

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

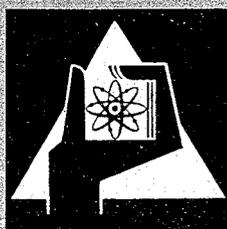
Dezember 1966

KFK 535

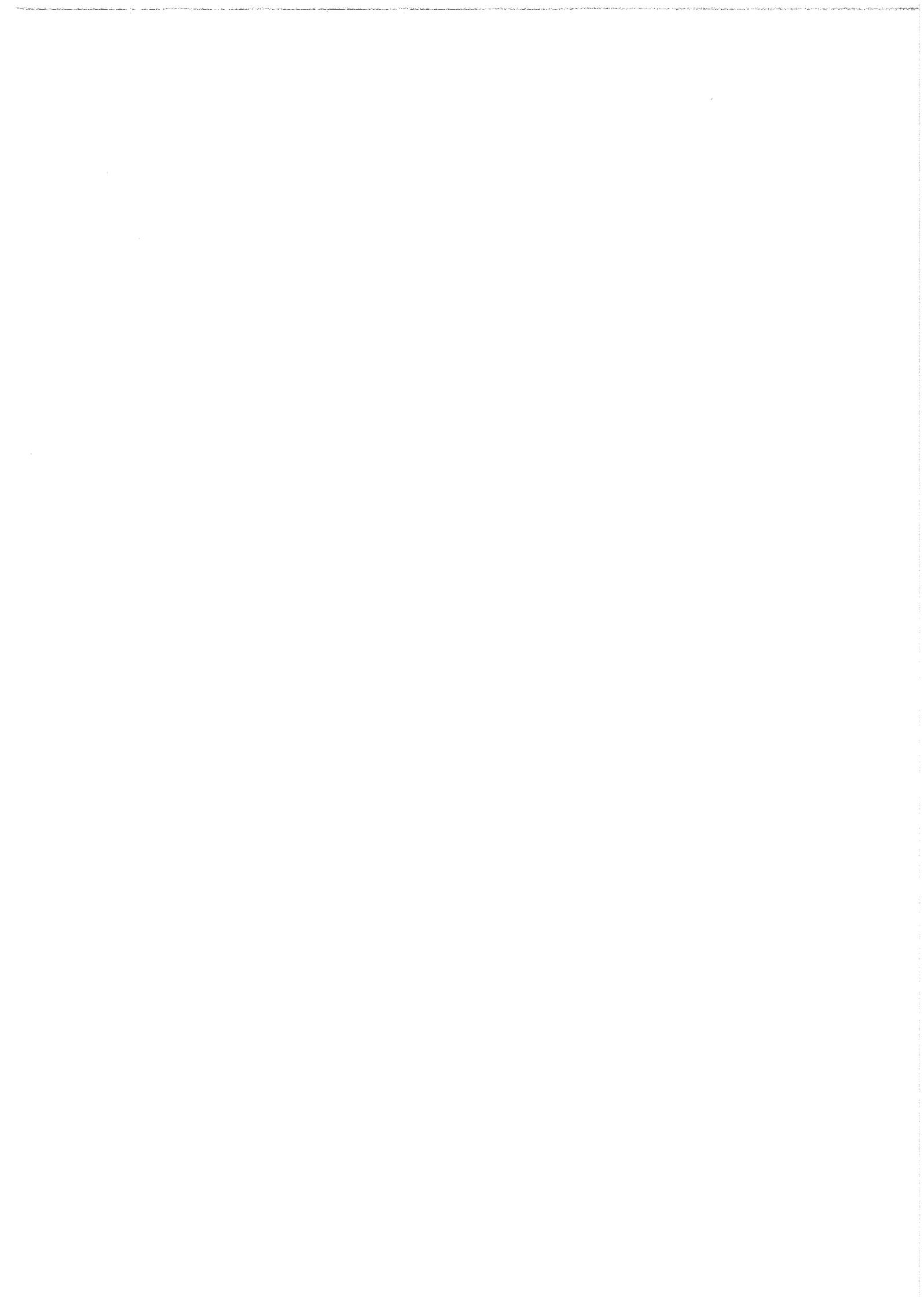
Institut für Material- und Festkörperforschung

Das Korrosionsverhalten der Nickelbasislegierung Inconel 625

H. U. Borgstedt



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



Sonderdruck aus

WERKSTOFFE UND KORROSION

HERAUSGEGEBEN VON ERICH RABALD UND DIETER BEHRENS
ORGAN DER ARBEITSGEMEINSCHAFT KORROSION
UND DER DECHEMA-BERATUNGSSTELLE FÜR WERKSTOFF-FRAGEN

17. Jahrgang

Dezember 1966

Heft 12

Seite 1027—1033

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Das Korrosionsverhalten der Nickelbasislegierung Inconel 625

Von Hans Ulrich Borgstedt*)

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung,
Laboratorium für Metallkunde

Die sorgfältige Auswahl oder die Neuentwicklung eines geeigneten Brennelementhüllwerkstoffes ist ein wichtiger Teil der Entwicklungsarbeiten an Brennelementen für einen schnellen Brutreaktor. Entscheidende Kriterien für die Auswahl sind die Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen und die nuklearen Eigenschaften der Werkstoffe, die den Forderungen nach hohem Abbrand, der mit hohen Spaltgasdrücken im Brennelement verbunden sein kann, und nach einem hohen Neutronenfluß gerecht werden müssen.

Das Korrosionsverhalten der Brennelementhüllwerkstoffe in den Reaktorkühlmedien ist ein weiteres Auswahlkriterium, da eine gute Resistenz gegen jede Art des korrosiven Angriffs eine wichtige Voraussetzung für hohe Zeitstandfestigkeit der Werkstoffe im Einsatz ist. Die Kenntnis der Korrosionsgrößen ist für die Auslegung der aus Gründen der Neutronenökonomie möglichst dünn zu haltenden Brennelementhüllen von Bedeutung, da die durch Korrosion eintretende laufende

Nach den Angaben der Herstellerfirma (1) ist die Verzunderungsbeständigkeit des Inconel 625 gut. So bildet sich in 1000 h Reaktionszeit bei 980° C eine Oxidschicht von weniger als 0,05 mm und bei 1095° C von weniger als 0,08 mm Dicke. Weitere Daten über das Korrosionsverhalten dieses Werkstoffes liegen noch nicht vor.

Im Zusammenhang mit den Problemen des Einsatzes von Inconel 625 als Brennelementhüllwerkstoff werden in einer Reihe von Versuchen weitere Informationen gewonnen. Im Mittelpunkt des Interesses steht das Verhalten des Werkstoffes in den Reaktorkühlmedien Natriumschmelze und Wasserdampf bei Temperaturen um 600° C. Daneben interessieren weitere Befunde der Reaktion mit Luft. Auch das Verhalten gegen ein abtragendes Angriffsmittel im aktiven Bereich des Metalls und die Anfälligkeit gegen Korngrenzenangriff, die nach der Zusammensetzung der Legierung gering sein sollte, werden geprüft.

Tafel 1
Zusammensetzung des Inconel 625 und der Referenzwerkstoffe

Werkstoff:	Nichtmetalle:					Metalle:						
	C	Si	S ppm	P	B	Cr	Ni	Fe	Mo %	Nb/Ta	Mn	Ti
Inconel 625	250	2800	80	20	25	23,1	63,0	Rest	8,9	4,15	—	—
4301	430	4800	180	200	—	17,2	9,7	Rest	—	—	1,43	—
4580	570	2100	100	200	—	17,2	12,1	Rest	2,01	0,5	1,47	—
4961	170	4100	130	50	—	16,7	12,85	Rest	—	0,2	0,7	—
Incoloy 800	440	4700	10	60	—	20,5	31,3	Rest	—	—	0,7	1,0
Inconel 600	590	4300	40	110	—	16,3	76,6	Rest	—	—	1,0	—

Abnahme der wirksamen Hüllrohrdicke berücksichtigt werden muß.

Die Temperaturen der Brennelemente und in den Kühlmedien, die aus Gründen der Wirtschaftlichkeit möglichst hoch sein sollen, schränken den Kreis der Werkstoffe, aus denen das Material für die Brennelementhülle zu wählen ist, auf die hochwarmfesten Legierungen ein. Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist die neue hochwarmfeste, mischkristallgehärtete Nickelbasislegierung Inconel 625.

In diesem Werkstoff wird die hohe Festigkeit der Nickel-Chrom-Matrix durch die Zulegierung beträchtlicher Mengen Molybdän und Niob erreicht. Die Zusammensetzung nach Herstellerangaben und analytischen Untersuchungen ist in der Tafel 1 angegeben.

*) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

1. Korrosion durch abtragenden Angriff

In Salzsäure von einem p_H -Wert unter 1 ist der flächenhaft abtragende Angriff des Werkstoffes die normal auftretende Form der Korrosion (2). Unter den in diesen Lösungen herrschenden Bedingungen wird der Korrosionsschutz der Metalloberfläche durch Passivierung unwirksam, und die Abtragung erfolgt durch Auflösen von Metall unter Wasserstoffentwicklung.

Für die Ausführung der Versuche wird die Konzentration des Korrosionsmediums mit 20% HCl ($d_{20} = 1,104$) sehr hoch gewählt, damit die Konzentrationsänderungen durch den Verbrauch an H^+ -Ionen während der Reaktion relativ klein bleiben. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und des hohen Dampfdrucks der Lösungen werden die Reaktionsgefäße auf 20° C thermostatisiert.

Die Proben, die vor dem Einsetzen in die Prüfbäder durch Glühen im Hochvakuum bei 1050° C normalisiert,

mit Ultraschall in Methanol gesäubert und in einer $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei 70°C gebeizt werden, sind metallisch blank und durch Liegen an der Luft passiviert. Die Probenbleche in den Dimensionen $50 \cdot 20 \cdot 0,5$ mm werden einzeln in je 250 ml der 20%igen Salzsäure eingesetzt. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs werden sie nach bestimmten Zeiten aus der Prüflösung entnommen, mit destilliertem Wasser abgespült, mit einem scharfen Strom reiner Kohlendioxid getrocknet und gewogen.

Die Ergebnisse dieses Tests sind in der Tafel 2 zusammengestellt. Die nach bestimmten Einwirkungsauern eingetretenen Gewichtsverluste in mg sind auf den dm^2 Probenoberfläche bezogen. Den Meßwerten an Inconel

Tafel 2
Abtragung von Probenmaterial durch Reaktion mit
20%iger Salzsäure bei 20°C

Zeit h	Gewichtsabnahme mg/dm^2		
	Inconel 625	Inconel 600	Stahl 4301
1	0	0,3 — 0,4	0,1 — 0,3
3	0,15 — 0,35	1,1 — 1,25	0,9 — 1,05
7	1,65 — 1,85	2,6 — 2,8	2,75 — 2,9
15	4,4 — 4,6	5,7 — 6,05	7,8 — 8,1
23	7,2 — 7,3	8,5 — 9,1	10,1 — 10,3
Korros.-Rate $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$	0,35	0,45	0,50

625 sind Versuchsergebnisse aus Tests an dem austenitischen 18/8-Chromnickelstahl Werkstoff Nr. 4301 und der Nickelbasislegierung Inconel 600 gegenübergestellt. In dem Vergleich zeigt der Prüfling quantitativ das günstigste Verhalten. Zusammengefaßt ist dieser Befund in den gleichfalls in der Tafel 2 angegebenen Korrosionsraten in $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$. Sie liegen für die drei Werkstoffe zwar in der gleichen Größenordnung, sind aber deutlich weit außerhalb der Fehlergrenzen verschieden.

Nach der mikroskopischen Untersuchung der korrodierten Proben hat der Angriff der HCl keine selek-

tive Lösung von Material der Korngrenzen bewirkt. Die Korngrenzen sind nur oberflächlich angeätzt.

Die Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Korrosionsverlauf an den drei Werkstoffen in 20%iger Salzsäure bei 20°C . Die geringen Werte des Gewichtsverlusts in der Anfangszeit der Reaktion beim Inconel 625 deuten darauf hin, daß der Angriff zunächst gehemmt ist. Nach einer Inkubationszeit von etwa 1 h wird die Hemmung aufgehoben, und die Korrosionsgeschwindigkeit gleicht sich fast der am Inconel 600 gemessenen an. Abgesehen von der Hemmungserscheinung beim Inconel 625 bewirkt die Salzsäure an den drei Werkstoffen einen etwa gleichartigen Abtrag, das Inconel 625 hat jedoch in einem Milieu, in dem sich keine schützende Deckschicht erhalten kann, die beste Resistenz.

2. Selektiver Angriff an den Korngrenzen

Eine Anzahl von korrosionsbeständigen Werkstoffen ist gegen den selektiven Angriff an den Korngrenzen anfällig. Diese Legierungen sind durch eine Wärmebehandlung zu dieser Art der Reaktion sensibilisierbar, wenn sie zur Ausscheidung von Carbiden in den Korngrenzen im Temperaturbereich 450 bis 850°C neigen. Als Ursache für die bevorzugte Korrosion an den Korngrenzen wird die Chromverarmung dieser Schichten als Folge der Abscheidung von Chromcarbid in den Korngrenzen angesehen (3). Zur Prüfung auf ihr Verhalten werden die Legierungen auf eine Sensibilisierungstemperatur innerhalb des angegebenen Bereichs angelassen und anschließend einer Elektrolytlösung mit bestimmtem Redox-Potential ausgesetzt, bei dem eine sensibilisierte Korngrenze im aktiven, die Kornfläche dagegen im passiven Bereich liegt (4). Ein solches Redox-Potential zur Prüfung von Metallen auf Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion ist im *Strauß*-Test verwirklicht (5).

Die Methode bedient sich der Einwirkung einer siedenden schwefelsauren Kupfersulfatlösung in Gegenwart von metallischem Kupfer. Das Redox-Potential dieser Lösung beträgt konstant $0,4$ V, solange noch nicht wesentliche Mengen an Eisen in Lösung gegangen sind (6).

Inconel 625 wird im lösungsgeglühten und im angelassenen Zustand im *Strauß*-Test geprüft und das Prüfergebnis mit den an 18/8-Chrom-Nickelstählen mit und ohne Stabilisierung mit Niob erhaltenen verglichen.

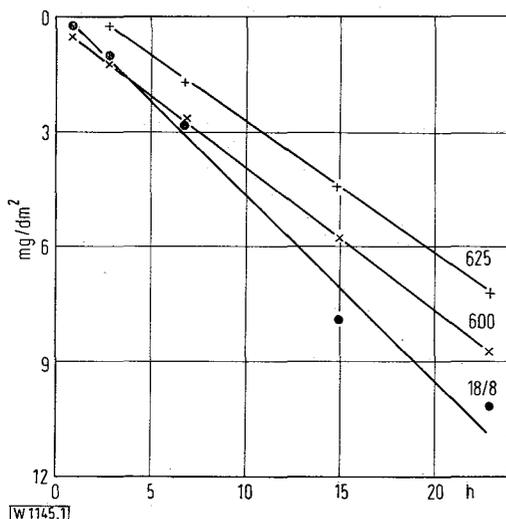


Abb. 1. Abtragende Korrosion durch 20%ige HCl bei 20°C an Inconel 625, verglichen mit der Korrosion an Inconel 600 und Stahl Werkstoff-Nr. 4301

Tafel 3

Mikrogravimetrische Kontrolle des *Strauss*-Tests an Inconel 625 und den Stählen 4301 und 4580

Werkstoff:	Inconel 625		Stahl 4301		Stahl 4580	
	1050°C	650°C	1050°C	650°C	1050°C	650°C
Thermische Vorbehandl.	1 h	7 h	1 h	7 h	1 h	7 h
<i>Strauss</i> -Test:						
Gewichtsverlust						
nach 8 h	2,44	3,03	1,54	32,44	0,96	0,71
nach 16 h	7,38	9,71	5,26	106,52	6,04	5,91
mg/dm^2						

In einem Ansatz der Lösung von 100 ml Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 110 g kristallisiertem Kupfersulfat zur Analyse in 1 l destilliertem Wasser werden jeweils nur 2 Proben untersucht, damit die Bedingungen für ein

konstantes Redox-Potential der Lösung eingehalten bleiben. In diesen Lösungen kochen die Proben an Glashäkchen aufgehängt zweimal 8 h und werden nach den beiden Zeiträumen mikrogravimetrisch, mikroskopisch und metallographisch untersucht.

Wie die in der Tafel 3 zusammengestellten gravimetrisch ermittelten Werte verdeutlichen, verhält sich das Inconel 625 in der Prüflösung ähnlich wie der Nb-stabilisierte Stahl der Werkstoff-Nr. 4580; das lange andauernde Anlassen dieser Werkstoffe auf 650° C führt nicht zur Sensibilisierung der Korngrenzen gegen den Angriff der *Strauß*-Lösung. Diesen Befund stützen die mikroskopischen und metallographischen Beobachtungen. Am nicht stabilisierten sensibilisierten Cr-Ni-Stahl Werkstoff-Nr. 4301 ist ein deutlicher Kornzerfall bis in mehrere Schichten Tiefe zu beobachten, während die nicht sensibilisierbaren Werkstoffe an den Korngrenzen auch nach dem Anlassen praktisch nicht angegriffen werden.

In neuerer Zeit haben *H. Coriou* und Mitarbeiter (7) gezeigt, daß nicht sensibilisierte und sensibilisierbare Legierungen interkristallin angegriffen werden können, wenn die angreifende Salpetersäure Cr(VI)-, Mn(VII)-, Ce(IV)- oder Fe(III)-Ionen enthält. Die Korrosionsraten und die Tiefe des interkristallinen Angriffs nehmen dabei mit dem Nickelgehalt der Werkstoffe zu und sind auch über andere Legierungsbestandteile beeinflussbar. So zeigen Stähle mit um 4% Si (8) oder aus hochreinen Komponenten erschmolzene Legierungen (9) eine hohe Resistenz gegen diese Art des Angriffs. Offensichtlich besteht auch in nicht zur Carbidausscheidung in den Korngrenzen neigenden Werkstoffen ein Unterschied im Korrosionsverhalten des Kornmaterials und der Korngrenzen (10), der sich in aggressiven Medien mit hohem Oxydationspotential in einem interkristallinen Angriff äußert.

Das Korrosionsverhalten des Inconel 625 in siedender 5 n-HNO₃ mit einem Gehalt von 1 g/l Cr(VI)-Ionen wird mit dem von Edelmetallen und Nickelbasislegierungen verglichen.

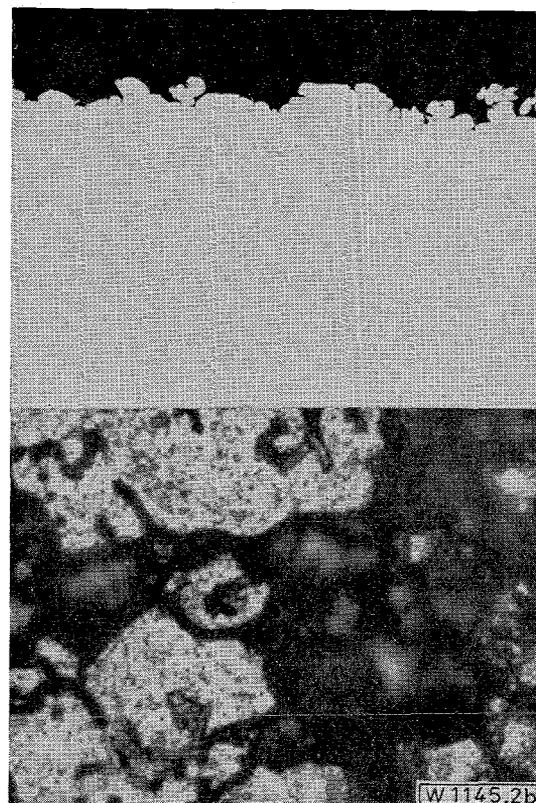
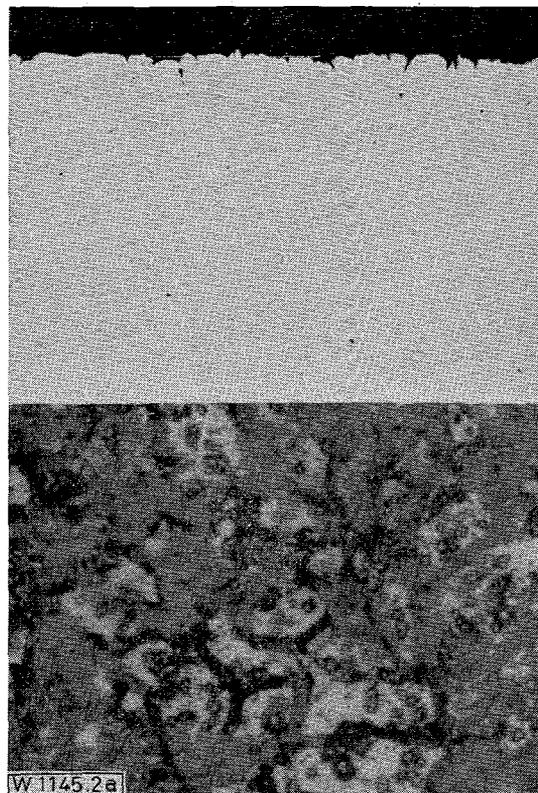
Die Proben werden nach der thermischen Vorbehandlung zur Beseitigung der Spannungen durch Beizen oder anodische Politur mit Standardoberflächen versehen. Je 4 Proben mit einer Gesamtfläche von 80 cm² tauchen in 1,2 l der bei 108° C siedenden Prüflösung ein. Die Versuche über insgesamt 12 h Kochzeit werden nach 2 bis 5 h unterbrochen. Das Ausmaß des Angriffs wird in den Unterbrechungen mikrogravimetrisch und mikroskopisch verfolgt.

Tafel 4

Mikrogravimetrische Kontrolle der Korrosion von Inconel 625 und Referenzwerkstoffen durch 5 n-HNO₃ mit 1 g/l Cr(VI)-Ionen

Werkstoff:	Gewichtsverlust mg/dm ² nach		
	2 h	5 h	12 h
Inconel 625	12,8	89,3	341,0
Stahl 4961	10	59	185
Incoloy 800	17,5	137,5	850
Inconel 600	44,5	226	831

Die Tafel 4 enthält die Zusammenstellung der feststellbaren Gewichtsverluste der Proben durch den Angriff des Korrosionsmediums. Nach diesen Werten ist



× 7000

Abb. 2. Selektiver Korngrenzenangriff durch Cr(VI)-enthaltende 5 n-HNO₃ bei 108° C
a) Probe Inconel 625 nach 12 h Angriff im Querschliff 250fach und oberflächlich etwa 1000fach vergrößert. Geringe Eindringtiefe des interkristallinen Angriffs, Oxidschicht auf der Probenoberfläche.
b) Probe Incoloy 800 nach 12 h Angriff im Querschliff 250fach und oberflächlich etwa 1000fach. Größere Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion, herausgelöste Körner.

die Korrosionsgeschwindigkeit an den Inconel-625-Proben deutlich geringer als die an den Werkstoffen Incoloy 800 und Inconel 600. Sie ist nur wenig größer als die des Angriffs auf den sehr resistenten Stahl Werkstoff-Nr. 4961, einen 16/13-CrNiNb-Stahl.

Die Ergebnisse der metallographischen Untersuchung stützen die gravimetrischen Befunde. Der Angriff der Chromsäure-Salpetersäure-Lösung ist überwiegend flächenhaft, nur ein Teil der Korngrenzen wird in unmittelbarer Oberflächennähe angegriffen. Inconel 625 bildet in dem sauren, stark oxydierenden Milieu als einzige von den untersuchten Legierungen eine mit zunehmender Reaktionsdauer deutlicher werdende Oxidschicht aus.

Die Mikrofotos der Abb. 2a zeigen die Oberflächenzone einer Inconel-625-Probe nach der Korrosionsreaktion von 12 h Dauer im Querschliff und von der Oberfläche her. Die Gegenüberstellung mit den entsprechenden Mikrographien vom Werkstoff Incoloy 800 (Abb. 2b) läßt deutlich die relativ gute Resistenz dieser hoch nickelhaltigen Legierung gegen die interkristalline Korrosion erkennen. Der Angriff an den Korngrenzen ist auf eine kleinere Zahl von Eindringstellen und auf geringere Eindringtiefe beschränkt. Auch die der Oberfläche des Inconel 625 anhaftende Oxidschicht ist deutlich zu erkennen.

3. Schichtbildung auf der Metalloberfläche durch Reaktion mit Gasen

3.1 Reaktionen mit Luft

Die Reaktion des Inconel 625 mit Luft bei hohen Temperaturen ist die einzige Korrosionsreaktion, über die bislang quantitative Angaben vorliegen (1). Die hohe Resistenz der Legierung gegen die Luftoxydation führt zu so geringen Reaktionsgeschwindigkeiten und damit zu so geringfügigen Gewichtsänderungen, daß die Thermowaage Sadamel Typ TBV nicht genügend empfindlich ist, die bei Temperaturen unter 1000° C eintretenden Effekte zu registrieren.

Aus diesem Grunde werden derartige Reaktionen diskontinuierlich in einem Rohrofen mit trockener Luft ausgeführt. Der Reaktionsverlauf ist durch eine Mikrowaage kontrollierbar, die mit ihrer Empfindlichkeit in der Größenordnung 10^{-6} g den Ansprüchen soweit gerecht wird, daß Wägefehler nicht wesentlich zur Fehlerbehaftung der Meßergebnisse beitragen.

Die Reaktionstemperaturen für die Verzunderungsversuche in Luft werden so hoch gewählt, daß die Ge-

schwindigkeit der Bildung von Oxidkeimen sehr groß ist (11). Sie ist dann vor der ersten Wägung bereits durch die Reaktionen der Schichtbildung und des Dickenwachstums der Schicht verdrängt, deren Ablauf allein beobachtet wird.

Die zur Gasreaktion eingesetzten Proben sind normalisiert, gereinigt und gebeizt. Die Oxydation der Proben wird nach bestimmter Dauer zur Mikrowägung unterbrochen. Der zeitliche Verlauf des Schichtwachstums bei 730° C und 805° C ist in der Abb. 3, in der die auf die Flächeneinheit bezogene Gewichtsänderung (mg/dm^2) gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen ist, dargestellt.

Demnach verlaufen die Oxydationen einem parabolischen Zeitgesetz entsprechend, wie dies zumindest im Anfangsstadium auch bei den austenitischen Cr-Ni-Stählen der Fall ist (12). Das allgemeine Zeitgesetz lautet $\Delta W = k \sqrt{t} + C$. Für die Konstante C ergeben sich aus den Diagrammen endliche Werte von $C_{730^\circ} = 0,7$ (mg/dm^2) und $C_{805^\circ} = 1,0$ (mg/dm^2). Die Konstante C enthält die Beiträge der beiden schnell ablaufenden Reaktionen der Keimbildung und der Schutzschichtbildung zur Gesamtbilanz. Diese Reaktionen werden unter den Bedingungen der Versuche bei hohen Temperaturen und relativ hohen Sauerstoffpartialdrücken als praktisch augenblicklich verlaufend nur summarisch erfaßt.

Die mikroskopische Untersuchung von Probenoberflächen in verschiedenen Stadien des Reaktionsablaufs zeigt, daß die Kornflächen in Abhängigkeit von der Kornorientierung sehr gleichmäßig oxydieren, die Korngrenzen sich dagegen ziemlich rasch mit dicken Oxydschichten bedecken. Einzelne Oxidknoten auf den Flächen entstehen schon in den ersten Reaktionsphasen, sie wachsen jedoch offensichtlich nicht weiter.

3.2 Reaktionen mit Wasserdampf

Die lösungsgeglühten Probebleche aus Inconel 625 werden in einem Quarzrohr^{*)} mit Wasserdampf von Atmosphärendruck und 635° C unter weitgehendem Ausschluß von Luft in Reaktion gebracht. Der Dampf wird mit Geschwindigkeiten von etwa 5 mm/sec im Kreislauf geführt. Er wird nach dem Passieren der Proben kondensiert und im Dampferzeuger erneut verdampft.

Die Temperaturkonstanz wird am Reaktionsort mit Thermoelementen kontrolliert und in den Grenzen $\pm 1^\circ$ C gehalten. Die Luft wird vor Einstellung der Versuchsbedingungen durch einen Argonstrom verdrängt. Der schließlich erreichte niedrige Sauerstoffgehalt im Dampf kann nicht gemessen werden. Das eingesetzte Siedewasser wird zuvor in einer Quarzapparatur zweifach destilliert. Es nimmt während des Versuchs Verunreinigungen aus dem Rezipienten auf.

Die Gewichtszunahme der Proben durch Schichtbildung an ihren Oberflächen wird diskontinuierlich durch

*) Die Verwendung von Quarz als Rezipientenmaterial ist keine ideale Lösung. Mikrosondenanalysen der Oxidschichten zeigen jedoch, daß während der Oxydationsreaktionen keine Anreicherungen von SiO_2 in der Deckschicht und daher wohl auch keine Bindung von gelöster Kieselsäure eintritt. Bei dem geringen Druck und der langsamen Strömung des Dampfes dürfte der Einfluß der Rezipientenwand auf das Korrosionsgeschehen vernachlässigbar bleiben.

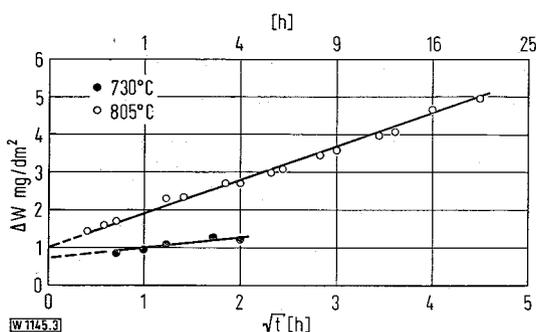


Abb. 3. Wachstum der Oxidschicht auf Inconel 625 in Luft

Mikrowägungen bestimmt. Wie das Diagramm der Abb. 4 zeigt, liegen die auf die Flächeneinheit bezogenen Gewichtsunterschiede über die Versuchsdauer von 2000 Std. gegen die Wurzel aus der Zeit in Stunden aufgetragen auf einer den Koordinatenursprung nicht berührenden Geraden. Aus dieser graphischen Darstellung ergibt sich ein Zeitgesetz $W = 0,14 \sqrt{t} + 1,2$, das den Anlaufgesetzen in Luft entspricht. Dabei ist W in mg/dm^2 und t in h eingesetzt. Auch bei der erheblich langsameren Reaktion des Inconel 625 mit Wasserdampf geht dem gravimetrisch kontrollierten Schichtwachstum die schnelle Schutzschichtbildung voraus, die schon deswegen nicht mehr erfassbar ist, weil die erste Versuchsunterbrechung erst nach 330 h vorgenommen wird.

Die Einhaltung des parabolischen Zeitgesetzes über die gesamte Versuchszeit bedeutet, daß die Oxidschicht, die sich im Dampf gebildet hat, porenfrei und fest haftend ist, obwohl die Proben zu den Kontrollunterbrechungen auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Nach von *Ruther* und *Greenberg* (13) mitgeteilten und nicht näher erläuterten Versuchsergebnissen an Inconel 625 in strömendem Dampf mit einer Geschwindigkeit von 61 m/s bei 650° C, 42 at und einem Sauerstoffgehalt von

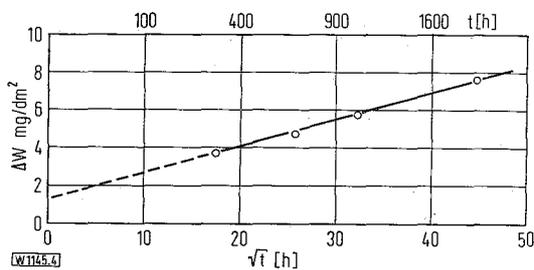


Abb. 4. Wachstum der Oxidschicht auf Inconel 625 in Dampf 635° C

30 ppm treten weit höhere Korrosionsgeschwindigkeiten, gemessen als Metallverlust nach der Entfernung der Oxidschichten, auf. Daraus ist zu schließen, daß die Oxidschichten durch strömenden Dampf abgetragen werden**).

Die mikroskopische Untersuchung deutet ähnlich wie bei den Oxydationsversuchen mit Luft darauf hin, daß sich anfangs auf den Kornflächen eine sehr dünne, dichte und gleichmäßige Anlaufschicht bildet, während die Korngrenzen stärker bedeckt werden. Im weiteren Verlauf wachsen die Bedeckungen der Korngrenzen über die Kornflächen hinweg. Daneben beobachtet man auch hier vereinzelte Knoten auf den Flächen, die im Laufe der Reaktion nicht erkennbar wachsen.

Der Verlust an Material aus den Proben an das System wird durch die Analyse des Kondensats kontrolliert. In erster Linie wird Chrom an den Dampf abgegeben, dessen Menge in der ersten Versuchsphase besonders hoch ist. Nickel, Eisen, Niob und Molybdän treten dagegen zurück und bleiben über die Versuchsdauer annähernd konstant. Der starke Chromanteil zu Anfang

***) Ein statischer Versuch unter sonst gleichen Bedingungen ergibt ein Resultat, dessen Zahlenwert auf die Kurve der Abb. 4 fällt. Der Druck von 42 at dürfte demnach zur Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit nur unwesentlich beitragen, was aus dem Korrosionsmechanismus leicht verständlich ist.

der Oxydationsreaktion erklärt sich in Einklang mit den theoretischen Deutungen der Bildung von Schutzschichten (12) (14) aus der anfänglich bevorzugten Bildung von Chromoxid, der später das Aufwachsen einer an Eisen- und Nickeloxiden reichen Schicht folgt. Da im weiteren Verlauf die Menge an gelösten Stoffen im Kondensat zurückgeht, kann man schließen, daß die äußeren Oxidschichten mit Fe_2O_3 und NiO als Hauptbestandteile von Dampf weniger erodiert werden.

Eine die gesamte Menge an Metallen übersteigende Menge an Kieselsäure im Kondensat dürfte im wesentlichen aus der flüssigen Phase stammen und daher die Reaktionen im Rezipienten nicht beeinträchtigen.

4. Der Angriff des flüssigen Natriums

Wegen der höheren Löslichkeit des Nickels in flüssigen Alkalimetallen (15) wird allgemein mit höheren Korrosionsraten und stärkerer Massetransportneigung der Nickelbasislegierungen im Einsatz mit flüssigem Natrium gerechnet. Über die handelsüblichen Legierungen liegen jedoch kaum Werte vor, so daß eine Prüfung des Inconel 625 zunächst in einer statischen Versuchsanordnung sinnvoll erscheint.

Die Apparatur besteht in ihrem Kernstück aus einer Edelstahlkapsel mit 2 Klammern, die mit schweren Rohrverschraubungen an ein T-Stück aus dem gleichen Werkstoff dicht angeschlossen sind. Zwei Faltenbalgventile trennen die beiden Räume gegeneinander und schließen das ganze Volumen gegen die Atmosphäre ab.

Die eine der beiden Kammern enthält Zirkonspäne zur Bindung des im Natrium enthaltenen Sauerstoffs als Zirkonoxid, die andere nimmt die zu untersuchende Probe auf. Unter Argon als Schutzgas wird das Natrium zunächst bei 130° C in die erste Kammer nach Passieren eines Glasfilters eingefüllt und darin mit Zirkonspänen zur „Getterung“ 24 h auf 750° C erhitzt.

Anschließend wird das getetterte Natrium in die Probenkammer überführt und dort auf die Reaktionstemperatur von 600° C, die mit Hilfe einer einfachen elektronischen Regelung innerhalb $\pm 5^\circ \text{C}$ über längere Zeit konstant gehalten werden kann, gebracht. Die Proben werden nach einer Reaktionsdauer von 1000 h entnommen.

Die allgemeine Natriumkorrosion wird an den Proben als meßbare Gewichtsveränderung infolge der Einwirkung des Flüssigmetalls bestimmt und als Korrosionsrate bei 600° C in der Dimension $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{Monat}$ normiert.

Neben einem allgemeinen korrosiven Angriff oder diesem überlagert, können noch die Erscheinungen der interkristallinen Korrosion und des chemischen Massetransports auftreten (16). Diese beiden Korrosionsphänomene sind nur qualitativ in mikroskopischen und metallographischen Untersuchungen erfassbar.

Die quantitative Auswertung des Versuchs ergibt für die Inconel 625-Proben im lösungsgeglühten Zustand mit gebeizten Oberflächen Korrosionsraten von $+ 15 \pm 4 \text{ mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{Monat}$.

Die beobachtete Gewichtszunahme erklärt sich nach der mikroskopischen Untersuchung der Probenoberfläche zum Teil als eine Folge von Massetransporterscheinungen. Auf der Oberfläche sind, wie aus den Mikroaufnah-

men der Abbildungen 5a und 5b zu ersehen ist, in großer Zahl Kriställchen von 1 bis 3 μm Kantenlänge aufgewachsen. Diese Kriställchen sind fast ausschließlich entlang der Korngrenze entstanden.

Eine Untersuchung der Oberfläche der Stahlkapsel (18/8 CrNi-Stahl, Werkstoff-Nr. 4571) bringt Hinweise für eine Abscheidung von offensichtlich fremden Material auch auf dieser Oberfläche. Die Natur der Massetransportablagerungen auf den Proben und dem Reaktionsgefäß wird noch näher untersucht.

Der mit 10%iger Oxalsäure geätzte Querschliff einer in Natrium korrodierten Probe Inconel 625 erweist sich

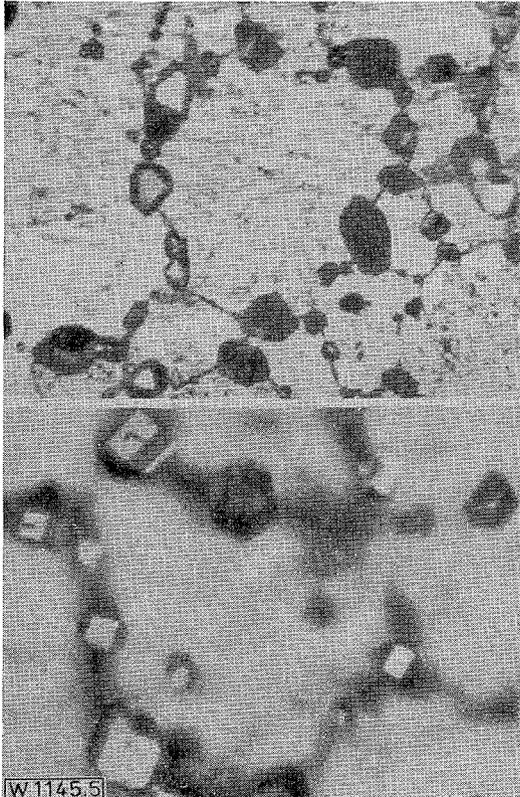


Abb. 5. Mikroaufnahme von Inconel 625-Oberflächen nach 1000 h in Natrium von 600° C

- a) Durch Massetransport an den Korngrenzen abgeschiedene Kristallite, auf der Wiedergabe etwa 1000fach vergrößert
b) Kriställchen in stärkerer Vergrößerung (etwa 2500fach)

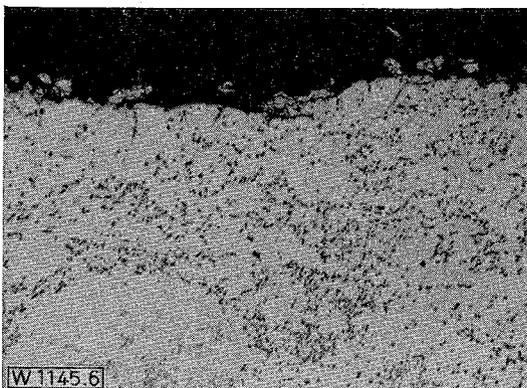


Abb. 6. Querschliff einer Inconel 625-Oberfläche nach 1000 h in Natrium von 600° C. Mit 10%iger Oxalsäure geätzt, 250fach vergrößert. Sichtbar sind Anzeichen für schwachen interkristallinen Angriff und Massetransportablagerungen auf der Oberfläche.

nur sehr geringfügig interkristallin angegriffen. Das Mikrofoto der Abb. 6 zeigt einige in der Nähe der Oberfläche leicht aufgeweitete Korngrenzen. Nickelbasislegierungen sollen durch Natrium stärker interkristallin angegriffen werden als austenitische Cr-Ni-Stähle (17), was für Inconel 625 nach unseren Beobachtungen nicht zutrifft.

In unserer Versuchsanordnung stehen in einem isothermen System zwei verschiedene Phasen in Kontakt mit dem Flüssigmetall. Der aufgetretene Massetransport kann seine Ursache nur in Unterschieden des chemischen Potentials der beiden Phasengrenzflächen haben. Die Bedingungen für das Auftreten des chemischen Massetransports sind günstig, da relativ großen Grenzflächen nur ein kleines Natriumvolumen gegenübersteht. Der geringe Abstand zwischen Probe und Kapselwand bedingt nur kurze Diffusionswege. Reaktionen dieser Art laufen einem Potentialausgleich entgegen. Versuche an anderen Werkstoffen haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Massetransports in statischen isothermen Versuchsanordnungen mit dem Fortschreiten der Zeit nachläßt.

Das Auftreten des chemischen Massetransports in den Korrosionsversuchen verleiht den ermittelten Korrosionsraten nur einen begrenzten Wert für die Beurteilung des allgemeinen Korrosionsverhaltens. Eine Voraussage über die zu erwartende Größenordnung der Natriumkorrosion ist nach diesen Versuchen schon zulässig, genauere Aussagen sind nach der Ausführung von dynamischen Versuchen an größeren Probenzahlen möglich.

Nach den Ergebnissen der Versuche ist der Werkstoff Inconel 625 in Dampf und Natrium bei Temperaturen von etwa 600° C genügend korrosionsbeständig, um in einem Reaktor als Werkstoff für Brennelementhüllen einsetzbar zu sein.

Zusammenfassung

Die neue hochwarmfeste Nickelbasislegierung Inconel 625 zeigt in Korrosionsversuchen eine hohe Korrosionsresistenz in den Reaktorkühlmedien Natrium und Wasserdampf. Die Verzunderungsbeständigkeit bis über 800° C ist als sehr gut zu bezeichnen, auch gegen chemischen Angriff im nicht passiven Bereich ist die Legierung relativ stabil. Erwartungsgemäß besteht keine Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion durch wässrige Elektrolytlösungen. In flüssigem Natrium von 600° C tritt in einer Versuchsanordnung, die den isothermen chemischen Massetransport begünstigt, eine Abscheidung von Kriställchen einer neuen Phase an den Korngrenzen auf, wenn neben dem Inconel 625 ein austenitischer 18/8-Chrom-Nickel-Stahl mit dem flüssigen Natrium in Kontakt ist.

Der Gesellschaft für Kernforschung mbH und der Leitung des Projektes Schneller Brutreaktor sei für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt. Für die Ausführung der analytischen Arbeiten schulde ich Frau Dr. Schneider, für die metallographischen Untersuchungen Herrn Hünlich Dank.

(Eingegangen: 14. 4. 1966)

Anschrift:
Dr. H. U. Borgstedt
75 Karlsruhe
Oberwaldstraße 44

Schrifttum

1. Huntigton Alloy Products Div., *The International Nickel Comp.*, Preliminary Date: Inconel 625.
2. H. H. Uhlig: *Corros. Handbook* (J. Wiley & Sons, 1948), s. auch *International Nickel GmbH: Die Korrosionsbeständigkeit der austenitischen Cr-Ni-Stähle* (1963).
3. A. Bäuml, H. E. Bühler, H.-J. Schüller, P. Schwaab, W. Schwenk, H. Ternes und H. Zitter: *Corros. Sci.* 4 (1963) 80.
4. H. Jesper und G. Grützner: *Nickel-Ber.* 23 (1965) 3.
5. B. Strauss, H. Schottky und J. Hinnüber: *Z. anorg. allg. Chemie* 188 (1930) 309.
6. *Mannesmann AG: ABC der Stahlkorrosion* (1958).
7. H. Coriou u. Mitarb.: *Electrochem. Acta* 5 (1961) 105.
H. Coriou u. Mitarb.: *Mem. Sci. Rev. Metallurg.* 61 (1964) 687.
H. Coriou u. Mitarb.: *C. R. Acad. Sci. Paris* 258 (1964) 2566.
8. H. Coriou u. Mitarb.: *Mem. Sci. Rev. Metallurg.* 61 (1964) 177.
9. M. Cunha Belo, Ph. Berge, J. Montuelle und G. Chaudron: *Corrosion & Anticorrosion* 12 (1964) 297.
10. M. A. Streicher: *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 161.
11. A. Rönnquist und S. A. Shiels: *Jernkont. Ann.* 148 (1964) 714.
12. G. C. Wood: *Corr. Sci.* 2 (1961) 173, und G. C. Wood und M. G. Hobby: *J. Iron & Steel Inst.* 203 (1965) 54.
13. W. E. Ruther und S. Greenberg: *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1116.
14. K. Hauffe: *Werkstoffe u. Korrosion* 16 (1965) 791.
15. H. W. Leavenworth und R. E. Cleary: *Acta Metallurgica* 9 (1961) 519.
16. R. Darras: *Energie Nucleaire* 3 (1961) 128.
17. B. A. Nevzorov u. Mitarb.: *A/Conf. 28/P/343, 3. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy* (Genf: 1964).

Bei den in dieser Zeitschrift wiedergegebenen Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.