% aufgezeigt.

3.1.5 Werkstoff Nr. 1.4591 (Wironit 4591)

Bei dieser Fe-Cr-Legierung mit 18,7% Cr sind wir unter den geprüften Legierungen bei dem korrosionsbeständigsten Material angekommen. Der zeitliche Verlauf der Korrosion (Abb. 24) ist einer mit zunehmender Verformung schnellen Veränderung von parabolischer zu logarithmischer Tendenz unterworfen. Der dabei erzielte Rückgang von Ausmaß und Geschwindigkeit der Korrosion ist erheblich. Die Korrosion als Funktion der Verformung (Abb. 25) läßt deshalb einen starken Abfall, aber nur eine geringfügige zeitliche Veränderung erkennen.

Entsprechend nehmen die Oxidschichten in ihrer Dicke deutlich ab (Abb. 26, 27). Sie sind bis zu den höchsten Verformungsgraden zweischichtig. Im geätzten Anschliff zeigt sich das hochverformte metallische Gefüge ($\geq 70\%$) feinstkörnig rekristallisiert und stark ausgeschieden.

3.2 Resultate der Oberflächenmikroanalyse der korrodierten Werkstoffe

Die rasterelektronenmikroskopische Prüfung der Morphologie der Oberflächenschichten (äußere oxidische Teilschichten) ergab für die ferritischen Cr-Stähle (0,8-14,5%) eine weitgehende strukturelle Unabhängigkeit vom Grad der der Korrosion vorangehenden Kaltverformung. In allen Fällen wurden

gleichmäßige, feinkristalline Fe_3O_4 -Bedeckungen ohne oberflächlich meßbare Chrom-Anteile gebildet (Abb. 28 u. 29).

Allein im Fall des 18,7% Cr-Stahles traten im korrodierten Zustand ($\geq 30\%$) häufige Vertiefungen, bei höheren Verformungen Täler und sogar Ebenen in der Magnetit-Bedeckung auf. Diese Täler und Ebenen sind mit dünnen Fe-Cr-Spinell-Schichten (Abb. 30-32) bedeckt.

Ihr Auftreten, das sich gleichsinnig mit dem Verformungsgrad häuft, verursacht eine leichte Zunahme der mittleren Chromkonzentration bei quantitativer Messung auf einer Gesamtoberfläche von $0,2 \times 0,2$ [mm] (Abb. 33). Dennoch überwiegen in allen Fällen die Eisenpeaks. Bei lokaler Mikroanalyse auf 3×3 [μm] Oberfläche im Bereich der ebenen Oberflächendeckschichten (Ebenen) hingegen wurden hohe Chrom-Konzentrationen gemessen, die nicht nur die des Eisens erreichten, sondern sogar überschritten.

Daraus ist zu folgern, daß es sich bei den dünnen, analysierten Oberflächendeckschichten der Ebenen um solche mit einem Cr-Gehalt des Metallanteils im Oxid von 50-66%, gleichbedeutend mit annähernd maximalen x-Werten von 1,5-2 in der Formel $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) handelt. Genau diese Verbindungen sind in der Literatur als von äußerst protektiven Eigenschaften beschrieben und in eigenen, bisher unveröffentlichten Arbeiten auch im Fall hochverformter, protektiv bedeckter austenitischer CrNi-Stähle (Incoloy Alloy 800) identifiziert worden.

Mikrosondenuntersuchungen der korrodierten Oberflächen der Werkstoffe Nr. 1.4591 und 1.4914 im unverformten und 80% verformten Zustand zeigen im Schrieb der Fe- und Cr-Konzentration - ausgehend von der metallischen Matrix - mit gleicher Tendenz (Abb. 34 u. 35).

- im unverformten Zustand existieren nebeneinander zwei oxidische Teilschichten, die äußere ist praktisch reines Fe_3O_4 , die innere ist ein Fe-Cr-Spinell; beide haben je etwa $10 \mu\text{m}$ Schichtdicke, also $20 \mu\text{m}$ insgesamt,
- im hochverformten Zustand existieren lokal im Fall der chromärmeren Legierung zwei sehr feine Oxidschichten nebeneinander, im Fall der chromreicheren Legierung ist nur eine erkenntlich; sie sind so dünn, daß der bewegte Elektronenstrahl gar nicht zu einer vollen Anregung

und ungestörten Anzeige der effektiven Konzentrationen (vor allem des Chroms) gelangt und Rückschlüsse auf die Oxidzusammensetzung nur aus den veränderten Randschicht-Konzentrationen der metallischen Oberfläche gezogen werden können.

Die unterschiedlichen Oxidschichtdicken der beiden Verformungszustände zeigen klar die Effektivität kaltverformender Vorbehandlung.

3.3 Übersicht über die gravimetrischen Resultate

3.3.1 Gewichtszunahme resp. Metallverlust in Abhängigkeit von Chromgehalt und Kaltverformung der Legierungen

Die folgenden Abbildungen beschreiben zusammenfassend praktisch denselben Sachverhalt: einmal in der Kolonnendarstellung (Abb. 36), ein anderes Mal als Kurvenschar (Abb. 37). Es ist dies die mit zunehmendem Cr-Gehalt ($\geq 6,7-18,7\%$) und Grad der Kaltverformung (0-90%)schrittweise verbesserte Korrosionsbeständigkeit.

Diese Effekte zeigen sich bei den untersuchten Legierungen in abgestufter Folge:

praktisch keine Verformungsabhängigkeit der Korrosion bei dem nur 0,8% Cr enthaltenden Stahl 13CrMo44, eine nur "zögernd" einsetzende Abhängigkeit bei 6,7% Cr (wobei der Einfluß des zulegierten Al hinsichtlich zusätzlich günstiger Einflußnahme zu berücksichtigen ist), eine klare, abgestuft wirksame Abhängigkeit bei allen Legierungen $\geq 11,3\%$ Cr, wobei mit austenitischen CrNi-Stählen durchaus vergleichbare Korrosionseigenschaften hinsichtlich der Metallverluste über 1000 Stunden auftraten.

Die Abb. 37 stellt diesen Sachverhalt in Mittelwerten dar und zeichnet den funktionellen Zusammenhang zwischen dem Metallverlust, dem Chromgehalt und dem Grad der Kaltverformung als Parameter. Dieser kann durch eine negative Exponentialfunktion für jeden Verformungsgrad angenähert werden:

$$y = a \cdot e^{-bx}$$

y = korr. Metallmenge
oder Metallverlust
(mg/dm²)

x = Chromgehalt (0,8-18,7%)

a,b = Konstante

Dabei ist unter den Versuchsbedingungen (1000 Std., 550°C. 70 at)a eine Kon-

stante, die die nicht verformungsabhängige korrodierte Metallmenge des Eisens (hier auf 1250 mg/dm² extrapoliert) wiedergibt. Bei Auftragung des natürlichen Logarithmus des Metallverlustes gegen den Chromgehalt der Legierungen erweist sich die Konstante b als verformungsabhängig. Die Abb. 39 versucht, dem systematischen Zusammenhang zwischen der Größe b und dem Kaltverformungsgrad x nahezukommen. Zwei Funktionen sind annähernd geeignet, den Sachverhalt wiederzugeben.

1. Lineare Funktion

$$b = k_1 x + \text{const.} \quad b = 10^{-3} x + 0,04$$

2. Exponentialfunktion

$$b = \text{const} \cdot e^{\frac{x}{k_2}} \quad b = 0,04 e^{\frac{x}{72}}$$

Die Abb. 40 schließlich zeigt den aus den Streubändern der Meßwerte und den negativen Exponential-Näherungsfunktionen dargestellten funktionellen Zusammenhang, der eigentlich nur im Fall der 6,7% Cr - 0,7% Al-Legierung den "depressiven Trend" optisch verstärkt, sonst aber erfreuliche Übereinstimmung mit den Meß- und Mittelwerten ausweist.

3.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Bestimmung der Gewichtsänderung der Proben im Versuchszeitraum 500 bis 1000 Stunden ergab nach Umrechnung in mg/dm² Monat die in Tab. 4 aufgeführten Resultate. Sie zeigen die Tendenz einer mit zunehmendem Chromgehalt und Grad der Verformung sinkenden Langzeit-Reaktionsgeschwindigkeit bis auf Werte von etwa 3 mg/dm² Monat Metallverlust wie sie gleichermaßen an hochverformten Stählen im Langzeitversuch von uns (1) gemessen wurden. Chromgehalt und Verformung beeinflussen die Korrosion also nicht nur während der ersten 500 Stunden, sondern tragen noch danach zu einer deutlichen Verbesserung der günstigen Bilanz des höher chromhaltigen und verformten Materials bei.

3.3.3 Gewinn an Korrosionsbeständigkeit

Der prozentuale, mittlere Gewinn an Korrosionsbeständigkeit jeden Werkstoffes in allen Verformungszuständen wurde unter Bezug auf die Gewichtszunahme des unverformten Werkstoffs durch folgende Rechnung ermittelt (Tab. 5):

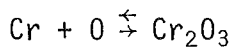
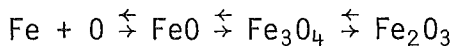
$$100 - \frac{\text{Gew.-Änderung (verformt)}}{\text{Gew.-Änderung (unverformt)}} \cdot 100 = \text{proz. Gewinn}$$

Es zeigte sich dabei, daß der Beständigkeitsgewinn mit Chromgehalt, Verformung und Reaktionszeit ansteigt und im Fall hochverformter, höher chromhaltiger Legierungen mit etwa 70-75% seine maximalen Werte erreicht. Vergleichswerte austenitischer CrNi-Stähle im 90% verformten Zustand (Korrosion 600°C, 70 at) liegen bei 90-95%.

4. Diskussion

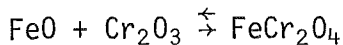
Im Prinzip ist davon auszugehen, daß die niedrig legierten ferritischen Stähle in Wasserdampf gemäß einem parabolischen Zeitgesetz oxidieren und ihre Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen vom Durchtritt der Metall- und Sauerstoff-Ionen durch die gebildete Oxidschicht abhängt. Ihr Aufbau wird grundsätzlich durch folgende zeit-, temperatur-, oxidationspotential- und konzentrationsabhängige Gas—Metall- bzw. Festkörperreaktionen bestimmt.

1. Gas-Metall-Reaktionen

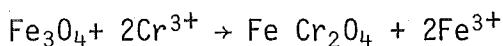


2. Festkörperreaktionen der Oxide

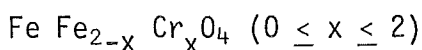
Eisenchromitbildung



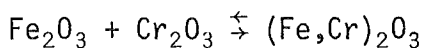
Verdrängungsreaktionen



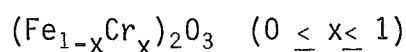
unter Auftreten folgender Übergangsverbindungen vom Spinelltyp:



Feste Lösung der Oxide höchster Wertigkeit



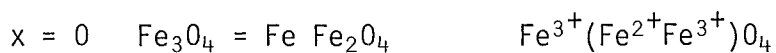
mit den folgenden Übergangsverbindungen:



Die geringen Legierungsgehalte niedrig legierter Stähle bilden meist in der oxidischen Phase des Basismetalles lösliche Oxide, die ja nach ihrer Konzentration, Wertigkeit und Temperatur nur geringfügigen Einfluß auf das Korrosionsverhalten nehmen. Höhere Konzentrationen an Legierungselementen (wie z.B. Cr, Al, Si) bilden neue Oxidphasen, meist von Spinellstruktur, die wegen ihrer niedrigen Defektkonzentration schlechte Ionenleiter sind und damit korrosionsvermindernden Einfluß ausüben.

Unter den gegebenen, gleichbleibenden Korrosionsbedingungen kommt es, wie die analytischen Untersuchungen zeigten, bei allen Legierungen zum Aufbau zweiphasiger Oxidschichten, die durch Mikrosondentechnik im wesentlichen als äußerst eisenreiche (äußere) Teilschichten sowie chrom- und eisenhaltige (innere) Teilschichten von Spinellstruktur identifiziert wurden.

Ihre Bildung kann man sich nach dem sogenannten chemischen Mechanismus (15,16) folgendermaßen vorstellen: nach dem Auftreten einer ersten Cr_2O_3 -reichen Oberflächenbedeckung kommt es durch Wechselwirkung mit der durch selektive Oxidation chromangereicherten Metalloberfläche zu einer festen Lösung der Zusammensetzung $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, die aus thermodynamischen Gründen im Kontakt mit dem Stahl alsbald in die begünstigtere Form $\text{Fe Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) übergeht. Als Halbleiter des p-Typs kontrolliert diese Schicht die Geschwindigkeit der Reaktion, vor allem hinsichtlich der über die Kationendefektstellen eintretenden Diffusion von Fe-Ionen unter Bildung einer äußeren Magnetit-Teilschicht. Aus der oben genannten Formel geht die Breite möglicher Konzentrations-, temperatur- und zeitabhängiger Zusammensetzungen dieser festen Lösungen vom Spinelltyp hervor, die über den variablen Chromgehalt dahingehend Einfluß auf das Reaktionsgeschehen nehmen, daß die Verbindungen mit zunehmendem Chromgehalt (x) durch immer diffusionshemmendere Eigenschaften die Korrosionsreaktion geschwindigkeitsbestimmend kontrollieren und beständigkeitserhöhende Wirkung ausüben. Mit zunehmendem Chromgehalt können folgende Verbindungen, die im praktischen Fall zwar weder stöchiometrisch noch rein vorliegen, formuliert werden:



x = 0,5	Fe Fe _{1,5} Cr _{0,5} O ₄	
x = 1	Fe ₂ CrO ₄	Fe ³⁺ (Fe ²⁺ Cr ³⁺)O ₄ resp. Fe ²⁺ (Fe ³⁺ Cr ³⁺)O ₄
x = 1,5	Fe Fe _{0,5} Cr _{1,5} O ₄	
x = 2	Fe Cr ₂ O ₄	Fe ²⁺ (Cr ₂ ³⁺)O ₄

Von J. M. Francis⁽¹⁷⁾ wird die Struktur dieser Verbindungen von Spinell-Struktur von Fe₃O₄ ausgehend bis x = 0,3 als vollständig invers, von x = 1,28 bis x = 2,0 als vollständig normal beschrieben. Zwischen diesen beiden Bereichen erfolgt die Umwandlung von der inversen zur normalen Form in zwei Abschnitten.

Experimentelle Untersuchungen (18) ergaben, daß der Chromgehalt dieser Spinelle (x) umso größer war je größer der Legierungsgehalt, je höher die Reaktionstemperatur und je länger die Reaktionszeit war, und daß auch lokale Schwankungen des x-Wertes über die oxidische Teilschicht auftraten. Oftmals war der Wert x = 0 in der Nähe der äußeren Magnetit-Teilschicht und stieg auf x = 2 in der Nachbarschaft zur Metalloberfläche an. Gelegentlich wurde aber auch ein Maximum nahe der Phasengrenze zur Magnetit-schicht beobachtet und als ein über die Reaktionszeit sich langsam ausgleichendes Maximum der ersten selektiven Oxidation des Chroms in der Oberfläche gedeutet.

Im Fall der vorliegenden Untersuchungen kam es sowohl durch Erhöhung der Chrom-Konzentration in der Legierung als auch durch die durch Kaltverformung erhöhte Diffusivität des Chroms im Gradienten des chemischen Potentials in der Metalloberfläche zur Bildung - neben äußeren Magnetit-Schichten - chromreicherer (x → 2) Spinell-Teilschichten in Nachbarschaft zur Metalloberfläche, die dem Durchtritt der Fe-Ionen einen kontinuierlich steigenden Diffusionswiderstand entgegensetzten und damit den Korrosionsprozeß abbremsten. Dieser Sachverhalt führte zu dem mit steigendem Chromgehalt der Legierung experimentell gefundenen Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit sowie zu dem bei konstantem Chromgehalt mit wachsender Kaltverformung tendenziell gleichartigem Verhalten unter Übergang der parabolischen (über kubische) auf logarithmische Zeitgesetze. Die während 1000 h

bei 550°C, 70 at ermittelten Resultate der fünf Fe-Cr-Legierungen sind in bester Übereinstimmung mit den russischen Werten (7).

Aus der Kurvenschar der Funktionen von korrodierter Metallmenge gegen Chromgehalt mit der Kaltverformung als Parameter wird deutlich, daß eine Äquivalenz zwischen Chromgehalt und Kaltverformung besteht. Um eine Fe-Cr-Legierung gewünschter Korrosionsbeständigkeit zu erhalten, hat man die Wahl, die zur Beständigkeit notwendige Chrom-Konzentration in der Oberfläche entweder durch einen höheren Chromgehalt der unverformten Legierung oder durch ein Material mit geringerem Chromgehalt, aber höherer Verformung bereitzustellen. In der mathematischen Formulierung findet das in der im Prinzip wahlweisen Einsetzbarkeit von Kaltverformung und Chromgehalt als variable Größe in der negativen Exponentialfunktion $y = a e^{-bx}$ seinen Ausdruck.

Die Theorie der mit steigendem Chromgehalt in der Oxidschicht vermehrten Korrosionsbeständigkeit wird außerdem gestützt durch die rasterelektronenmikroskopischen Befunde, die im Fall der 18%igen Cr-Legierungen und 80% Verformung lokal die fast vollständige Unterdrückung des Eisen-Ionen-Durchbruches resp. Bildung der äußeren Magnetit-Teilschicht durch dünne Schutzschichten ausweisen. Die dort gemessenen Cr-Gehalte der dünnen Deckschichten sind nur wenig geringer (50% kv) oder sogar höher (70+80% kv) als die lokalen Eisengehalte, liegen also unter Bezug auf die Formel des protektiven Fe-Cr-Spinells zwischen $x = 1,5$ und $x = 2$, d.h. sehr nahe der sehr schützenden Schichtzusammensetzung des Fe-Cr-Spinells $FeCr_2O_4$ mit $x = 2$ d.h. einem Chrom-Anteil von etwa 66%, bezogen auf den Metallgehalt im Oxid.

5. Zusammenfassung

Zur Prüfung von fünf ferritischen Chromstählen (0,8-18% Cr) auf das Korrosionsverhalten in überhitztem Wasserdampf in Abhängigkeit von der kaltverformenden Vorbehandlung wurden spannungsarme Blechproben dieser Materialien auf 10-90% ihrer ursprünglichen Stärke durch Kaltwalzen gefügehomoformt und sodann dem statischen Korrosionsangriff im Autoklaven während 1000 Stunden bei 550°C, 70 at unterworfen.

Die Korrosion der untersuchten Legierungen - ausgedrückt in korrodierter Metallmenge pro Flächeneinheit - erfuhr mit zunehmendem Chromgehalt und

Kaltverformungsgrad eine kontinuierliche Verminderung oder - in anderen Worten - sowohl mit steigendem Cr-Gehalt bei konstantem Verformungsgrad als auch mit steigendem Verformungsgrad bei konstantem Cr-Gehalt ($> 0,8\%$) wurde eine schrittweise Korrosionsbeständigkeitserhöhung beobachtet. Bei den Werkstoffen mittleren und höheren Chromgehaltes beträgt der mit der Reaktionszeit sogar noch leicht ansteigende prozentuale Beständigkeitsgewinn etwa 65-76% (bezogen auf die Korrosion des unverformten Werkstoffes). Der Verlauf der Metallverluste gegen Chromgehalt und Kaltverformung bei konstanter Reaktionstemperatur und -zeit konnte durch negative Exponentialfunktionen angenähert werden.

Die metallographischen Untersuchungen der korrodierten Proben zeigten zwei-phasige Oxidschichten von - mit zunehmender Kaltverformung und Chromgehalt - abnehmender Dicke. Durch energiedisperse Röntgenanalyse konnte nur im Fall des am höchsten chromlegierten Stahls (18,7%) ein mit zunehmender Verformung wachsender Cr-Anteil (Cr_x) der Oxidschicht-Oberfläche gemessen werden, der sich durch einen wachsenden Oberflächenanteil chromoxidreicher Ebenen mit einem Metallanteil von $> 50\%$ Cr zwischen großflächigen Magnetitbedeckungen erklären läßt. Diesem Cr-Gehalt und dem ihm korrespondierenden Eisengehalt kann eine Oberflächenzusammensetzung der Formel $Fe Fe_{2-x}Cr_xO_4$ mit variablem $x = 1,5-2$, d.h. nahe dem $FeCr_2O_4$, zugeordnet werden. Diese hat sehr protektive Eigenschaften. Alle übrigen Proben sind äußerlich ausschließlich magnetitbedeckt und tragen chromreiche, oxidische Teilschichten nur in Nachbarschaft zur Phasengrenze Metall/Oxid, die durch diese Analysenmethode nicht miterfaßt werden.

Die gleichsinnige Wirkung von Chromgehalt und Kaltverformung, ihre Äquivalenz in Bezug auf die effekte Beständigkeitserhöhung der Werkstoffe, basiert auf der Ersetzbarkeit der Fe^{+++} -Ionen in Verbindungen von Spinell-Struktur ($Fe Fe_{2-x}Cr_xO_4$) durch Cr^{+++} -Ionen, die einerseits durch erhöhte Matrix-Konzentration, andererseits durch verbesserte Diffusivität des Chroms zur Reaktion kommen. Diese Verbindungen haben mit zunehmendem Cr-Gehalt ($x \rightarrow 2$) entsprechend eine abnehmende Defektkonzentration und damit wesentlich protektivere Eigenschaften als der reine Magnetit (Fe_3O_4).

Diese Untersuchungen bestätigen die bereits bei der Korrosion kaltverformter austenitischer CrNi-Stähle erarbeiteten Resultate und Vorstellungen von der oxidationskinetischen Schlüsselrolle des Chroms, von dessen Verfügbarkeit in der metallischen Oberfläche, bevorzugten Oxidation und eisensubsti-

tuierender Spinellbildung das chemische Korrosionsverhalten der Fe-Cr- resp. Fe-Ni-Cr-Legierungen in trockenen, oxidierenden Gasen geschwindigkeitsbestimmend kontrolliert wird.

6. Danksagung

Die Autoren danken der Mannesmann AG für die Überlassung von Probeblechen des Werkstoffs Nr. 1.4713 zu Versuchszwecken.

Gleicher Dank gilt dem Institut für Angewandte Mikroskopie, Photographie und Kinematographie der Fraunhofer Gesellschaft, Karlsruhe-Waldstadt und der Kontron GmbH, München, Material- und Strukturanalyse, für mikroanalytische Untersuchungen.

Im eigenen Institut haben sich die Metallographinnen Frau Kammerichs und Frau Tiedau um die metallographische Präparation und Dokumentation verdient gemacht.

7. Literatur

- (1) S. Leistikow, H.v.Berg u. E. Pott
KFK-1301 (1971)
- (2) S. Leistikow u. E. Pott
KFK-1476 (1971)
- (3) S. Leistikow, E. Pott u. W. Volz
KFK-1773 (1973)
- (4) K.A. Hay, F. G. Hicks u. D.R. Holmes
Korrosion 23, Verlag Chemie, Weinheim
"Verzunderung von Metallen durch Gase" (1971) S. 33
- (5) P.K. Footner, D.R. Holmes u. D. Mortimer
Nature 216 (1967) 54
- (6) D. Mortimer u. W.B.A. Sharp
Br. Corr. J. 3 (1968) 61
- (7) I.L. Kharina, V.M. Nikiforova u. A.V. Riabchenkov
Proc. 3rd Intern. Congr. Metall.Corr. Moskau (1969) 262

- (8) D. Lai, R.J. Borg, M.J. Brabers, J.D. Mackenzie u. C.E. Birchenall
Corrosion 17 (1961) 357 t
- (9) C. A. Barret, E.B. Evans u. W.M. Baldwin
Arm. Serv. Tech. Inf. AG., Doc-No. AD 80836 (1955)
- (10) D. Caplan, A. Harvey, M. Cohen
J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 134
- (11) W.E. Ruther, S. Greenberg
J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1116
- (12) D. Caplan
Corr. Sc. 6 (1966) 501
- (13) Ph. Berge
EUR 3776f (1968)
- (14) S. Jansson, W. Hübner, G. Östberg, M. de Pourbaix
Br. Corros. J. 4 (1969) 21
- (15) D. Caplan, M. Cohen
Corrosion 15 (1959) 141t
- (16) G.C. Wood
Corr. Sc. 2 (1961) 173
- (17) J.M. Francis
J. Appl. Chem. 16 (1966) 264
- (18) H. J. Yearian, E.C. Randell, T.A. Longo
Corrosion 12 (1956) 515

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER UNTERSUCHTEN FERRITISCHEN STÄHLE

	C	Si	Al	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	V	Co
13 Cr Mo 44 W. Nr. 1.7335	0,17	0,29		0,62	0,83		0,46				
X 10 Cr Al 7 W. Nr. 1.4713	0,073	0,78	0,67	0,33	6,73						
X 17 Cr Mo V Nb 12.1 W. Nr. 1.4914	0,17	0,44		0,35	11,3	0,7	0,5		0,25	0,3	0,019
X 7 Cr 14 W. Nr. 1.4001	0,075	0,4		0,33	14,5	0,2					
Wironit 4591 W. Nr. 1.4591	0,013	0,25		0,21	18,68	0,17	2,1	0,48			

Tab. 1

Tab. 2: Härtemessung am kaltverformten Blechmaterial

Material	Thermische Vor- behandlung nach Formgebung	Verformungs- grad (%)	Härte (HV 30) (9,81 N/mm ²)
13Cr Mo 44 1.7335	—	unverformt	176
		10	202
		30	247
		50	268
		70	269
X10 CrAl7 1.4713	1h/770°C	unverformt	168
		10	213
		30	251
		50	270
		70	297
X17 CrMoVNb 12.1 1.4914	1h/770°C	unverformt	198
		10	247
		30	297
		50	314
		70	340
X7 Cr14 1.4001	1h/770°C	unverformt	159
		10	210
		30	249
		50	283
		70	302
ELA-Ferrit Wironit 4591 1.4591	1h/750°C	unverformt	171
		10	232
		30	264
		50	277
		70	300
		80	339

Tab. 2

Tab. 3 Heißdampf-Korrosion ferritischer Stähle in Abhängigkeit vom Verformungsgrad

Gewichtszunahmen und berechnete Metallverluste nach Korrosionsversuchen während 1000 Stunden bei 550°C, 70 at

1. Material: 13 Cr Mo 44; Werkst.-Nr. 1.7335

Verformungsgrad (%)	Gewichtszunahmen				Metallverluste
	97 Std. (mg/dm ²)	305 Std. (mg/dm ²)	500 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)
unverformt, el. pol.	198,11	313,74	407,5	499,9	1223,7
10	200,48	307,28	318,7	454,5	1112,6
30	186,56	302,04	362,5	514,8	1260,2
50	187,06	313,5	348,8	454,8	1113,3
70	196,27	349,75	389,9	525,5	1286,4

2. Material: X10 CrAl 7; Werkst.-Nr. 1.4713

Verformungsgrad (%)	Gewichtszunahmen		Metallverluste
	500 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)
unverformt, el. pol.	208,6	287,4	690,9
10	200,9	261,9	629,6
30	191,2	262,6	631,3
50	187,8	244,7	588,2
70	186,5	227,0	545,7
90	149,3	177,7	427,2

3. Material: X17 CrMoVNb 12.1; Werkst.-Nr. 1.4914

Verformungsgrad (%)	Gewichtszunahmen				Metallverluste
	105 Std. (mg/dm ²)	305 Std. (mg/dm ²)	500 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)
unverformt, el. pol.	179,06	242,95	281,0	345,5	829,2
10	176,15	232,68	257,7	298,8	717,1
30	144,41	179,11	195,8	208,0	499,2
50	114,59	138,29	146,5	161,6	387,8
70	82,01	94,89	100,1	112,7	270,5
80	64,70	72,57	76,6	84,3	202,3

Tab. 3a

4. Material: X7 Cr 14; Werkst.-Nr. 1.4001

Verformungsgrad (%)	Gewichtszunahmen				Metallverluste
	115 Std. (mg/dm ²)	305 Std. (mg/dm ²)	500 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)
unverformt, el. pol.	161,57	209,03	238,9	272,4	656,5
10	153,02	191,81	211,4	235,4	567,3
30	129,32	158,16	170,4	182,5	439,8
50	86,76	107,73	116,2	133,4	321,5
70	62,52	78,61	87,2	111,0	267,5
80	50,96	71,8	82,0	94,6	228,0

5. Material: ELA-Ferrit Wironit 4591; Werkst.-Nr. 1.4591

Verformungsgrad (%)	Gewichtszunahmen		Metallverluste
	500 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)	1000 Std. (mg/dm ²)
unverformt, el. pol.	227,8	243,7	580,0
10	174,0	173,8	413,6
30	142,7	145,3	345,8
50	106,4	107,3	255,4
70	70,7	71,5	170,2
80	69,3	70,6	168,0

Tab. 3b

Tab. 4 Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (mg Metall/dm²Monat) der ferritischen Stähle in Abhängigkeit von Legierungszusammensetzung und Kaltverformung. Messungen zwischen 500 und 1000 Reaktionsstunden.

	13CrMo44	X10 CrAl 7	X17 CrMoVNb 12.1	X7 Cr14	Wironit 4591
unverformt	325,7	272,8	222,9	116,2	54,5
10% kv	478,7	211,2	142,0	83,3	-
30% kv	536,9	247,2	42,2	42,0	8,9
50% kv	373,7	197,0	52,2	59,7	3,1
70% kv	478,0	140,2	43,5	82,6	2,7
80/90% kv	-	98,3	26,6	43,7	4,4

Tab. 4

Tab. 5 Prozentualer, mittlerer Gewinn an Korrosionsbeständigkeit durch Kaltverformung. Berechnet unter Bezug auf die Gewichtszunahme des unverformten Werkstoffes.

KV [%]	Reaktionszeit [h]	Prozentualer Gewinn				
		13CrMo44	X10 CrAl 7	X17CrMoVNb12.1	X7 Cr14	Wironit 4591
10	100	-	-	1,7	5,3	-
	305	2,1	-	4,2	8,2	-
	500	21,8	3,7	8,3	11,5	23,6
	1000	9,1	8,9	13,5	13,6	28,7
30	100	5,8	-	19,4	20,0	-
	305	3,7	-	26,3	24,3	-
	500	11,1	8,4	30,3	28,7	37,4
	1000	-	8,6	39,8	33,0	40,4
50	100	5,6	-	36,0	46,3	-
	305	0,1	-	43,1	48,5	-
	500	14,4	10,0	47,9	51,4	53,3
	1000	9,0	14,9	53,2	51,0	56,0
70	100	9,0	-	54,2	61,3	-
	305	-	-	61,0	62,4	-
	500	4,3	10,6	64,4	63,5	69,0
	1000	-	21,0	67,4	59,3	70,7
80 bzw. 90	100	-	-	63,9	68,5	-
	305	-	-	70,1	65,7	-
	500	-	28,4	72,8	65,7	69,6
	1000	-	38,2	75,6	65,3	71,0

Tab. 5

HOCHDRUCK-AUTOKLAV MIT REGELEINHEIT

600°C, 250 at

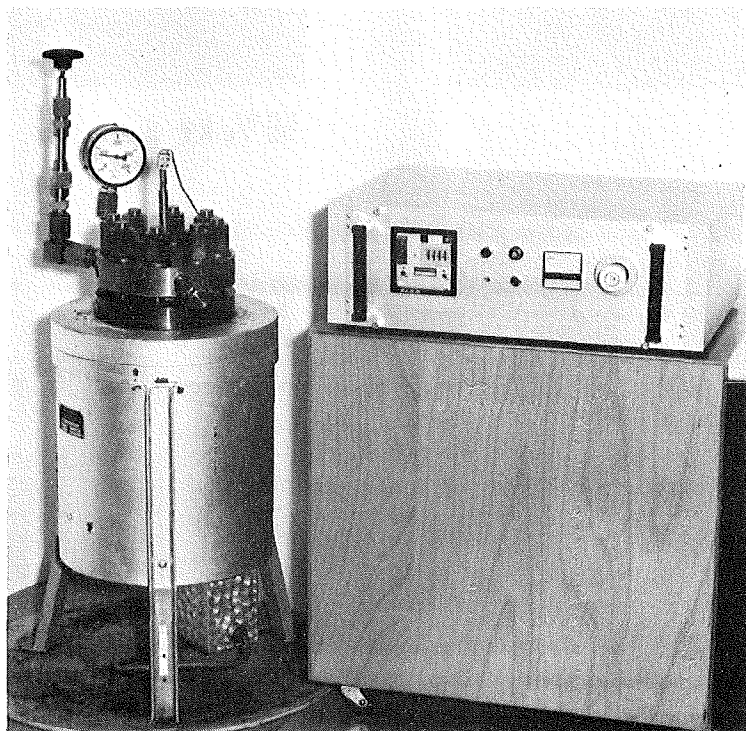
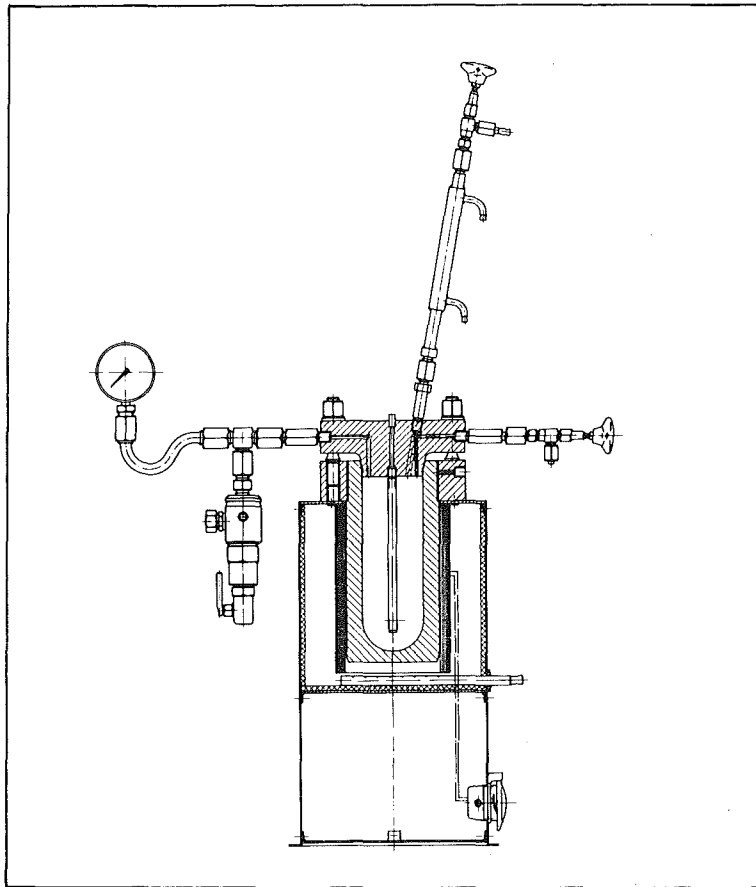
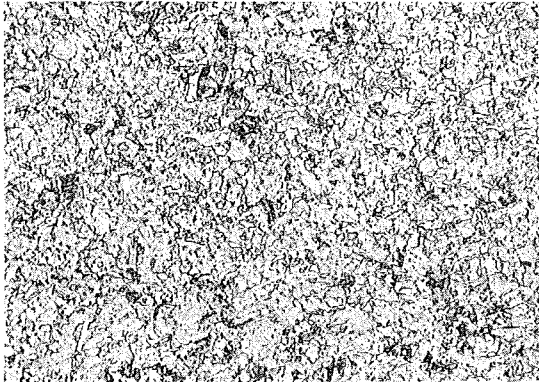


Abb. 1

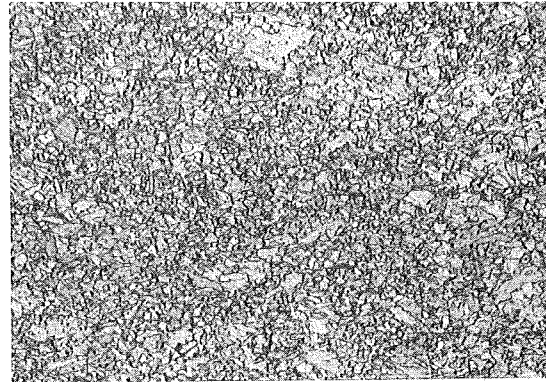
HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr.1.7335 (13CrMo44)

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70at)

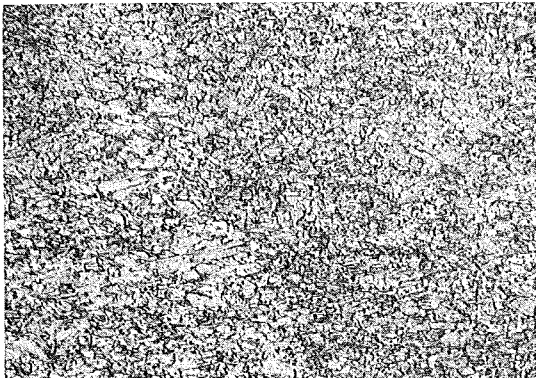
AUSGANGSZUSTAND



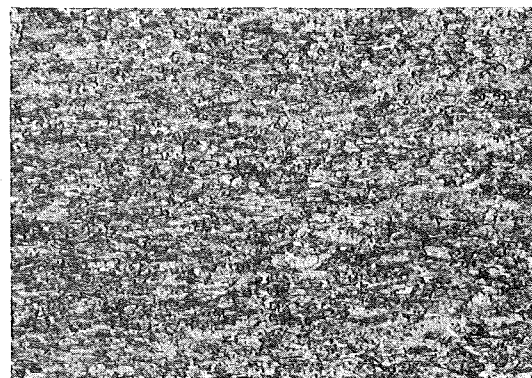
unverformt



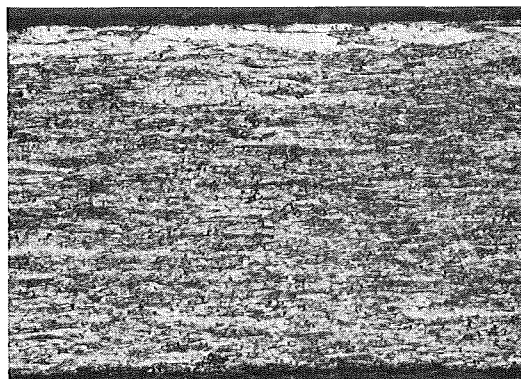
10% kv



30% kv



50% kv



70% kv

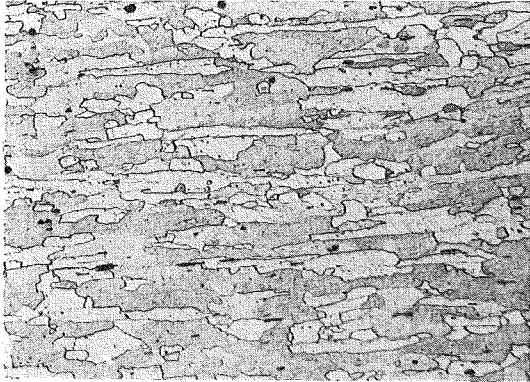
Abb. 2

geätzt, 100 X

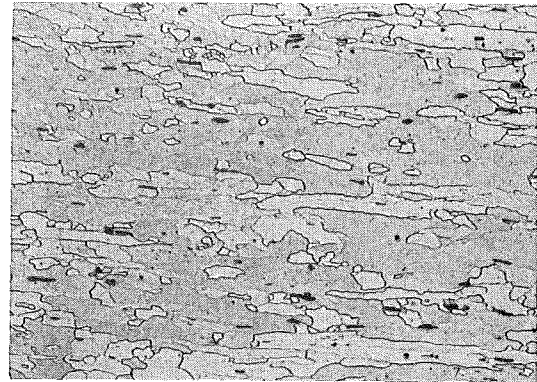
HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4713 (X10CrAl7)

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550 °C, 70 at)

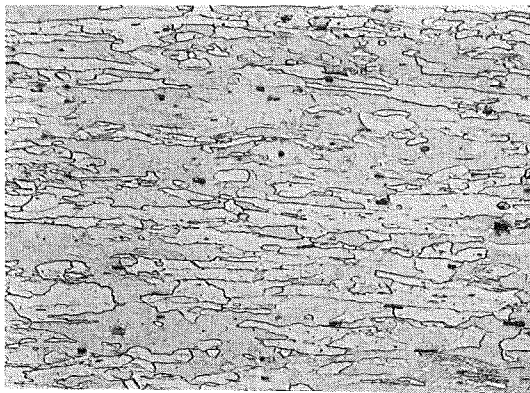
AUSGANGSZUSTAND



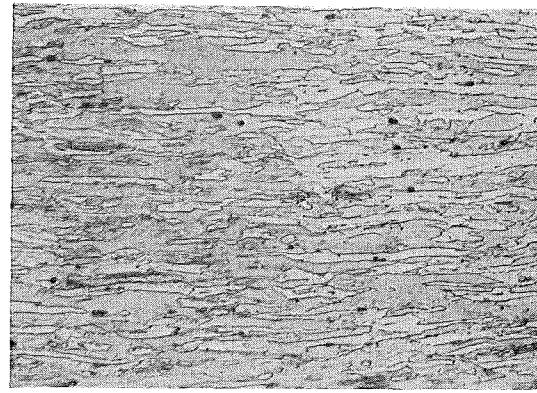
unverformt



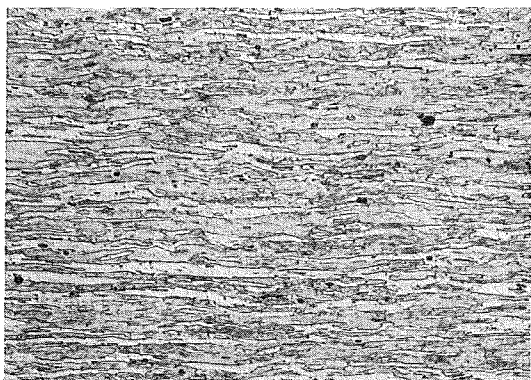
10% kv



30% kv

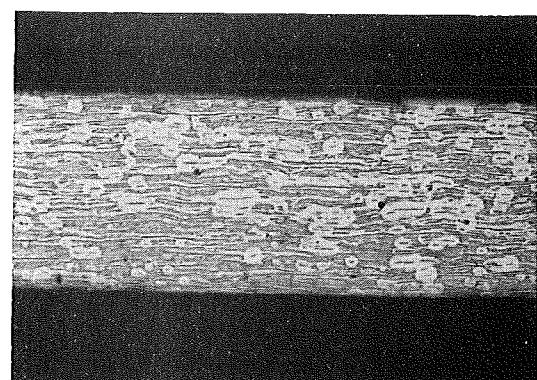


50% kv



70% kv

geätzt, 100 X



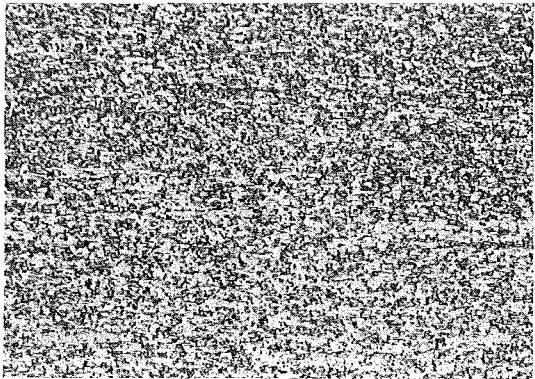
90% kv

Abb. 3

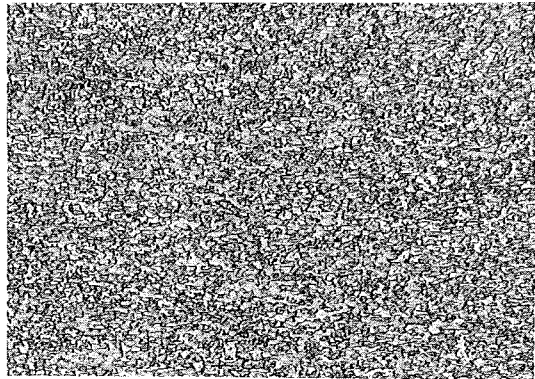
HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr.1.4914(X17CrMoVNb12.1)

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70 at)

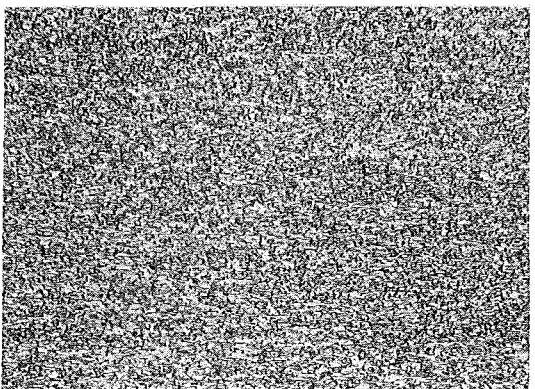
AUSGANGSZUSTAND



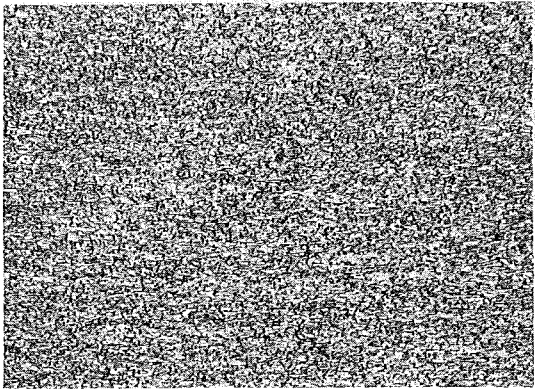
unverformt



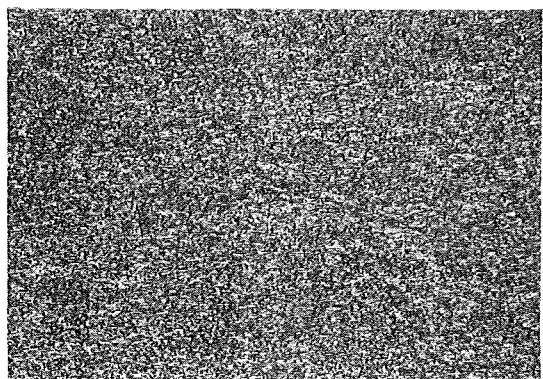
10% kv



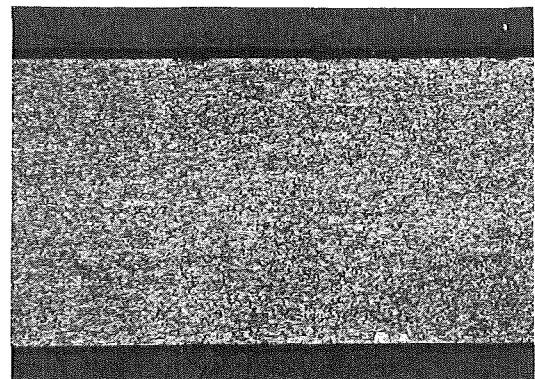
30% kv



50% kv



70% kv



80% kv

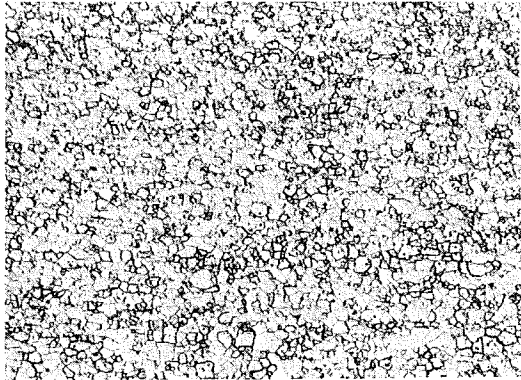
Abb. 4

geätzt, 100 X

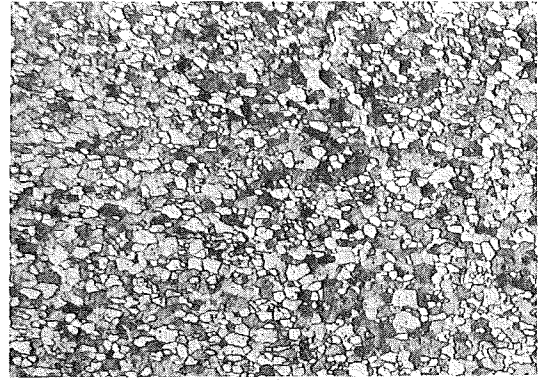
HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4001 (X7Cr14)

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550 °C, 70at)

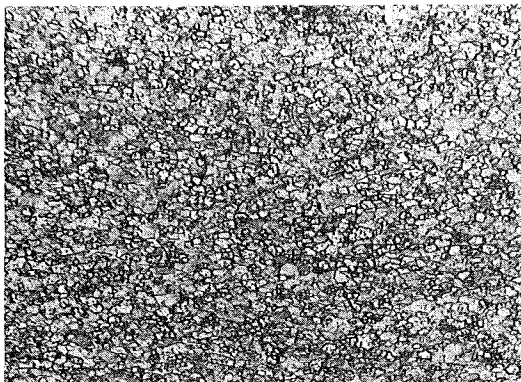
AUSGANGSZUSTAND



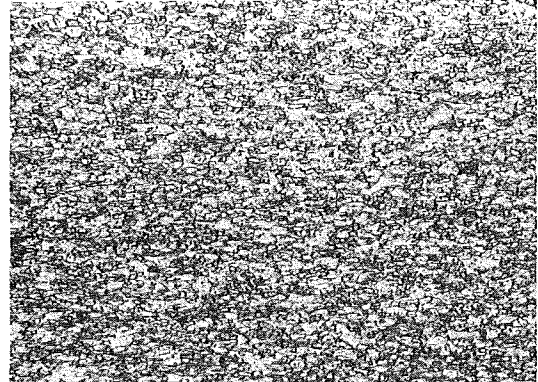
unverformt



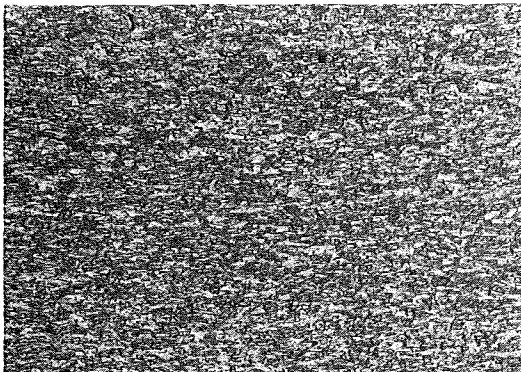
10% kv



30% kv

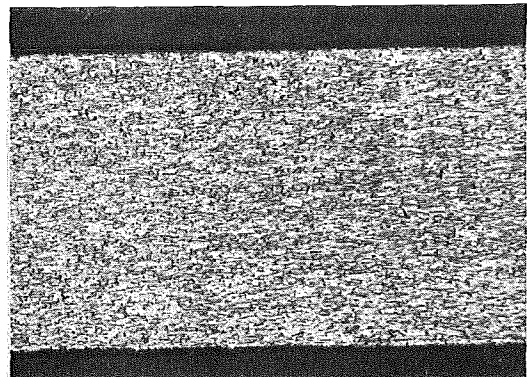


50% kv



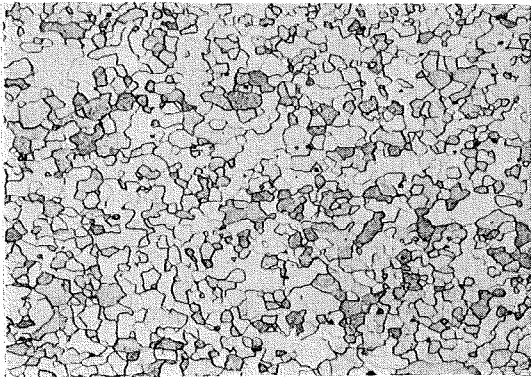
70% kv

geätzt, 100 X

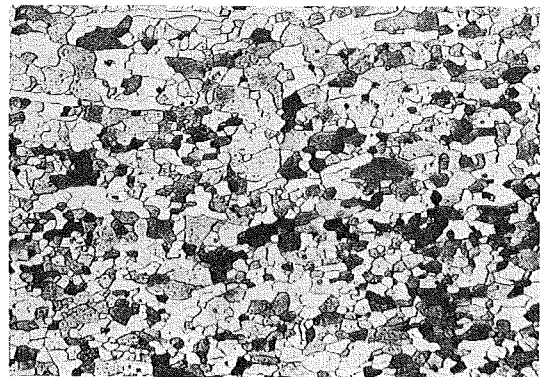


80% kv

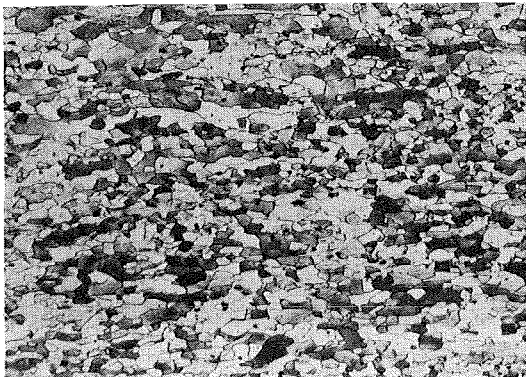
HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr.1.4591
(ELA - FERRIT, WIRONIT 4591)
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVEFORMUNG (1000Std, 550°C, 70at)
AUSGANGSZUSTAND



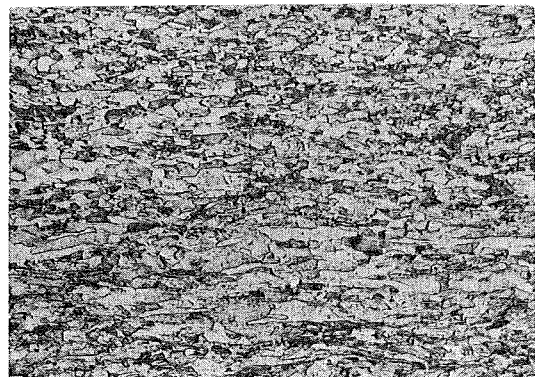
unverformt



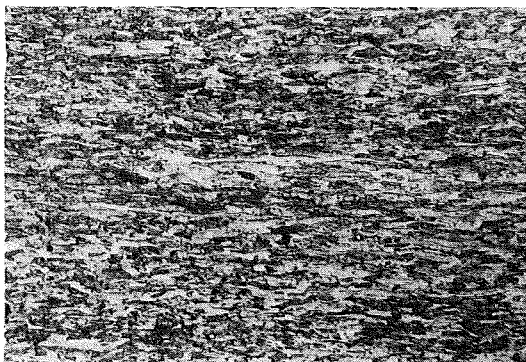
10% kv



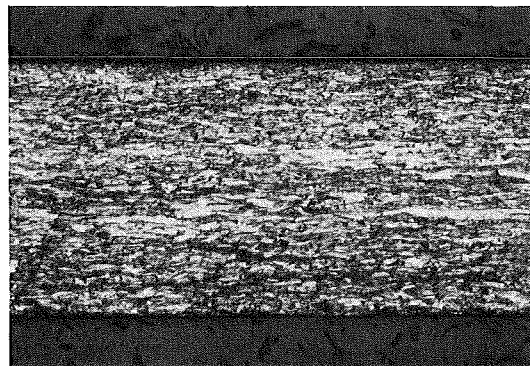
30% kv



50% kv



70% kv



80% kv

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr.1.7335 (13CrMo44)

ZEITLICHER VERLAUF DER GEWICHTSZUNAHME IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70 at)

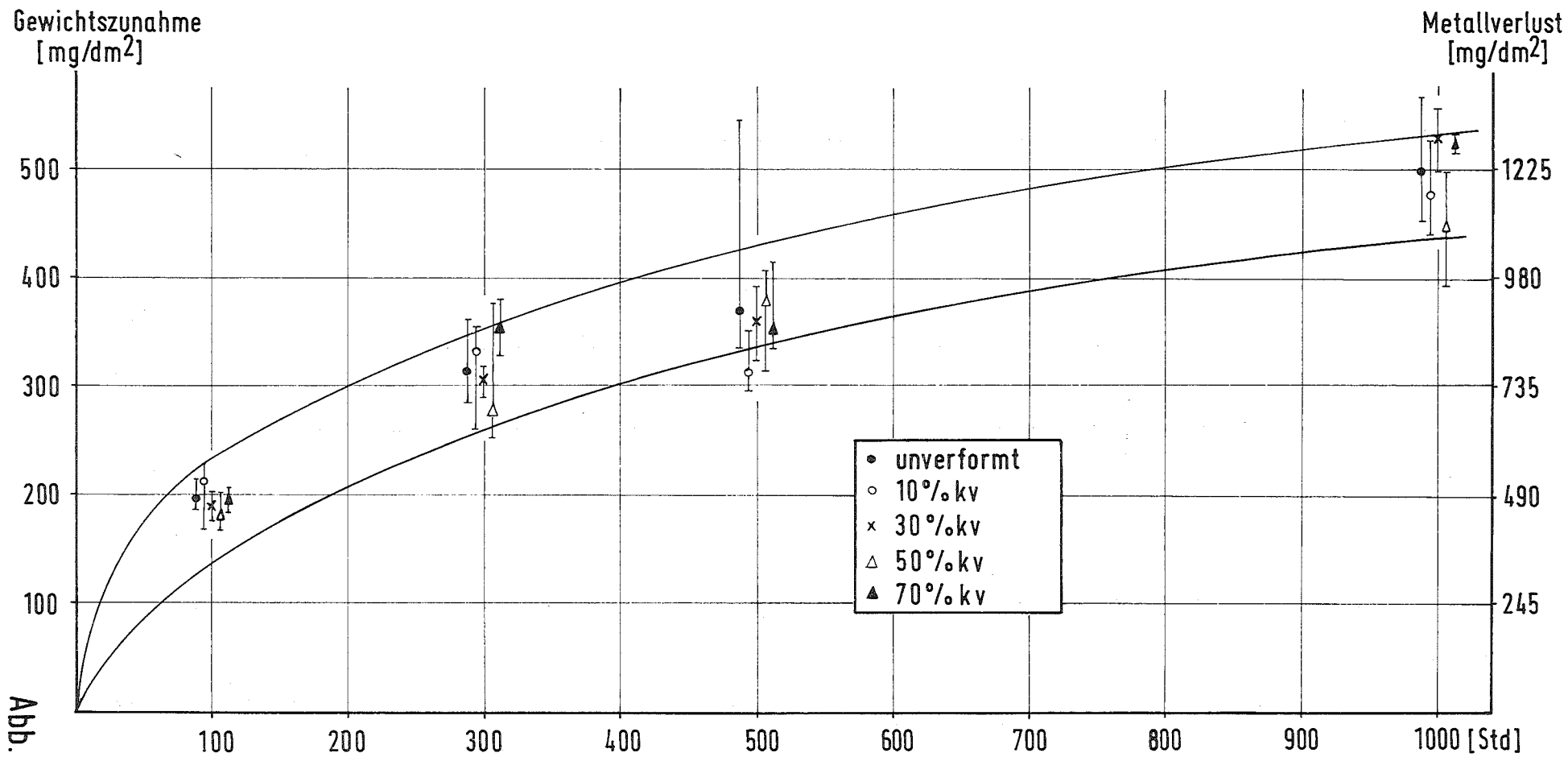
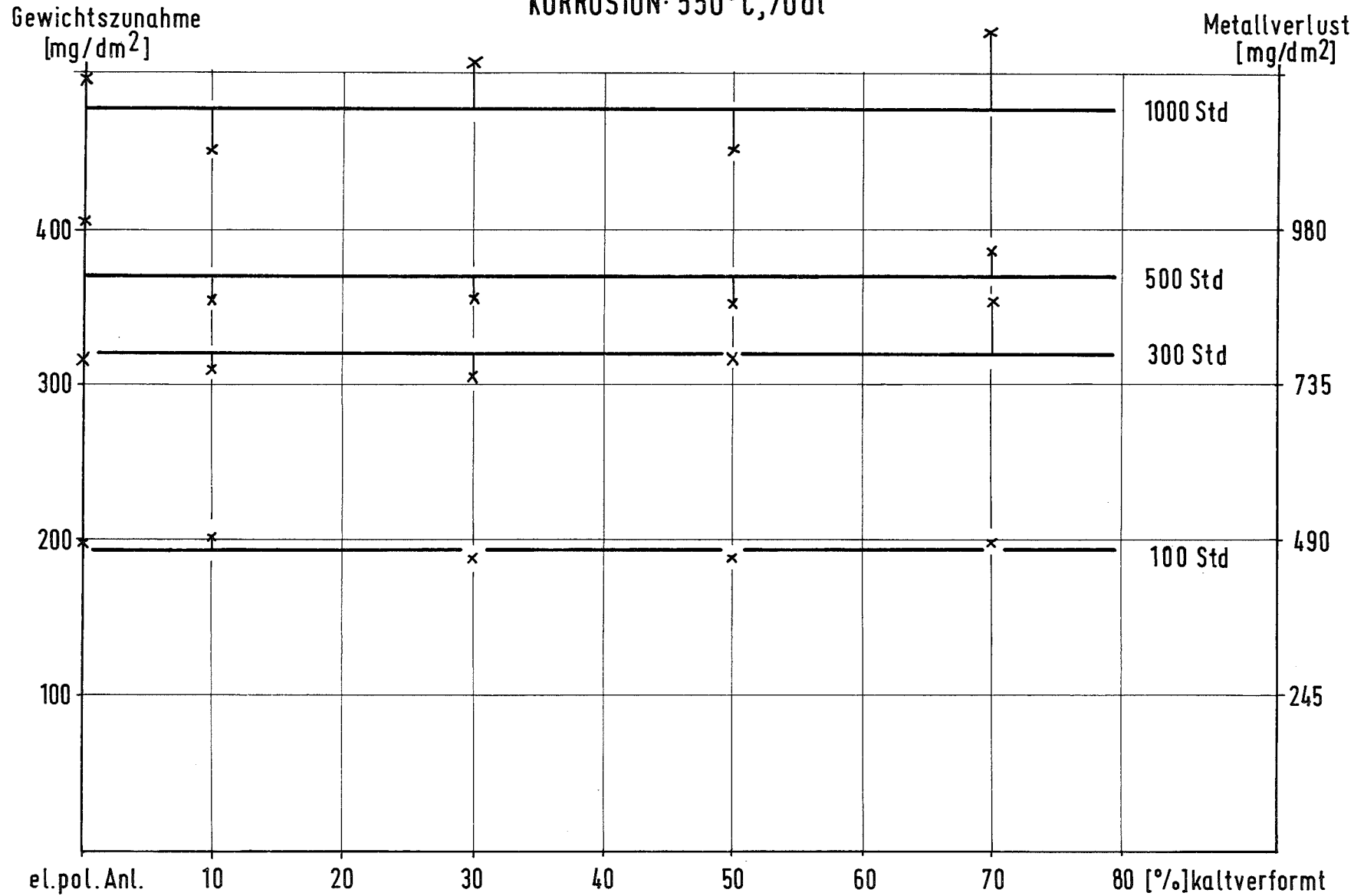


Abb. 7

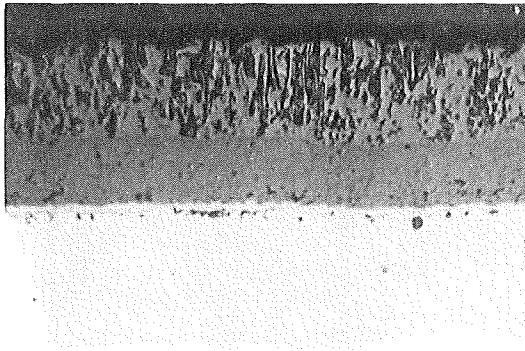
HEISSDAMPF-KORROSION VON 13CrMo44-BLECHPROBEN

ABHÄNGIGKEIT VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG

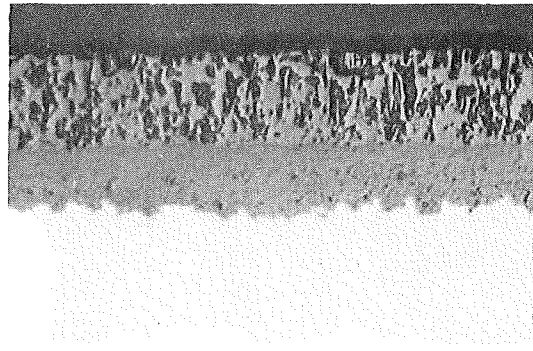
KORROSION: 550°C, 70at



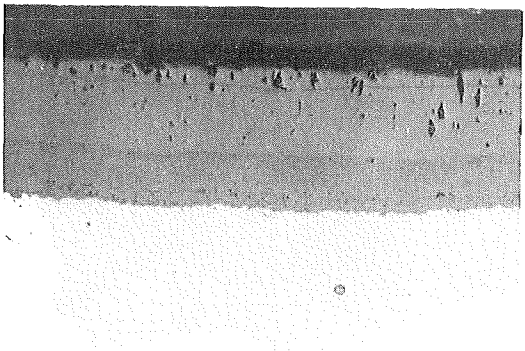
1.7335 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



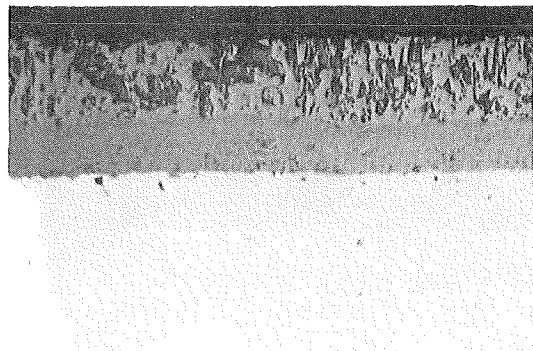
unverformt



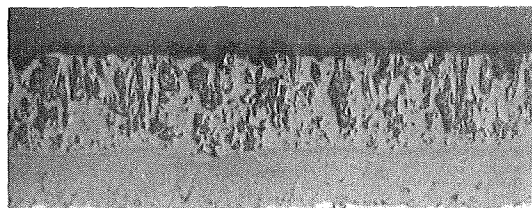
10% kv



30% kv



50% kv

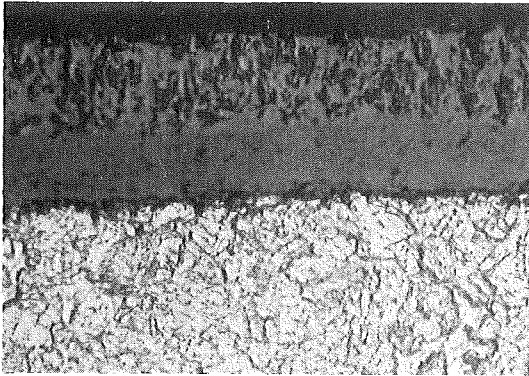


70% kv

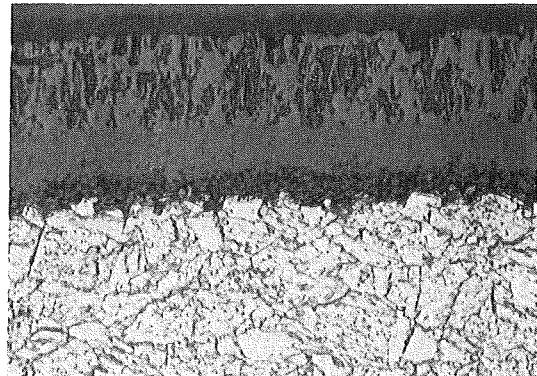
geglüht, 500 X

Abb. 9

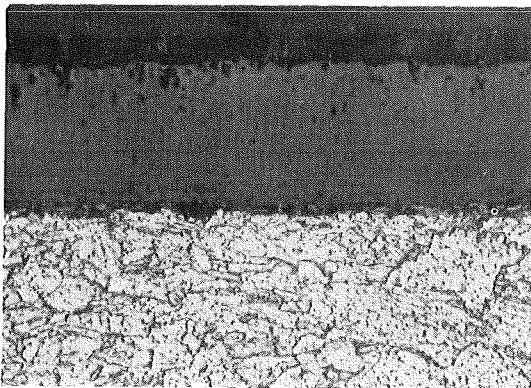
1.7335 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



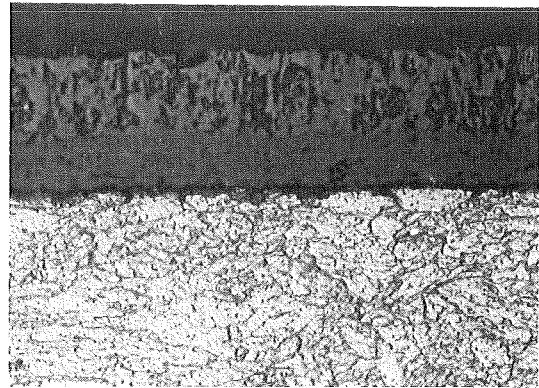
unverformt



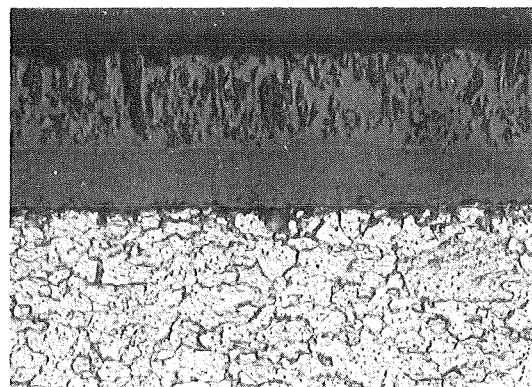
10% kv



30% kv



50% kv



70% kv

Abb. 10

geätzt, 500X

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr.1.4713(X10CrAl 7)

ZEITLICHER VERLAUF DER GEWICHTSZUNAHME IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70at)

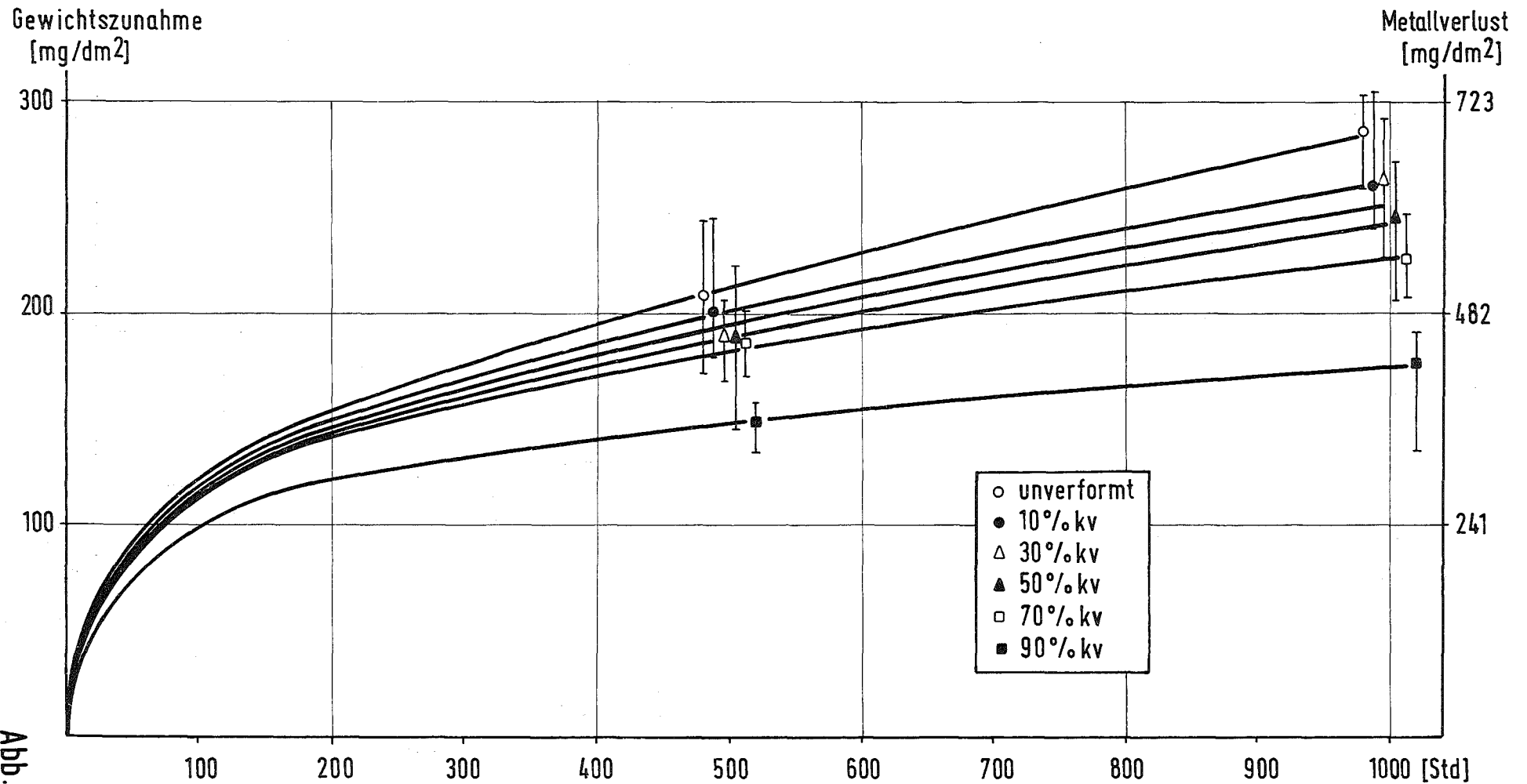
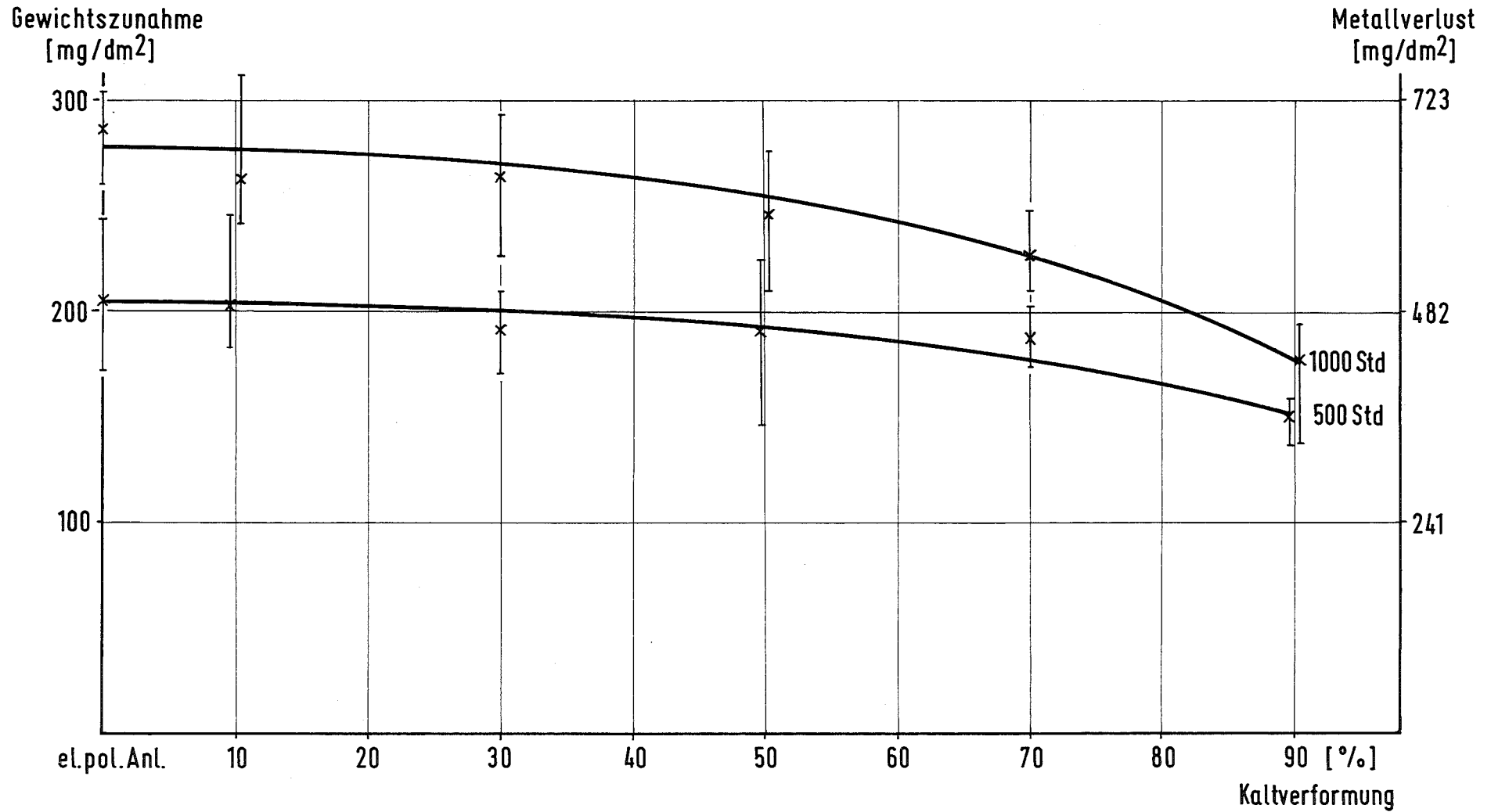


Abb.11

HEISSDAMPF-KORROSION VON X10CrAl 7 (1.4713)-BLECHPROBEN

ABHÄNGIGKEIT VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG
 KORROSION: 550°C, 70 at



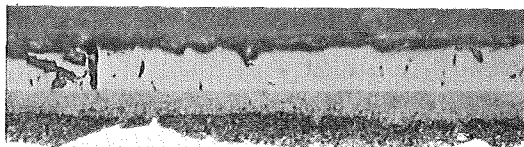
1.4713 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



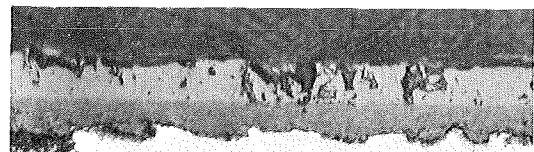
unverformt



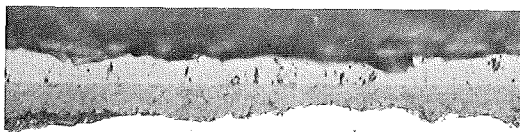
10% kv



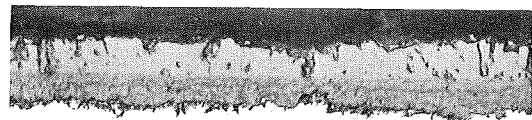
30% kv



50% kv



70% kv

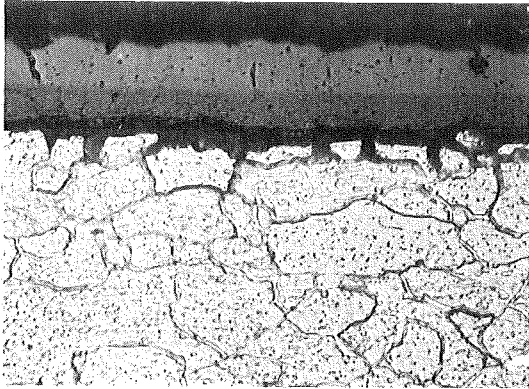


90% kv

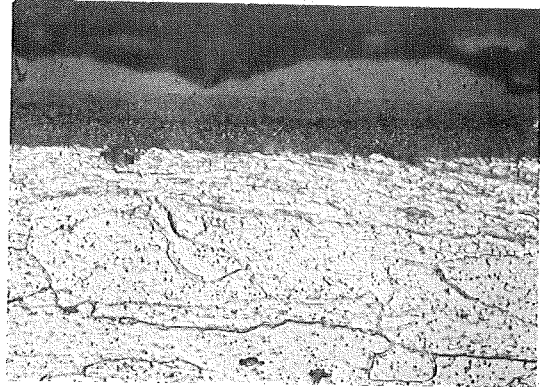
ungeätzt, 500X

Abb. 13

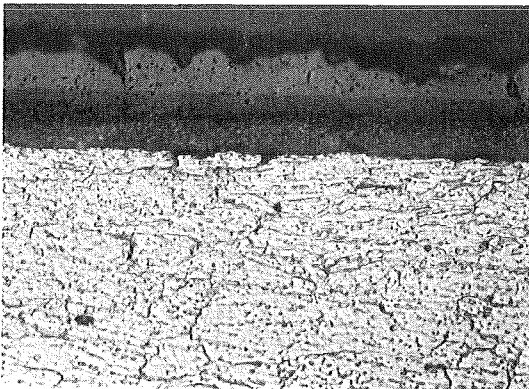
1.4713 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



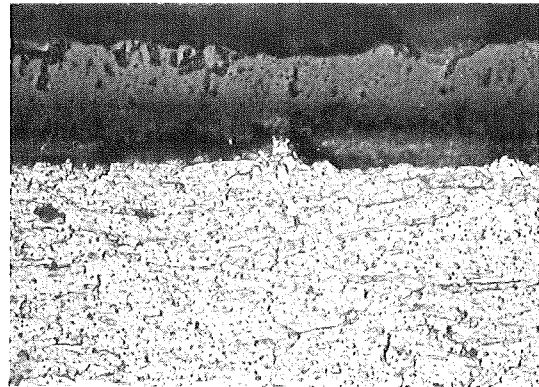
unverformt



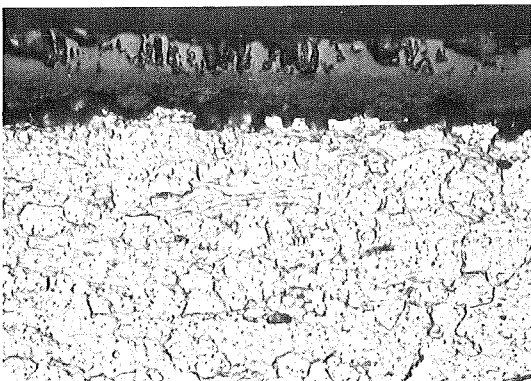
10% kv



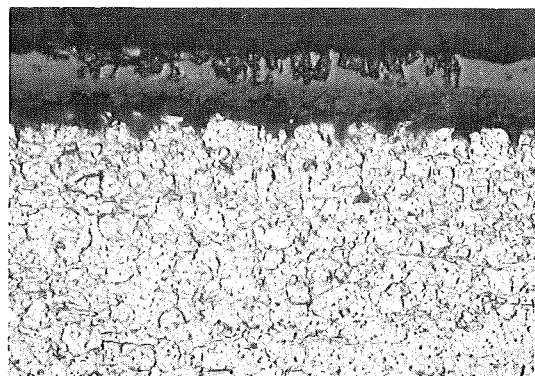
30% kv



50% kv



70% kv



90% kv

Abb. 14

geätzt, 500 X

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4914 (X17CrMoVNb12.1)

ZEITLICHER VERLAUF DER GEWICHTSZUNAHME IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALT-
VERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70 at)

Gewichtszunahme
[mg/dm²]

Metallverlust
[mg/dm²]

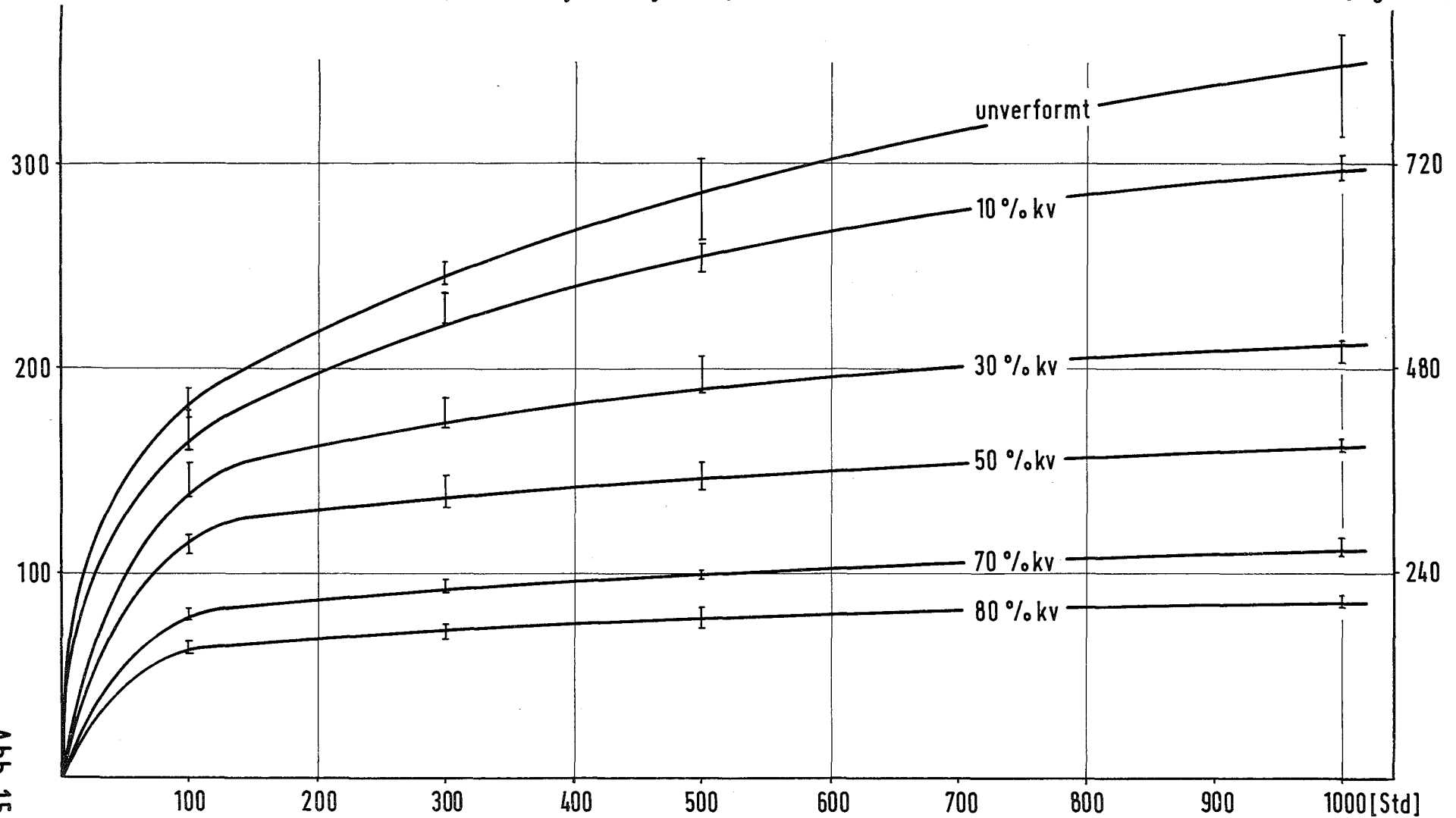
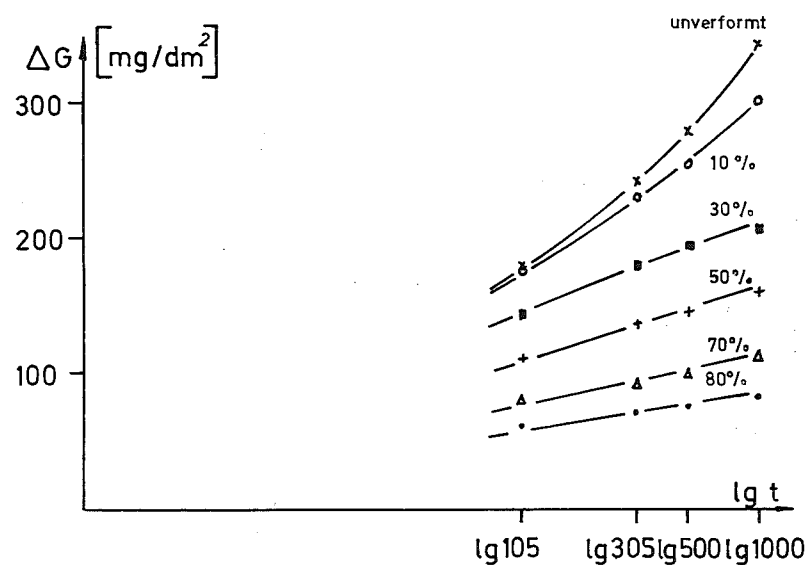
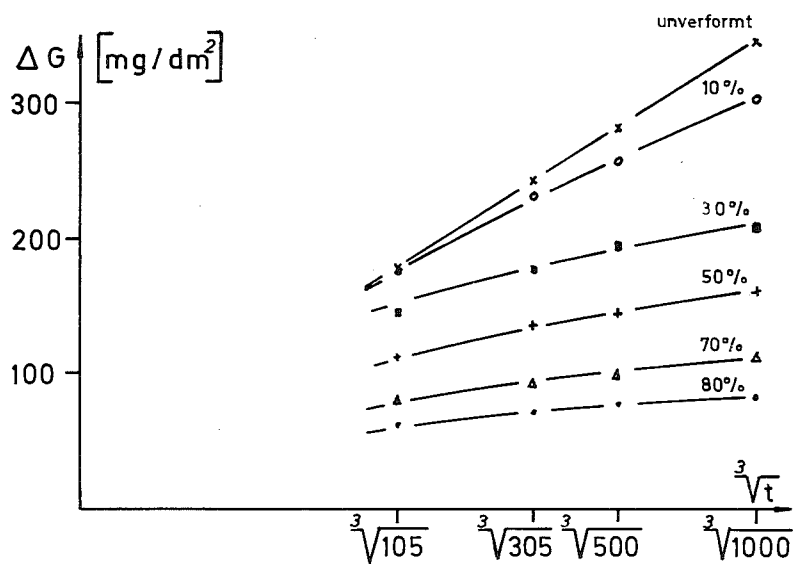
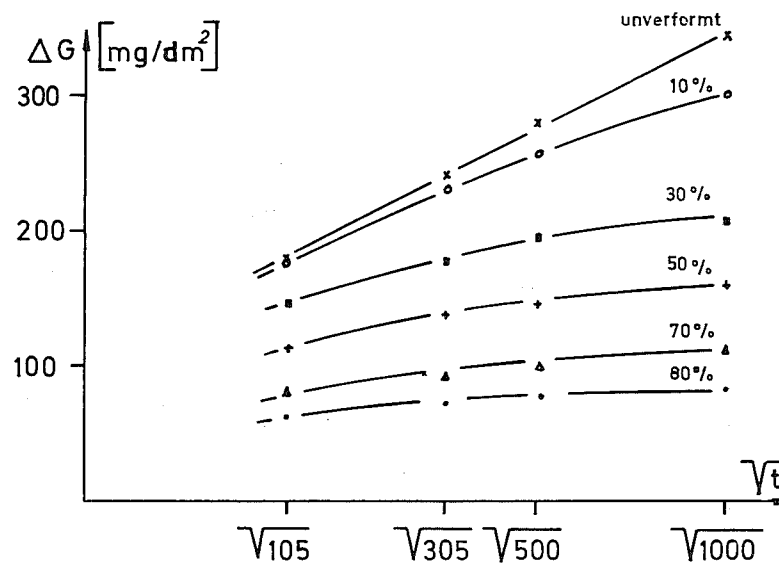
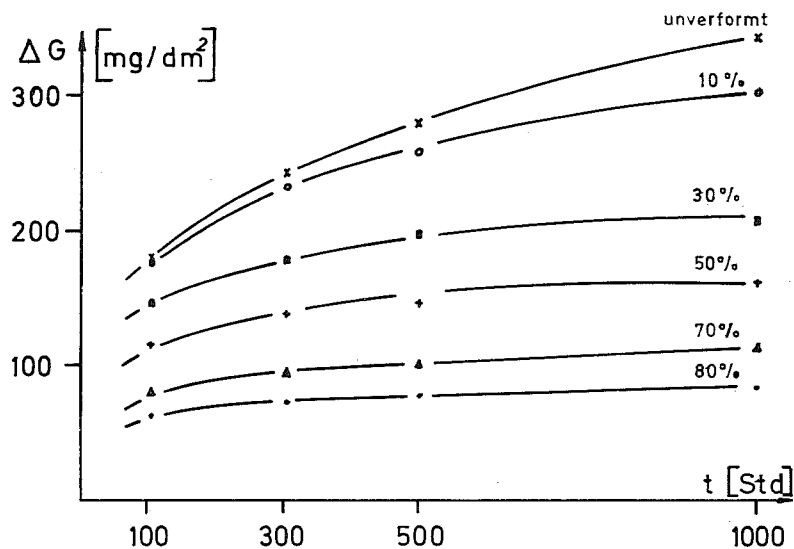


Abb. 15

HEISSDAMPF-KORROSION VON X 17 Cr Mo V Nb 12.1-BLECHPROBEN ZEITVERHALTEN



HEISSDAMPF - KORROSION VON X17CrMoVNb 12.1- BLECHPROBEN ABHÄNGIGKEIT VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG

GEWICHTSZUNAHME

KORROSION: 550°C , 70 at

METALLVERLUST

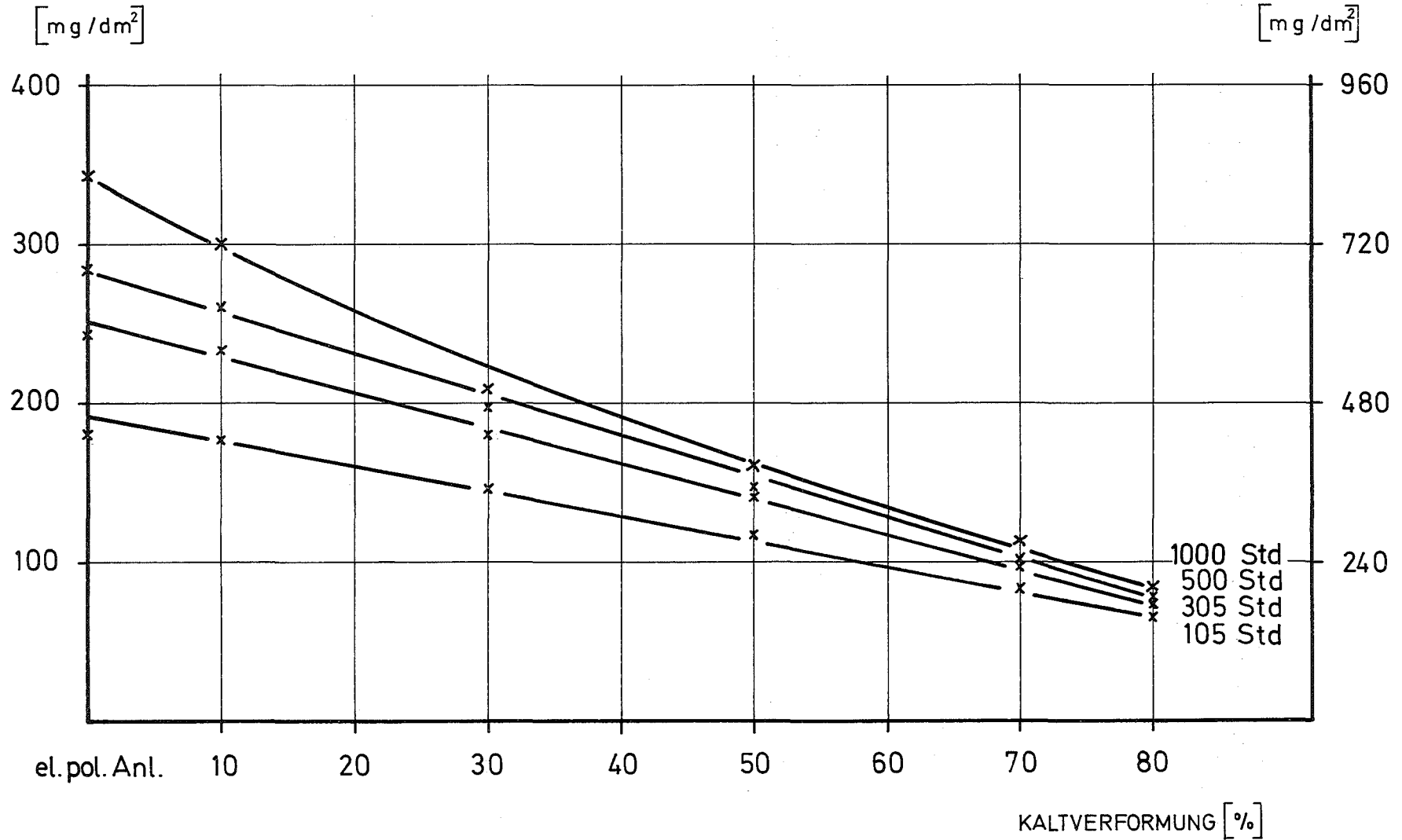
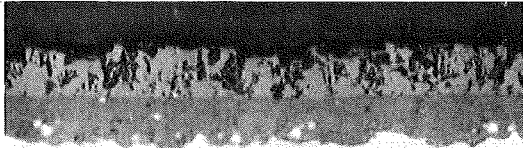
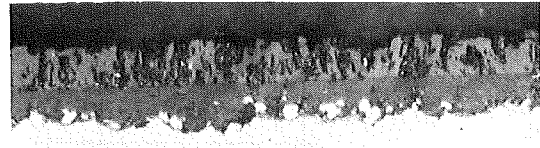


Abb. 17

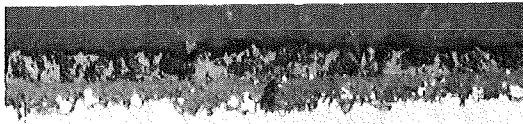
1.4914 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



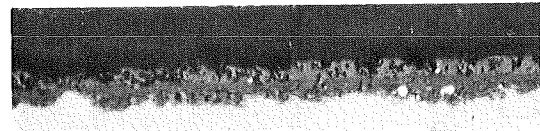
unverformt



10% kv



30% kv



50% kv



70% kv

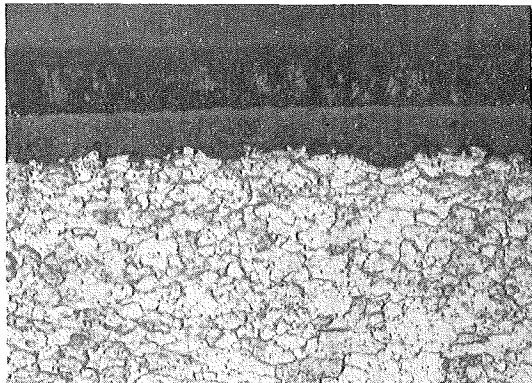


80% kv

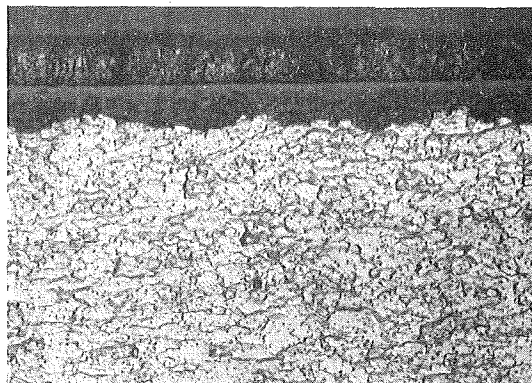
Abb. 18

ungeätzt, 500 X

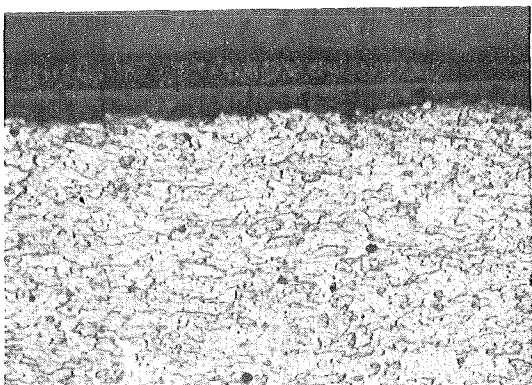
1.4914 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



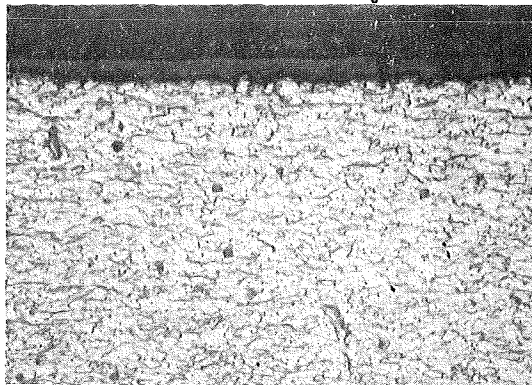
unverformt



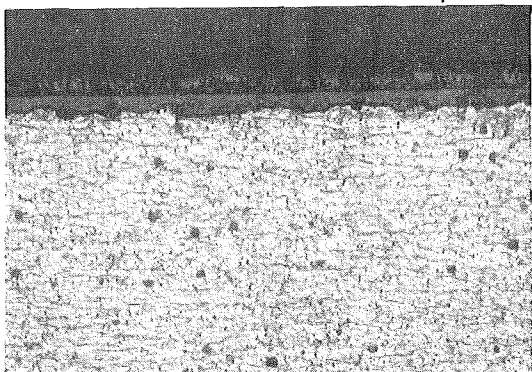
10% kv



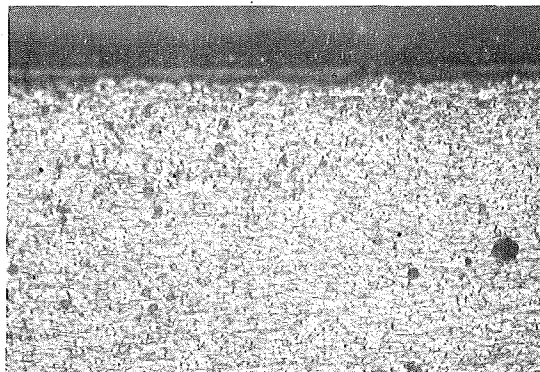
30% kv



50% kv



70% kv



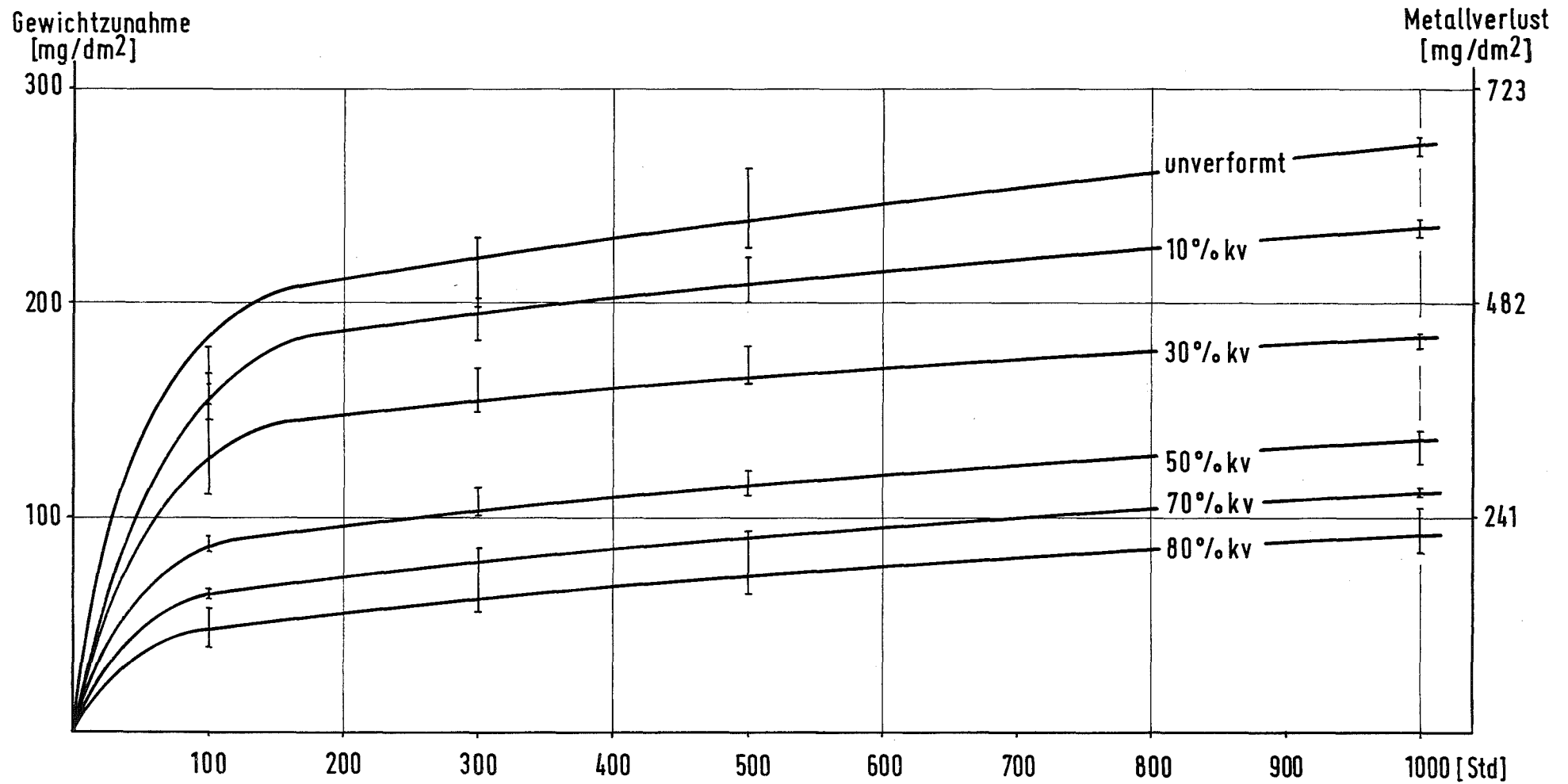
80% kv

geätzt, 500 X

Abb. 19

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4001 (X7Cr14)

ZEITLICHER VERLAUF DER GEWICHTSZUNAHME IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70at)



HEISSDAMPF-KORROSION VON X7Cr14-BLECHPROBEN ABHÄNGIGKEIT VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG

GEWICHTSZUNAHME

KORROSION: 550°C , 70 at

METALLVERLUST

[mg/dm²]

[mg/dm²]

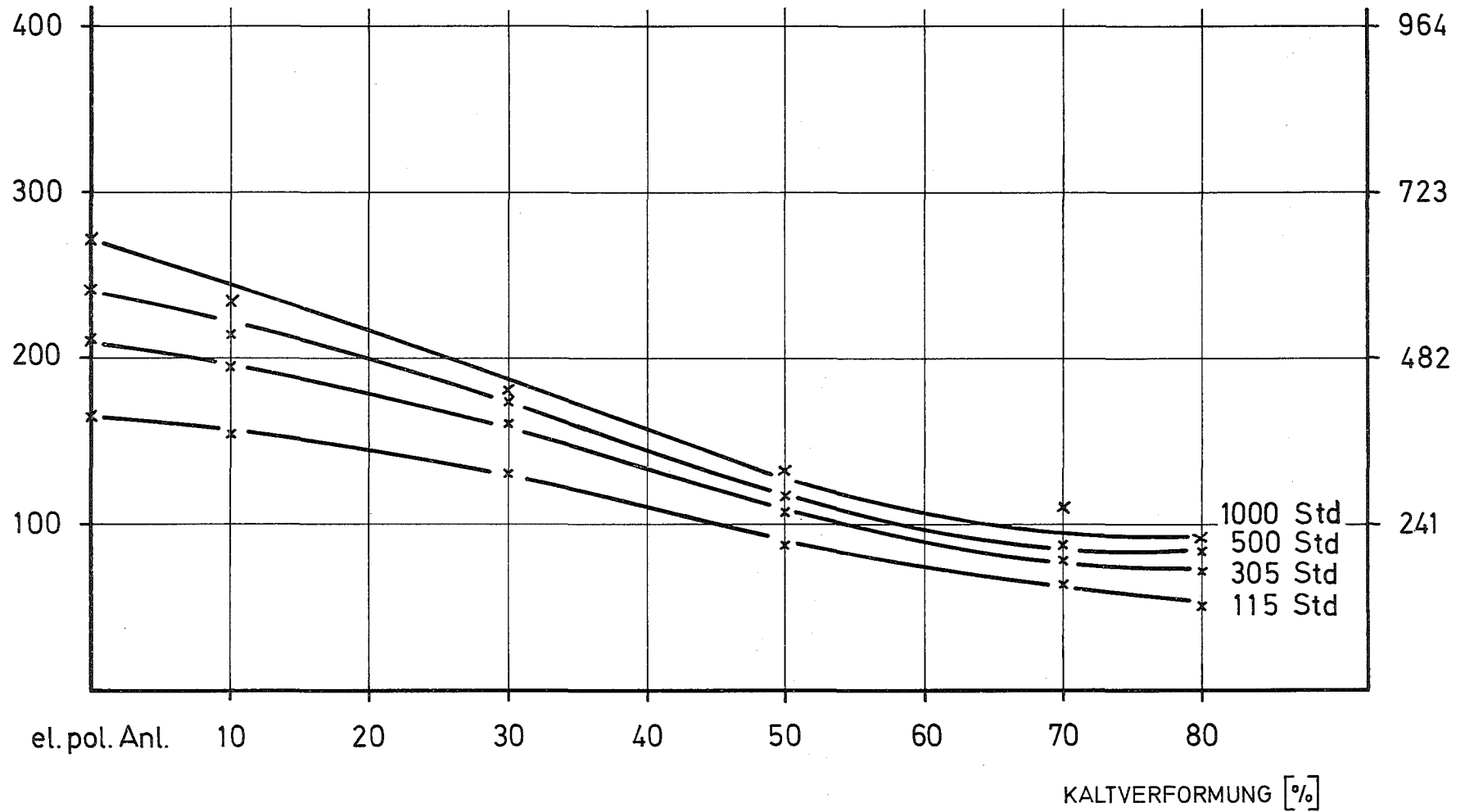
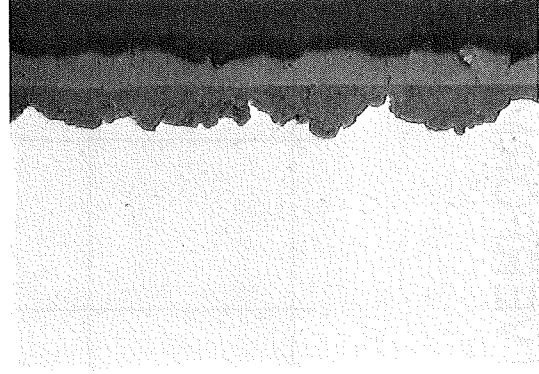


Abb. 21

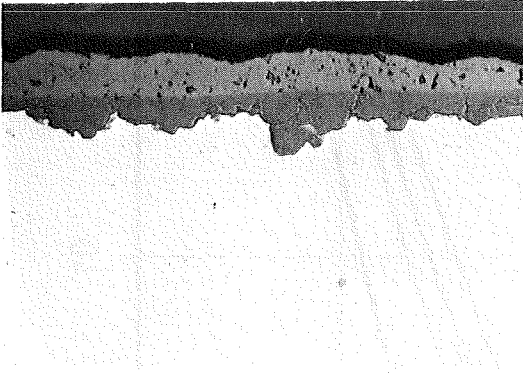
1.4001 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



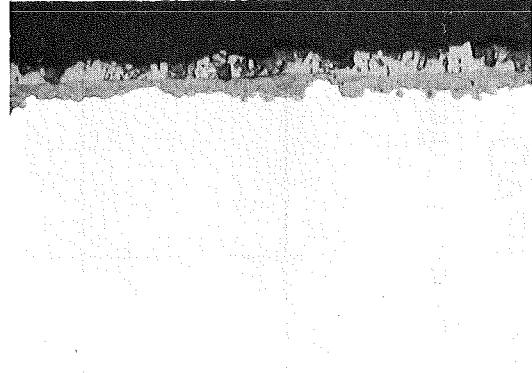
unverformt



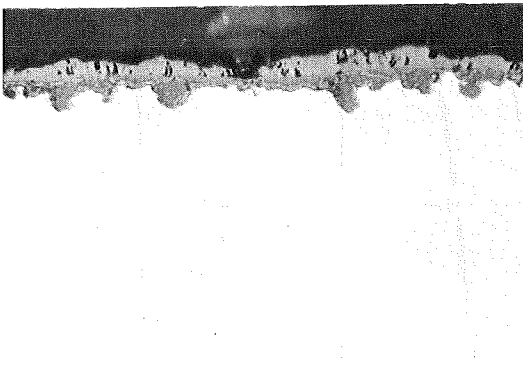
10% kv



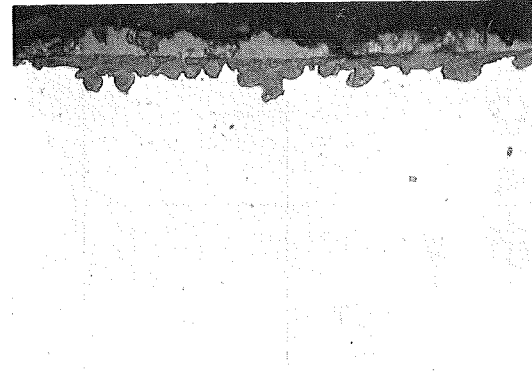
30% kv



50% kv



70% kv

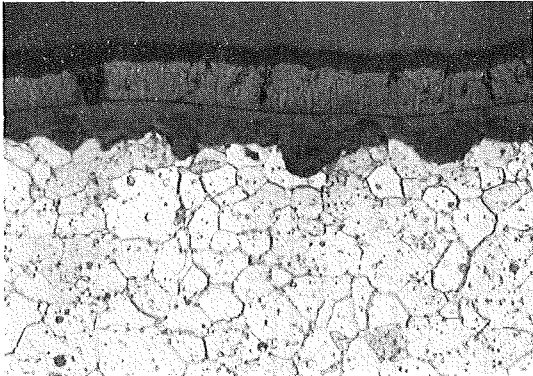


80% kv

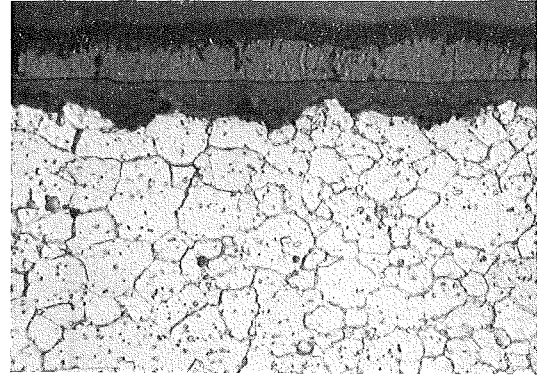
Abb. 22

ungeätzt, 500 X

1.4001 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



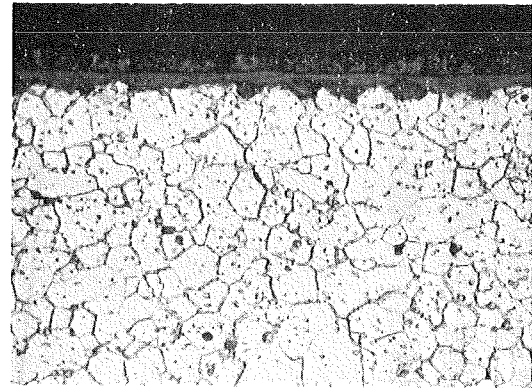
unverformt



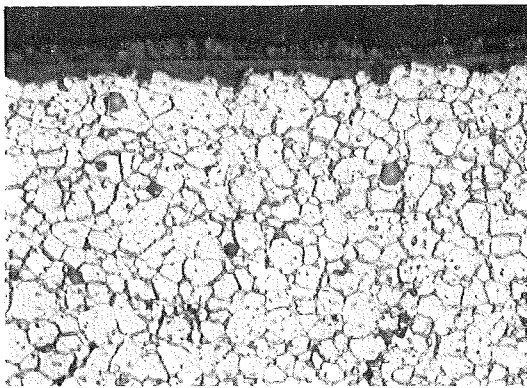
10% kv



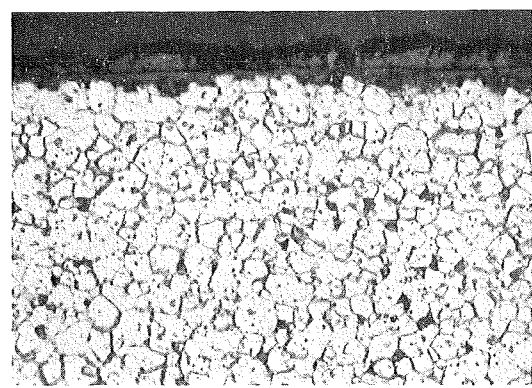
30% kv



50% kv



70% kv



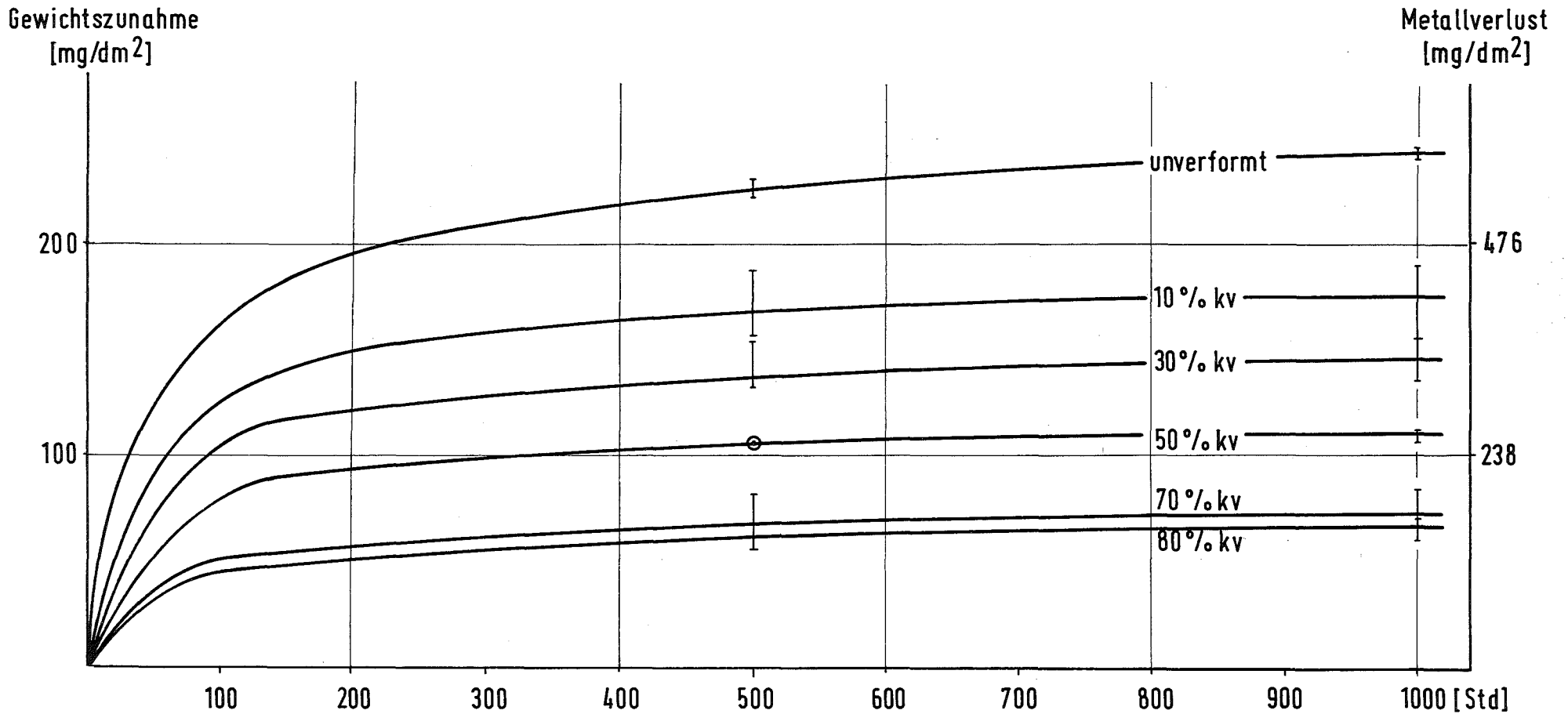
80% kv

geätzt, 500X

Abb. 23

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr.1.4591 (ELA-FERRIT, WIRONIT)

ZEITLICHER VERLAUF DER GEWICHTSZUNAHME IN ABHÄNGIGKEIT
VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70at)



HEISSDAMPF-KORROSION VON ELA-FERRIT-BLECHPROBEN ABHÄNGIGKEIT VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG

GEWICHTSZUNAHME

KORROSION: 550°C, 70 at

METALLVERLUST

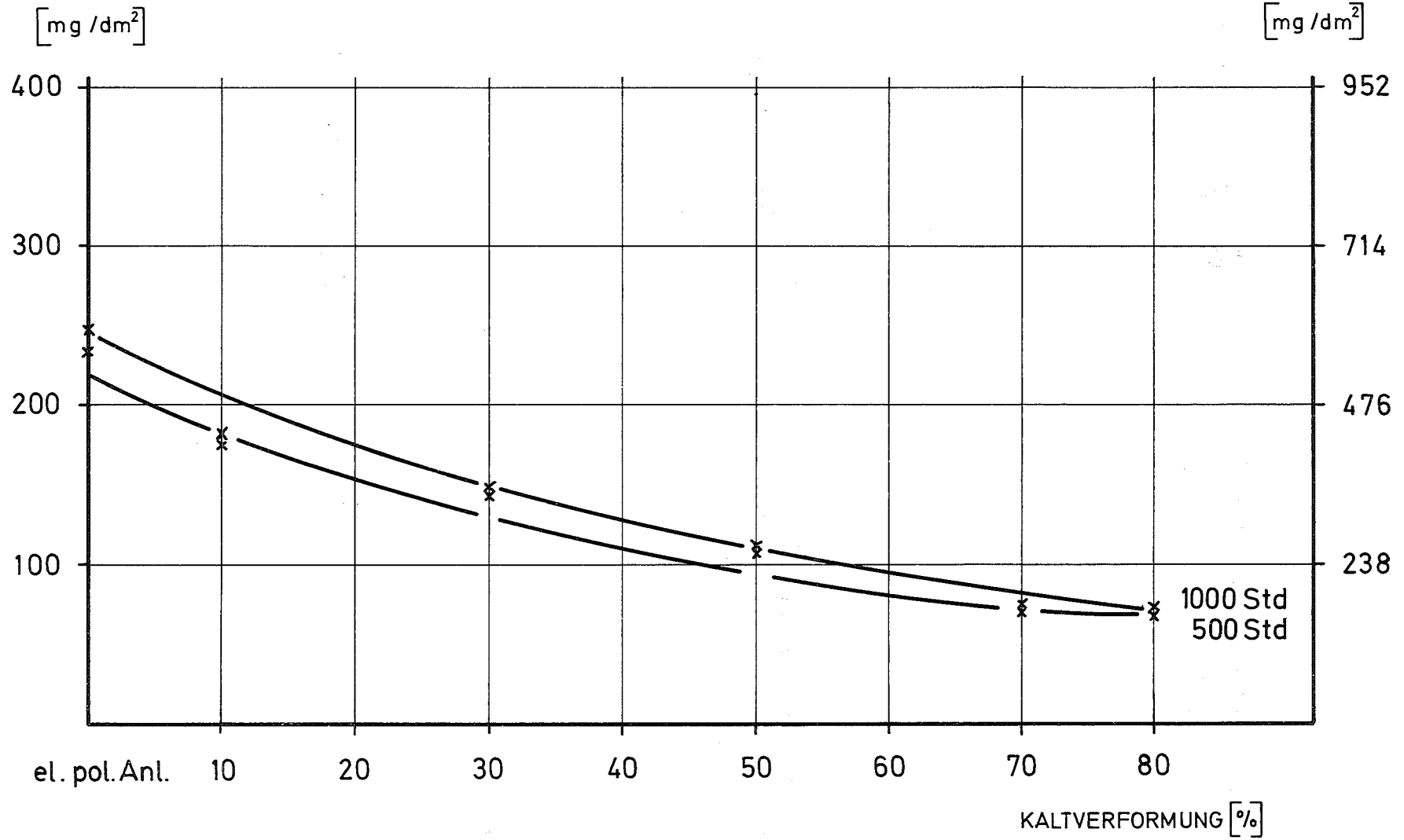
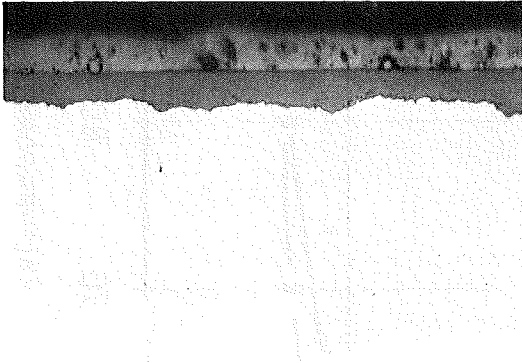
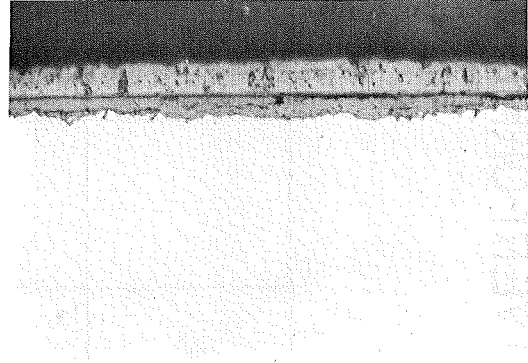


Abb. 25

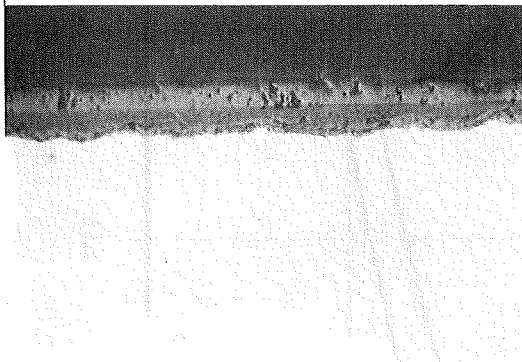
1.4591 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



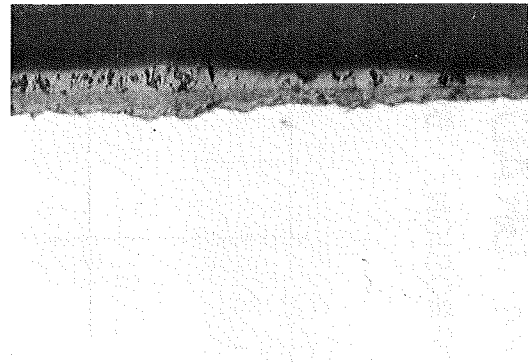
unverformt



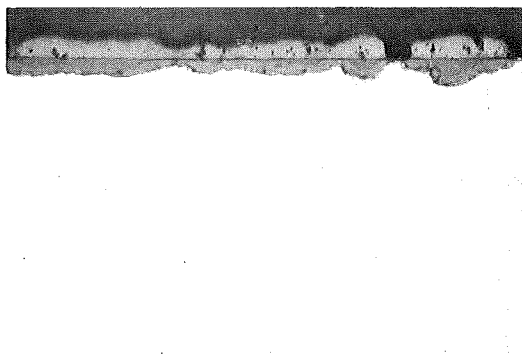
10% kv



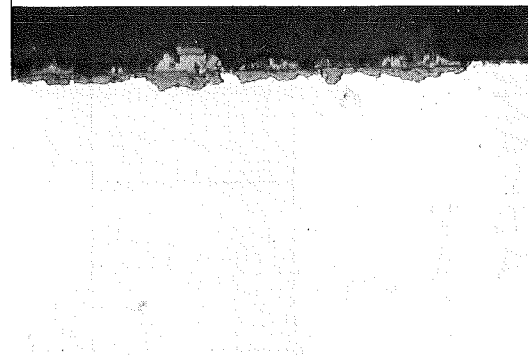
30% kv



50% kv



70% kv

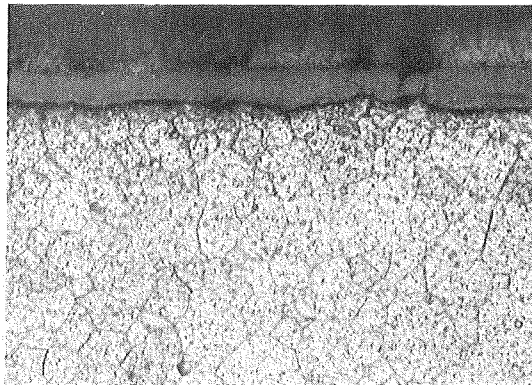


80% kv

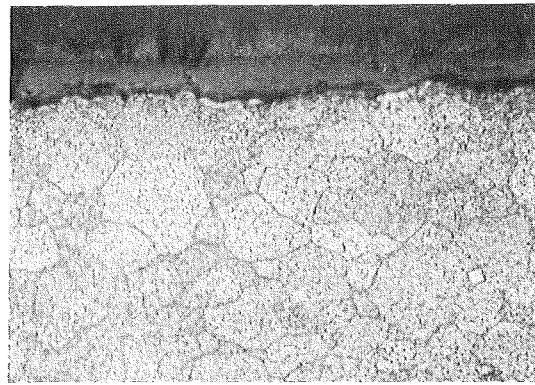
Abb. 26

ungeätzt, 500X

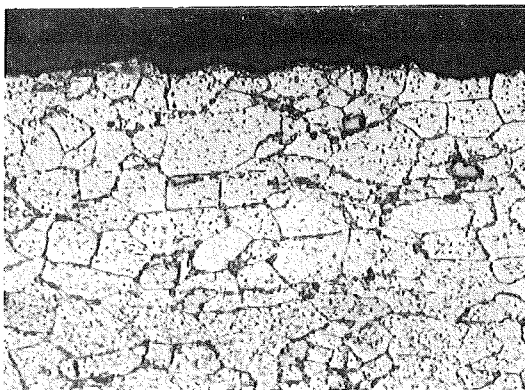
1.4591 KORRODIERTE OBERFLÄCHE



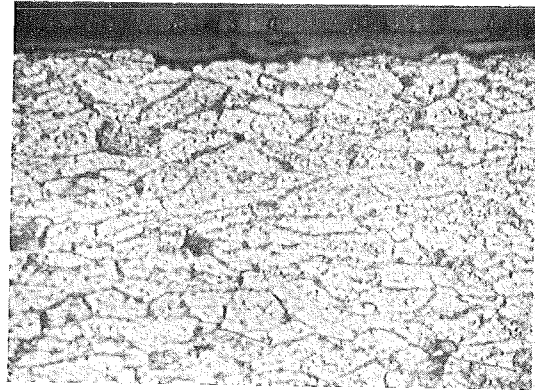
unverformt



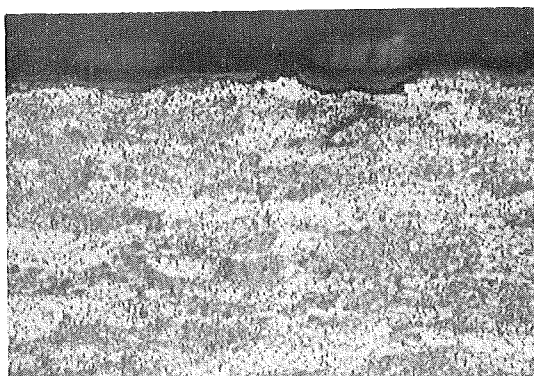
10% kv



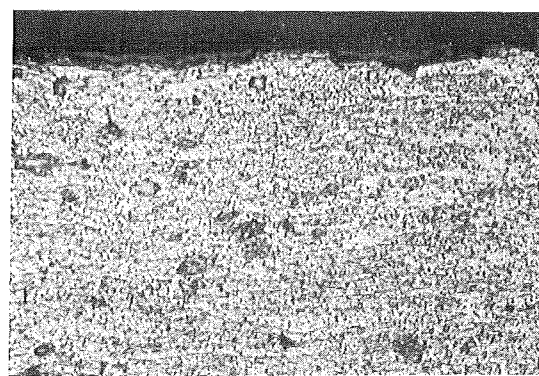
30% kv



50% kv



70% kv



80% kv

geätzt, 500 X

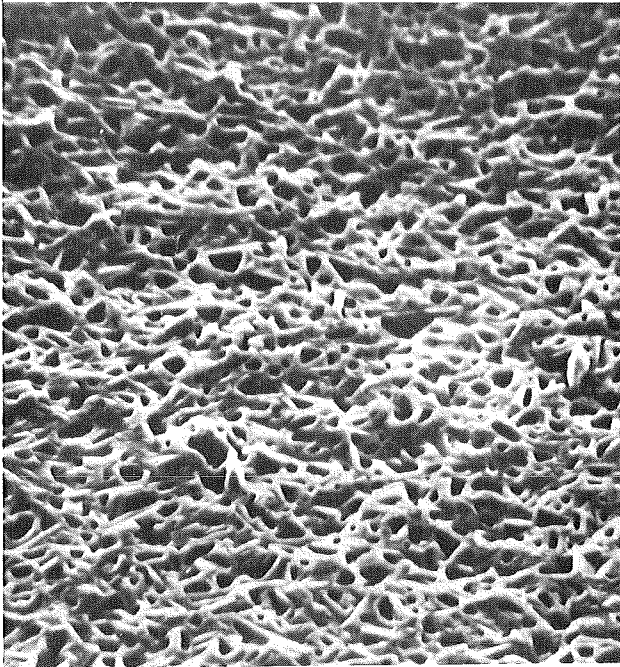
Abb. 27

HEISSDAMPF-KORROSION FERRITISCHER Cr-STÄHLE

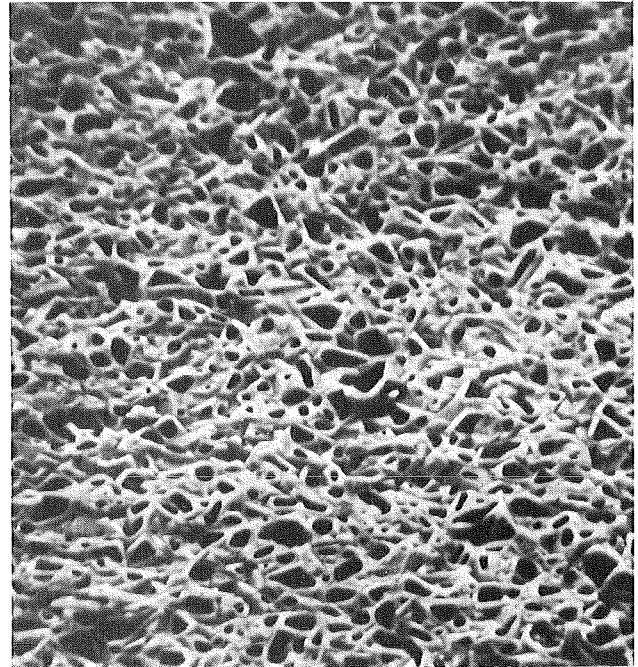
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550°C, 70 at)

WERKSTOFF Nr. 1.7335 (13 CrMo 44)

unverformt

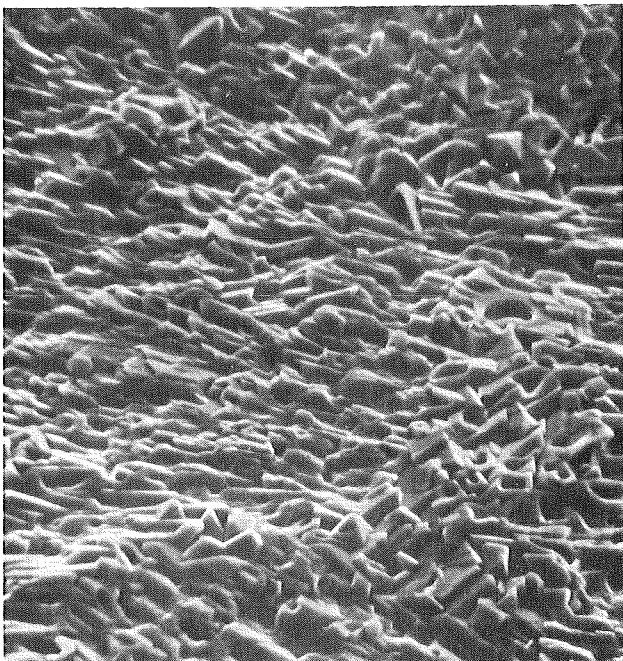


70% kv

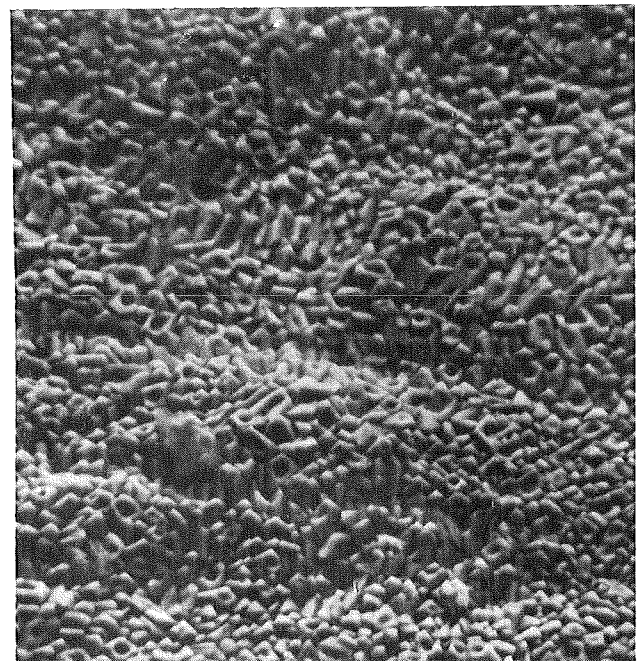


WERKSTOFF Nr. 1.4713 (X10CrAl7)

unverformt



90% kv

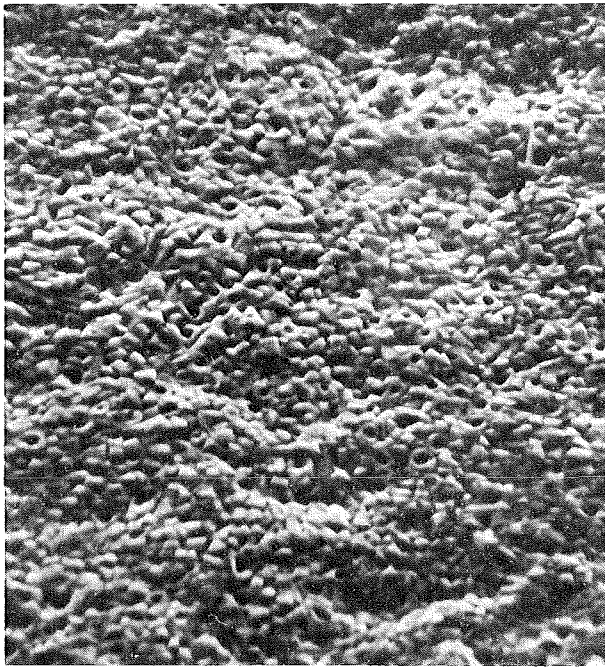


HEISSDAMPF-KORROSION FERRITISCHER Cr-STÄHLE

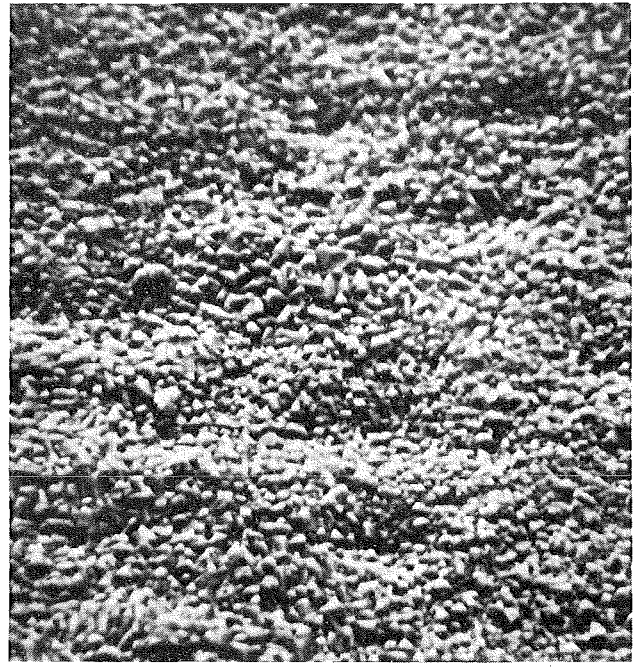
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000 Std, 550 °C, 70 at)

WERKSTOFF Nr. 1.4914 (X17 CrMoVNb12.1)

unverformt

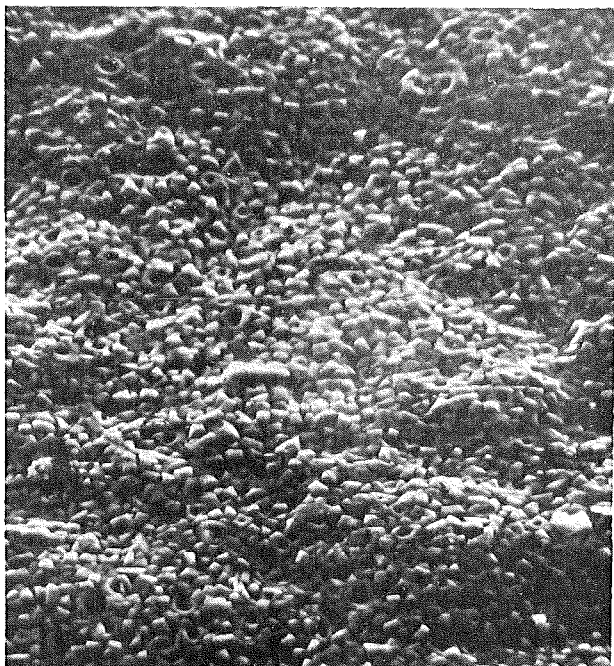


80 % kv

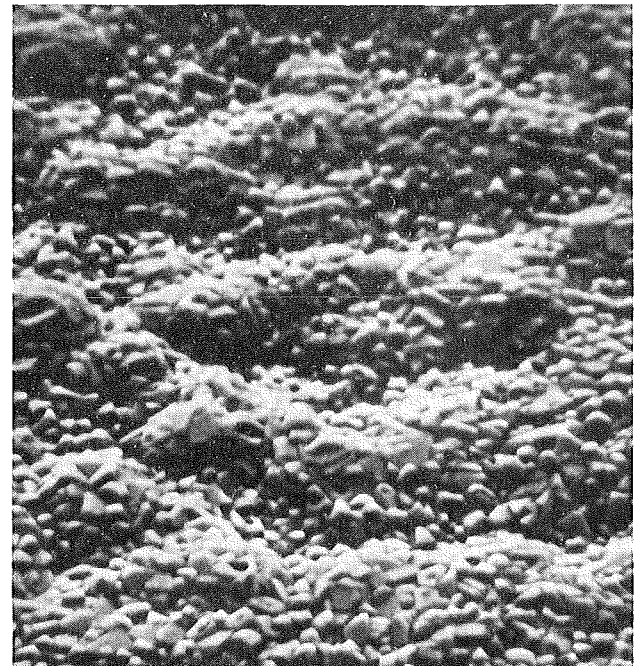


WERKSTOFF Nr. 1.4001 (X 7 Cr 14)

unverformt



80 % kv

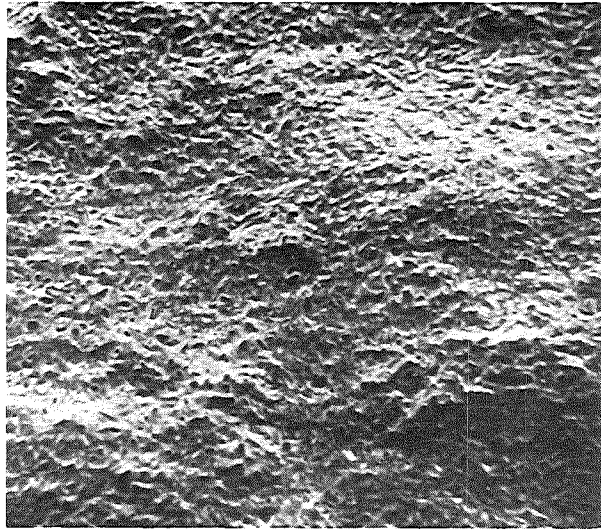


1000 X

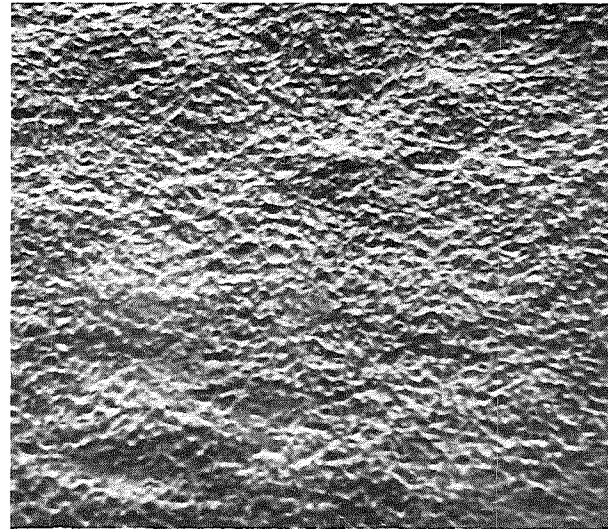
Abb. 29

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4591

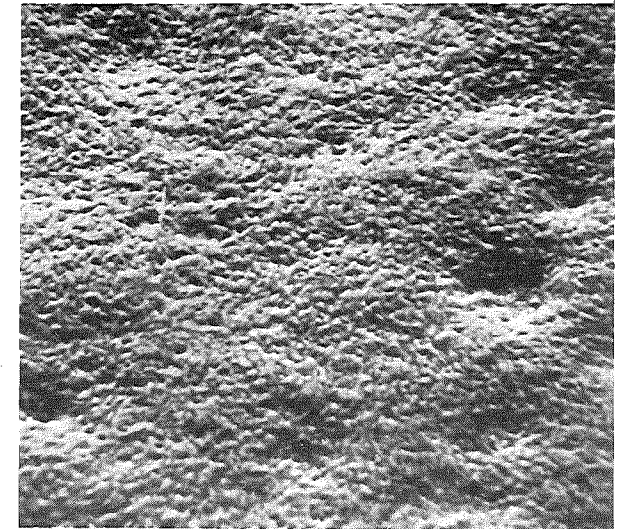
RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER UNVERFORMTEN UND
10-80% VERFORMTEN OBERFLÄCHEN VON BLECHPROBEN NACH KORROSION (1000Std, 550°C, 70at)



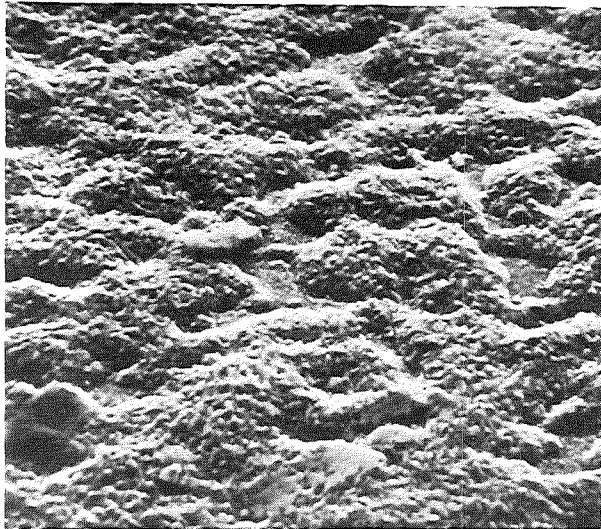
unverformt



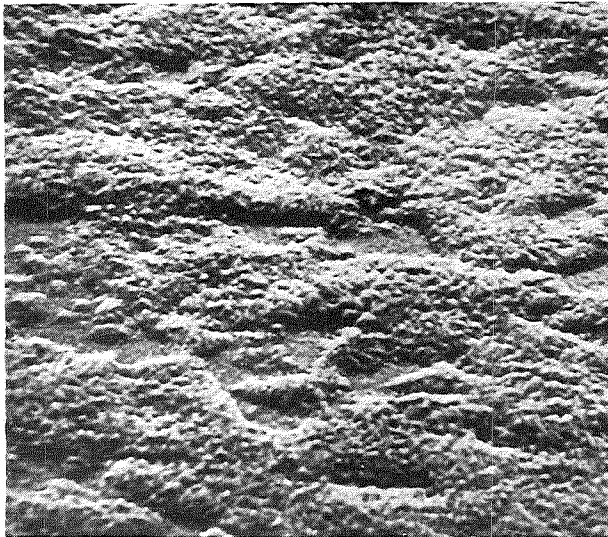
10% kv



30% kv



50% kv



70% kv



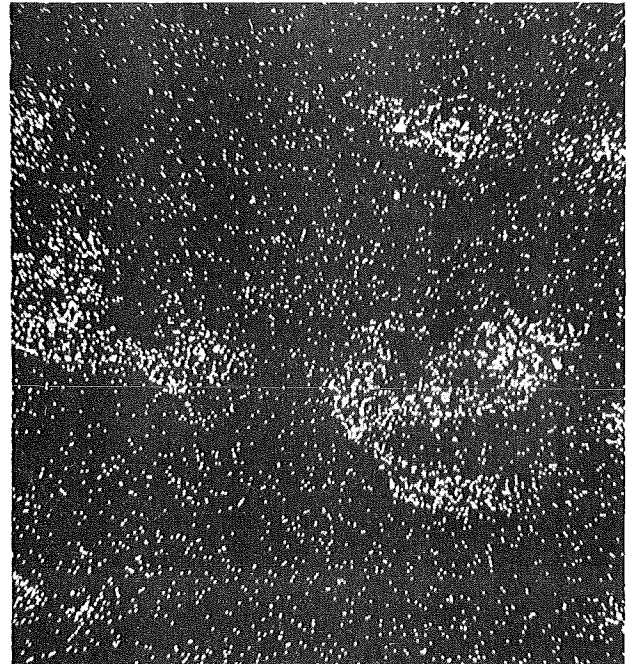
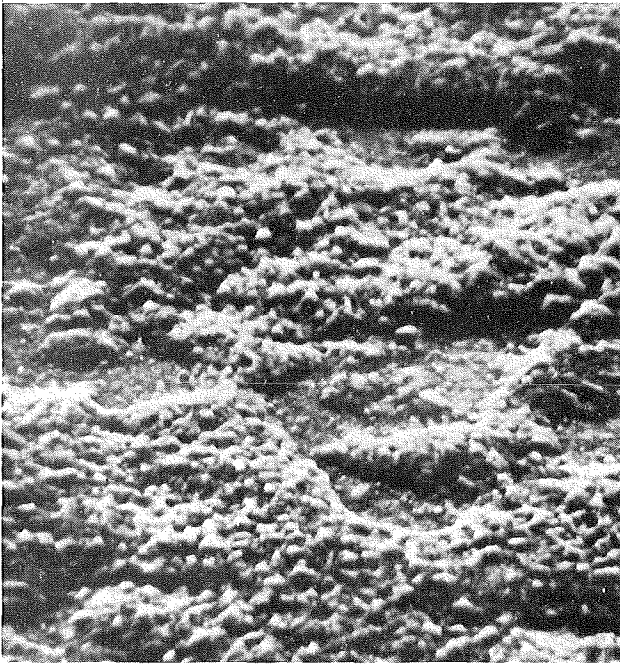
80% kv

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4591

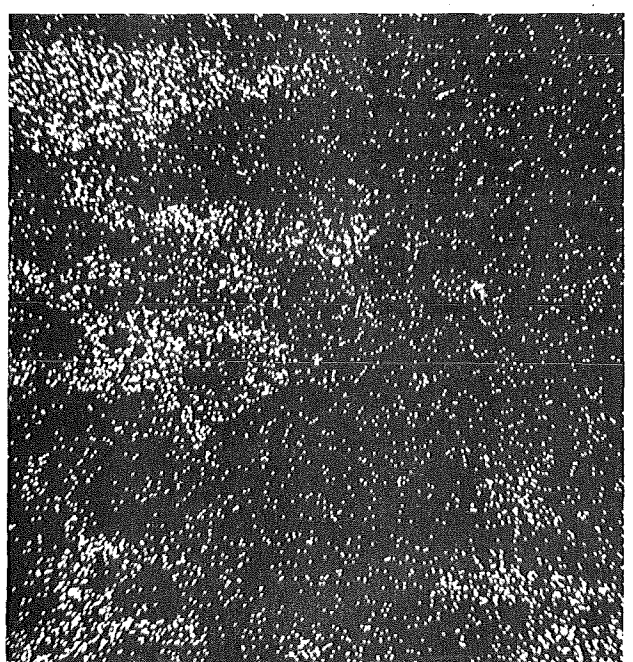
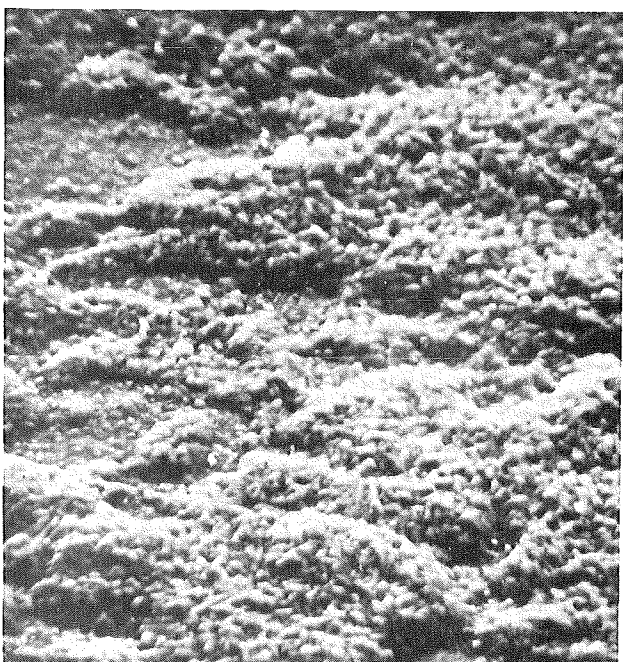
RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON 70
UND 80 % VERFORMTEN OBERFLÄCHEN VON BLECHPROBEN
NACH KORROSION (1000 Std, 550 °C, 70 at)

OBERFLÄCHENSTRUKTUR

RÖNTGENBILD (Cr)



70% kv



80% kv

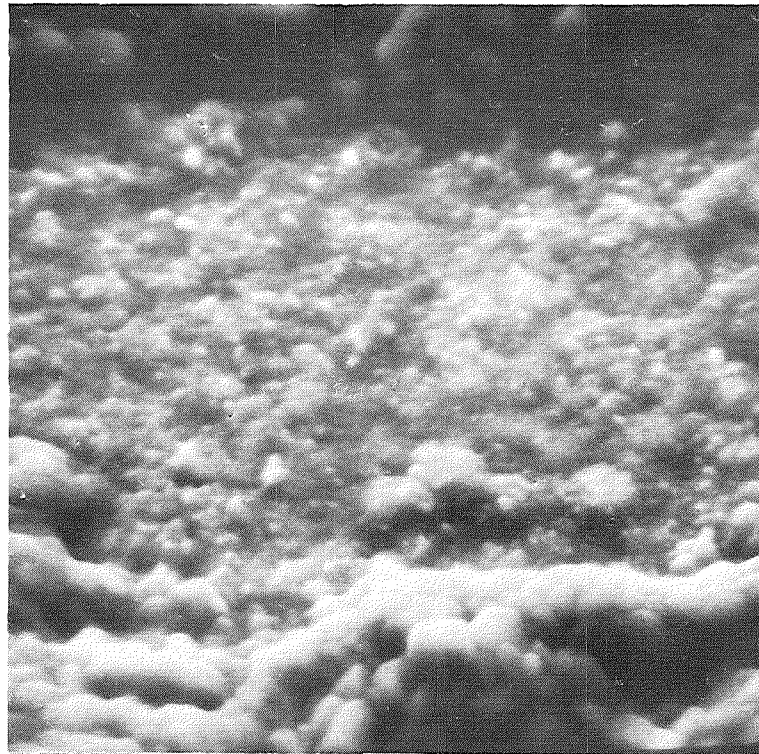
1000 X

Abb. 31

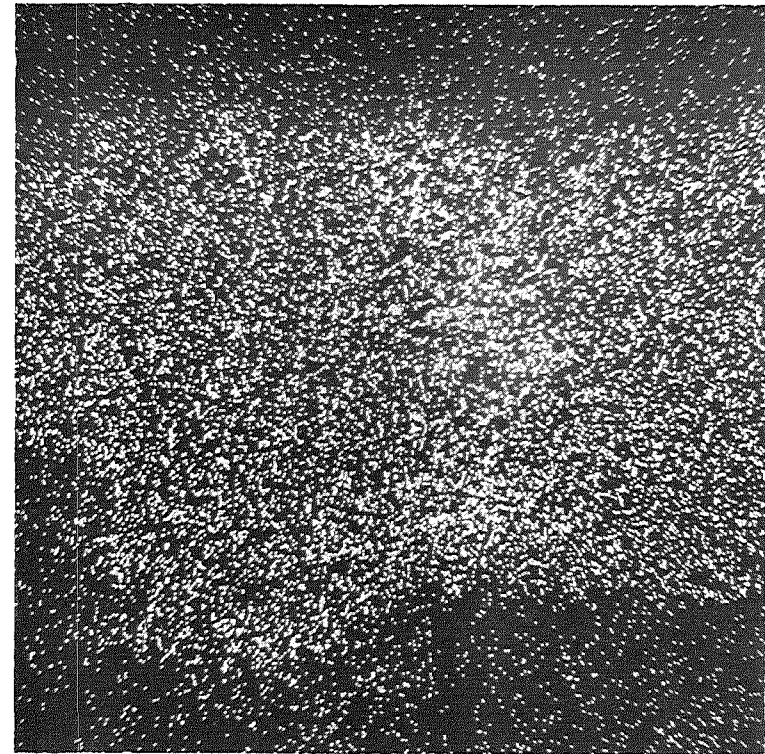
HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES Nr. 1.4591

RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER 80%
VERFORMTEN OBERFLÄCHE VON BLECHPROBEN NACH KORROSION
(1000 Std, 550 °C, 70 at)

OBERFLÄCHENSTRUKTUR (EBENE)



RÖNTGENBILD (Cr)



5000 X

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES NR. 1.4591
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG (1000Std, 550°C, 70at)
RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE OBERFLÄCHENANALYSE

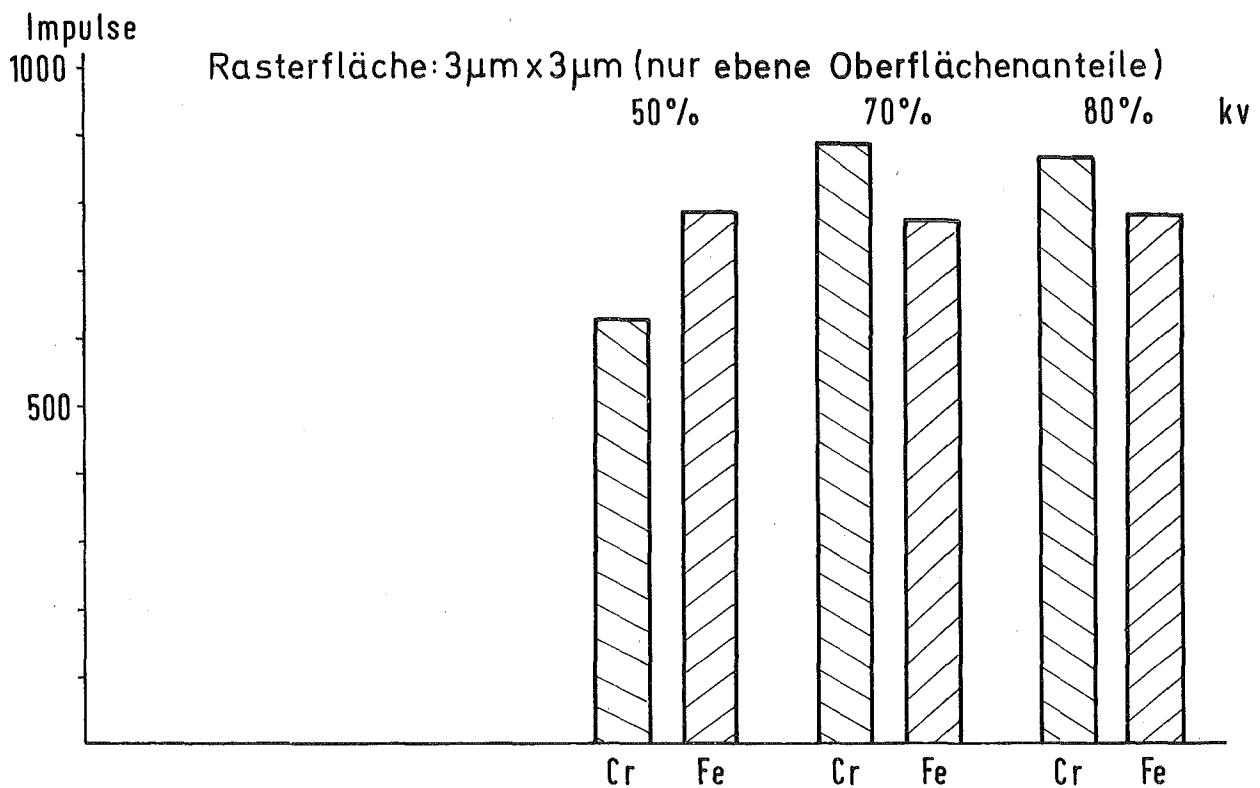
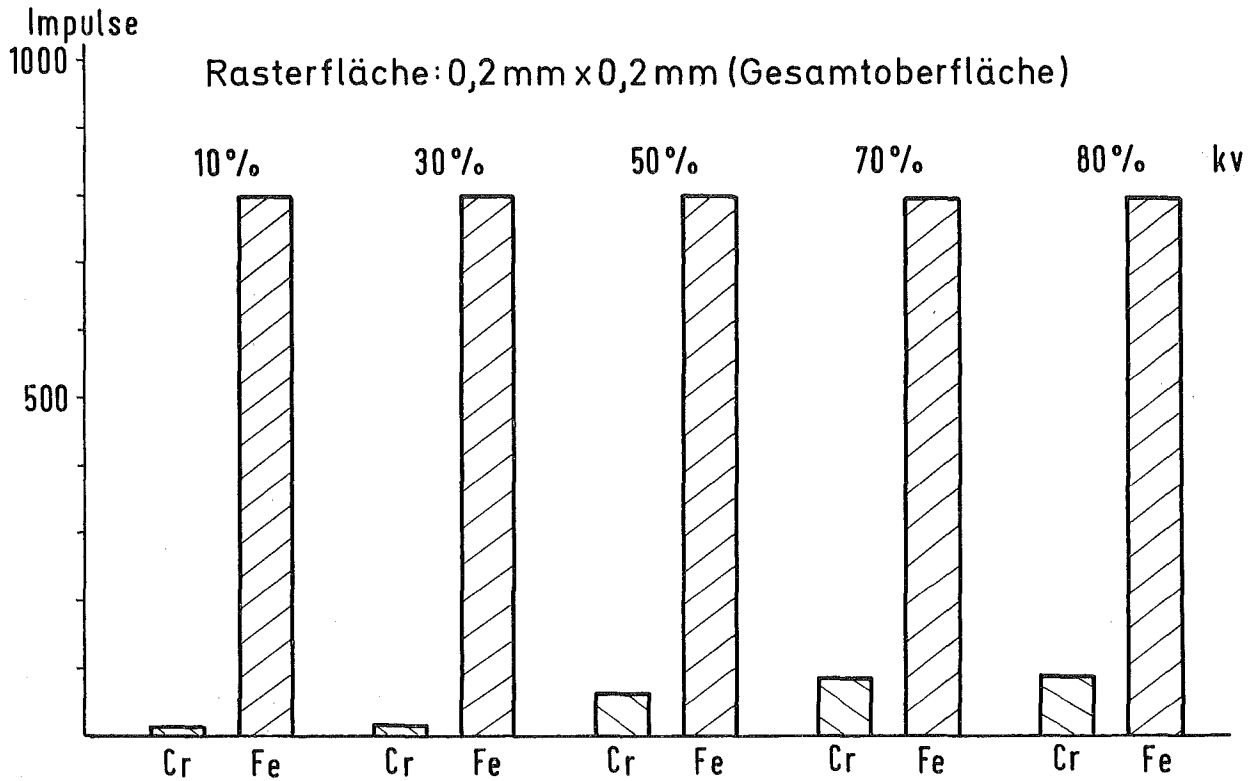


Abb. 33

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES 1.4914

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG

MIKROSONDEN-UNTERSUCHUNG DER OXIDIERTEN OBERFLÄCHEN
NACH 1000 Std, 550°C, 70 at

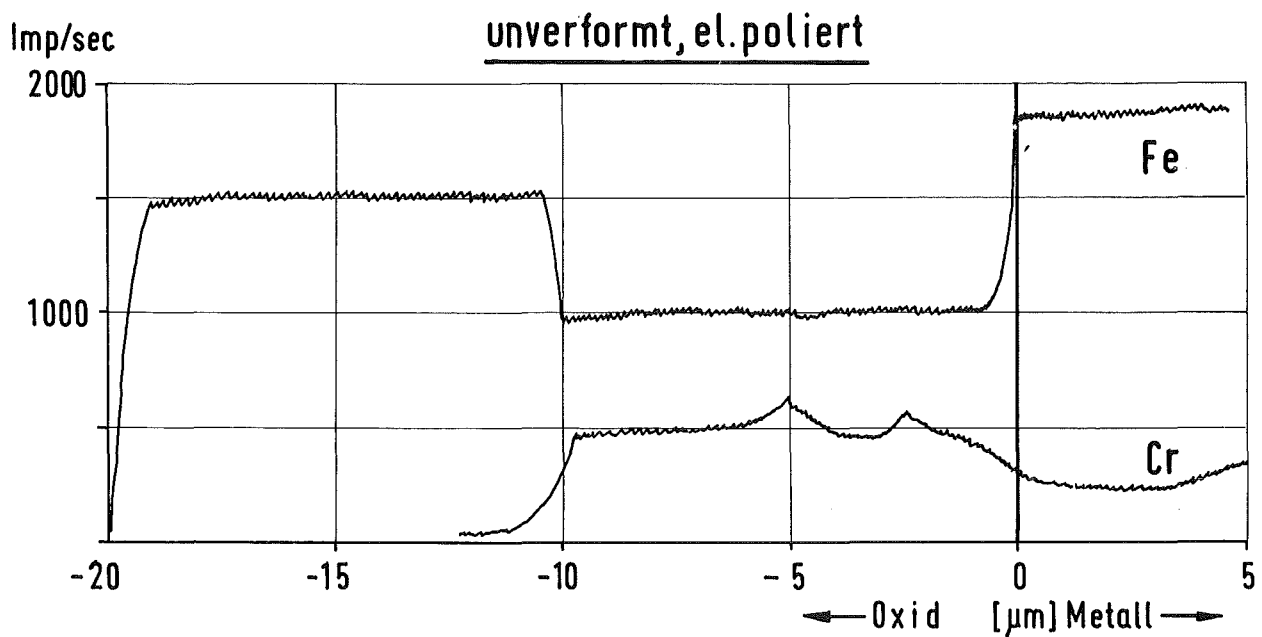
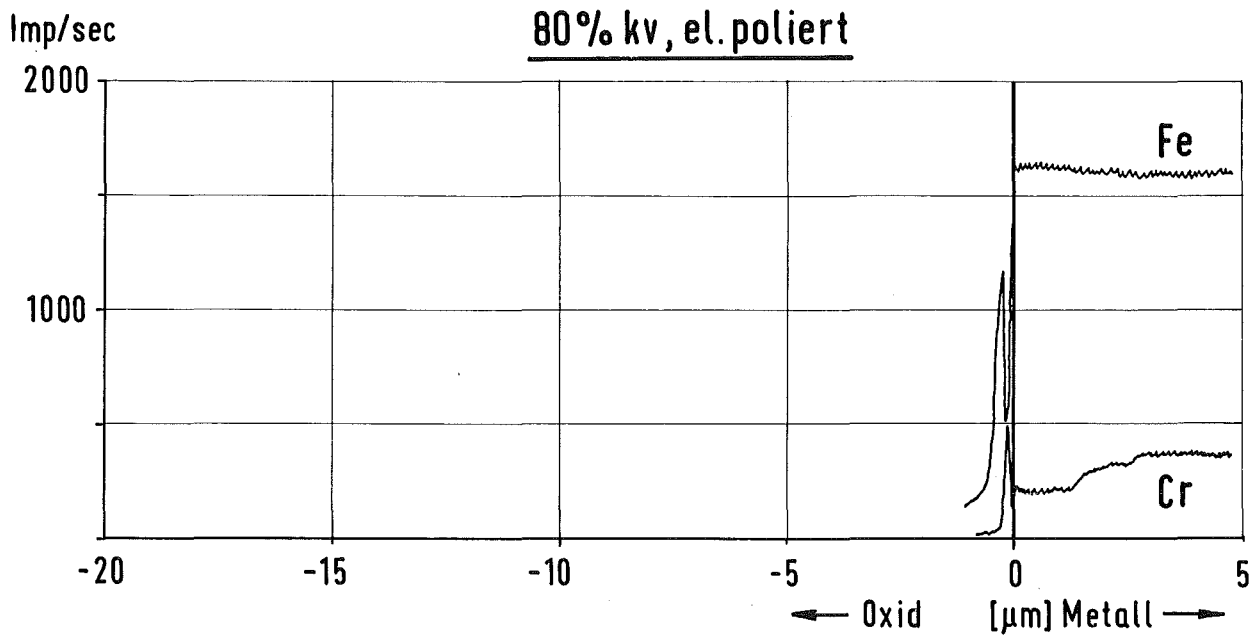


Abb. 34

HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES 1.4591

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG

MIKROSONDEN-UNTERSUCHUNG DER OXIDIERTEN OBERFLÄCHEN

NACH 1000 Std, 550°C, 70 at

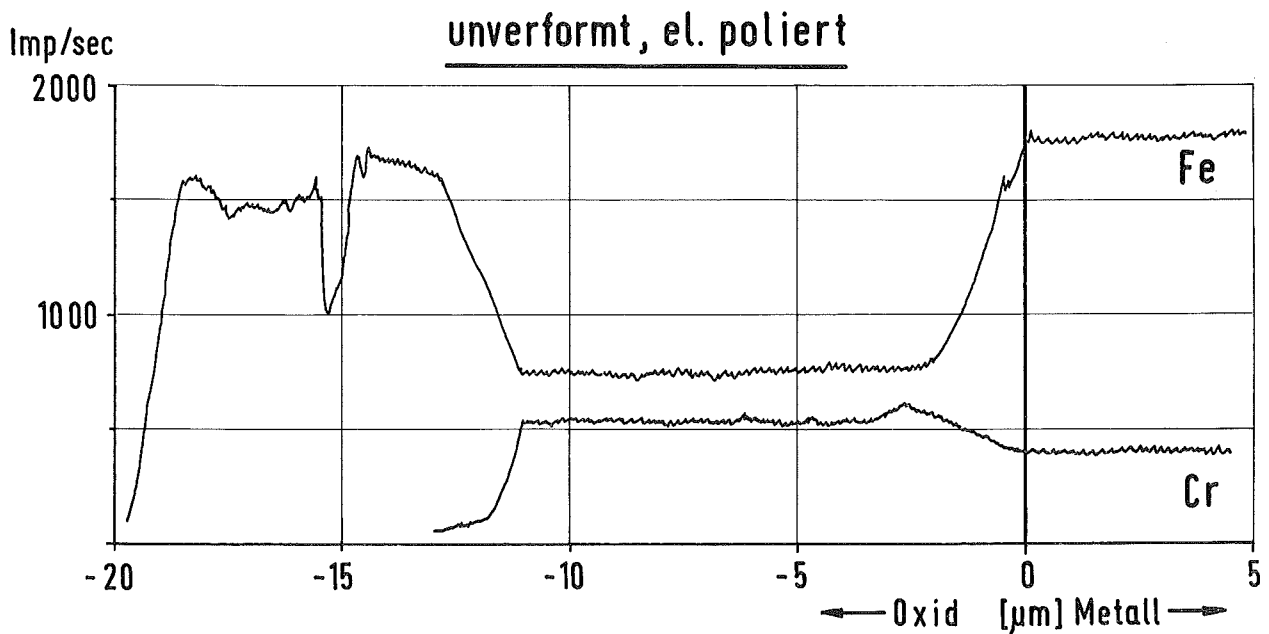
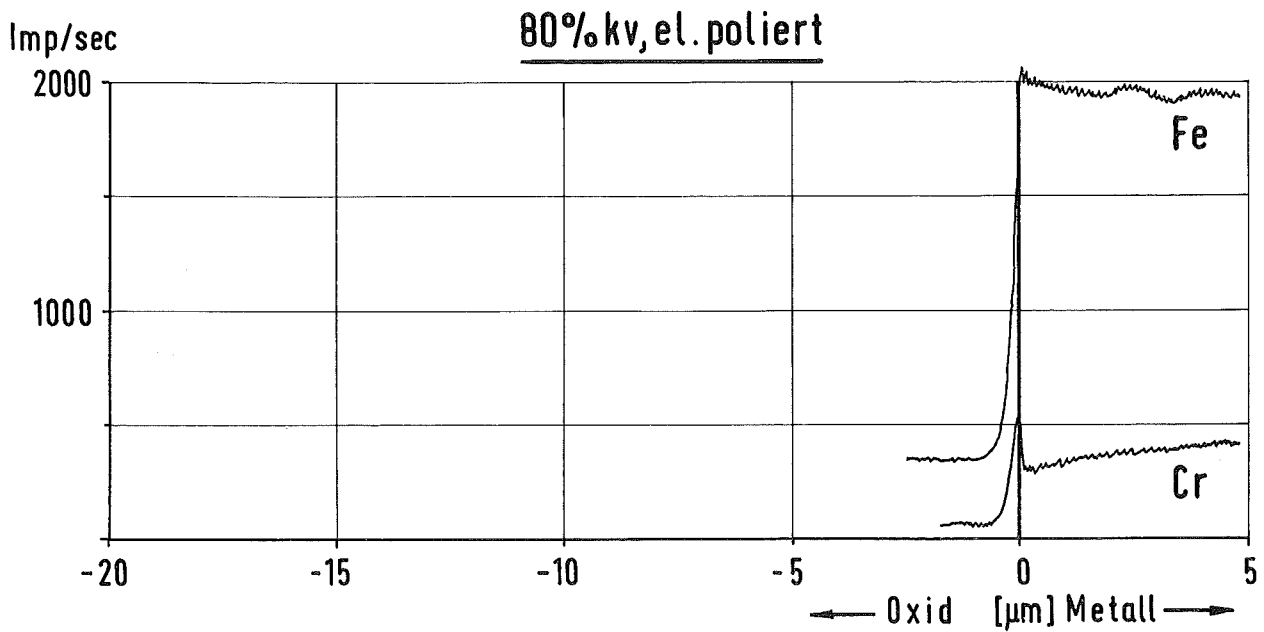


Abb. 35

HEISSDAMPF-KORROSION FERRITISCHER STÄHLE

IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG

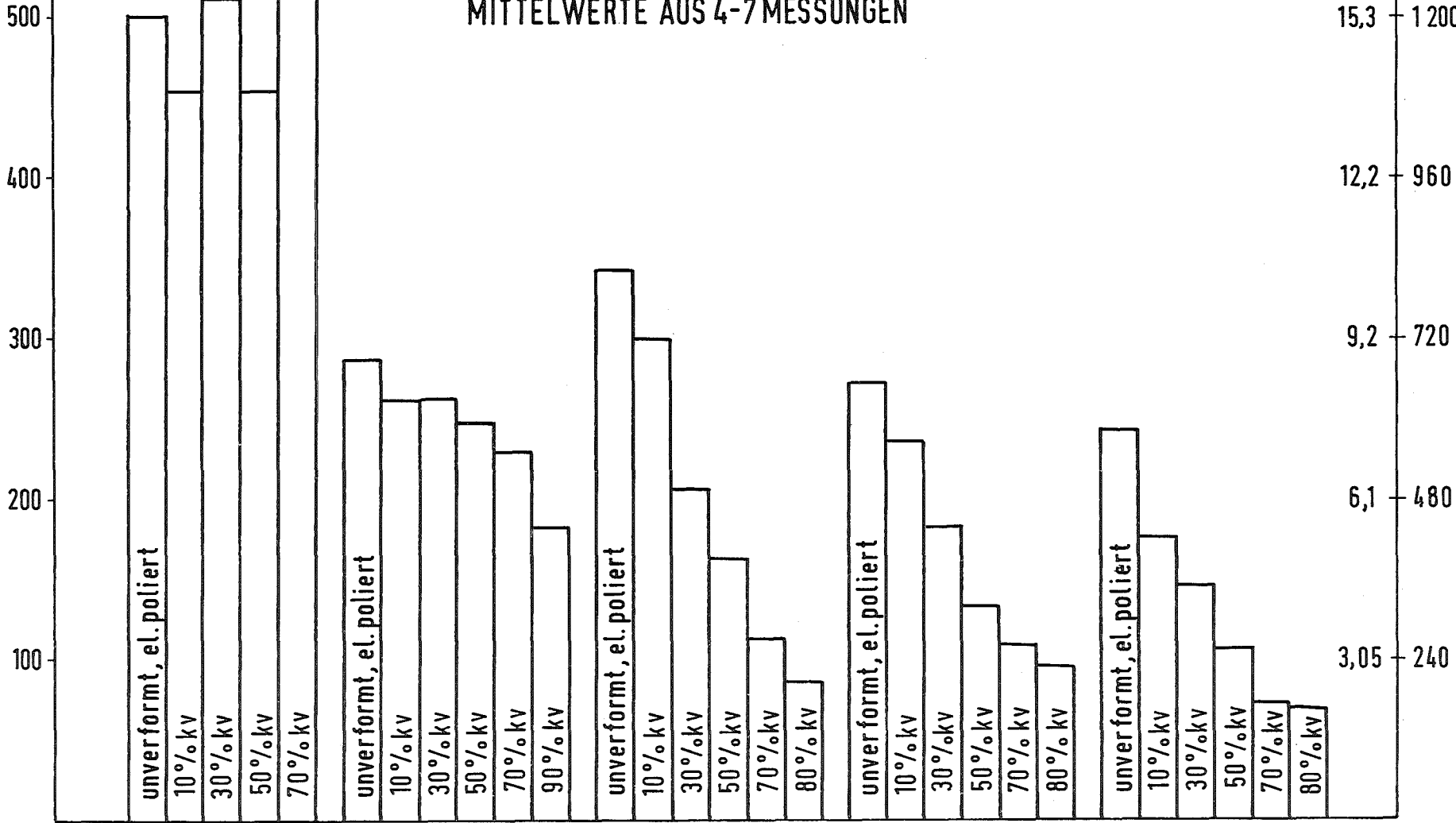
KORROSION: 1000 Std, 550°C, 70 at

MITTELWERTE AUS 4-7 MESSUNGEN

Gewichtszunahme
[mg/dm²]

Abb. 36

Metall- Metall-
schicht- verlust
dicke [µm] [mg/dm²]



Werkst.Nr. 1.7335
DIN-Bez. 13CrMo44

1.4713
X10CrAl 7

1.4914
X17CrMoVNb12.1

1.4001
X7 Cr 14

1.4591
Wironit 4591

HEISSDAMPF - KORROSION FERRITISCHER STÄHLE

METALLVERLUST VERFORMTER BLECHPROBEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM Cr-GEHALT

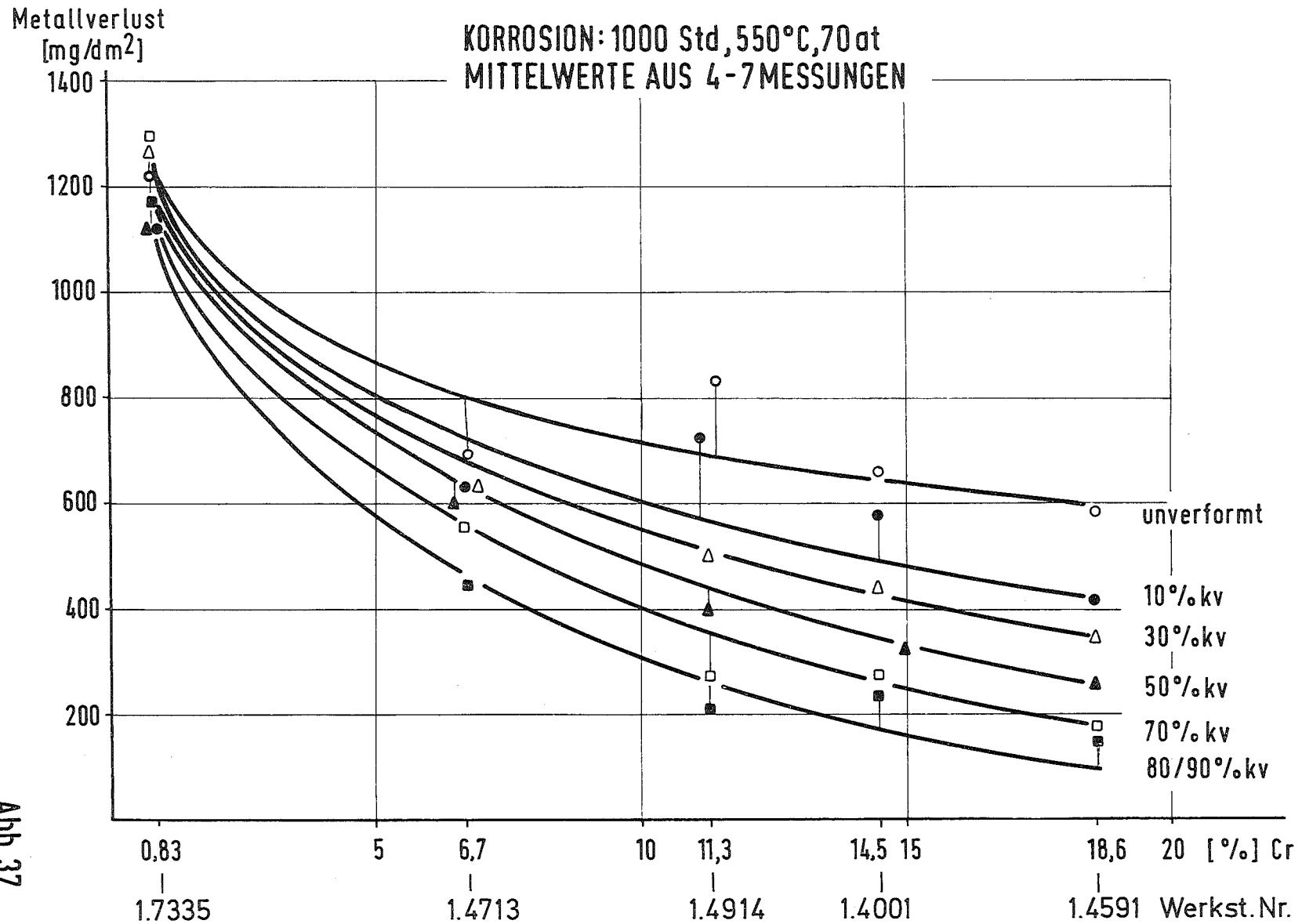


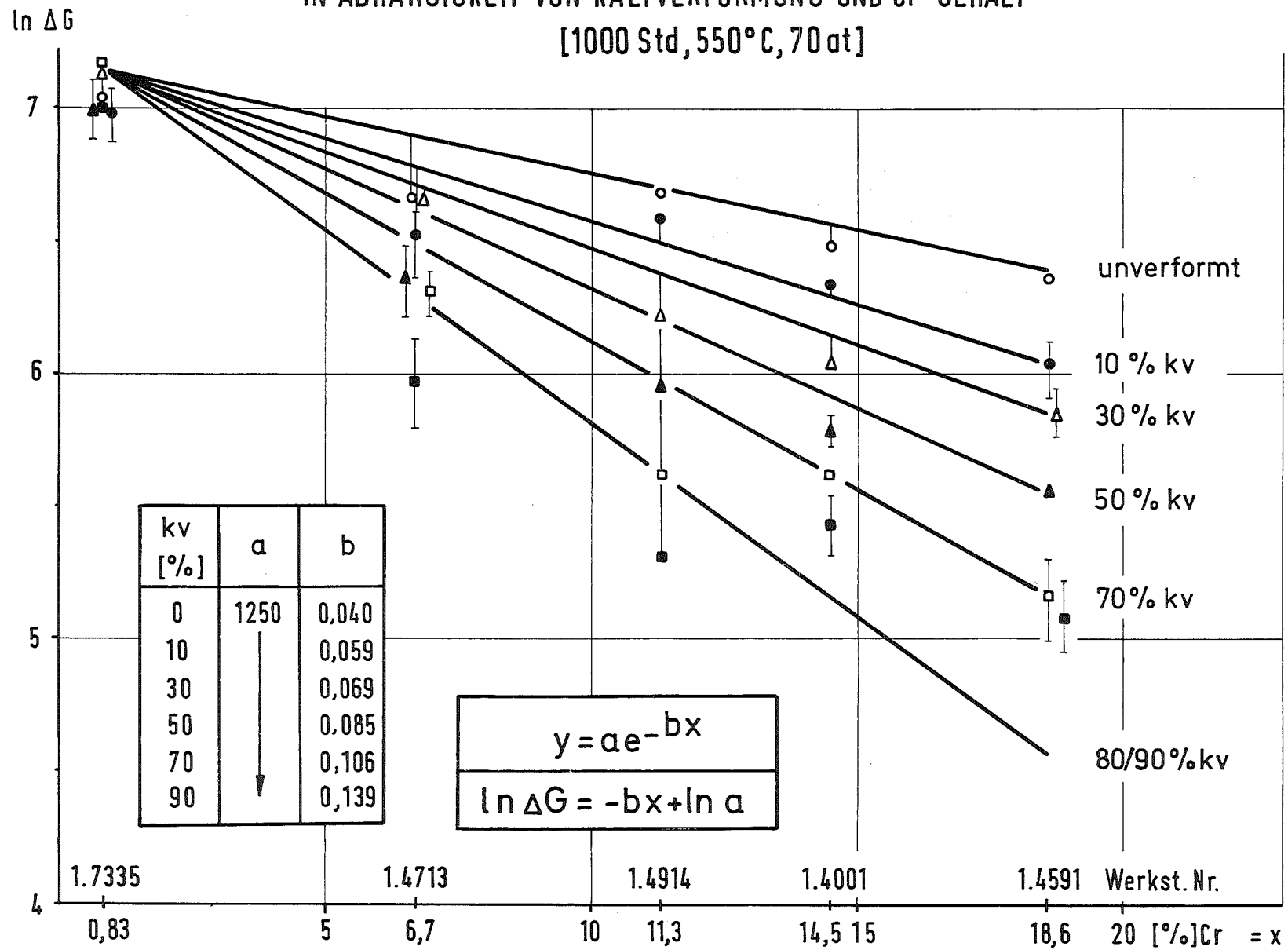
Abb. 37

Abb. 38

HEISSDAMPF-KORROSION FERRITISCHER STÄHLE

IN ABHÄNGIGKEIT VON KALTVERFORMUNG UND Cr-GEHALT

[1000 Std, 550°C, 70 at]



HEISSDAMPF-KORROSION FERRITISCHER STÄHLE

ABHÄNGIGKEIT DER KONSTANTEN b (aus $y=ae^{-bx}$) VON DER KALTVERFORMUNG

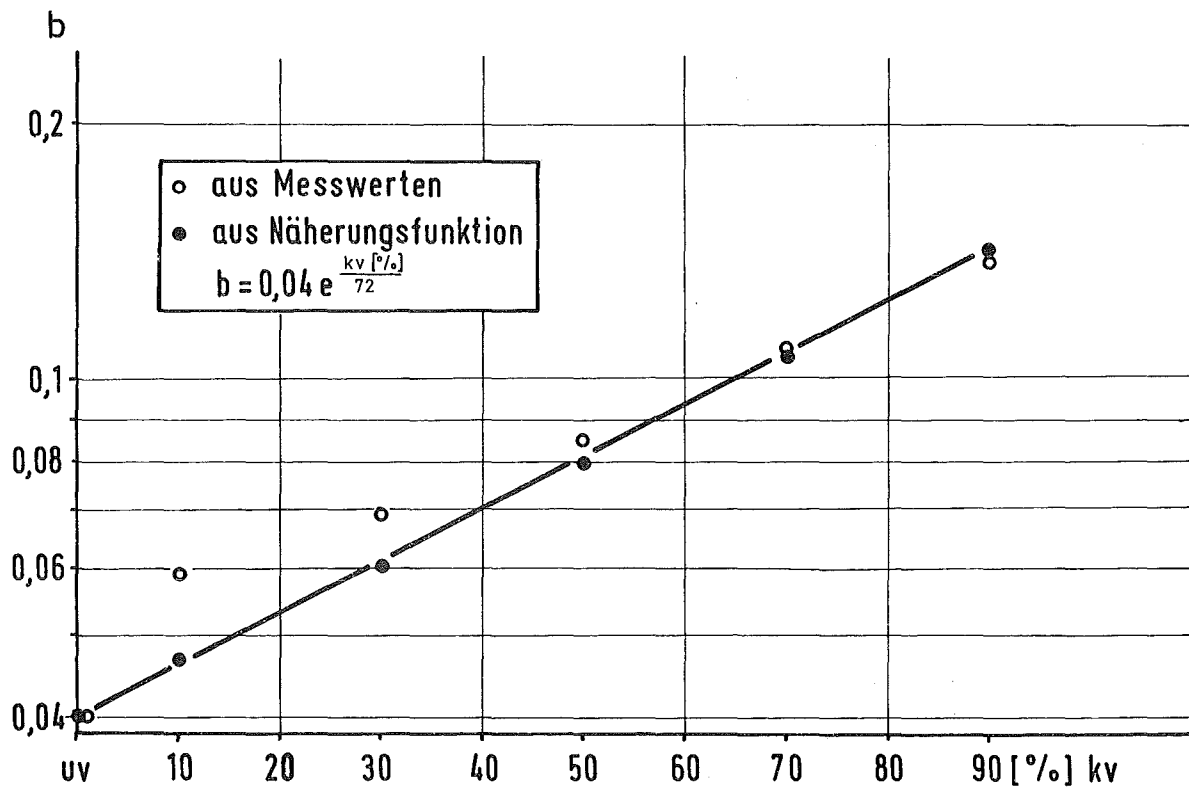
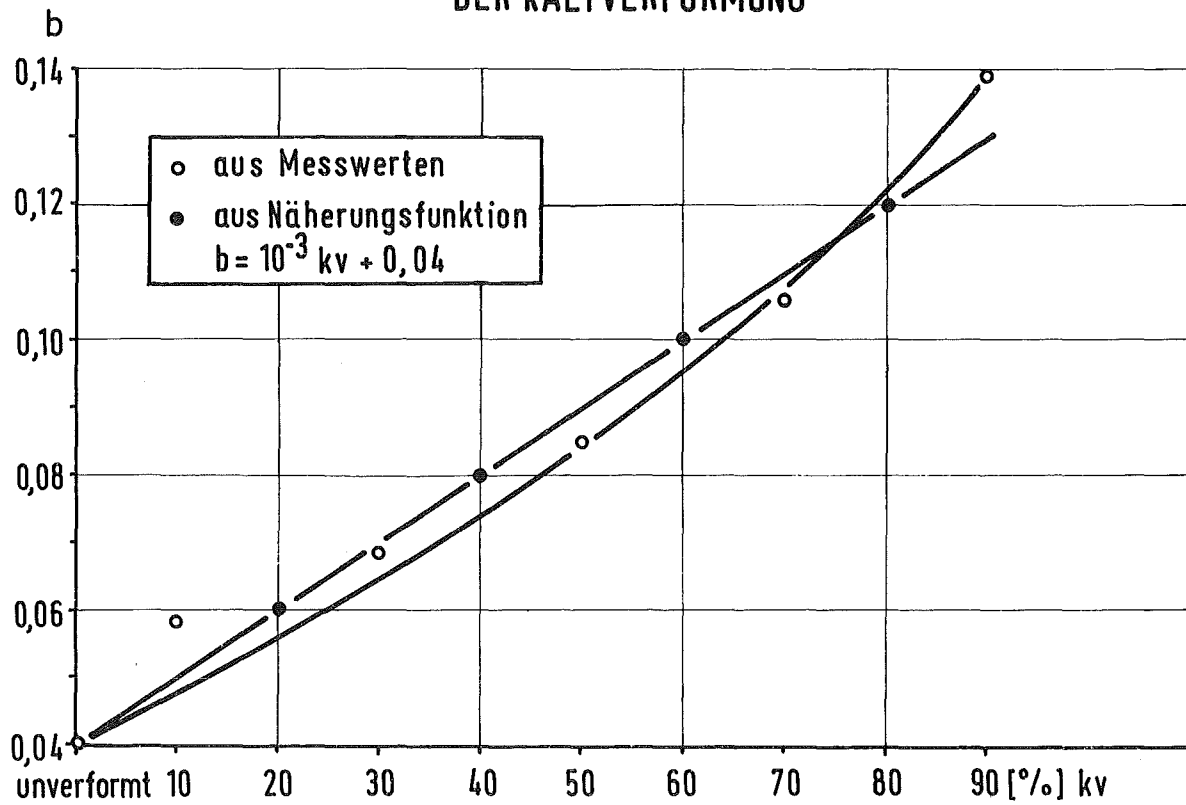


Abb. 39

Abb. 40

HEISSDAMPF-KORROSION FERRITISCHER STÄHLE

IN ABHÄNGIGKEIT VON KALTVERFORMUNG UND Cr-GEHALT

1000 Std, 550 °C, 70 at

