

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

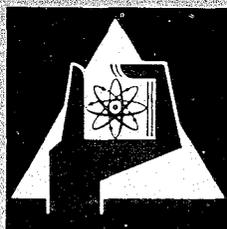
Juni 1968

KFK 812

Institut für Material- und Festkörperforschung
Institut für Reaktorbauelemente

Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von austenitischen
Stählen und Nickellegierungen

H. U. Borgstedt, I. Michael, St. Müller, G. Wittig



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1968

KFK-812

Institut für Material- und Festkörperforschung

Institut für Reaktorbauelemente

Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von auste-

nitischen Stählen und Nickellegierungen

H.U. Borgstedt, I. Michael, St. Müller, G. Wittig

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The text also mentions that proper record-keeping helps in identifying any discrepancies or errors early on, which can be corrected before they become more significant.

2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in preventing fraud and misstatements. It highlights that a strong internal control system is essential for protecting the organization's assets and ensuring that management's policies and procedures are followed consistently. The text also notes that internal controls provide a framework for monitoring and evaluating the performance of various business processes.

3. The third part of the document discusses the importance of transparency and communication in financial reporting. It states that providing clear and concise information to stakeholders is key to building trust and confidence in the organization's financial health. The text also mentions that transparency helps in identifying areas for improvement and in making more informed decisions.

4. The fourth part of the document addresses the challenges of financial reporting in a complex and rapidly changing business environment. It notes that organizations must stay up-to-date with the latest accounting standards and regulations to ensure compliance. The text also mentions that effective financial reporting requires a strong understanding of the organization's business operations and a commitment to ethical practices.

5. The fifth part of the document concludes by emphasizing the overall importance of financial reporting for the success of an organization. It states that accurate and timely financial information is essential for making strategic decisions, managing risk, and ensuring long-term sustainability. The text also mentions that financial reporting is a key component of corporate governance and is essential for maintaining the confidence of investors and other stakeholders.

1. Spannungsrißkorrosion austenitischer Stähle

1.1 Definition der Spannungsrißkorrosion

In Anlagen der chemischen Industrie und zur Erzeugung thermischer und elektrischer Energie, in denen Werkstoffe der gleichzeitigen Einwirkung von mechanischer und chemischer Beanspruchung ausgesetzt sind, werden Schäden in Form von Rissen oder Brüchen in Anlageteilen beobachtet. Ein derartiges Versagen der Werkstoffe im Betrieb ist auf ihre Empfindlichkeit gegenüber der Spannungsrißkorrosion (SRK) zurückzuführen, d.h. die SRK verschiedener Werkstoffe ist an eine spezifische Empfindlichkeit gebunden.

Die Spannungsrißkorrosion austenitischer Edelmetalle ist eine selektiv und lokal in Form von transkristallinen oder seltener interkristallinen Rissen auftretende Korrosionserscheinung, die bedingt, daß gleichzeitig ein spezifisch wirkendes chemisches Agens und eine mechanische Zugspannung angreifen. Beide Potentiale für sich allein sind nicht in der Lage, an den Werkstoffen eine vergleichbare Wirkung zu erzielen. Die SRK ist nach DIN 50900 definiert als: 'Rißbildung in Metallen unter gleichzeitiger Einwirkung bestimmter Angriffsmittel und Zugspannungen. Kennzeichnend ist eine verformungslose Trannung mit inter- oder transkristal- linem Verlauf, oft ohne Bildung sichtbarer Korrosionsprodukte. Zugspannungen liegen verschiedentlich auch als innere Spannungen im Werkstück vor.'

Da man die Anlagen weder von chemisch angreifenden Stoffen noch von Zugspannungen oder inneren mechanischen Spannungen, die eine im Werkstoff gespeicherte innere Energie darstellen, freihalten kann, ist die Kenntnis der Empfindlichkeit der Werkstoffe gegen SRK von grundsätzlicher Bedeutung.

1.2 Die theoretische und experimentelle Kenntnis von der Spannungsrißkorrosion

Die SRK an austenitischen Chromnickelstählen ist weit verbreitet, wenn sie auch nicht zu so dramatischen Vorgängen wie Kesselexplosionen geführt hat, die gelegentlich in Anlagen aus niedrig le-

gierten Stählen aufgetreten sind (1). Immerhin sind aus der chemischen Industrie verschiedene aggressive Medien bekannt, in denen es während des Betriebes zu SRK-Schäden an austenitischen Chromnickelstählen gekommen ist. Derartige Fälle sind vor allem an Apparaten aus Werkstoffen dieser Gruppe zum Beispiel in Schwefelsäure bestimmter Konzentration (2), in Natronlauge hoher Temperatur (3), jedoch insbesondere in Chlorionen enthaltenden Medien (4) aufgetreten.

Die SRK wird unter den Bedingungen des gleichzeitigen Einwirkens von korrosiven Stoffen und von Zugspannungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu Temperaturen des überkritischen Wasserdampfes beobachtet. Die Standzeit der Werkstoffe wird von ihrer spezifischen Empfindlichkeit in dem aggressiven Milieu, der Zugspannung, der Konzentration der angreifenden Stoffe, der Reaktionstemperatur und anderen Faktoren bestimmt, von denen die Bildung elektrochemischer Elemente hervorgehoben sei.

Zur Deutung der Erscheinungen des lokalisierten Angriffs auf gut passivierbare Werkstoffe unter Zugspannung hat sich heute die Auffassung durchgesetzt, daß ihre Auslösung von Fehlern in der Passivschicht ausgeht. Fehler in der Passivierung können durch das spezifische Angriffsmittel im Zusammenwirken mit der Zugspannung erzeugt werden oder liegen bei unvollständiger oder gestörter Ausbildung der Schichten bereits im Keimzustand vor (5). Für die chemische Aktivität der Lösungen von Chloriden ist durch Autoradiographie nachgewiesen worden, daß das Chlorion sich in der Passivschicht oder der Oxidschicht an den Stellen anreichert, von denen die Risse in die Tiefe des Materials eindringen (6). Es wird dabei angenommen, daß die Chlorionen aufgrund des größeren Ionenradius im Vergleich zum Sauerstoffion zu solchen Gitterbezirken wandern, in denen das Gitter durch Zugspannung aufgeweitet ist. Es gibt ferner Hinweise dafür, daß die Anreicherung von Chlorionen in bestimmten Bezirken der Passivschichten mit zweidimensionalen Baufehlern in der Schichtfolge im Metallkristall, den sogenannten Stapelfehlern, zusammenhängt. Diese auf Stufenversetzungen zurückzuführenden Fehler im Schichtaufbau können im Be-

reich ihres Durchtritts durch die Kristalloberfläche Störungen in der Deckschicht verursachen und damit SRK auslösen (7). Diese Erscheinungen lassen sich zwanglos mit den Ergebnissen vereinbaren, die mit der autoradiographischen Untersuchungstechnik erhalten werden (6). Die Deckschichten ungleichmäßiger Zusammensetzung stellen nun entweder selbst eine Ursache für die Bildung von Lokalelementen dar, in denen die an Chloridionen reichen Bezirke als Anoden wirken. Solche anodischen Bereiche können einmal selbst Rißkeime erzeugen, oder andererseits zum Durchbruch von Deckschichten führen, so daß die nicht passiven Stellen des Metalls Lochfraßkorrosion erleiden (8).

Vor dem Spannungsrißkorrosionsbereich liegt das Stadium der Lastaufbringung, in dem eine gewisse plastische Vorreckung der Probe und damit Fehlordnung erzeugt wird. Der zeitliche Verlauf der Korrosion unter Spannung wurde von HOAR und HINES (9) in zwei Zeitabschnitte eingeteilt, in eine Inkubationsperiode, in der die belastete Probe keine Elongation erfährt, und in eine Rißausbreitungsperiode, in der sich die Probe mit stetig wachsender Geschwindigkeit bis zum Bruch ausdehnt. Diese beiden Zeitabschnitte lassen sich in vielen Versuchen gut voneinander trennen.

In der Inkubationsperiode bilden sich infolge der chemischen Einwirkung des Milieus, unterstützt durch die mechanischen Spannungen die Rißkeime aus, die nach einer theoretisch-elektrochemischen Betrachtungsweise als anodische Bereiche in der Werkstoffoberfläche anzusehen sind, metallographisch aber schon als Mikrorisse in Erscheinung treten können. Die ersten Wachstumsschritte dieser Rißkeime bewirken sicher noch keine Dehnung der Proben, so daß die beginnende Periode der Rißausbreitung anfänglich aus der Zeitdehnungskurve noch nicht erkennbar ist.

Die Wachstumsvorgänge an den Rissen werden nach einer bestimmten Zeit groß genug, um als Elongation der gespannten Probe in Erscheinung zu treten. Die Zeitdehnkurve durchläuft zu dieser Zeit einen Wendepunkt, den man allgemein als Beginn des zweiten Zeitabschnittes betrachtet.

Für die Rißfortpflanzung quer zur Richtung der Zugspannung wird eine kombinierte elektrochemisch-mechanische Aktion angenommen, wobei die mechanische Spannung den chemischen Angriff auf den Spaltgrund lenkt, auf dem die Oxidschicht laufend durch die erhöhte mechanische Spannung zerstört wird. Die oxidfreie Stelle an der Rißspitze kann bis etwa 200 mVolt anodischer sein als die oxidbedeckten Flanken des Risses (10). Weiterhin wird eine Mitwirkung des bei der Reaktion des Elektrolyten mit dem Metall freier werdenden Wasserstoffs angenommen, der vom Stahl gelöst in Bereiche hoher Spannungen diffundiert und sich dort ausscheidet. Die mit Ausscheidungen einer von Ferrit oder Hydriden durchsetzten Phase im Metall scheint nun von gewisser Anfälligkeit gegen Rißbildung zu sein und bietet sich als Ausbreitungsweg für die Risse an (11). HINES (12) erklärt diesen Prozeß des Rißwachstums zwanglos nur auf elektrochemischer Basis. Das Modell von HOAR und HINES sieht nur einen Unterschied in der anodischen Polarisation zwischen Rißspitze und den Flanken des Risses. Die Bedingungen der unterschiedlichen Polarisation werden erfüllt, wenn beim Wachsen des Risses an der Spitze die Aktivierungspolarisation der anodischen Auflösung herabgesetzt wird. Diese Vorstellungen treffen besonders gut die Verhältnisse bei der SRK von passivierbaren Stählen.

Der schließlich in der Endphase der zweiten Periode eintretende Bruch des Materials dürfte dann mechanischer Natur sein, da in dem durch die SRK geschwächten Material örtlich eine zum Bruch ausreichende Spannung konzentriert ist.

Neben den Vorstellungen über die Chlorionendiffusion in der Passivschicht werden zur Deutung der mannigfachen Anfälligkeit verschiedenartig zusammengesetzter Werkstoffe zuweilen Modelle in Betracht gezogen, in denen die Gleiteigenschaften (13) oder auch die Stapelfehlerenergie als lokale Störung der inneren Energie der metallischen Phase für das Einsetzen der SRK von Bedeutung sind. Die Anfälligkeit gegen SRK bei austenitischen Chrom-Nickel-Stählen steht über stark erschwertes Gleiten und niedrige Stapelfehlerenergie mit der Bildung mechanisch-chemischer Risse in Verbindung (14).

Diese Anschauungen lassen sich nach NIELSEN (7) durchaus mit dem Modell der Rißkeimbildung über die Anreicherung von Chloridionen in der Passivschicht in Einklang bringen.

Nach einer Vielzahl von gesicherten Versuchsergebnissen ist die Anfälligkeit der Werkstoffe gegen die SRK abhängig vom Gehalt der Legierungen an Nickel und Chrom (15), (16), aber auch andere Legierungselemente spielen eine Rolle (14), (16). Ebenso wie der Zusammensetzung wird strukturellen Einflüssen in den Werkstoffen wesentliche Bedeutung zugeschrieben.

Nach einer Theorie von SWANN (17) wird SRK in kubisch-flächenzentriert kristallisierenden Metallen postuliert, die eine Nahordnung und bei kleinen Deformationen coplanare Versetzungsanordnungen aufweisen. Vergleichende Untersuchungen an 18/8-Chromnickelstahl und Incoloy 800 bestätigen wie auch andere Untersuchungen diese theoretischen Voraussagen. Allerdings wird auch an Legierungen des Eisens, Chroms und Nickels mit hoher Stapelfehlerenergie (19) SRK bei hohen mechanischen Spannungen beobachtet. Das scheint der Fall zu sein, wenn Versetzungen als coplanare Gruppen wandern, so daß die Versetzungssubstrukturen denen in Metallen niedriger Stapelfehlerenergie ähnlich werden.

Nach den Befunden von LOUTHAN (18) treten in den für SRK anfälligen Stählen vom Typ AISI 304 und 304 L coplanare Versetzungsbereiche mit Stapelfehlern und ausgedehnten Knoten auf, also Versetzungsanordnungen mit geringer Stapelfehlerenergie. Rißähnliche Fehlstellen werden auf den $[111]$ -Ebenen in einkristallinen Bereichen gefunden. Der Widerstand gegen die SRK und die Stapelfehlerenergie nehmen mit steigendem Nickelgehalt zu. Bei der transgranularen SRK muß die Rolle der Versetzungen in der fortlaufenden Ergänzung von lokalen anodischen Bereichen für den elektrochemischen Angriff gesehen werden. Demnach sind für die SRK bei der Anlegung von Zugspannungen coplanare Versetzungsbewegungen und lokale Korrosionserscheinungen notwendige Voraussetzungen.

Legierungsänderungen, die die Quergleitung fördern oder die Versetzungsbewegung hindern, vermindern die Anfälligkeit des Materials ebenso wie Zusätze, die die allgemeine Korrosionsanfälligkeit herabdrücken.

Eine recht bedeutsame Frage ist auch die nach der minimalen Zugspannung, unterhalb der keine SRK auftritt. Schon HOAR und HINES (9) haben für bestimmte Werkstoffe charakteristische, aber durch den Gefügestand beeinflussbare Schwellenwerte für die Belastung gefunden. Auch in späteren Nachprüfungen (20) bestätigte sich die Existenz von Schwellenspannungen, jedoch zeigte sich, daß auch dann unterhalb dieser Spannung SRK auftreten kann, allerdings nach erheblich längeren Zeiten.

1.3 Spannungsrißkorrosion in Kernenergieanlagen

In Kernenergieanlagen tritt SRK hauptsächlich durch Spuren von Chloridionen in der wässrigen Phase auf, vor allem, wenn sich in dem System eine Anreicherungsmöglichkeit ergibt. Außerdem ist die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoffspuren notwendig. Man begegnet der Gefahr durch äußerste Reinhaltung des Wassers im Primärkreislauf und durch spannungsarme Konstruktionen. Ebenso sind die Werkstoffauswahl und eine geeignete Wärmebehandlung der Anlageteile wichtige vorbeugende Maßnahmen. Sind solche Maßnahmen von der Konstruktion her nicht möglich, so muß man auf Nickelbasislegierungen ausweichen (21). Auch bestimmte nickelreiche Legierungen neigen bei hohen Temperaturen unter Spannung zur Rißbildung, wie zuerst von CORIOU (22) beobachtet wurde, die aber im allgemeinen nicht als SRK zu verstehen ist. Sie macht sich durch eine Empfindlichkeit der Werkstoffe gegen den interkristallinen Angriff durch Salpetersäure-Chromsäure-Gemische kenntlich und wurde im Laborversuch beobachtet.

In Druckwasserreaktoren ist das Problem der SRK für den Primärkreis wegen der hohen Wassereinheit von geringer Bedeutung, dagegen spielt es in den Wärmetauschern und weiteren Anlageteilen des Sekundärkreislaufes eine Rolle. In einem solchen Wärmetauscher

wurden transkristalline SRK-Risse an einem 18/10-CrNiMoTi-Stahl mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt gefunden (23). Auf die Gefahr für Kernenergieanlagen, die bei der Reaktorkühlung mit Wasser oder Wasserdampf von in Poren des Stahls von der Oberflächenbearbeitung her verbliebenen Chloridionenspuren ausgeht, wird ebenfalls hingewiesen (24).

Versuche an für Brennelementhüllen vorgesehenen Stählen mit Druckwasser, das wenig Sauerstoff und 0,1 bzw. 1% Chlorid enthielt, führte zu SRK-Schäden transkristalliner Art an 18/11-CrNi-, 20/25-CrNi- und 20/25-CrNiNb-Stahl (25). Der nicht sensibilisierte 18/9-CrNi-Stahl AISI 304 hat im Einsatz als Hüllwerkstoff interkristalline SRK in Wasser hoher Reinheit bei hohen Temperaturen erlitten (26). Das Versagen dieses Stahls hat in den USA umfangreiche Untersuchungen über die SRK an einer Reihe von Werkstoffen notwendig gemacht und dazugeführt, daß für die Brennelementhüllen schließlich der Werkstoff Incoloy 800 eingesetzt werden mußte. Auch in alkalischem Milieu wurde an nicht sensibilisiertem oder stabilisiertem austenitischen Stahl SRK bei Temperaturen von über 300°C gefunden (27), (28).

In der Dampfphase, insbesondere bei nur geringen Überhitzungsgraden, tritt in Gegenwart von etwa 1 ppm Chlorid an einer Reihe von austenitischen Stählen SRK teils transkristallin, teils interkristallin auf, der man am besten durch sorgfältige Materialauswahl begegnet (29), (30). Für das Auftreten der SRK ist in diesen Fällen freier Sauerstoff notwendige Voraussetzung, doch scheint auch die Restfeuchtigkeit des überhitzten Dampfes von Bedeutung zu sein.

Die Angaben über den Einfluß der nuklearen Strahlung im Reaktor auf die SRK der Hüllwerkstoffe sind noch widersprüchlich (31), (32); jedoch scheint der Angriff auf Stähle, die an sich schon gegen SRK empfindlich sind, tatsächlich beeinflußt zu werden. So wird der Schwellenwert der Zugspannung eines 18/8-CrNiMo-Stahls

durch Strahlendosen von 10^{20} nvt zu außerordentlich niedrigen Werten herabgedrückt. Nach der Bestrahlung untersuchte Proben wiesen selbst bei sehr geringen Belastungen nur noch kurze Standzeiten auf (31). Offensichtlich wird hauptsächlich die Stabilität der Deckschicht verändert, denn es verkürzt sich vor allem die Inkubationsperiode. In den Deckschichten sind dann wahrscheinlich bereits Rißkeime vorhanden, die rasch wachsen und zur Zerstörung der Proben führen können. Bei hohen Temperaturen heilen die Schäden der Passivschicht aus, so daß die Gefahr zur SRK gemindert wird. Immune Werkstoffe werden auch durch die Bestrahlung nicht SRK-anfällig.

In letzter Zeit ist die Aufmerksamkeit auf einen Hochtemperatur-Versprödungsmechanismus gelenkt worden, der dadurch entsteht, daß im Neutronenfeld eines Reaktors über (n,α) -Kernreaktionen Helium-Gasgehalte in den Werkstoff eingebaut werden, die bei hohen Temperaturen zu gasgefüllten Kavernen im Werkstoff führen (33). Dabei wird ein Wachstum der He-Blasen über Diffusion und Blasenagglomeration beobachtet, das sowohl die innere Energie erhöht, als auch über Materialdefizit bei mechanischer Beanspruchung zur Rißkeimbildung führt. An diesen durch Strahlung verursachten oberflächlichen oder oberflächennahen Störungen kann nun die SRK einsetzen.

Trotz verschiedentlichlicher Versuche ist an austenitischen Stählen in flüssigem Natrium hoher Temperaturen bislang keine Beobachtung von SRK publiziert worden (34). Zeitstand- und Kriechversuche in Gegenwart von Natriumschmelzen haben weiterhin ergeben, daß Standzeit und sekundäres Kriechen praktisch nicht durch Natrium beeinflusst werden. Dagegen fehlt in diesen Versuchen der Abschnitt des tertiären Kriechens bei verringerter Bruchdehnung fast vollständig (35). Die Zahl der interkristallinen Risse in der Bruchzone ist stark vermindert. Nach STOLOFF und JOHNSTON (36) bewirkt die Benetzung der Rißkeime mit Flüssigmetall ein schnelles Rißwachstum durch Herabsetzung der Bindungsenergie im festen Metall. Dieser Vorgang ist aber nicht mit der SRK in Verbindung zu bringen, da die Bildung der Rißkeime ein rein mecha-

nischer Vorgang ist, und die Korrosion lediglich die Rißausbreitung fördert. Eine SRK im oben definierten Sinne ist in Systemen mit flüssigem Natrium auch nicht zu erwarten, da die Passivschichten der Stähle in der Metallschmelze thermodynamisch nicht stabil sind. Sie lösen sich im strömenden Natrium wieder auf, so daß für einen lokalen Angriff auf den Stahl keine Ursache besteht (37).

1.4 Untersuchungsmethoden

Zur Prüfung der austenitischen Stähle auf transkristalline SRK wird seit über 20 Jahren 42%ige $MgCl_2$ -Lösung in Wasser benutzt, die siedend die Proben vollständig umgibt (38). Für diese Lösung wird allgemein ein Siedepunkt von $154^{\circ}C$ angegeben. Wegen des mit dem Salz $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ eingebrachten adsorptiv gebundenen Wassers ist es jedoch schwer, eine bei $154^{\circ}C$ siedende Lösung durch Einwägen herzustellen. Man stellt sie daher am besten nach dem Siedepunkt ein (39), (40). Diese Lösung gilt als ein sehr scharfes Prüfmittel, das jedoch in seiner Wirkungsweise den natürlichen Angriffsmitteln, z.B. Chlorionen enthaltenden heißen Wassern oder Dämpfen ähnelt. In diesem Prüfmittel sind Standzeiten von 30 Std. als gute Werte für den geprüften Werkstoff anzusehen. Die Untersuchung entspricht der Definition des Schnelltestes nach DIN 50900.

Die $MgCl_2$ -Lösung erfüllt die Forderungen, daß das Testmilieu Korrosionsschäden in weit kürzerer Zeit erzeugt als das natürliche Milieu. Dabei ist das angreifende Ion von der gleichen Art wie im technischen Einsatz der geprüften Werkstoffe. In der Testlösung ist ferner der allgemeine Korrosionsangriff nur geringfügig, die Passivierung der austenitischen Werkstoffe bleibt auf der Probenfläche weitgehend erhalten.

Die Anordnung zur Durchführung der Messungen ist im wesentlichen von der Art der Aufbringung der Zugspannung auf die Proben bestimmt. Üblich sind zwei verschiedene Methoden, die auf die Probe entweder eine konstante Zugbelastung oder eine Spannung unter konstanter Verformung bringen (41).

Die Aufbringung der konstanten Zugbelastung erfordert einen höheren apparativen Aufwand, aber sie gestattet eine kinetische Analyse der Vorgänge unter definierten Spannungsbedingungen.

Bringt man die Spannung über eine vorgegebene Verformung der Proben, z.B. als Bügelproben, auf, so kann der Versuchsaufbau zwar sehr einfach gehalten werden, die Ergebnisse sind aber nur als Relativwerte anzusehen und kinetisch nicht auswertbar, wenn man nicht auf die statistische Auswertung der Rißtiefe nach bestimmter Prüfzeit ausweicht (42). Auf jeden Fall ist bei derartigen Versuchen die Spannung über dem Probenquerschnitt und über die Probenlänge der Versuchsdauer inkonstant, was die Auswertung erschwert. Für schnelle orientierende Versuche und für Tests in natürlichen Medien kann aber auch diese Methode nützlich sein.

Konstante Zugspannungen lassen sich auf Drahtproben sehr einfach über Rollen und auf Blech- oder Stabproben mit Hilfe von Hebelsystemen aufbringen. Außer exakten Werten der Standzeit sind über mechanische oder induktive Wegübertrager Zeitdehnkurven der Proben meßbar. Auch solche Versuche lassen sich, ist die aufwendige Apparatur erst einmal erstellt, bequem durchführen.

2. Untersuchungen

2.1 Versuchsapparatur

In den Bildern 1-3 ist die Versuchsapparatur mit innen beheiztem Reaktionsgefäß und Rückflußkühler, Lastaufbringung und Wegaufnehmer wiedergegeben.

2.1.1 Probenform und Probenvorbereitung

Die zu untersuchenden Werkstoffe stehen als Bleche von etwa 0,5 mm Dicke zur Verfügung. Aus diesen Blechen werden Zerreißproben gestanzt, die aus dem mittleren Teststück und den zwei Aufhängungsstücken an beiden Enden bestehen. Die eigentliche Probe hat die Abmessungen $70 \times 6 \times 0,5 \text{ mm}^3$, die anschließenden Aufhängungs-laschen sind breiter gehalten und mit einer Bohrung versehen. Der

im Einsatz mit voller Zugspannung belastete Querschnitt beträgt 3 mm^2 (siehe Bild 1).

Die Proben werden gewaschen und getrocknet und eine Stunde bei 900°C im Hochvakuum gegläht. Dann werden sie abgeschreckt, und ein Teil von ihnen wird 6 Stunden im Hochvakuum auf 600°C angelassen. Vom weichgeglühten und vom angelassenen Material werden durch Zugversuche bei 150°C die Werte der Bruchgrenze bei der Versuchstemperatur ermittelt, um im Versuch die Zugspannung jeweils auf einen bestimmten Teil dieses Wertes beziehen zu können.

2.1.2 Versuchsgefäß und Angriffsmittel

Das zylindrische Versuchsgefäß aus Teflon nimmt etwa 1 Liter des aufgeschmolzenen $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisches auf und ist mit einer Innenheizung versehen, die das Reaktionsmedium am Sieden hält.

Mit dem Boden sitzt das Gefäß auf einer Verankerung auf (siehe Bild 1), die fest mit einer Bodenplatte des Aufbaues verbunden ist und die untere Klemmbefestigung für die SRK-Probe trägt. Das obere Ende der Probe wird in die Fortsetzung der Zugstange eingespannt, die durch den Gefäßdeckel und einen Rückflußkühler freien Durchgang hat. Der Gefäßdeckel hat weiterhin dicht verschließbare Öffnungen für die Einfüllung, die Temperaturmessung und weitere Meßvorrichtungen, z.B. Meßelektroden.

Das Testmilieu wird aus $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und destilliertem Wasser in einer Aufschmelzapparatur (siehe Bild 4) gemischt und auf eine gewünschte Siedetemperatur eingestellt (siehe (39), (40)). In die während des Versuchs am Sieden gehaltene Lösung wird im Gegensatz zur Versuchsführung bei HOAR und HINES (9) kein Gas eingeleitet, da die Siedebblasen einen ausreichenden Rühreffekt bieten. Die mechanische Belastung wird jeweils nach dem Zeitpunkt aufgebracht, der durch einen deutlichen Kondensatrückfluß im Kühler als Zeichen für das eingestellte Temperaturgleichgewicht im Versuchsgefäß gekennzeichnet ist.

2.1.3 Aufbringung der Zugspannung

Die Belastung der Proben erfolgt über die Zugstange, indem sie mit einem zweiarmigen Lastsystem verbunden wird. Das Prinzip der Lagerung des Hebels und seiner Wirkung geht aus der Schnittzeichnung in Bild 1 hervor. Der Hebel wird durch ein Stahlprofil von rechteckigem Querschnitt gebildet, der sich bis zu Lasten von 200 kp nicht merklich durchbiegt. Die Lagerung auf der Schneide und an den Ansatzpunkten von Last und Kraft ist reibungsarm gehalten.

2.1.4 Messung der Längenänderung

Zur Messung der Dehnung der Proben trägt die Zugstange eine Bühne (siehe Bild 1), auf der als Taster eine Meßuhr und ein induktiver Wegaufnehmer aufsitzen. Der induktive Wegaufnehmer für den Meßbereich ± 20 mm (Typ W20, Hottinger u. Baldwin-Meßtechnik) ist Brückenelement einer Trägerfrequenzmeßbrücke (Typ MIG/1, Hottinger u. Baldwin-Meßtechnik) von 5 kHz mit einer Linearität der Wegaufnahme von besser als 1%. Der Meßbrücke mit Verstärker und Gleichrichter ist ein Kompensationsschreiber nachgeschaltet.

2.1.5 Messung von Potentialänderungen

Zur Untersuchung von Grenzflächenvorgängen im Bereich der Zerreißprobe - Elektrolyt wird eine Metallelektrode eingebracht, die die Beobachtung von relativen Änderungen erlaubt. Dabei wird der zeitliche Verlauf des Potentials der chemisch und mechanisch beanspruchten Probe gegen eine Elektrode aus gleichem Material mit sonst gleicher Vorbehandlung gemessen.

Da nur die Probe als Elektrode wirken soll, muß das Zuggestänge gegen die tragenden Metallteile des Versuchsaufbaues mit Teflon isoliert werden. Die Isolierung hat eine Erhöhung des Quellwiderstandes der störenden Fremdmittelflächen um einige Zehnerpotenzen bewirkt.

Zur Messung der Potentiale zwischen Stahlprobe und Stahlvergleichs-

elektrode dient ein DC-Mikrovoltmeter (Typ 425 A, Hewlett-Packard).

2.2 Versuchsführung

2.2.1 Untersuchte Werkstoffe

Um den Einfluß der Stahlzusammensetzung auf die Anfälligkeit gegen SRK zu erfassen, wird eine Anzahl von handelsüblichen Werkstoffen geprüft, und zwar zwei Stähle mit 18% Chrom und 9-10% Nickel, zwei Stähle mit 16% Chrom und 13% Nickel, einer mit 16% Chrom und 16% Nickel und einer mit 20% Chrom und 25% Nickel sowie eine Superlegierung mit 22% Chrom und 60% Nickel. Die Stähle und ihre Analyse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die als Standard gewählte Zugspannung in Höhe von 70% der Bruchgrenze der Versuchsmaterialien wurde aus Zerreißversuchen bei 150° an Luft ermittelt (s. Tab. II).

2.2.2 Einstellung der Versuchsparameter

Die Meßzelle wird nach der Montage der Proben mit dem aufgeschmolzenen Angriffsmittel gefüllt. Bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes im Probengefäß bleibt die Last arretiert. Das Gleichgewicht der Temperatur hat sich eingestellt, wenn das Thermometer keinen Gang mehr zeigt und im Rückflußkühler sich ein gleichmäßiger Rücklauf von Kondensat eingestellt hat. Die Arretierung wird dann langsam gelöst und der Zeitpunkt, in dem die Probe die volle Last erhalten hat, als Versuchsbeginn festgehalten. Die Größe der Last kann durch Verschieben des Gewichts am Hebelarm variiert werden, Temperaturänderungen sind über Änderungen des Mischungsverhältnisses Salz:Wasser möglich. Weitere Versuchsparameter sind Zusammensetzung und thermische Vorbehandlung der Werkstoffe.

2.2.3 Meßgrößen

Von dem Zeitpunkt des Versuchsbeginns ab wird die Zeit bis zum Bruch als Standzeit der Probe unter Last und chemischer Beanspruchung gemessen. Außerdem wird die zeitliche Änderung der

Länge der Probe während des Versuchs mittels Kompensationsschreiber registriert, der, mit Normalen geeicht, auswertbare Zusammenhänge von Schreiberausschlag und Längenänderung liefert. Die gesamte Elongation kann mit der mechanisch nachgemessenen Dehnung der Proben bis zum Bruch verglichen werden. Das Elongation-Zeit-Diagramm gibt die Möglichkeit, die Anteile von Inkubations- und Rißausbreitungszeit an der Standzeit zu ermitteln.

Mikroskopische Untersuchungen der Oberfläche und von Querschliffen geben Aufschlüsse über Zahl und Verteilung der Risse auf der Probe. Die zeitliche Änderung der Elektrodenpotentiale wird als Galvanispannung auf dem Kompensationsschreiber festgehalten.

3. Versuchsergebnisse

Die Mittelwerte der Ergebnisse einer größeren Zahl von Versuchen an verschiedenen Werkstoffen bei einer Meßtemperatur von $146 \pm 1^\circ\text{C}$ und einer Zugspannung von 70% der Bruchgrenze sind in Tab. III zusammengefaßt. Neben der Größe der Meßwerte sind auch die Streubereiche angegeben.

An dem Stahl X8CrNiMoVNb 16 13 (Werkst.-Nr. 4988) sind Parameterstudien vorgenommen worden. Die Tab. IV enthält die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur, die Tab. V die von der Zugspannung.

Das Bild 5 zeigt Zeit-Dehnungs-Kurven für verschiedene Werkstoffe. In Bild 6 ist die Elongation eines Stahles in Abhängigkeit von der Temperatur und in Bild 7 der Einfluß der Zugspannung dargestellt. Der Verlauf einer typischen Zeit-Dehnungs-Kurve ist dem Verlauf einer Potentialkurve an der gleichen Probe in Bild 10 gegenübergestellt. Die Bezugselektrode ist dabei aus dem gleichen Stahl wie die Probe gewählt. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse sind aus durchschnittlich 5 Proben pro Meßpunkt gewonnen.

Im Laufe dieser Untersuchungen konnten eine Reihe von Beobach-

tungen gemacht werden, deren Resultate sich nicht in den Tabellen oder Abbildungen ausdrücken lassen.

So hat z.B. die Intensität des Siedens der Testlösung einen Einfluß auf die Standzeit der Proben. Bei heftigem Sieden kann die Standzeit bis auf die Hälfte des normalen Wertes verringert werden, wobei ausgedehntere und ausgeprägtere rißbefallene Zonen beiderseits der Bruchstelle entstehen. Aus diesem Grunde haben wir die Siedeintensität mit dem Heizstrom auf einen festen Wert eingestellt.

Tritt in dem System ein Fremdmittel von unedlerem Potential in Kontakt mit Probe und Elektrolyt auf, so wird die Probe kathodisch geschützt. Die Standzeit kann auf diese Weise erheblich verlängert werden, allerdings wird das unedlere Metall katastrophal korrodiert.

Kleine Temperaturschwankungen während des Versuchs zeigen keinen den Streubereich übertreffenden Einfluß auf die Standzeiten. Die Vorkorrosion der Proben in $MgCl_2$ -Lösung ohne Last verringert die Standzeit der Stähle hauptsächlich auf Kosten der Inkubationszeit. Metallographische Untersuchungen zeigen, daß die stets transkristallinen Risse zu etwa gleicher Tiefe vordringen und Bruchzonen durch das Zusammenwachsen von Einzelrissen entstehen. Schliffbilder von verschiedenen unter Spannung korrodierten Werkstoffen illustrieren das Verhalten (siehe Bild 13).

Die äußere Erscheinung der geschädigten Proben weist je nach Werkstoff und Versuchsbedingungen Unterschiede auf. Wir finden Proben mit einer sehr großen Zahl von Mikrorissen neben anderen, die nur sehr wenige aber stark ausgeprägte Risse aufweisen. Die Zone des Auftretens von Rissen kann auf die Nachbarschaft der Bruchzone beschränkt sein oder große Teile der Probe umfassen. Typische Beispiele für die äußerlich erkennbaren Korrosionserscheinungen sind in Bild 12 zusammengestellt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Kurven in den Bildern 5, 6 und 7 stellen im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen in den Tab. III, IV und V die Mittelwerte aus Meßreihen mit angegebenen Streubreitenvergleichen, Ergebnisse von Einzelmessungen dar. Es wurden zur Darstellung jedoch Versuche ausgewählt, deren Ergebnisse nicht allzu stark vom Mittelwert abweichen. Man sieht aus den Zeit-Dehnungskurven deutlich, daß der zeitliche Verlauf der Elongation, die Standzeit der Proben, die Enddehnung und das Verhältnis von Rißausbreitungszeit zu Inkubationsperiode stark von der Zusammensetzung der Proben, der Versuchstemperatur und der angelegten Zugspannung bestimmt wird. Werkstoffvergleiche in Bild 5 und Tab. III lassen sich daher nur unter Konstanthaltung aller sonstiger Parameter vornehmen (vergl. auch Zit. (39)).

Die aus den Kurven in Bild 5 oder aus den Werten der Tab. III entnommenen Standzeiten können nun keineswegs in einfacher Weise zum Nickelgehalt der Werkstoffe in Beziehung gesetzt werden. Vielmehr wird deutlich, daß die Legierungsbestandteile, die nur in geringeren Konzentrationen enthalten sind, die Beständigkeit der Werkstoffe merklich beeinflussen können. Insbesondere fällt in der Gruppe der Stähle mit 16-17% Cr und 13-16% Ni der Werkstoff-DIN-Nr. 4988 auf, da sein SRK-Verhalten eher dem der Gruppe der Stähle mit 18% Cr und 10% Ni ähnlich ist. Die höhere Konzentrationen Nickel enthaltenden Werkstoffe wie der Stahl mit 20% Cr und 25% Ni sind erheblich beständiger, die Nickelbasislegierung X5CrNiMoNb 22 60 9 (Inconel 625^(R)) konnte in 18 Stunden im Korrosionsmedium unter den gleichen Bedingungen nicht wesentlich gedehnt werden; Risse wurden auch nicht im Entstehungszustand beobachtet. Frühere Versuchsergebnisse (43) sprechen dafür, daß dieser Werkstoff auch für das Auftreten der interkristallinen Spannungskorrosion in reinem Dampf hoher Drücke nicht anfällig ist, die CORIOU (22) an einer Reihe von Nickellegierungen beobachtet hat.

Den Einfluß der Versuchstemperatur auf die SRK des Stahls DIN

Nr. 4988 zeigen die Zeit-Dehnungskurven im Bild 6. Aus diesen Kurven ist zwar ein systematischer Zusammenhang zwischen Standzeit und Meßtemperatur nicht ableitbar, es läßt sich aber die Verkürzung der Rißausbreitungszeit mit steigender Temperatur erkennen. Das wird noch deutlicher, wenn man die Mittelwerte der Standzeiten, der Inkubations- und Rißausbreitungsperiode halb-logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt (Bild 8). In dieser Darstellungsweise ergibt nur die Rißausbreitungszeit entsprechend einer reziproken Reaktionsgeschwindigkeit die einem ARRHENIUS-Ansatz entsprechende Gerade, wie das z.B. KOHL (39) an einer Reihe von Werkstoffen für die gesamte Standzeit gefunden hatte. Die Dauer der Inkubationszeit zeigt einen inkonstanten positiven Temperaturgang, so daß die aus den beiden Teilperioden zusammengesetzte Standzeit bei der mittleren Temperatur von 146°C ein Minimum aufweist und z.B. bei 158°C etwa dieselbe Größe wie bei 136°C hat. Bei der höheren Versuchstemperatur verlängert sich die Inkubationsperiode. Die damit verbundene Verzögerung des Beginns einer Rißausbreitungsreaktion dürfte auf einer Erschwerung der Bildung wachstumsfähiger Rißkeime beruhen. Da die Dicke der äußeren Oxidschichten an dem untersuchten Werkstoff mit der Temperatur zunimmt, liegt der Schluß nahe, daß die Stärke der Korrosionsschichten einen Einfluß auf die Dauer der Inkubationsperiode hat, indem über eine erschwerte Durchbrechung der Deckschicht die Rißkeimbildung verzögert wird. Die unterschiedlichen Oxidschichten auf Proben dieses Werkstoffes nach Versuchen bei 136 und 160°C zeigt Bild 11.

Aus den Meßgrößen für die Rißausbreitungszeit in Abhängigkeit von der Meßtemperatur in Bild 8 läßt sich nach dem Ansatz (39)

$$\bar{t}_R = \bar{t}_{R_0} \exp \left(+ E_A / RT \right)$$

die Aktivierungsenergie der Rißausbreitung im Stahl Werkstoff Nr. 4988 zu $E_A = 25,2$ kcal/Mol errechnen. Der Wert ist vergleichsweise hoch gegen eine Angabe von HOAR und HINES (9), die sich allerdings auf geringere Belastungen und Stähle anderer Zusammensetzungen bezieht.

Die Größe der aufgebrachten Last beeinflusst, wie die Kurven auf Bild 7 verdeutlichen, die Standzeit, die Dehnung und das Verhältnis von Inkubations- zu Rißfortpflanzungsperiode. Trägt man die Mittelwerte der Standzeit und der Inkubationsperiode über der angelegten Zugspannung auf, so zeigt sich in Bild 9, daß im Bereiche unterhalb von 35% von σ_B anfänglich hohe Werte für die Inkubationsperiode und auch für die Standzeit beobachtet werden. Die negative Steilheit der Kurve ist zu dem Wert von 35% hin hoch und hat beim Übergang zu Werten größer als 40% einen auffälligen Knick zu geringerer Steilheit. Dabei ist dieser Knick bei der Standzeit merklich geringer als bei der Dauer der Inkubationsperiode. Dies zeigt, daß der Anteil der Zeit der Rißausbreitung in stärkerem Maße von der Zugspannung abhängt.

Wesentliche Informationen über die elektrochemische Situation beim Prozeß der SRK liefert der Versuch einer Korrelation von Zeit-Dehnungskurve und gleichzeitig aufgenommener Potentialmessung zwischen SRK-Probe und einer Elektrode aus gleichem Material und gleicher Vorbehandlung.

Solche Potentiale kommen durch Differenzbildung der Einzelpotentiale beider Elektroden zum Elektrolyten hin zustande. Sie sind als Galvanipotentiale mit zwischengelagerten Voltapotentiale zwischen einer reinen Metalloberfläche und der Deckschicht zu verstehen, wobei sich diese Mischpotentiale an der mechanisch nicht belasteten Elektrode weiterhin kontinuierlich aufbauen können, während das Wechselspiel von lokalem Deckschichtdurchbruch beim SRK-Angriff und Ausheilung einen instationären Bildungsvorgang darstellt.

Im Bereich der Inkubationsperiode liegt am Anfang ein Abschnitt, der dadurch bestimmt ist, daß mit Aufbringung der Last eine hohe Verformungsarbeit geleistet wird, während sich jedoch die Grenzflächenarbeit im Anfangsstadium befindet. Dabei wird über den Durchschnitt von Fehlordnung durch die Oberfläche die Deckschicht verletzt. Die so plötzlich freigelegte Oberfläche wird sich jedoch erst allmählich wieder schließen können.

In diesem Bereich der Inkubationsperiode erfolgt auch die Umwandlung der ursprünglichen durch Vorbehandlung und Luftlagerung entstandene Deckschicht in eine anders zusammengesetzte Deckschicht, die dem spezifischen Angriffsmedium entspricht. Dabei kann angenommen werden, daß sich diese Umwandlung an der zugbelasteten Probe deshalb schneller vollzieht, weil deren Deckschicht, wie bereits dargestellt, einer starken Wechselbeanspruchung im Sinne von Aufreißen und wieder Ausheilen obliegt. Dieser Abschnitt entspräche dem Anstieg des Potentials in Bild 10 bis zum maximalen Wert bei etwa 20% Versuchsdauer. Danach ist der Umwandlungsprozeß an der belasteten Probe weitgehend abgeschlossen und das Potential geht bis zum Ende der Inkubationsperiode monoton zurück.

Der sich anschließende Bereich der Rißausbreitung ist dagegen durch einen der zunehmenden Dehnung der Probe entsprechenden Anstieg des Potentials gekennzeichnet.

Eine bessere Auflösung dieser elektrochemischen Vorgänge wäre sicher durch potentiostatische Untersuchungen zu erhalten. Da hierbei jedoch teilweise ein Eingriff in den Prozeß stattfindet, bei dem die natürliche Standzeit geändert wird, wurde der leistungslosen Potential/Zeit-Messung der Vorzug gegeben, wenngleich dabei bei der gewählten Elektrodenauswahl auf einen definierten Bezugspunkt verzichtet werden mußte und die Potentialmessung nur relativen Charakter hat.

Die Ausdehnung der von Rissen befallenen Stellen der Zugproben ist verschieden, aber außer der Deckschichtbildung lassen sich die Erscheinungen keinem der vom Werkstoff oder vom Testmilieu bestimmten Parameter zuordnen (siehe Bild 12). Nach den Beobachtungen scheint insbesondere der Stahl Werkstoff-Nr. 4580 zur Ausbildung sehr grober Risse zu neigen, auch finden sich an Proben aus diesem Werkstoff oft mehrere Bruchzonen.

In diesen Bruchzonen beobachten wir regelmäßig starke Anhäufungen von Rissen; demnach gehen die Proben in den Bereichen hoher

Dichte von Anrissen am schnellsten zum Bruch.

Die unterschiedliche Größe der Risse an den Proben läßt sich auch metallographisch feststellen. Verglichen werden Schliffbilder von Proben, die die volle Standzeit bis zum Riß eingesetzt waren (siehe Bild 13). Auch die metallographische Untersuchung zeigt, daß die Fisse im Stahl Werkstoff-Nr. 4580 nach Breite und Eindringtiefe die in den anderen Werkstoffproben unter gleichen Versuchsbedingungen gebildeten übertreffen. Alle Risse sind transkristallin und innerhalb einer geringen Schwankung gleich tief, was bei gleicher Wachstumsgeschwindigkeit für ein gleichzeitiges Entstehen spricht. Es deutet sich an, daß breite Risse durch Zusammenwachsen von mehreren Anrissen entstehen. Lediglich an Rißanhäufungen läßt sich bisweilen auch ein etwas schnelleres Wachstum in die Tiefe feststellen (siehe Bild 13, a, e).

Eine besonders große Eindringtiefe von Einzelrissen findet man bei den Versuchen mit geringeren Zugspannungen. Zur Deutung dieser Erscheinung sind noch weitere Versuche notwendig.

Möglicherweise ist es unter diesen Versuchsbedingungen schwer, aus der Zeit-Dehnungskurve das Ende der Inkubationsperiode exakt abzulesen, da die Elongationseffekte anfänglich wegen der sehr feinen Risse nur klein sein dürften (siehe Bild 13 d). Da, wie Bild 9 zeigt, bei höheren Spannungen die Wachstumsgeschwindigkeit der Risse eindeutig spannungsabhängig ist, sollte man versuchen, das Ende der Inkubationsperiode auf anderem Wege zu indizieren, um die Relation Rißfortpflanzungszeit zur Inkubationszeit exakt feststellen zu können. Es ist zunächst nicht zu verstehen, warum gerade bei der niedrigen Spannung die letzte Periode der Standzeit kürzer als bei höheren Spannungen sein sollte, wie das nach Bild 9 angenommen werden könnte. Unsere bisherigen Potentialmessungen haben besonders bei so niedrigen Zugspannungen keinen befriedigenden Hinweis auf das Einsetzen der Rißbildung liefern können.

Insgesamt stehen die Ergebnisse unserer Versuche im Rahmen der Vorstellungen über den Mechanismus der SRK, wobei von uns keine Beziehungen von der SRK-Anfälligkeit zur Kornstruktur der Werkstoffe hergestellt werden können, da wir bislang keine Informationen über die Fehlordnung gewonnen haben. Die Ergebnisse unserer Versuche stützen besonders die Theorien, die die Bedeutung der Deckschichtbildung und das Verhältnis von Rißbildungsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der Deckschichtbildung für die SRK in den Vordergrund stellen (44). Ebenso wird der Einfluß des Potentials der Proben, Schutz durch kathodisches Potential, beschleunigte Rißbildung praktisch ohne Inkubationszeit durch anodisches Potential, qualitativ bestätigt. In den Versuchen bei verschiedenen Testtemperaturen wird ein eindeutiger Temperaturgang allerdings nur für die Rißbildungszeit beobachtet. Die Inkubationsperiode ist wegen der überlagerten Schichtbildungsreaktion in komplizierterer Weise mit der Temperatur verknüpft.

Ein für die Reaktortechnik bedeutsamer Befund ist, daß für die Resistenz gegen SRK der Werkstoffe der Nickelgehalt nicht allein entscheidend ist. Die Gruppe der hochwarmfesten austenitischen Stähle mit Nickelgehalten von 13-16 Gew.-% Ni ist insgesamt nur wenig beständiger gegen SRK als die klassischen 18-8 CrNi-Stähle, aber durchaus immun gegen diese Korrosionserscheinung. Selbst der Stahl mit 25% Ni kann noch nicht als beständig angesehen werden, obwohl seine Anfälligkeit erheblich reduziert ist.

Wegen der Bedeutung der Deckschichten und der inneren Fehlordnung lassen sich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nur mittelbar auf die Hochtemperaturkorrosion unter Spannung in chloridhaltigem Wasserdampf übertragen. Dies sollte immer dann möglich sein, wenn bei ähnlichem Reaktionsmechanismus die um mehrere hundert Grad höhere Reaktionstemperatur zu einer um mehrere Zehnerpotenzen höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt, die dann ihrerseits die Wirkung der viel geringeren Konzentration an Chloridionen im Dampf gegenüber der hochprozentigen $MgCl_2$ -Lösung teilweise ausgleicht.

Es wird sich jedoch wegen der hohen Beanspruchung, insbesondere der Hüllwerkstoffe von Brennelementen im Schnellen Reaktor empfehlen, diejenigen Werkstoffe, die sich nach dem hier beschriebenen Verfahren gegen SRK als hinreichend beständig erwiesen haben, zusätzlich einer SRK-Untersuchung bei weitgehend angenäherten Einsatzbedingungen zu unterwerfen, damit SRK-Schäden im Kernkraftwerksbetrieb vermieden werden können.

Wir bedanken uns bei Frau Dr. H. Schneider für die chemisch-analytischen Arbeiten, bei Herrn Hünlich für die metallographischen Präparationen und bei Herrn Wenger für die Mitwirkung an der Einrichtung der elektronischen Registriervorrichtungen.

Literaturverzeichnis

- (1) H. L. LOGAN
The Stress Corrosion of Metals, New York 1966
- (2) T. P. HOAR
Corrosion 19 (1963) 331-337
- (2) H. GRÄFEN
Metalloberfläche 19 (1965) 3
Werkstoffe und Korrosion 16 (1965) 876-879
- (3) J. CLASS
Werkstoffe und Korrosion 16 (1965) 277-309
- (4) C. EDELEANU
J. Iron and Steel Inst. 173 (1953) 140
- (5) H. GRÄFEN
Werkstoffe und Korrosion 17 (1966) 485-490
- (6) C. R. BERGEN
Corrosion 20 (1964) 269-274
- (7) N. A. NIELSEN
Corrosion 20 (1964) 104-110
- (8) R. W. STAEHLE, F. H. BECK, M. G. FONTANA
Corrosion 15 (1959) 373-381
- (9) T. P. HOAR, J. G. HINES
J. Iron and Steel Inst. 182 (1956) 124
H. G. HINES
Corrosion Sci. 1 (1961) 2-20
- (10) H. L. LOGAN
J. Res.Nat.Bur.Std. 660 (1962) 347
- (11) D. A. VAUGHAN, D.I. THELEN, C.L.PETERSON, W.K. BOYD
Corrosion 19 (1963) 315
- (12) J.G. HINES
Corrosion 1 (1961) 21-48

- (13) S. BARNARTT
Corrosion 18 (1962) 332
- (14) S. BARNARTT, R. STICKLER, D. van ROOYEN
Corrosion. Sci. 3 (1963) 9-16
- (15) H.R. COPSON
Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture,
p. 247
- (16) T.E. EVANS, D.J. BURR
British Corros. J. 1 (1966) 192
- (17) P.R. SWANN, J. NUTTING
J. Inst. Metals 88 (1960) 478
- (18) Mcl. R. LOUTHAN
USAEC-Report DP-1008, 1966
- (19) K.C. THOMAS, R. STICKLER, R.J. ALLIO
Corros. Sci. 5 (1965) 71-79
- (20) G.H.G. KRAFFT, J.C. AMACKER, R.K. SAXER, J.R. MYERS
Corrosion 21 (1965) 188-195
- (21) D.L. DOUGLASS, G. THOMAS, W.R. ROSER
Corrosion 20 (1964) 15
- (22) H. CORIOU, L. GRALL, C. MAHIEU, M. PELRAS
Corrosion 22 (1966) 280-290
- (23) F. TÖDT
Korrosion und Korrosionsschutz, 2. Aufl.,
Berlin 1961, p. 948f.
- H. CORIOU
Corros. Sci. 1 (1961) 132-160
- (24) U.P. EVANS (Übersetzer: E. Heitz)
Einführung in die Korrosion der Metalle,
Weinheim 1965, p. 135 f.
- (25) G. ÖSTBERG, L. UNNEBERG, M. de POURBAIX,
S. JANSSON, H. HÜBNER, L. HAMMAR,
Trans. Am. Nucl. Soc. 8 (1965) 122-123

- (26) A. E. PICKETT, W.L. PEARL. M.C. ROWLAND
Nucl. Appl. 1 (1965) 453-461
R.N. DUNCAN, W.H. ARLT, H.E. WILLIAMSON,
C. J. BAROCH, J.P. HOFFMANN, T.J.PASHOS,
Nucl.Appl. 1 (1965) 413-18
- (27) J.N. WANKLYN, D. JONES
J.Nucl.Mat. 1 (1959) 154
- (28) P.P. SNOWDON
J. Iron and Steel Inst. 194 (1960) 181
- (29) W.L. PEARL, G.G. GAUL, G.P. WOZADLO
Nucl.Sci. Engng. 19 (1964) 274-295
- (30) C. EDELEANU, P.P. SNOWDON
J. Iron and Steel Inst. 186 (1957) 406-422
- (31) M.J. DAVIES, D.A. LANDSMAN, W.E. SEDDON
AERE-Report 5014, 1965
- (32) C.R. CUPP
in 'Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture',
Ed. T.N. Rodin, 1959, p. 270
- (33) H. BÖHM, W. DIENST, H.J. LAUE
Zeitschr. Metallkunde 57 (1966) 351
- (34) R.C. ANDREWS, K.R. BARKER
MSAR-Report 64 - 30 (1964)
- (35) H. BÖHM, H. SCHNEIDER
J.Nucl.Mat. 24 (1967) 188-197
- (36) N.S. STOLOFF, T.L. JOHNSTON
Acta Met. 11 (1963) 251-256
- (37) H.U. BORGSTEDT, G. DRECHSLER, G. FREES
Alkali Metal Coolants, IAEA, Wien 1967
p. 119-130

- (38) M.A. SCHEIL
in H.H. Uhlig, 'The Corrosion Handbook'
New York 1958, 174-182

- (39) H. KOHL
Werkstoffe und Korrosion 16 (1965) 364-367
Corrosion 23 (1967) 39-49

- (40) J.B. CASALE
Corrosion 23 (1967) 314-317

- (41) H.K. FARMEREY, U.R. EVANS
J.Inst. Metals 84 (1955/56) 413

- (42) J.F. ECKEL
Corrosion 18 (1962) 270-276

- (43) H.U. BORGSTEDT
Werkstoffe u. Korrosion 17 (1966) 1027-1033

- (44) H.J. ENGELL, M.O. SPEIDEL
Diskussionstagung SRK, Europ.Förd.Korros.,
Frankfurt, 25.-26. 4. 1968

Tabelle I: Zusammensetzung der auf die Anfälligkeit gegen SRK in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe nach Analysen im IMF +)

Werkstoff:	nichtmetall. Bestandteile					metallische Bestandteile in Gew.-%									
	C	Si	P	S	B	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Fe	Nb/Ta	Co	Cu
X10 CrNiMoNb 18 10	0,057	0,21	0,02	0,01		1,47	17,25	12,1	2,0	-	-	Rest	0,5	0,2	0,1
X5 CrNi 18 9	0,043	0,48	0,02	0,02		1,43	17,2	9,7	0,4	-	-	Rest	-	0,24	0,16
X8 CrNiNb 16 13	0,017	0,41	0,05	0,013		0,07	16,7	12,85	-	-	-	Rest	0,2	0,014	0,17
X8 CrNiMoVNb 16 13	0,08	0,27	0,02	0,01	2 ppm	1,1	16,2	13,6	1,3	-	-	Rest	0,82	0,055	0,045
X8 CrNiMoNb 16 16	0,022	0,40	0,01	0,02	3 ppm	0,10	17,0	17,1	2,02	-	-	Rest	0,23	0,01	-
20 %Cr/25%Ni	0,017	0,72	0,015	0,01	3 ppm	0,71	19,92	24,68	-	0,01	0,01	Rest	0,01	0,015	-
X5 CrNiMoNb 22 60 9 (Inconel 625)	0,02	0,3	0,005	0,003		0,08	22,2	62,7	8,02	0,01	0,16	3,05	3,1	-	-

+) Für die Ausführung dieser und anderer Analysen im Zusammenhang mit dieser Arbeit haben wir uns bei Frau Dr. H. Schneider zu bedanken.

Tabelle II: Zugfestigkeit der untersuchten Werkstoffe bei 150°C. Bezugspunkt für die Festlegung der Zugspannung im Versuch.

Werkstoff:		Zugspannung (70% σ_B)
DIN-Nr.	DIN-Bezeichnung	(kp/mm ²)
4301	X5 CrNi 18/9	48,4
4580	X10 CrNiMoNb 18/10	51,7
4961	X8 CrNiNb 16/13	40,4
4988	X8 CrNiMoVNb 16/13	47,8
4981	X8 CrNiMoNb 16/16	47,0
--	DA 22Cr/60Ni (Inconel 625)	73,7
--	AGR 20Cr/25Ni	46,5

Tabelle III: Vergleich der SRK - Anfälligkeit der untersuchten Werkstoffe.

Probenwerkstoffe: X5 CrNi 18 9	W.-Nr. 4301	(1)
X10 CrNiMoNb 18 10	4580	(2)
X8 CrNiNb 16 13	4961	(3)
X8 CrNiMoVNb 16 13	4988	(4)
X8 CrNiMoNb 16 16	4981	(5)
CrNi 20 25	AGR	(6)
X5 CrNiMoNb 22 60 9	Inconel 625	(7)

Thermische Vorbehandlung: Hochvakuumglühung mit Kühlung im Luftstrom,
 1 h bei 900 °C (A)
 1 h bei 900 °C + 6 h bei 600 °C

Werkstoff:	Vorbehandl.:	Vers. Beding.:		Standz.:		Inkub.-Zeit: % der Standzeit:	Dehnung: mm
		Last: % σ_B	Temp.:	min	± %		
(1)	A	70	146	18	30	63	6,6
(1)	B	70	146	26	14	64	5,6
(2)	A	70	146	49	25	58	5,8
(2)	B	70	146	51	20	61	6,3
(3)	A	70	146	142	12	65	5,4
(3)	B	70	146	148	5	67	5,9
(4)	A	70	146	57	8	48	5,8
(4)	B	70	146	58	8	51	6,1
(5)	A	70	146	130	24	66	6,6
(5)	A	70	146	121	30	60	7,0
(6)	A	70	146	896	-	63	4,9
(7)	A	70	146	länger 1440		-	-

Tabelle IV: Standzeit und Inkubationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur des Korrosionsmediums, gemessen an Stahl W.-Nr. 4988, weichgeglüht (A), Belastung 70 % von σ_B .

Versuchstemp- eratur °C	Standzeit	Streuung ^{+))}	Inkubationszeit	Streuung ^{+))}
	min	%	min.	%
135	128	30	33	28
146	57	8	27	17
154	74	16	53	6
158	109	23	91	12

+) Streuung als Abweichung vom Mittelwert nach beiden Richtungen.

Tabelle V: Standzeit und Inkubationszeit in Abhängigkeit von der Belastung der Proben (in % von σ_B) gemessen an Stahl Werkstoff-Nr. 4988, weichgeglüht (A) bei 146°C.

Spannung: % σ_B	Standzeit: min	Streuung: ^{+))} %	Indubations- zeit: min	Streu- ung ^{+))} %	Dehnung mm
20	207	8	190	6	0,5
30	158	23	103	34	0,85
50	75	13	23	22	1,8
70	57	8	27	28	5,8
92,7	21	33	12	21	8,1

+) Streuung als Abweichung vom Mittelwert nach beiden Richtungen.

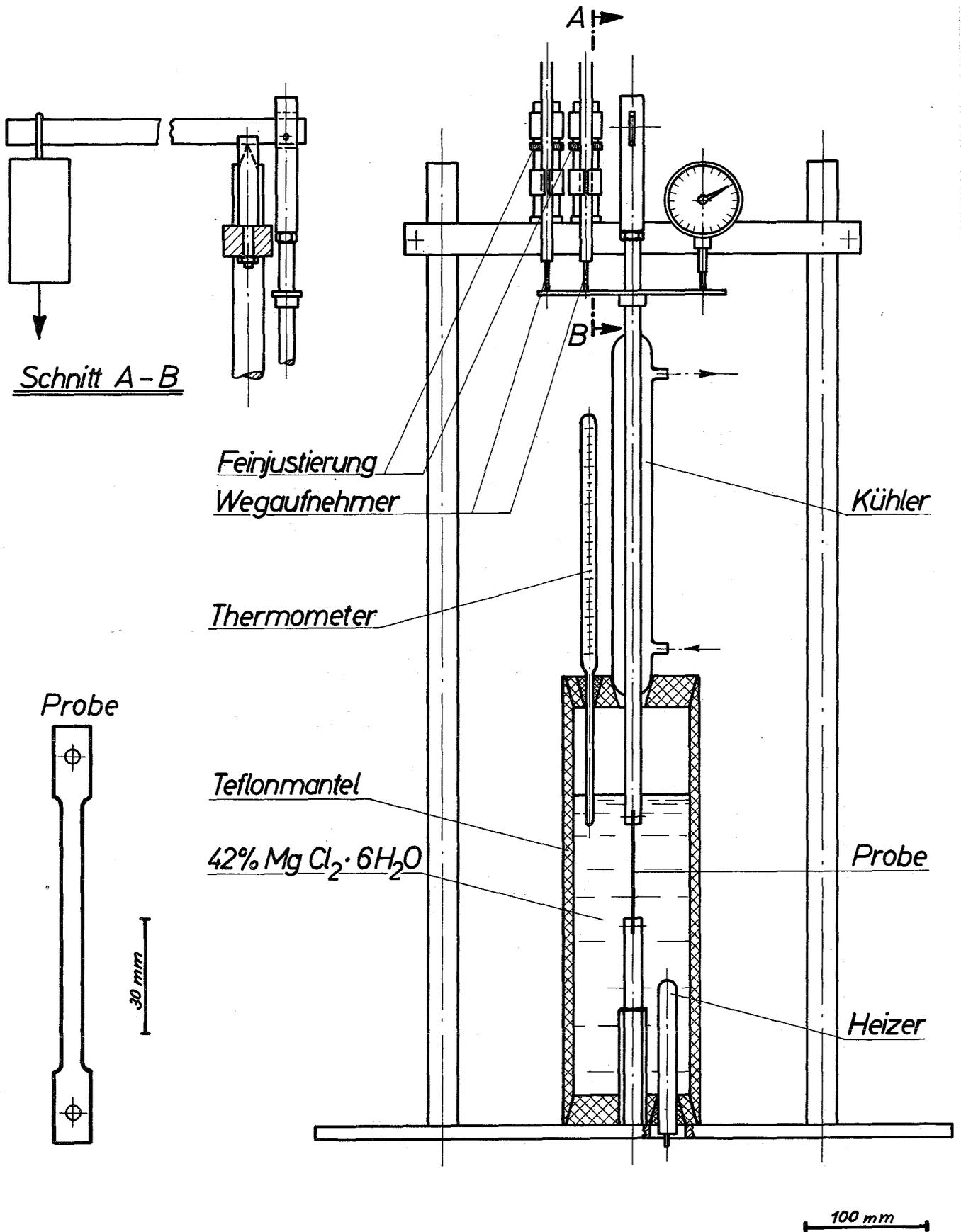


Bild 1 Meßapparatur für Spannungsrißkorrosion

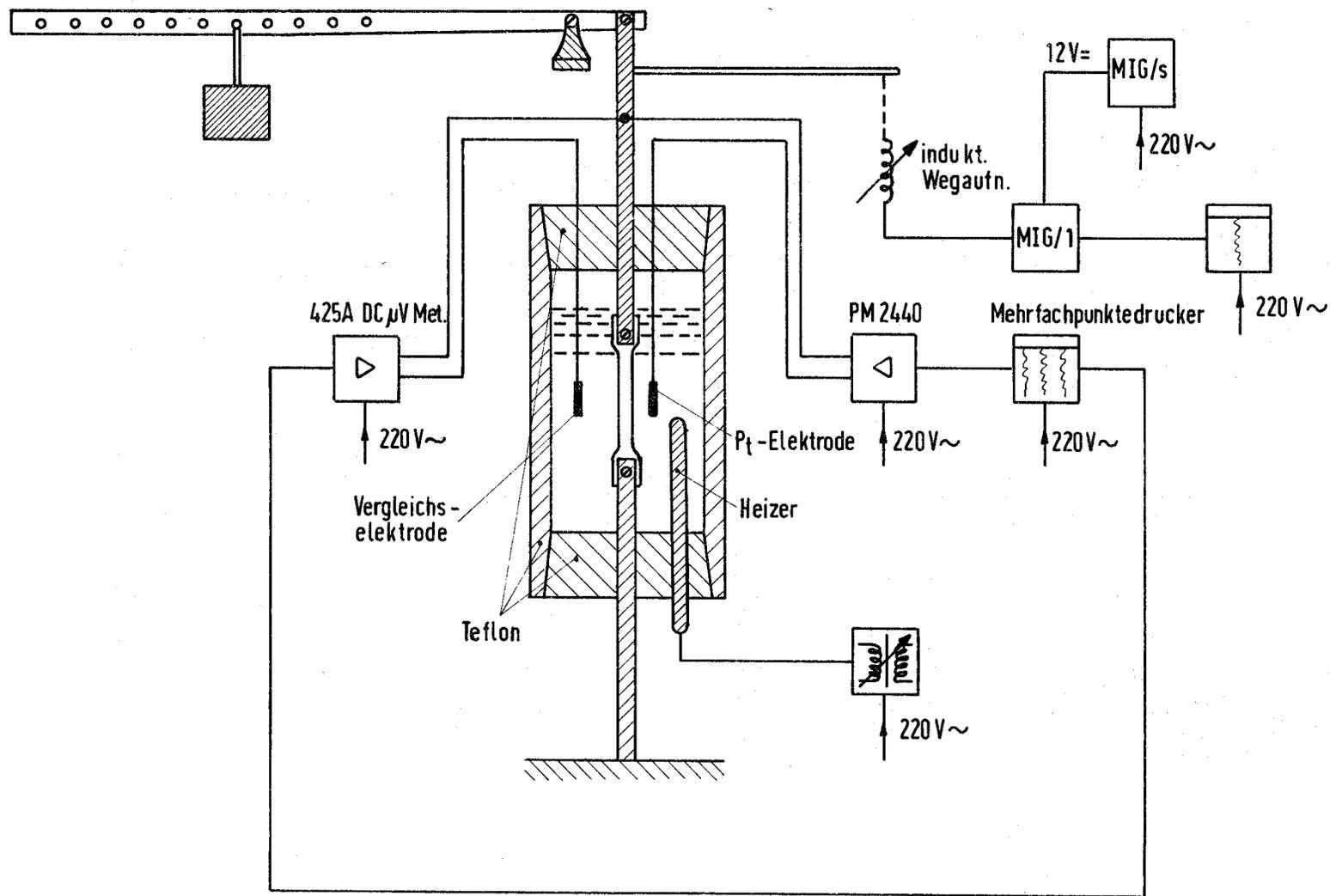
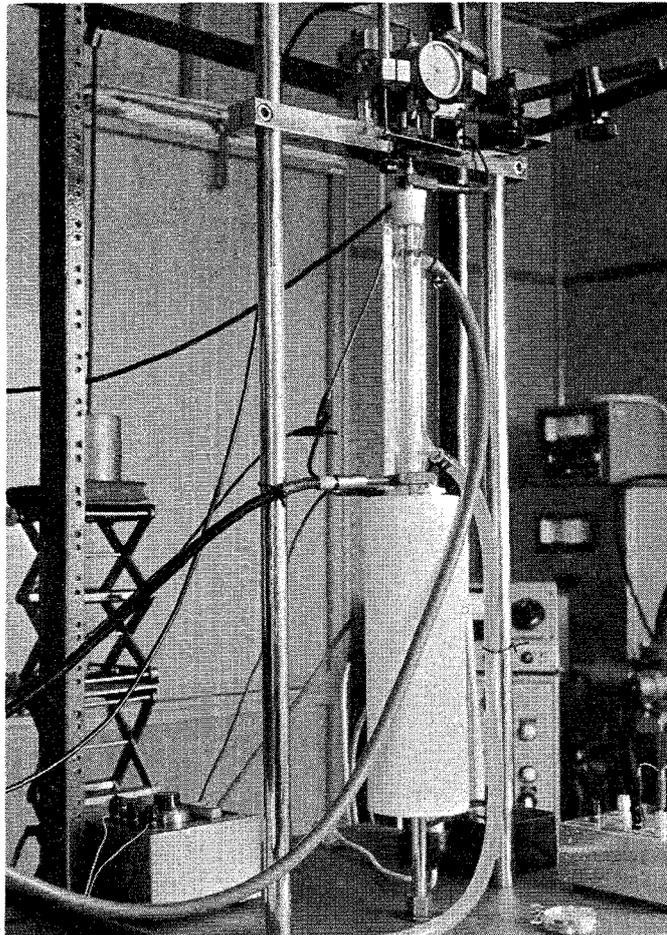
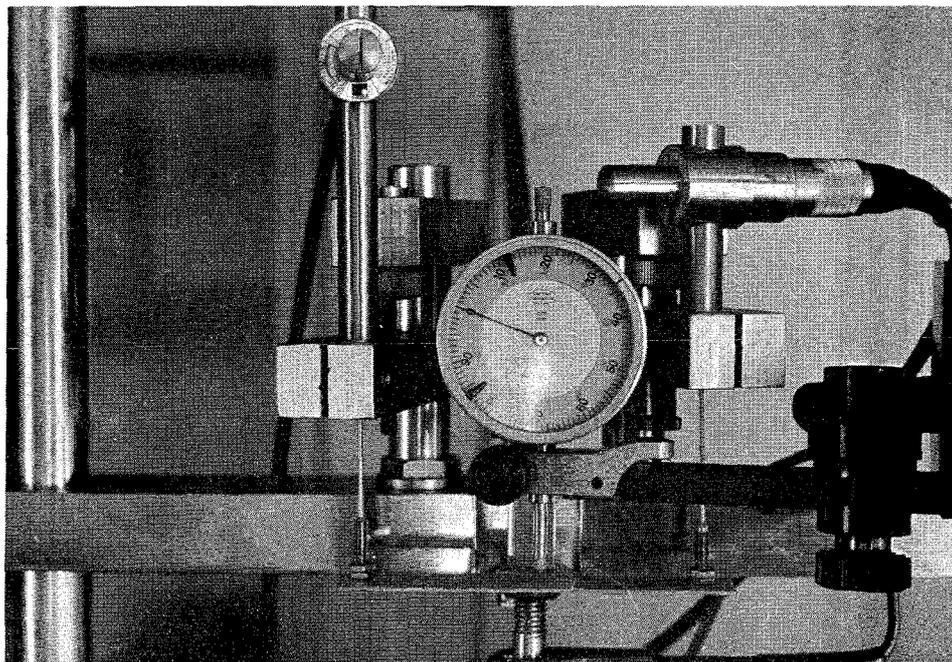


Bild 2 Gesamt-Meßanordnung für Spannungsrißkorrosion



a) fotografische Ansicht der Meßzelle mit Kraftübertragung und Messung der Elongation



b) Einrichtungen zur Messung der Elongation der Proben

Bild 3: Meßapparatur für Spannungsrißkorrosion in siedender MgCl_2 -Lösung.

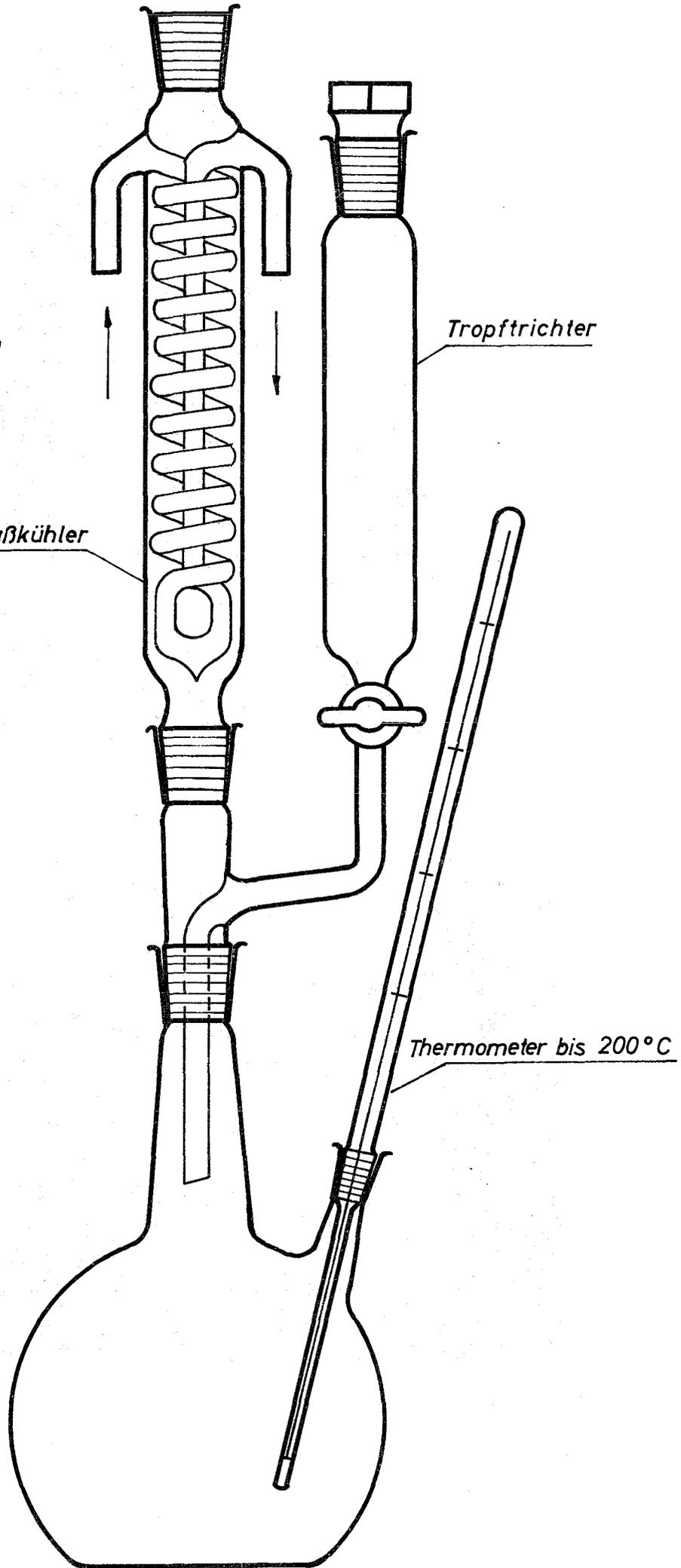
Bild 4

Apparatur zum
Aufschmelzen von
Magnesiumchlorid

Rückflußkühler

Tropftrichter

Thermometer bis 200°C



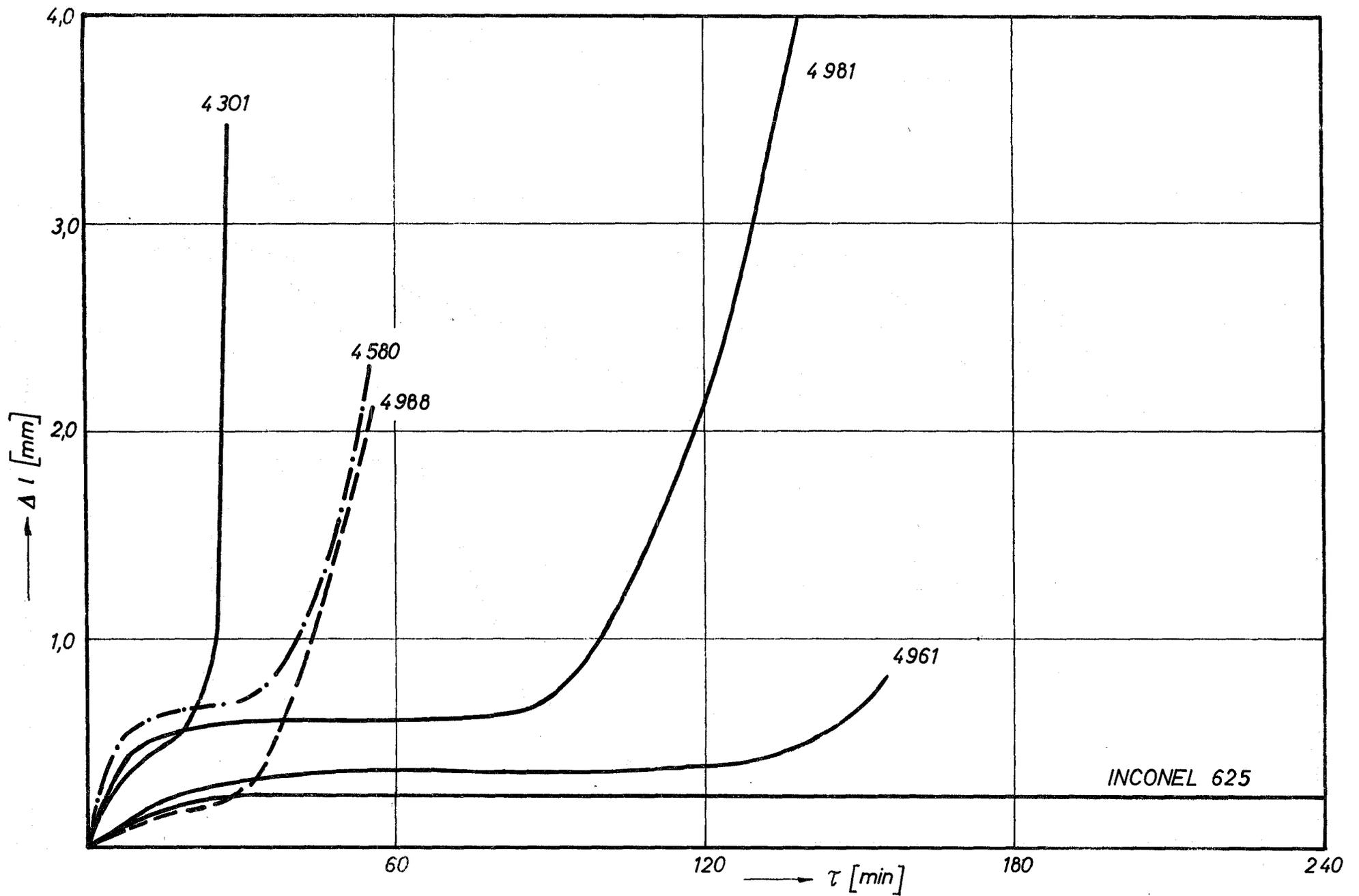


Bild 5 : Zeit - Dehnkurven verschiedener Werkstoffe unter Last
 ($70\% \sigma_B$) in siedender konzentrierter $MgCl_2$ -Lösung bei $145-146^\circ C$

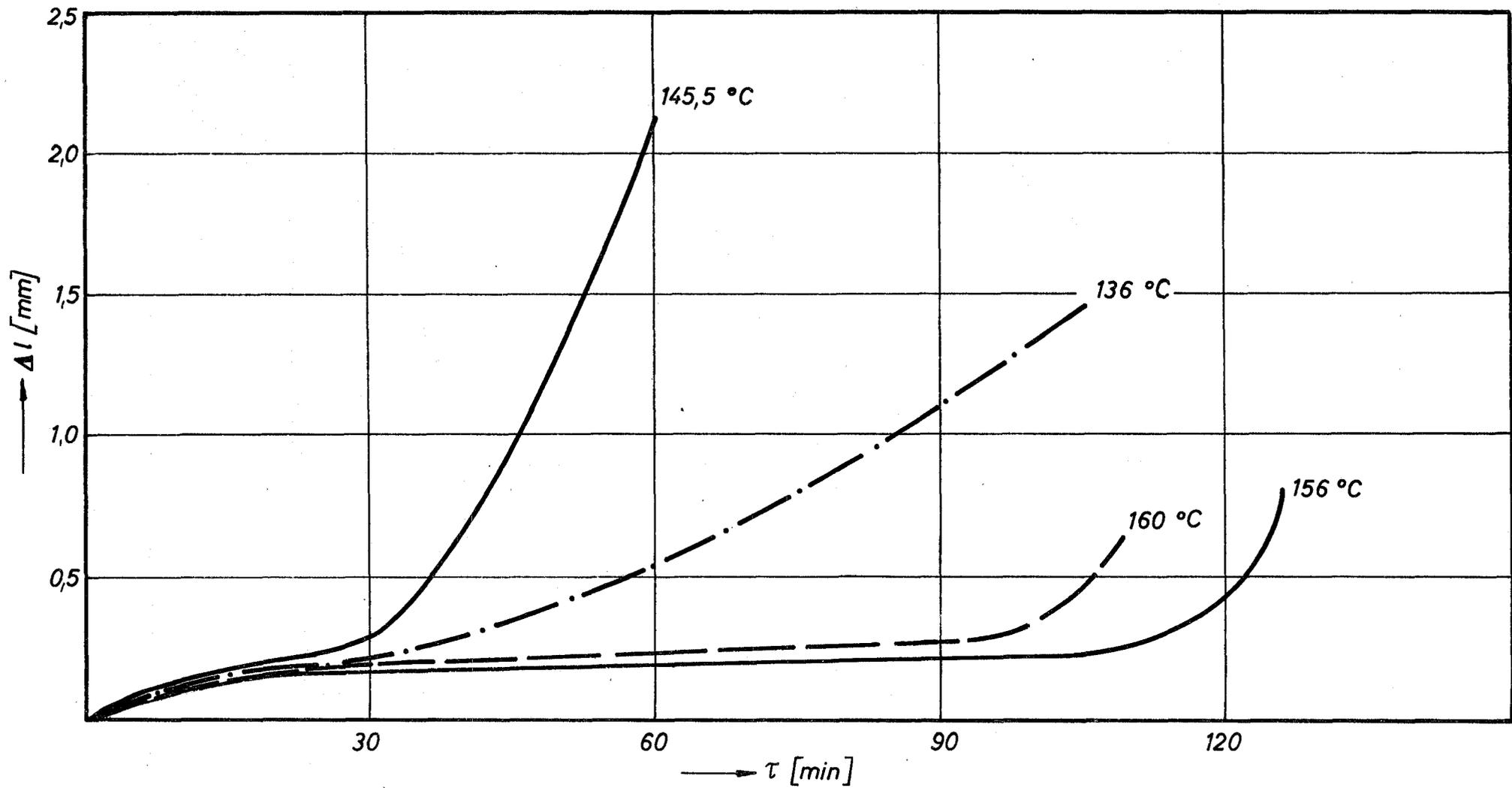


Bild 6: Elongation der SRK-Proben in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.
Stahl 4988

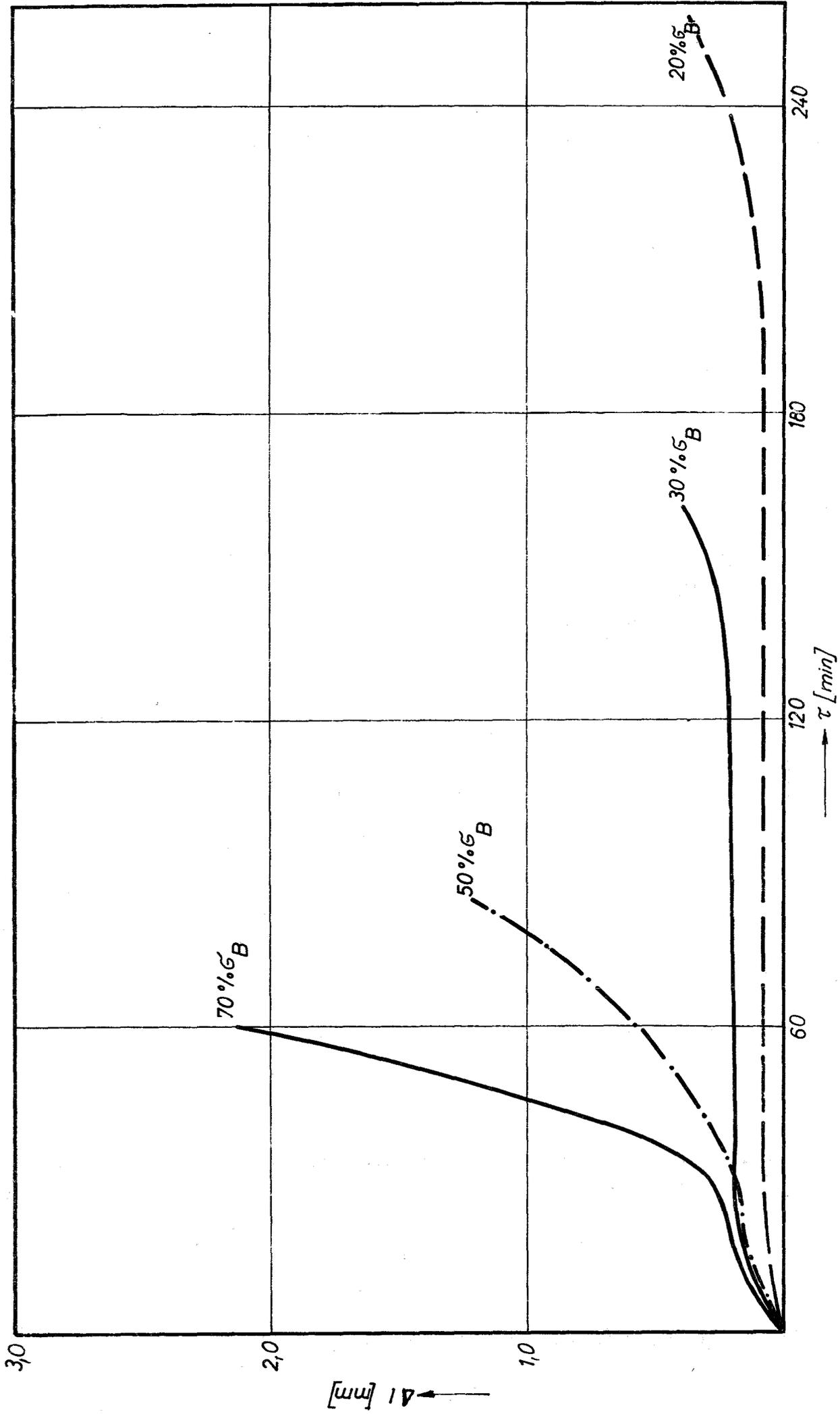


Bild 7: Elongation Δl der SRK-Proben in Abhängigkeit von der angelegten Zugspannung [in % von σ_B]
Stahl 4988

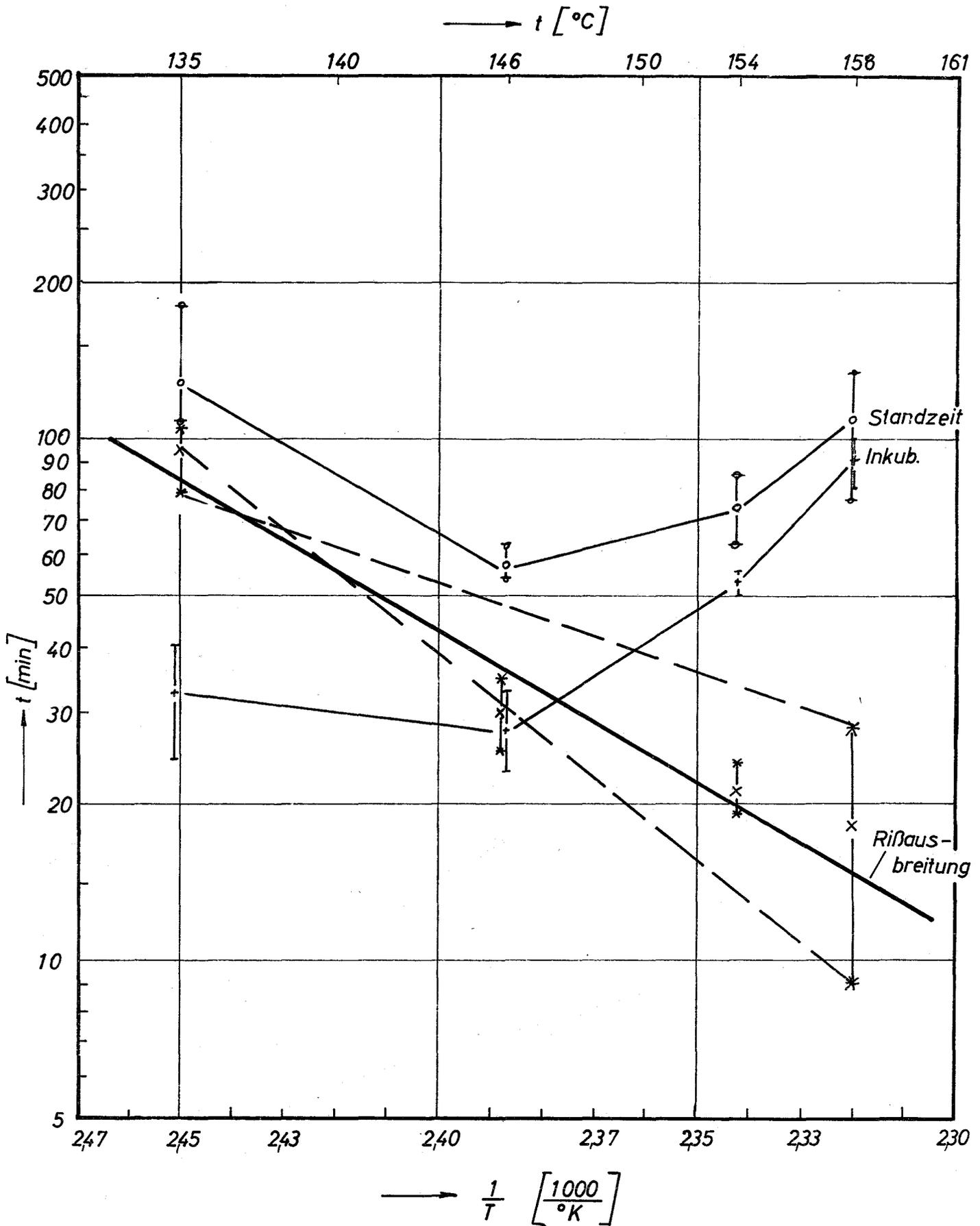


Bild 8: Temperaturabhängigkeit der SRK von Stahl 4988

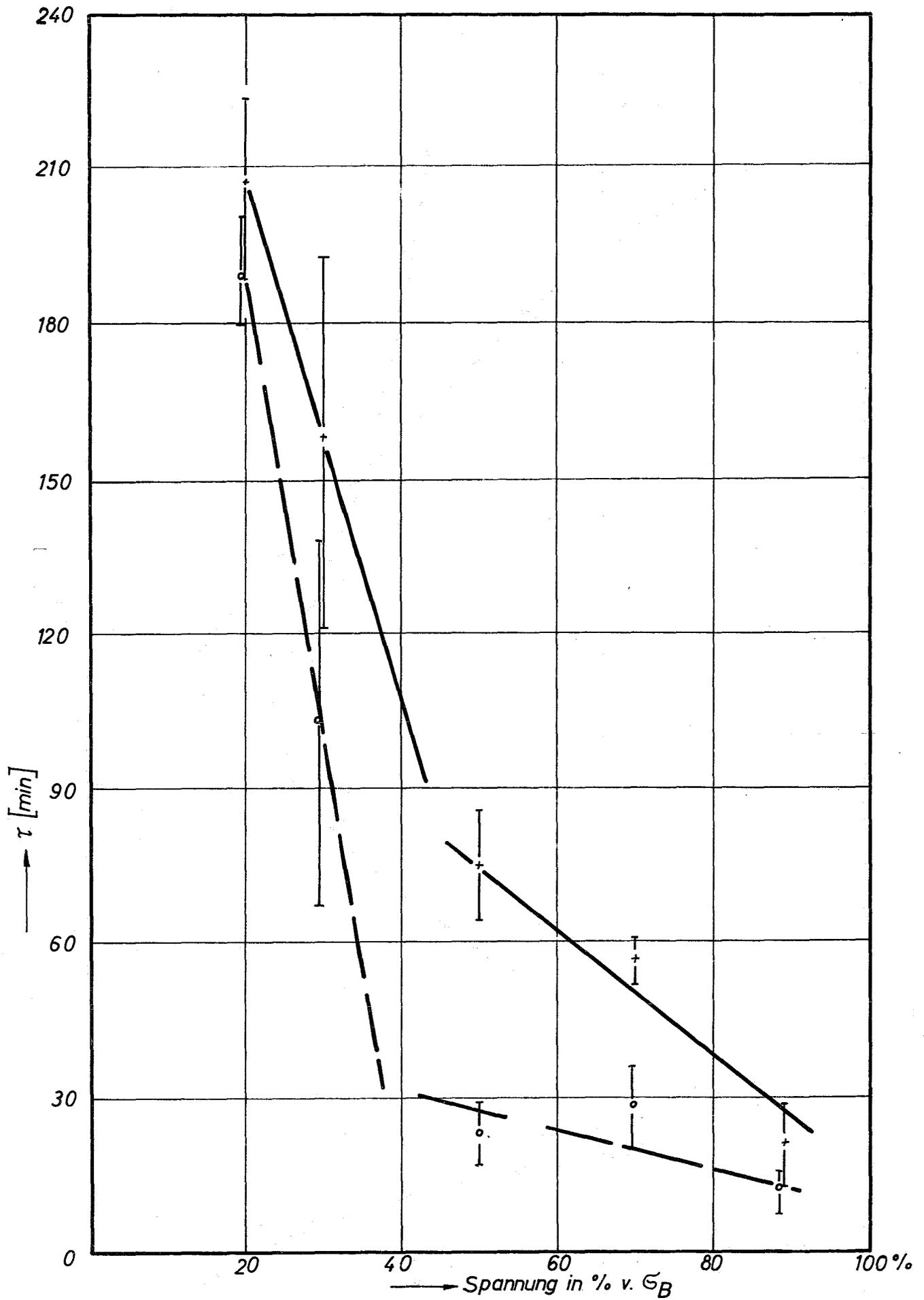


Bild 9: Abhängigkeit der Standzeit (+) und der Inkubationsperiode (o) von der Zugspannung.
Stahl 4988

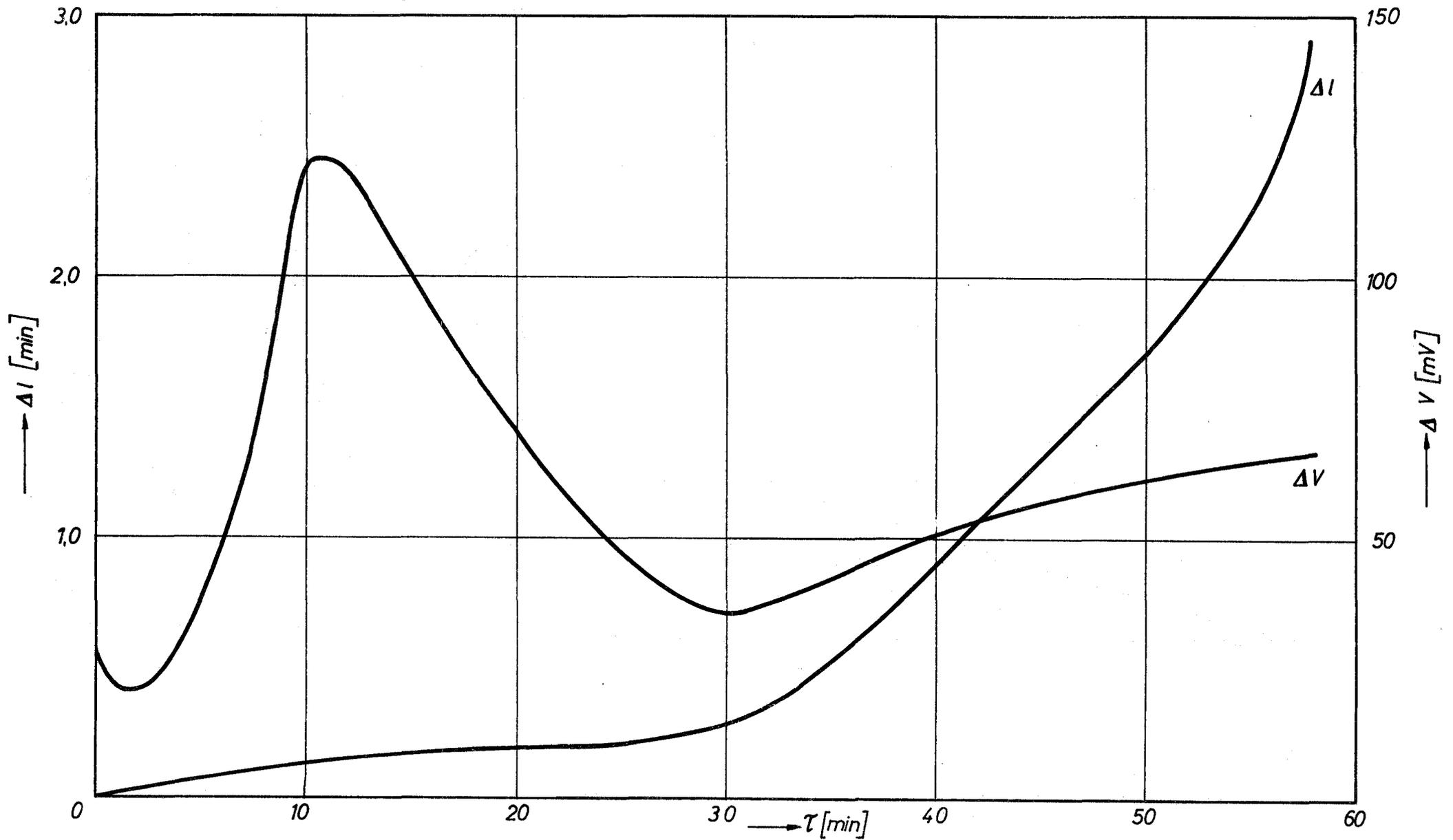


Bild 10: Vergleich der Zeit-Dehnkurve mit dem Verlauf des Potentials gegen eine unbelastete Elektrode aus gleichem Material
 Stahl W.-Nr. 4988, 145,5 °C, Last 70% v. σ_B

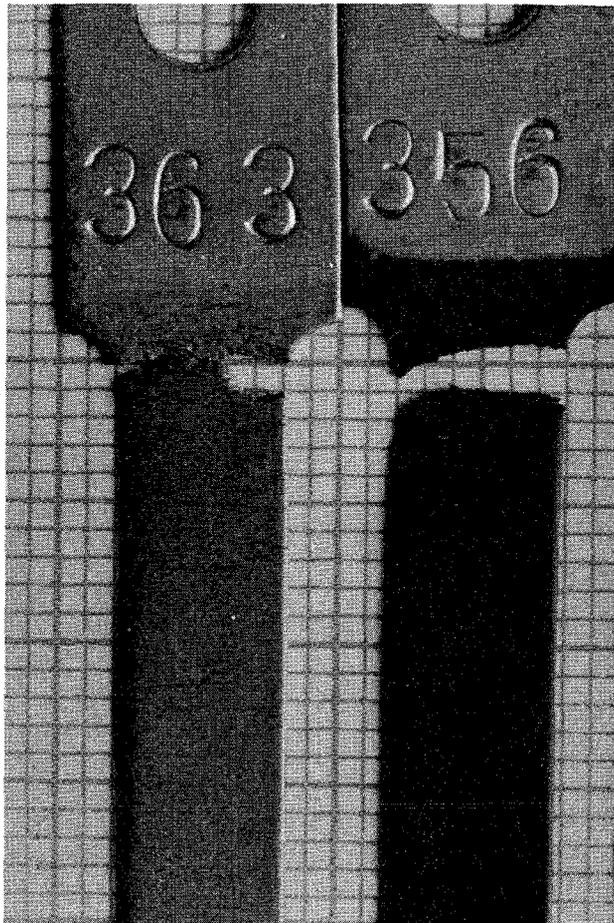
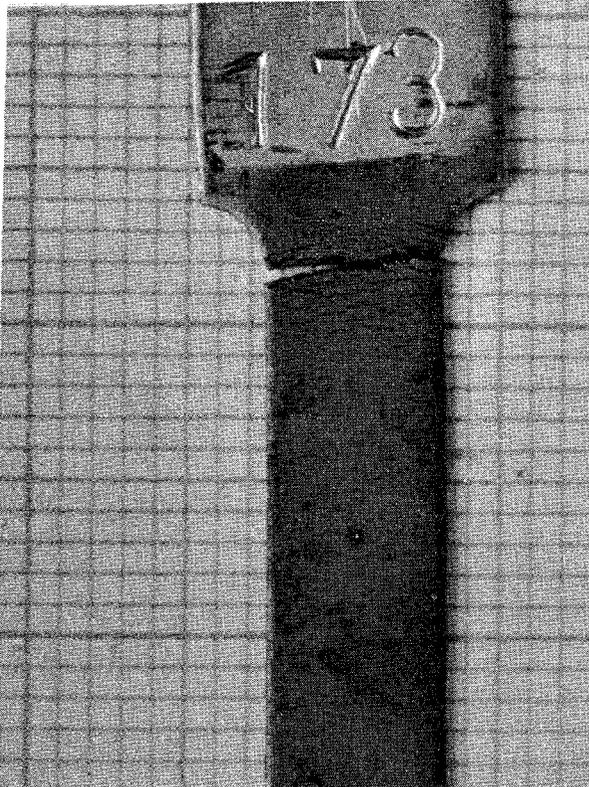
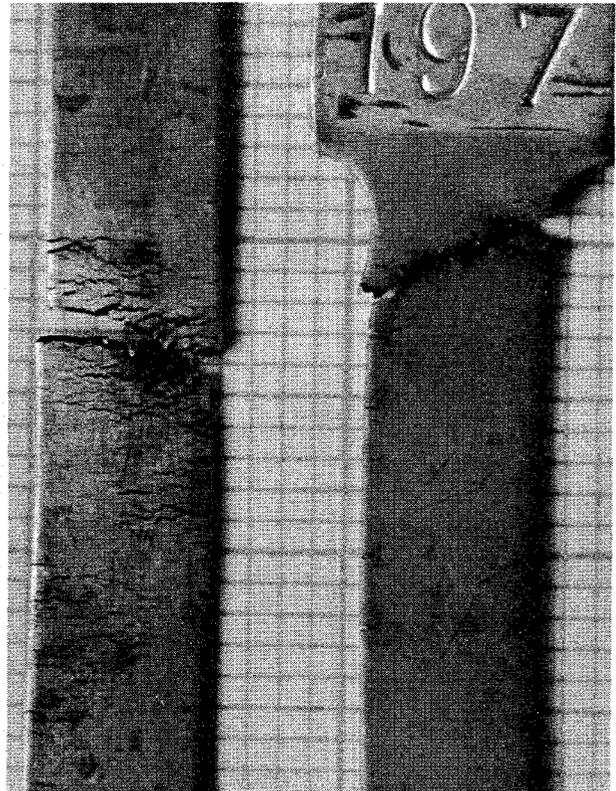


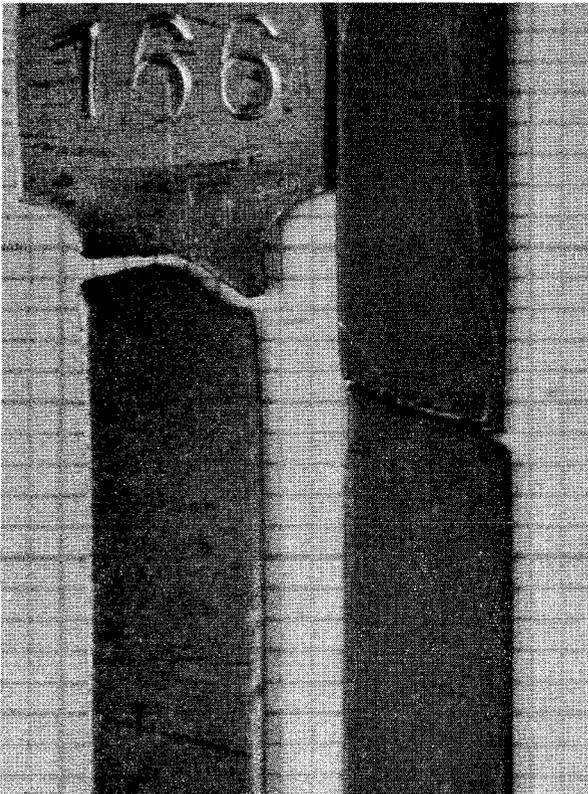
Bild 11: Einfluß der Versuchstemperatur auf die Korrosionserscheinungen beim SRK-Test: Probe 363, bei 135°C geprüft, kaum sichtbare Schicht, große Zahl gleichmäßig verteilter Risse; Probe 356, bei 160°C geprüft, starke dunkle Deckschicht, wenige Risse nur um die Bruchzone herum. Werkst.Nr.4988 (siehe Tabelle IV, Zeile 1 und 4)



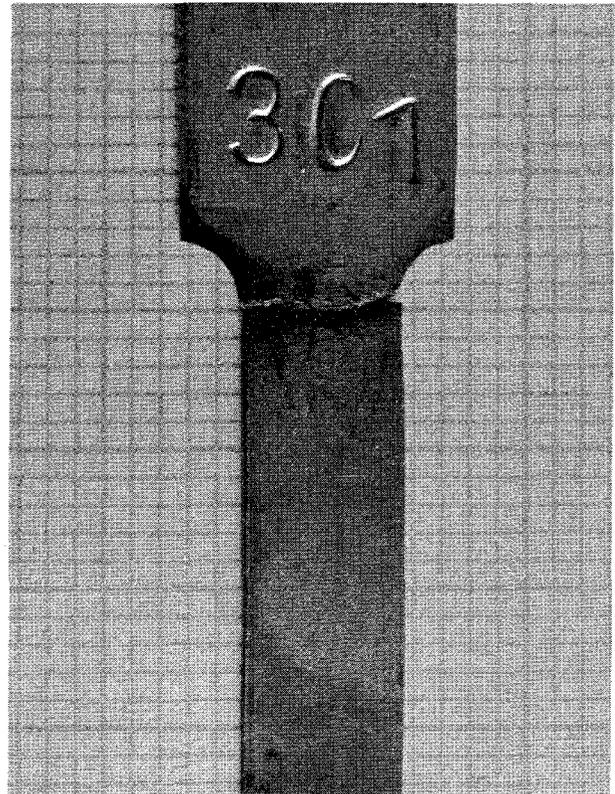
a) Stahl 4301, Nr. 173



b) Stahl 4580, Nr. 197, 200

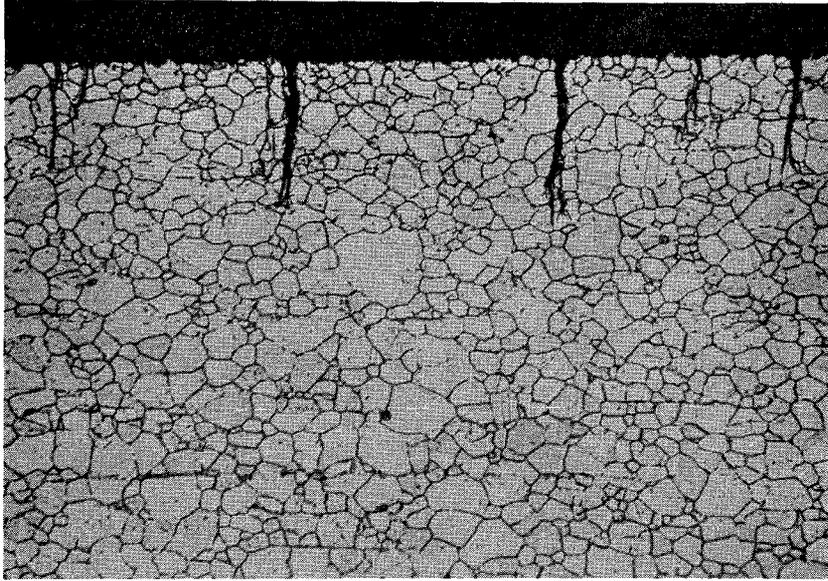


c) Stahl 4988, Nr. 166, 157

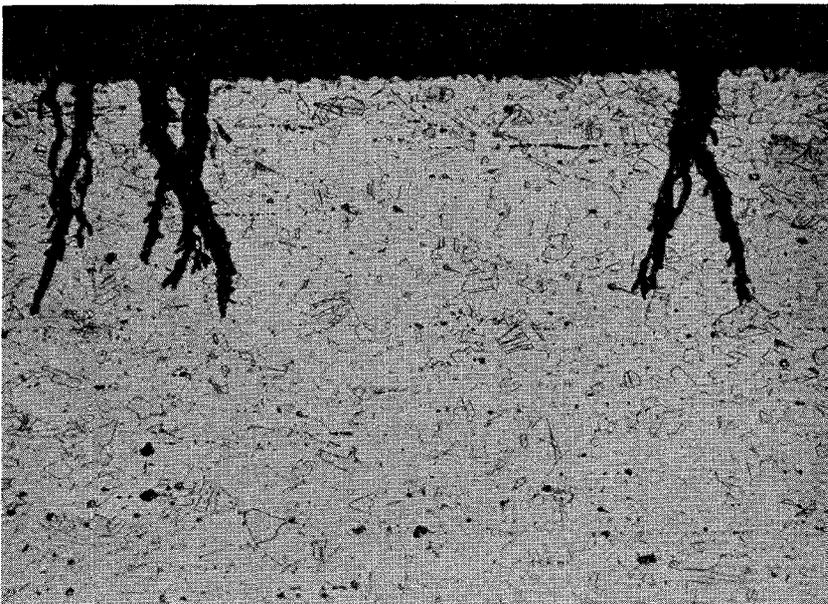


d) 20 Cr/25 Ni, Nr. 301

Bild 12: Erscheinungsbild der SRK an Proben aus verschiedenen Legierungen, Versuchsbedingungen entsprechen der Tabelle III.



a) Stahl 4301, Nr. 183, 70 % Last, 146°C

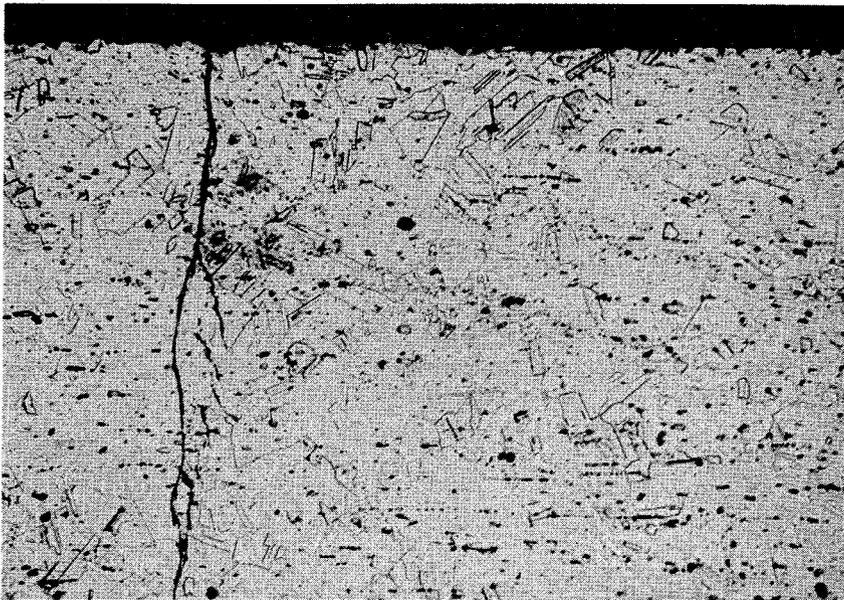


b) Stahl 4580, Nr. 200, 70 % Last, 146°C

Bild 13: Metallographische Untersuchung der SRK - Erscheinungen an verschiedenen Werkstoffen. In allen Proben treten transkristalline Risse auf, deren Eindringtiefe etwa gleich ist; in der Bruchzone führt eine Anhäufung von Rissen zu einer Schwächung des Probenquerschnitts und damit zu einer in der Endphase des Tests höheren Wachstumsgeschwindigkeit der Risse. Bei niedrigerer Last (Bild d) wachsen die Risse länger, ehe es zum Bruch kommt.



c) Stahl 4981, Nr. 263, 70% Last, 146°C



d) Stahl 4988, Nr. 297, 20% Last, 146°C



e) 20 Cr / 25 Ni, Nr. 301, 70% Last, 146°C