

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

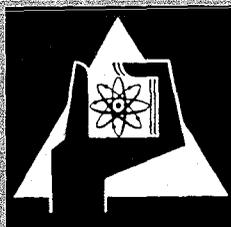
April 1971

KFK 1463

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Untersuchungen über das Korrosionsverhalten  
von austenitischen CrNi-Stählen und Nickellegierungen  
in überhitztem Wasserdampf

S. Leistikow



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE





# Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von austenitischen CrNi-Stählen und Nickellegierungen in überhitztem Wasserdampf

DK 620.193.4:669.15'26'24—194.56:669.245

Von S. Leistikow,  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Sonderdruck aus »Allianz-Berichte für Betriebstechnik und Schadenverhütung« Nr. 16 (April 1971):  
Diskussionstreffen zum Thema: Magnetitschutzschichten in Dampferzeugern am 9. Dezember 1970 im  
Allianz-Zentrum für Technik GmbH, Ismaning b. München.

# Inhalt

	Seite
<b>1. Einleitung</b> .....	3
<b>2. Literaturübersicht</b> .....	3
2.1. <i>Einfluß der Reaktionszeit</i> .....	3
2.2. <i>Einfluß der Oberflächenzusammensetzung</i> .....	4
2.3. <i>Einfluß von Legierungselementen</i> .....	4
2.4. <i>Einfluß der Kaltverformung</i> .....	4
2.5. <i>Einfluß der Korngröße</i> .....	4
2.6. <i>Einfluß der Voroxidation</i> .....	4
2.7. <i>Einfluß der Dampftemperatur</i> .....	4
2.8. <i>Einfluß des Dampfdruckes</i> .....	4
2.9. <i>Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes</i> .....	4
2.10. <i>Einfluß des Sauerstoffgehalts im Dampf</i> .....	4
2.11. <i>Einfluß des Wärmeübergangs</i> .....	5
2.12. <i>Einfluß der Neutronenbestrahlung</i> .....	5
2.13. <i>Zusammenfassung über den Einfluß der verschiedenen Parameter</i> .....	5
<b>3. Aufgabenstellung</b> .....	5
<b>4. Experimentelle Untersuchungen und Resultate</b> .....	6
4.1. <i>Semidynamische Untersuchungen der isothermen Heißdampfkorrosion in Laborkreisläufen</i> .....	6
4.2. <i>Versuchsergebnisse</i> .....	7
4.2.1. <i>Einfluß der Legierungszusammensetzung</i> .....	7
4.2.2. <i>Einfluß des Oberflächen- bzw. Gefügestandes</i> .....	7
4.3. <i>Statische Untersuchungen der isothermen Heißdampfkorrosion in Autoklaven</i> .....	8
4.4. <i>Versuchsergebnisse</i> .....	9
4.4.1. <i>Ergebnisse analoger Versuche</i> .....	9
4.4.2. <i>Einfluß der Kaltverformung</i> .....	9
4.4.3. <i>Einfluß der Korngröße</i> .....	10
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	10
5.1. <i>Austenitische CrNi-Stähle</i> .....	10
5.2. <i>Nickelbasislegierungen</i> .....	11
<b>Diskussion</b> .....	12

---

Schriftleitung: Hermann Loeser (verantwortlich), Theo Zimmer, 8 München 22, Königinstraße 28, Fernruf: (08 11) 3 80 03 86. — Verlag Allianz Versicherungs-AG, München und Berlin. — Bezugsmöglichkeit: „Der Maschinenschaden“, 8 München 22, Postfach 220. — Druck: Buchdruckerei und Verlag Schumacher-Gebler KG, 8 München 15, Goethestraße 21; Karl Thiemig, Graphische Kunstanstalt und Buchdruckerei AG, 8 München 90, Pilgersheimer Straße 38. — Klischees: A. Gässler & Co GmbH, 8 München 90, Perlacher Weg 8; Repro Hilbig, 8011 Baldham. — Zeichnungen: Technisches Büro G. Eckert, 8 München 23, Isoldenstraße 30.

# Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von austenitischen CrNi-Stählen und Nickellegierungen in überhitztem Wasserdampf

Von S. L e i s t i k o w , Karlsruhe

DK 620.193.4:669.15'26'24—194.56:669.245

Als Beitrag zu einer sachgerechten Auswahl von Brennelement-Hüllmaterial für nukleare Dampfüberhitzung wurde die langzeitige, isotherme Heißdampfkorrosion von sieben Materialien in drei verschiedenen Vorbehandlungszuständen bei 600 und 620 °C, 70 und 1 at untersucht. Die Versuche wurden durch diskontinuierliche gravimetrische Messungen, durch Analysen des Dampf kondensats sowie durch Anwendung metallografischer Methoden ausgewertet.

Die Korrosionsversuche bestätigten für die spannungsarmen Materialien das differenzierte Bild einer mit zunehmendem Nickelgehalt ansteigenden Korrosionsbeständigkeit und einen die Resistenz vermindern den Einfluß oberflächlicher Chromverarmung und Kornvergrößerung. Bei Korrosion der durch Schmirgeln und Walzen kaltverformten Oberflächenzustände ergab sich ein sehr einheitliches Bild der — im wesentlichen für die austenitischen CrNi-Stähle stark erhöhten — Korrosionsbeständigkeit, die aufgrund der selektiven Chromoxidation in der metallischen Oberfläche auftrat und langzeitige Wirksamkeit behielt.

## 1. Einleitung

Im Jahre 1962 faßten C. N. S p a l a r i s und Mitarbeiter der General Electric Company in einer Literaturübersicht [1] alle verfügbaren Ergebnisse über das Korrosionsverhalten von ferritischen und austenitischen Stählen sowie Nickelbasislegierungen in überhitztem Wasserdampf zusammen. Es zeigte sich dabei, daß zwar umfangreiche Erfahrungen qualitativer Art über ferritische und niedrig legierte austenitische Materialien unter den speziellen Bedingungen der Kraftwerkstechnik vorlagen, doch quantitative Langzeit-Untersuchungen der Heißdampf-Korrosion dieser Legierungsgruppen nur selten oder unzureichend durchgeführt worden waren. Aufgrund des allseitig wachsenden Interesses an der nuklearen Dampfüberhitzung war das der Anlaß für viele Laboratorien, Korrosionsuntersuchungen an potentiellen Reaktormaterialien in überhitztem Wasserdampf aufzunehmen, die sich aus Gründen der Wirtschaftlichkeit, der Verarbeitbarkeit, der Hochtemperaturversprödung und nuklearen Eigenschaften auf Legierungen mit möglichst niedrigem Nickelgehalt bei ausreichender Festigkeit und Beständigkeit gegen Hochtemperatur-, Lochfraß- und Spannungskorrosion konzentrierten.

## 2. Literaturübersicht

Seit dieser Zeit sind systematische Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen vor allem von der General Electric Company durchgeführt worden. Ihre Arbeiten gingen im wesentlichen dem Bau und Betrieb des Esada Vallecitos Experimen-

tal Superheat Reactor (EVESR) voraus, wurden jedoch auch während seines dreijährigen Betriebes durchgeführt. In zwei technischen Heißdampf-Korrosionskreisläufen wurde die Erprobung potentieller Heißdampf-Materialien unter Wärmeübergang und unter isothermen Bedingungen außerhalb des Reaktors vorgenommen [2 bis 9]. In den EVES-Reaktorbeladungen Mark II, III und V wurden mehrere hundert Brennelement-Stäbe mit vier verschiedenen Hüllmaterialien unter den maßstäblichen Bedingungen eines Überhitzerreaktors während annähernd drei Jahren erfolgreich erprobt [10, 11].

Ähnlich umfangreich waren die Arbeiten der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft (AEG) als Vorbereitung für den Bau des thermischen Heißdampf-Reaktors (HDR) und eines dampfgekühlten schnellen Reaktors (DSR), die sich im wesentlichen auf die Bestrahlung von Brennelement-Bündeln und hochbelasteten Einzelstäben im Heißdampfkreislauf des Siedewasserreaktors Kahl konzentrierten [12]. Eine Brennstab-Bestrahlung wurde auch im Reaktor R 2 in Studsvik ausgeführt [13].

Aus den zahlreichen Veröffentlichungen kann gefolgert werden, daß die Heißdampfmateriale 304 ss und 316 ss eine ausreichende, 310 ss, 406 ss, Incoloy 800 und 825 sowie Inconel 600 eine gute, Hastelloy X und F, Inconel 625 und 718 sowie Rene 41 und 42 eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit in hochreinem, überhitztem Wasserdampf besaßen, um über Einsatzzeiten bis zu drei Jahren bei Temperaturen um 600 bis 700 °C ohne nachhaltige Beeinträchtigung von Wanddicke, Wärmeübergang und Reinheit der Dampfkreisläufe den korrosiven Reaktorbedingungen zu widerstehen.

Die gleichzeitig in amerikanischen [15, 19, 21, 24, 25, 36, 37], englischen [14], französischen [18], belgischen [22, 23, 26, 27, 29, 30, 31] und schwedischen [13, 25, 28] Laboratorien durchgeführten isothermen Korrosionsuntersuchungen wurden in kleineren Anlagen wie Autoklaven, Laborkreisläufen usw. vorgenommen und hatten im wesentlichen das Studium von einflußreichen Parametern zum Ziel. Im einzelnen lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

### 2.1. Einfluß der Reaktionszeit

Trägt man die nach Entzunderung der Proben gravimetrisch gemessenen Verluste korrodierten Metalls gegen die Reaktionszeit auf, so ergibt sich im Prinzip für die Gesamtheit der untersuchten Materialien ein Kurvenverlauf, der sich nach einer nicht linearen (parabolischen oder kubischen) Übergangsperiode von 500 bis 1000 Stunden durch eine lineare Funktion [6, 9]

$$\Delta W = W_0 + k_1 t$$

Dr. rer. nat. S. L e i s t i k o w , Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

annähern läßt. Dabei bedeuten:

$\Delta W$  = korrodierte Metallmenge [mg/dm<sup>2</sup>] oder Schichtdicke [ $\mu$ m],

$W_0$  = durch Schnitt der linearen Funktion mit der Ordinate extrapolierte Konstante [mg/dm<sup>2</sup>] oder [ $\mu$ m],

$k_1$  = lineare Korrosionsgeschwindigkeitskonstante [mg/dm<sup>2</sup> · Monat] oder [ $\mu$ m/Jahr],

$t$  = Reaktionszeit [Monate] oder [Jahre].

## 2.2. Einfluß der Oberflächenzusammensetzung

Wärmebehandelte, gebeizte Probenoberflächen dieser Materialien (z. B. im Lieferzustand) und entzunderte Proben sind innerhalb von Oberflächenschichten bis zu 20  $\mu$ m an Chrom und Mangan verarmt. Sie zeigen in der nicht linearen Übergangsperiode von 500 bis 1000 Stunden eine höhere Anfangskorrosion als z. B. elektropolierte Proben mit einer gereinigten Oberfläche von nomineller Legierungszusammensetzung [14–17].

## 2.3. Einfluß von Legierungselementen

In Eisenbasislegierungen mit 17 % Chrom üben Nickel-Gehalte von 25 bis 65 % einen die Korrosionsbeständigkeit erhöhenden Einfluß aus, der bei 45 % sein Optimum hat. Nickelreichere Legierungen zeigen unter Gefügedurchdringung interkristallinen Korrosionsangriff. Siliziumzusätze  $\geq 3$  % zu einer 17 Cr – 15 Ni-Legierung verbessern das Korrosionsverhalten. Molybdänzugaben  $\geq 5$  % erniedrigen die Korrosionsgeschwindigkeit; so war z. B. das Ausmaß der Korrosion bei einem Molybdän-Gehalt von 5 % gegenüber einer molybdänfreien Legierung um das fünffache erniedrigt. Die Wirkungen von Molybdän und Silizium sind additiv. Bei einem Gehalt von 25 % Nickel setzten Chromzugaben von 10 bis 25 % die Korrosion schrittweise auf den neunten Teil herab [18].

In Kurzzeitversuchen wurde eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Incoloy 800 durch Aluminium-Zusätze bis max. 3,9 % nachgewiesen [19].

## 2.4. Einfluß der Kaltverformung

Kaltverformung der Probenoberfläche – vor allem durch eine schmirgelnde, die Kornstruktur zerstörende Vorbehandlung – aktiviert das Chrom zu selektiver Diffusion und Oxidation und setzt die Korrosion auch während langer Einsatzzeiten stark herab [15–17, 20–33]. Das gilt vor allem für die austenitischen CrNi-Stähle, jedoch auch für Inconel 600. Durch längere Glühbehandlung läßt sich dieser Einfluß rückgängig machen. Die dazu notwendigen Temperaturen sind von der Legierungszusammensetzung abhängig.

## 2.5. Einfluß der Korngröße

Je feiner das Korn des metallischen Gefüges, um so größer ist die Zahl der Korngrenzen mit Durchstoßpunkten in der Metalloberfläche und damit die leichten, bevorzugten Diffusionswege des Chroms zur selektiven Oxidation der Metalloberfläche [14, 29]. Kornverfeinerung ist mit Zunahme, Kornvergrößerung mit Abnahme der Korrosionsbeständigkeit verbunden [29].

## 2.6. Einfluß der Voroxidation

Eine Voroxidation von Blechproben Incoloy 800 bei einer Dampftemperatur von 500 °C während 388 bis 2911 Stunden ergab bei 620 °C eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit. Dabei beruhte der Erfolg im wesentlichen auf einer herabgesetzten ersten Korrosion ohne spürbare Änderung der Langzeit-Korrosionsgeschwindigkeit [15].

## 2.7. Einfluß der Dampftemperatur

Für die 18–10 CrNi-Stähle wurde eine Vervierfachung der Korrosion beim Übergang von einer Dampftemperatur von 500 °C auf 600 °C und dreimonatiger Untersuchungsdauer gemessen [18]. Auch wird pro 100 °C eine Verdreifachung der Korrosion angegeben.

## 2.8. Einfluß des Dampfdruckes

Während Ruther und Greenberg [24] bei Korrosion des 304 ss bei 650 °C und 42 resp. 1 at nur eine geringfügige Druckabhängigkeit der Reaktion feststellen konnten, ergaben Versuche in Hanford [34] mit 304 L, 316 L, Incoloy 800 und anderen Materialien bei 550 °C und 350 resp. 210 at druckunabhängige Resultate. Die Ergebnisse wurden durch Eberle und Kitterman [35] am 304 ss bei 650 °C und 140 resp. 0,7 at bestätigt. Jedoch geben Östberg und Mitarbeiter [28, 32] an, einen Einfluß des Druckes auf die Korrosion kaltverformter Oberflächen gefunden zu haben.

## 2.9. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes

Über den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit sind die Mitteilungen gleichermaßen selten. Während 1000 Stunden korrodierten Rohre aus Incoloy 800 in langsamer Dampfströmung (7 m/s) schneller als in einer schnellen (50 m/s) [25]. An vier austenitischen CrNi-Stählen wurde im Vergleich zu statischen Bedingungen keine verstärkte Korrosion durch Erosion als Folge erhöhter Dampfgeschwindigkeit in Versuchen bei 310 °C, 640 °C sowie 580 bis 680 °C und 30 atü gefunden [32].

## 2.10. Einfluß des Sauerstoffgehalts im Dampf

Der Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Korrosion verschiedener Heißdampfmaterialien wurde bei 550 °C als korrosionsfördernd bei Steigerung von < 0,05 auf 3 bis 4 ppm befunden [36]. In Kurzzeitversuchen wurde an Incoloy 800 bei Erhöhung von 0,03 auf 30 ppm eine Verdoppelung der korrodierten Metallmenge festgestellt [24]. Jedoch wurde von zahlreichen Autoren [16, 29, 32] ein gegenteiliger Effekt berichtet, daß nämlich ein Anstieg der Korrosion durch Absenkung des O<sub>2</sub>-Gehalts auftrat. Das dürfte u. a. auf das Fehlen einer äußeren  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Deckschicht sowie auf die verminderte Haftfestigkeit der eisenreichen Oxidschicht in sauerstoffarmem Dampf zurückzuführen sein.

Ein deutlicher Einfluß des Sauerstoffs wird auf kaltverformte Oberflächen ausgeübt, die sich durch selektive Oxidation mit einer besonders chromreichen Oxidschicht bedecken und einen teilweisen Abtrag dieser Schicht durch Aufoxidation  $2Cr_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 4CrO_3$  und Transport über die Dampfphase in das Kondensat erleiden [16].

2.11. Einfluß des Wärmeübergangs

Vergleichende systematische Langzeituntersuchungen der Legierungen Incoloy 800 und Inconel 625 unter isothermen (6,1 m/s) und Wärmeübergangsbedingungen (55 W/cm<sup>2</sup>, 61 m/s) ergaben eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit um das Fünf- bis Sechsfache in Heißdampf von 620 °C, 70 at, 20 ppm O<sub>2</sub> und 2,5 ppm H<sub>2</sub> [3, 6, 9, 25].

Legierung	Isotherm		Wärmeübergang	
	k <sub>i</sub> [mg/dm <sup>2</sup> Mon]	W <sub>0</sub> [mg/dm <sup>2</sup> ]	k <sub>i</sub> [mg/dm <sup>2</sup> Mon]	W <sub>0</sub> [mg/dm <sup>2</sup> ]
Incoloy 800	5,9 ± 7,7	385 ± 56	32 ± 8	100 ± 100
Inconel 625	3,1 ± 2,4	98 ± 17	17 ± 3	150 ± 150

Tafel 1. Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeitskonstanten von Isothermen und Wärmeübergangsversuchen bei 620 °C in Heißdampf.

2.12. Einfluß der Neutronenbestrahlung

Nachuntersuchungen an höher belasteten Stäben der EVESR-Beladung Mark II, III und V mit den Werkstoffen 304 ss, 310 ss, Incoloy 800 und Inconel 600 [10, 11] sowie Versuchsbestrahlungen eines Brennelement-Bündels im Heißdampf-Kreislauf (VKL) des Kahler Siedewasserreaktors mit den Werkstoffen Incoloy 800, Hastelloy X 280 und Inconel 625 [12] ergaben, daß die bislang bekannten Ergebnisse der Heißdampfkorrosion unter Neutronenbestrahlung und bei zahlreichen Änderungen des Reaktorbetriebszustandes in dem aus out-of-pile Wärmeübergangsversuchen extrapolierten Ausmaß blieb oder es nicht wesentlich überschritt.

2.13. Zusammenfassung über den Einfluß der verschiedenen Parameter

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild über den qualitativen Einfluß der verschiedenen Parameter. Es ist als sicher anzusehen, daß in begrenztem Umfang eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Heißdampf-Materialien eintreten kann durch:

Zusatz der Legierungselemente z. B. Cr, Ni, Mo, Si, Al,

kaltverformende Materialvorbehandlung (mit Ausnahme gewisser Nickelbasislegierungen),

Herstellung feinkörnigen Metallgefüges,

Voroxidation bei einer niedrigeren als der Anwendungstemperatur,

Erhöhung des O<sub>2</sub>-Gehaltes im Dampf.

Eine Verminderung der Korrosionsbeständigkeit ist zu erwarten bei:

erhöhter Reaktionstemperatur,

grobkörnigem Metallgefüge,

Wärmeübergang,

unter Umständen bei Verminderung des O<sub>2</sub>-Gehaltes von Dampf.

Der Einfluß der Parameter Druck, Strömungsgeschwindigkeit, thermische Zyklen und Neutronenbestrahlung ist noch unbestimmt.

3. Aufgabenstellung

Die Literaturübersicht zeigte, daß nach wie vor ein wissenschaftliches und technisches Interesse an systematischen Korrosionsuntersuchungen von verschiedenen Heißdampf-Materialien besteht in Abhängigkeit von:

Oberflächen- und Gefügestand des Materials,

überlagerten mechanischen Spannungszuständen des Materials,

Gasgehalt des Dampfes,

Wärmefluß in der Materialwandung,

Neutronenbestrahlung im Reaktor.

Im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde daher ein Entwicklungsprogramm (Bild 1) vorgelegt, das der Gesamtheit der zu untersuchenden Parameter Rechnung trägt, von dem im wesentlichen bislang nur die drei ersten der fünf genannten Vorhaben veröffentlichungsreife Ergebnisse erbrachten. Über zwei dieser Parameterstudien wird im folgenden berichtet; die Beschreibung der drei übrigen technischen Experimente wird demnächst an anderer Stelle vorgenommen werden.

Die Materialien und Bedingungen der im folgenden experimentellen Teil beschriebenen Untersuchungen waren gezielt umfangreich gewählt, damit die Resultate auch für die nichtnukleare Anwendung dieser Materialien von Interesse sein können.

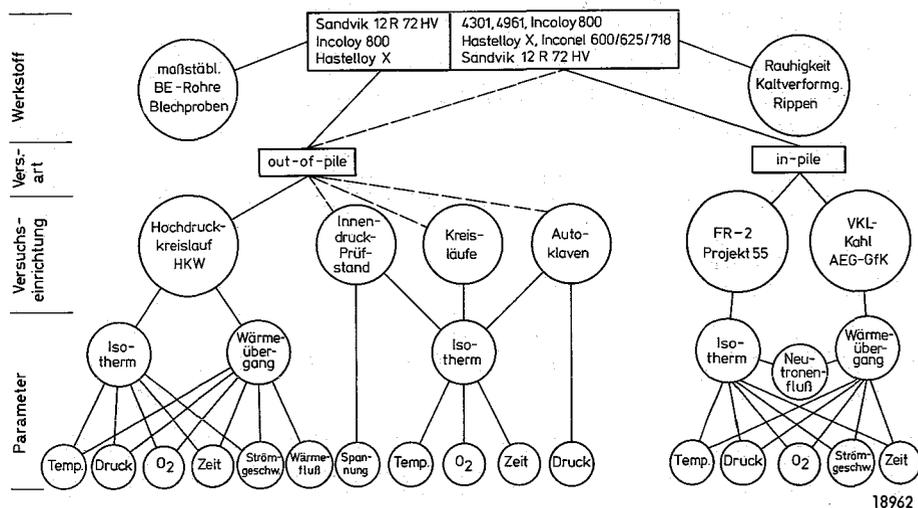


Bild 1. Korrosionsuntersuchungen im Rahmen der Heißdampf-BE-Entwicklung.

Es wurden nach sorgsamer Probenvorbereitung und Oberflächenanalyse langzeitige Korrosionsexperimente:

einerseits im semidynamischen, sauerstoffhaltigen Milieu von Laborkreisläufen bei Atmosphärendruck, andererseits im statischen, hochgespannten, sauerstoffarmen Medium von Hochdruck-Autoklaven durchgeführt,

und über die Routine hinausgehende gravimetrische, metallographische und mikroanalytische Auswertungen vorgenommen.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen und Resultate

##### 4.1. Semidynamische Untersuchungen der isothermen Heißdampfkorrosion in Laborkreisläufen

Semidynamische Heißdampf-Korrosionsversuche wurden an Heißdampf-Legierungen bei 620 °C, 1 at, 2 bis 6 cm/s sowie unter Variation der Legierungszusammensetzung, des Oberflächen- bzw. Gefügestandes und des O<sub>2</sub>-Gehalts im Dampf durchgeführt. Über experimentelle Details wird in [16] berichtet. In diese Langzeit-Experimente wurden 1 mm dicke, 10 cm<sup>2</sup> große Blechproben der Legierungen Werkstoff-Nr. 4301, 4961, Incoloy 800, Inconel 600, Hastelloy X, Inconel 625 und 718 eingesetzt. Ihre chemische Zusammensetzung ist in Tafel 2 wiedergegeben. Ihr Oberflächen- bzw. Gefügestand wurde wie folgt eingestellt:

- geglüht, gebeizt, wie angeliefert (A)
- im Lieferzustand elektropoliert (e)
- im Lieferzustand lösungsgeglüht (R)
- lösungsgeglüht, elektropoliert (W)
- im Lieferzustand geschmirgelt (T)

Der Sauerstoffgehalt des Dampfes wurde einerseits bei 6 ± 2 ppm (im zurückfließenden Kondensat gemessen) konstant gehalten, andererseits durch Edeltgasspülung auf < 1 ppm abgesenkt.

Die gravimetrische Auswertung der Versuche erfolgte durch:

##### a) Bestimmung der Gewichtsänderung der Proben

Hierbei wurde durch Differenzwägung (Endgewicht – Anfangsgewicht) die durch das Metall aufgenommene Sauerstoffmenge bestimmt. Sie ist bei ebenmäßiger Korrosion und Bildung haftfesten Oxids repräsentativ für die Menge bzw. die Schichtdicke korrodierten Metalls und wird durch mechanische oder chemische Oxidverluste gestört.

##### b) Bestimmung des Metallverlustes der Proben nach Entzunderung

Hierbei wurde durch Differenzwägung (Anfangsge-

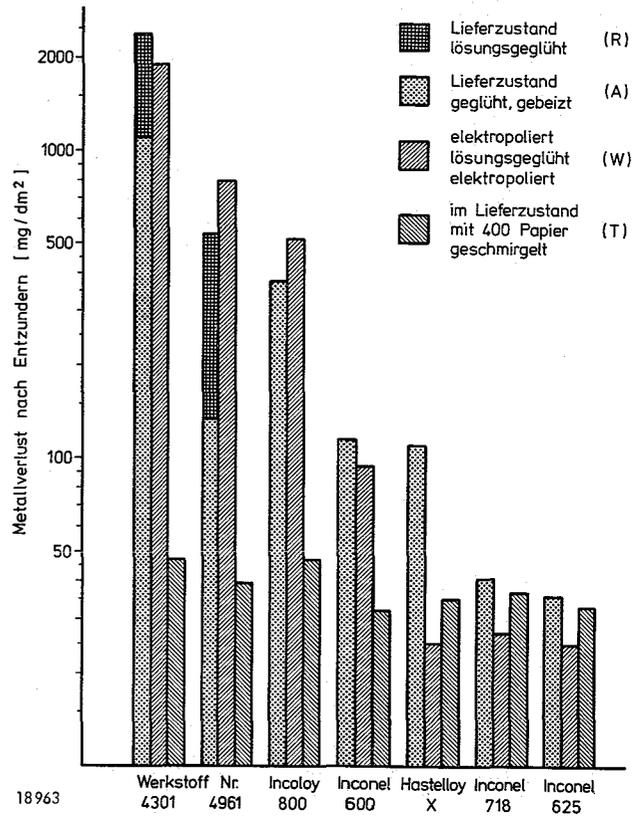


Bild 2. Isotherme Heißdampfkorrosion austenitischer CrNi-Stähle und Nickelbasislegierungen in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand bei 620 °C, 1 at, 2 bis 4 cm/s, 6 ± 2 ppm O<sub>2</sub> während 5000 h.

wicht der unkorrodierten minus Endgewicht der entzundernten Probe) die Menge bzw. die Schichtdicke des korrodierten Metalls bestimmt. Es entspricht dabei ein Metallverlust von 2000 mg/dm<sup>2</sup> einer metallischen Schichtdicke von 25,4 μm oder eine Korrosionsgeschwindigkeit von 10 mg/dm<sup>2</sup> · 1000 h einem Schichtverlust von 1 μm/Jahr.

##### c) Oxidverluste der Proben

Hierbei handelt es sich um die rechnerische Bestimmung des nicht haftfesten, als Oxid an das System verlorenen Metalls, durch Berechnung der Differenz zwischen Metallverlust [s. b)] und der zur Bestimmung des Metallgehalts mit einem stöchiometrischen Faktor multiplizierten Menge haftfesten Oxids.

Legierung	Legierungsgehalt (‰)											Al	Cu	
	C	Si	Mn	Fe	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ta			Ti
Werkstoff Nr. 4301	0,05	0,55	1,54	70,14	17,70	9,50	0,17	0,20	—	—	—	0,05	0,03	0,07
Werkstoff Nr. 4961	0,05	0,46	1,28	68,30	16,20	13,00	—	—	—	0,80	—	—	—	—
Incoloy 800	0,04	0,56	0,82	45,65	21,35	30,52	—	—	—	—	—	0,59	0,43	0,04
Hastelloy X 255	0,07	0,50	0,65	18,75	21,50	46,53	1,80	9,10	1,10	—	—	—	—	—
Inconel 600	0,06	0,43	1,16	5,00	16,30	76,60	—	—	—	—	—	—	—	0,10
Inconel 718	0,05	0,15	0,13	19,50	18,80	51,80	0,04	3,10	—	4,95	0,05	0,90	0,44	0,06
Inconel 625	0,06	0,30	0,05	2,40	21,80	62,30	0,03	9,05	—	—	3,70	0,20	0,10	0,02

Tafel 2. Chemische Zusammensetzung der Blechproben

Durch Anwendung der genannten gravimetrischen, aber auch von metallographischen und chemisch-analytischen Methoden [16] ließen sich die nachstehenden Ergebnisse erzielen:

#### 4.2. Versuchsergebnisse

##### 4.2.1. Einfluß der Legierungszusammensetzung

Die Resultate der gravimetrischen Untersuchung (Bild 2) zeigten für die nicht kaltverformten Materialzustände eine Zunahme der Korrosionsbeständigkeit mit steigendem Nickel-(Molybdän-, Niob-)Gehalt der Legierungen und erst nach Überschreiten der optimalen Konzentration [18] eine Abnahme. Das war bei der Legierung Inconel 600 der Fall. Sie steht in der Beständigkeitsskala zwischen den hochlegierten CrNi-Stählen und den übrigen Nickelbasislegierungen. Gemäß den nach 5000 Versuchsstunden gemessenen Metallverlusten (Bild 2) und den errechneten Langzeit-Korrosionsgeschwindigkeiten (Tafel 3) wiesen die austenitischen CrNi-Stähle eine mäßig bis gute, die Nickellegierungen eine gute bis sehr gute Korrosionsbeständigkeit auf.

##### 4.2.2. Einfluß des Oberflächen- bzw. Gefügezustandes

Die untersuchten CrNi-Stähle zeigten im geglähten, gebeizten Anlieferungszustand nach Maßgabe der Chromverarmung in einer etwa 8 bis 10 µm tiefen Oberflächenschicht eine, gegenüber elektropolierten Proben, anfänglich beschleunigte Korrosionsreaktion unter Bildung einer eisenreichen Oxidbedeckung. Durch Kornvergrößerung und Verminderung der freien Diffusionswege des Chroms hatten lösungsgeglühte, elektropolierte Proben eine im Vergleich zum spannungsarm geglähten, feinkörnigen Material verringerte Korrosionsbeständigkeit. Bei den untersuchten Nickellegierungen trat der erstgenannte Effekt deutlich, der zweite nicht oder kaum meßbar auf. Geschmirgelte Proben zeigten dagegen eine veränderte Korrosionsbeständigkeit, die sich für die austenitischen CrNi-Stähle als extrem starke Zunahme äußerte, bei den meisten der untersuchten Nickelbasislegierungen jedoch entfiel und sogar zu geringfügig erhöhten Metallverlusten führte (Bild 3). Diese Metallverluste waren mit relativ hohen Verlusten dampflöslichen Chromoxids verbunden. Die Folge einer starken kaltverformenden Behandlung der Probenoberfläche war eine Steigerung der Diffusivität des Chroms und anderer unedler Elemente.

Die weitgehende Kornverfeinerung und -zerstörung des Gefüges führte also zu einer Aufhebung der durch die Legierungsbasis auf die selektive Diffusion und Oxidation des Chroms ausgeübten retardierenden Effekte, zu einer schnellen selektiven Chromoxidation der Metalloberfläche mit äußerster Beschränkung des Eisen-Ionen-Durchtritts durch das fehlgeordnete Chromoxidgitter. Als Beispiel für den die Korrosionsbeständigkeit erhöhenden Einfluß einer

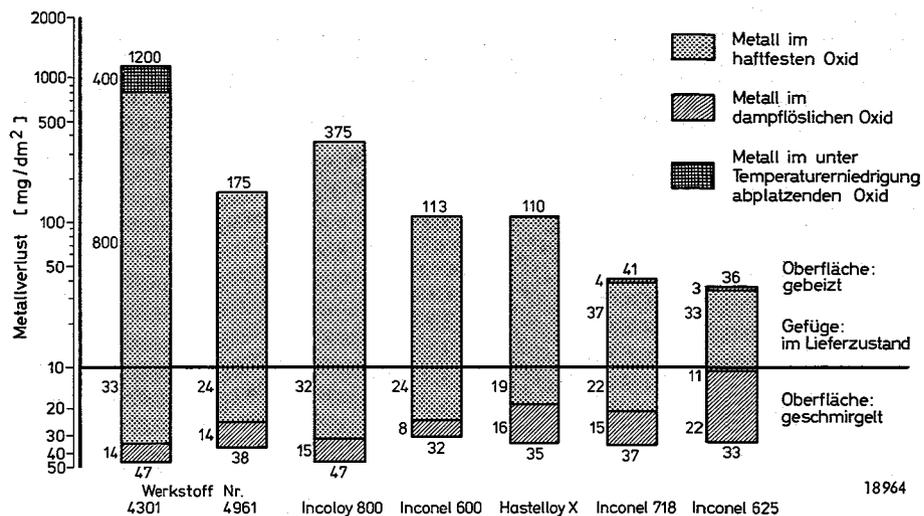


Bild 3. Isotherme Heißdampfkorrosion austenitischer CrNi-Stähle und Nickelbasislegierungen im gebeizten und geschmirgelten Oberflächenzustand bei 620 °C, 1 at, 2 bis 4 cm/s, 6 ± 2 ppm, O<sub>2</sub> während 5.000 h; Vergleich der Metallverluste nach dem Entzundern.

kaltverformenden Oberflächenbehandlung seien metallografische Untersuchungen an Blechproben Incoloy 800 im korrodierten Lieferzustand sowie im korrodierten geschmirgelten Zustand wiedergegeben (Bild 4). Oxidschichten auf gebeizten Proben im Liefer-

Materialien	A feinkörnig, geglüht, gebeizt, wie angeliefert		W grobkörnig, lösungsgeglüht, elektropoliert		T feinkörnig, geglüht, geschmirgelt	
	k <sub>l</sub>	W <sub>0</sub>	k <sub>l</sub>	W <sub>0</sub>	k <sub>l</sub>	W <sub>0</sub>
Werkstoff Nr. 4301	4,8	12	8 8 <sup>-</sup>	19 21	0,3	0,4
Werkstoff Nr. 4961	0,5	2	4 3,7 <sup>-</sup>	7 5	0,3	0,3
Incoloy 800	0,4	4	2 <sup>+</sup>	6 <sup>+</sup>	0,3	0,5
Inconel 600	0,2	0,5	0,5	0,9	0,3	0,2
Hastelloy X	0,3	1,2	0,2	0,2	0,4	0,2
Inconel 718	0,1	0,3	0,1	0,3	0,4	0,2
Inconel 625	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2

<sup>-</sup> Proben im lösungsgeglühten Zustand ohne Elektropolitur  
<sup>+</sup> Kreislaufversuche mit geringfügig niedrigeren O<sub>2</sub>-Gehalten im Dampf

**Anmerkung:** Die im umrandeten Tabellenteil angegebenen Werte entsprechen einer hohen Langzeitkorrosionsbeständigkeit

Tafel 3. Lineare Korrosionsgeschwindigkeitskonstanten k<sub>l</sub> [µm/Jahr] und durch Schnitt der linearen Funktion mit der Ordinate extrapolierte Konstanten W<sub>0</sub> [µm] der untersuchten Heißdampf-Materialien

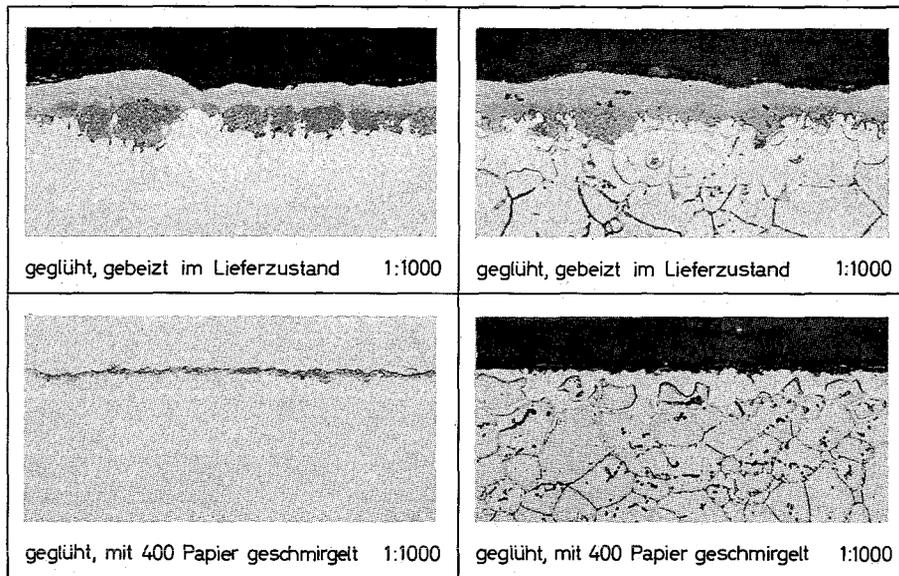


Bild 4. Heißdampfkorrosion von Incoloy 800-Blechproben während 5000 h im semidynamischen Kreislauf-Experiment bei 620 °C, 1 at,  $6 \pm 2$  ppm  $O_2$ , 2 bis 4 cm/s.

zustand hatten eine mittlere Dicke von 12 bis 13  $\mu\text{m}$ , wobei Schichtdicken von etwa 5  $\mu\text{m}$  an den Durchstoßpunkten der Korngrenzen in die Metalloberfläche, Schichtdicken von  $\leq 20$   $\mu\text{m}$  bei oxidativer Durchdringung einzelner Körner gemessen wurden. Bild 5 zeigt in der Aufzeichnung durch die Elektronenstrahl-Mikro-

4.2.3. Einfluß des Sauerstoffgehalts im Dampf  
Sauerstoffgehalte von  $6 \pm 2$  ppm im Dampf bewirkten die Aufoxidation oxidischer Deckschichten und den Transport von dampflöslichen Oxidhydraten in die Kondensatphase. Von diesem Angriff waren weniger die gebeizten bzw. elektropolierten Oberflächen

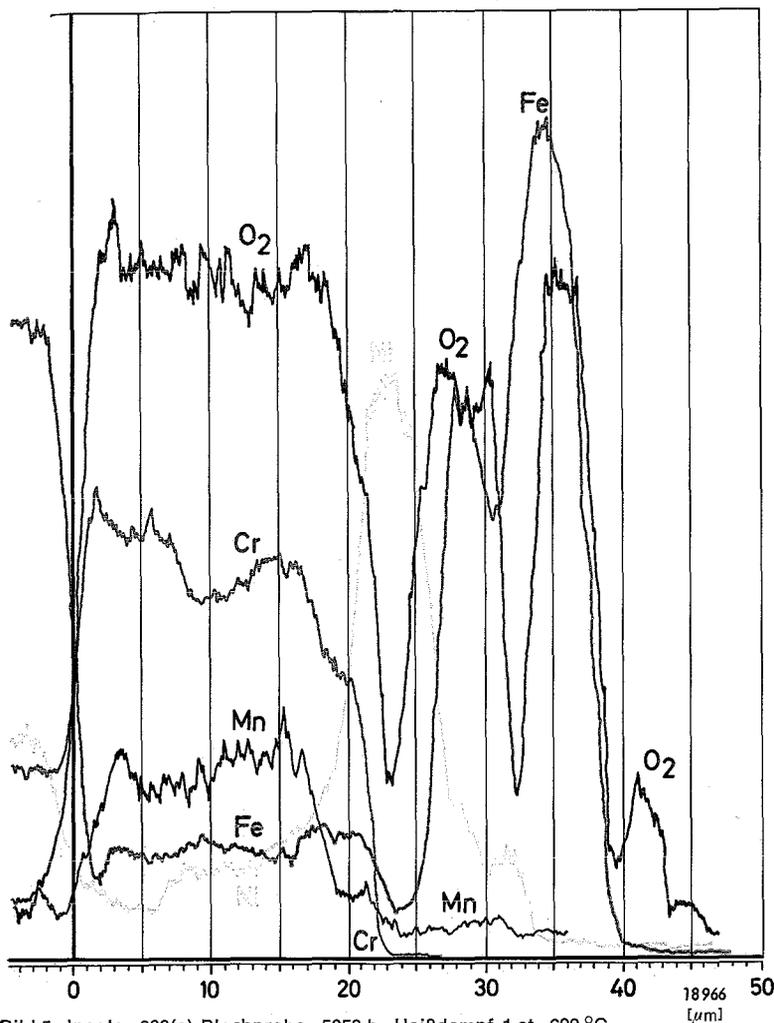


Bild 5. Incoloy 800(e)-Blechprobe, 5058 h, Heißdampf 1 at, 620 °C.

sonde die saubere Trennung der verschiedenen Oxidphasen, die durch Röntgenbeugungsuntersuchungen zu  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , NiO und Mn- und Cr-Oxid identifiziert wurden. Ganz im Gegensatz dazu hatten Oxidschichten auf geschmirgelten Proben eine gleichförmige Dicke von 1 bis 1,3  $\mu\text{m}$  und eine im wesentlichen Cr- und Mn-reiche Zusammensetzung. Die zugehörigen, stark ausgeprägten metallischen Diffusionsrandschichten (Bild 6) waren dagegen an diesen Elementen abgereichert, an Nickel und Eisen angereichert.

als vielmehr die geschmirgelten betreffen, in denen es — wie eben erwähnt — zu einer selektiven  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bildung und Aufoxidation zum  $\text{CrO}_3$  kam (Bild 7). Modellversuche des  $\text{CrO}_3$ -Transports in sauerstoffhaltigem Dampf wurden in den Korrosionskreisläufen mit gesinterten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pellets durchgeführt. Die quantitative Bestimmung des Cr(VI)-Gehalts im Dampfcondensat bestätigte die Richtigkeit der getroffenen Annahmen. Sauerstoff in Dampf übte gelegentlich auf die anfängliche Oxidation elektropolierter Proben Incoloy 800 einen stark inhibierenden Effekt, auf die Oxidation gebeizter Proben einen verlangsamen den Einfluß durch Aufoxidation der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Deckschicht zu einer hafteren  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Bedeckung aus. Bei Reaktion in sauerstoffarmem Dampf  $\leq 1$  ppm blieb bei geschmirgelten Proben der Oxidtransport aus, so daß unter Gewichtszunahme dünne, chromreiche Oxidschichten aufwuchsen. Bei Zufuhr von sauerstoffhaltigem Dampf wurden diese Schichten jedoch sogleich aufoxidiert und langsam abgetragen.

#### 4.3. Statische Untersuchungen der isothermen Heißdampfkorrosion in Autoklaven

Statische Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen dienen der Vervollständigung des Bildes vom Korrosionsverhalten der Legierungen im statischen Hochdruckversuch sowie für die Durchführung zahlreicher grundlegender Untersuchun-

gen. Sie wurden bei 600 °C, 70 at, an sieben verschiedenen Heißdampf-Legierungen unter Variation der Legierungszusammensetzung sowie des Oberflächen- bzw. Gefügestandes durchgeführt. Dabei wurden Proben der bereits genannten Legierungen im lösungsgeglühten, elektropolierten Zustand und geschmirgelten Lieferzustand in den sauerstoffarmen Dampf entgastem Wassers bei 600 °C, 70 at eingesetzt.

#### 4.4. Versuchsergebnisse

##### 4.4.1. Ergebnisse analoger Versuche

Die Ergebnisse sind mit denen der atmosphärischen Kreislaufversuche qualitativ voll identisch (Bild 8): Eine sehr differenzierte Korrosionsbeständigkeit der elektropolierten, lösungsgeglühten Proben, eine sehr ähnliche, für die austenitischen CrNi-Stähle stark erhöhte Korrosionsbeständigkeit aller kaltverformten Proben; entsprechend dem sehr niedrigen Sauerstoffgehalt des Dampfes, eine kräftige Korrosion der elektropolierten, lösungsgeglühten Proben, eine mäßige deckschichtbildende Korrosion der geschmirgelten Proben. Ein Einfluß des gegenüber den Kreislaufversuchen erhöhten Dampfdruckes ist nicht erkennbar.

##### 4.4.2. Einfluß der Kaltverformung

Zur Überprüfung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Heißdampfkorrosion und Kaltverformung des Materials wurden elektropolierte Blechproben Incoloy 800 im feinkörnigen Anlieferungszustand durch Kaltwalzen in einen definierten Verformungszustand (10, 30, 50, 60, 70 und 90 %) gebracht und in Heißdampf von 600 °C, 70 at im Autoklaven während 1000 Stunden der Korrosion unterworfen. Gemäß den in Zeitabhängigkeit dargestellten Versuchsergebnissen (Bild 9) ist eine negative Exponentialfunktion (Bild 10) geeignet, den Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Heißdampfkorrosion und dem Grad der Kaltverformung wiederzugeben. Die Resultate sind in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Versuchen an gleichartig vorbehandeltem Material in den semidynamischen Laborkreisläufen von Atmosphärendruck und Sauerstoffgehalten von etwa 1 ppm, also nicht spezifisch für die Autoklaven-Bedingungen. Gemäß den Ergebnissen entsprachen die korrodierten Metallmengen geschmirgelter Proben Incoloy 800 denen von gewalztem, 85 bis 90 % kaltverformtem Material. Es kann also gefolgert werden, daß durch

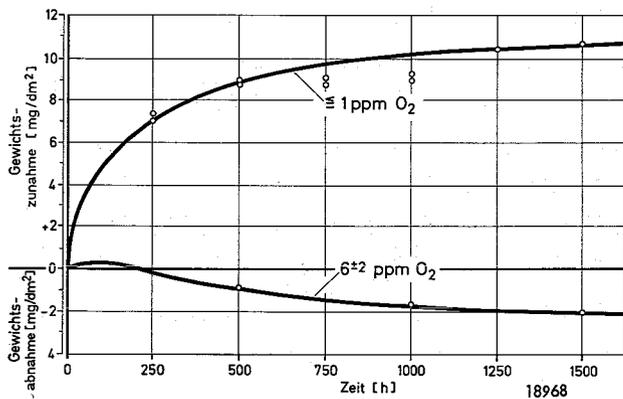


Bild 7. Heißdampfkorrosion von Incoloy 800. Gewichtsänderungen geschmirgelter Blechproben bei 620 °C, 1 at, 2 bis 4 cm/s und verschiedenen Sauerstoffgehalten.

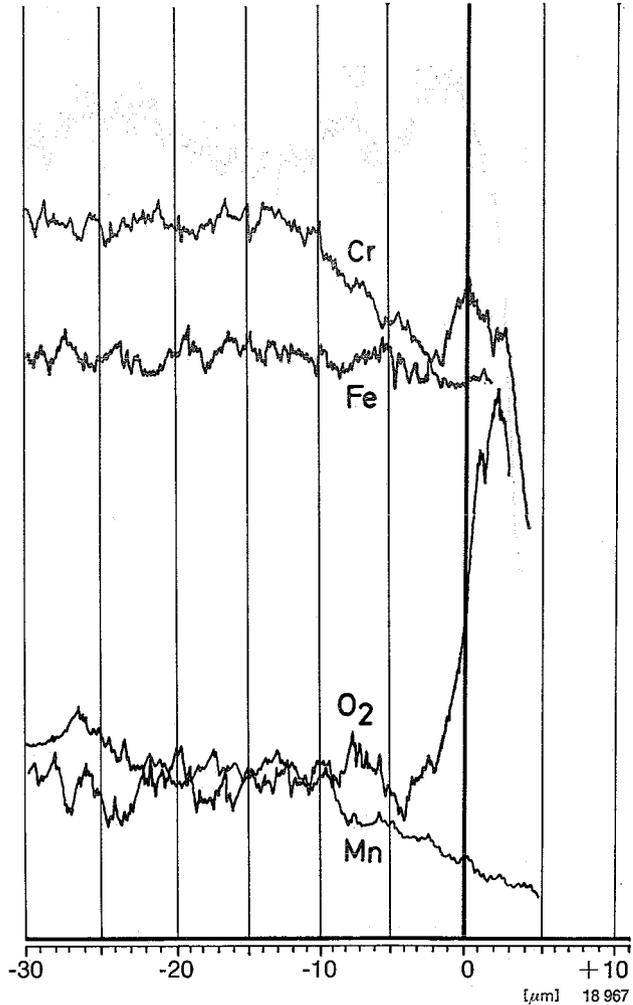


Bild 6. Incoloy 800(T)-Blechprobe, 2531 h, Heißdampf 1 at, 620 °C.

Schmirgeln in einer Oberflächenschicht von etwa 5 μm ein 85 bis 90 % kaltverformter Zustand eingestellt worden ist.

Durch den Kaltwalzvorgang wurde von 50 % Kaltverformung an, eine zunehmende Zerstörung des metallischen Gefüges unter Kornverfeinerung hervorgerufen und im metallografischen Querschliff und seiner fotografischen Auswertung (Bilder 11 und 12) nachgewiesen. Es wurde deshalb die Frage aufgeworfen, ob

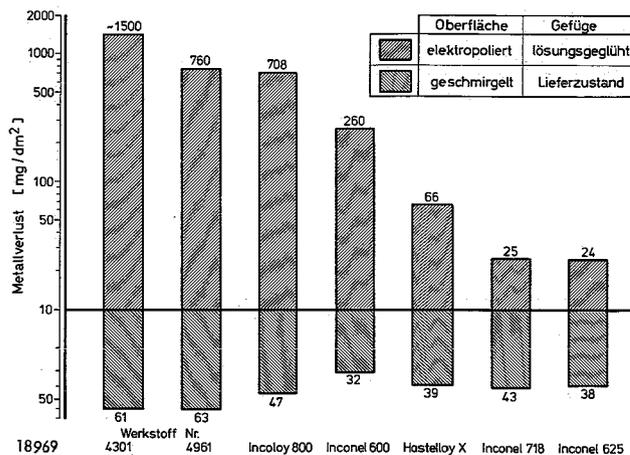


Bild 8. Isotherme Heißdampfkorrosion austenitischer CrNi-Stähle und Nickelbasislegierungen im lösungsgeglühten, elektropolierten und geschmirgelten Oberflächenzustand bei 600 °C, 70 at, während 1000 h; Vergleich der Metallverluste nach dem Entzundern.

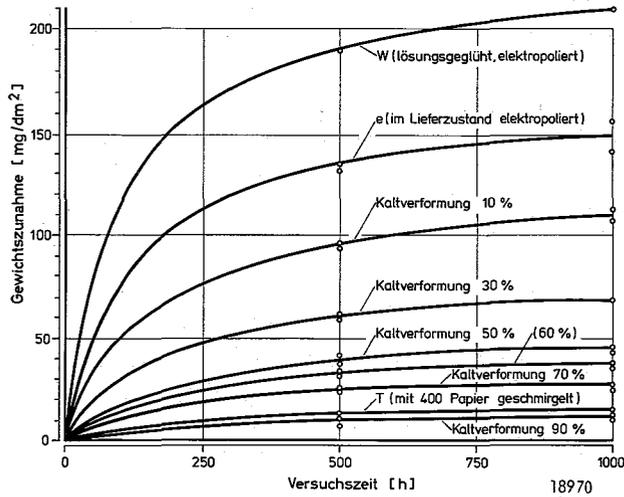


Bild 9. Heißdampfkorrosion von Incoloy 800-Blechproben unterschiedlichen Kaltverformungsgrades während 1000 h bei 600 °C, 70 at.

nicht auch die verminderte Korngröße einen die Korrosionsbeständigkeit erhöhenden Einfluß ausübt; denn der mit zunehmendem Grad der Kaltverformung ab 30 bis 50 % auftretende geringfügige Anstieg (im Zustand der Sättigung) der Versetzungsdichte läßt keine weitere Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, im Gegenteil bei 90 % sogar eine Abnahme während der Korrosionsreaktion durch Rekristallisation und Bildung von Primärkeimen erwarten.

#### 4.4.3. Einfluß der Korngröße

Zur Klärung des quantitativen Zusammenhangs zwischen der korrodierten Metallmenge und der Korngröße des Gefüges wurde an Blechproben Incoloy 800 verschiedener Korngröße – eingestellt durch einstündige Glühungen zwischen 850 und 1250 °C – Korrosionsversuche in Heißdampf von 600 °C, 70 at, während 1000 Stunden im Autoklaven durchgeführt. Bild 13 zeigt, daß tatsächlich eine Proportionalität zwischen den korrodierten Metallmengen und den

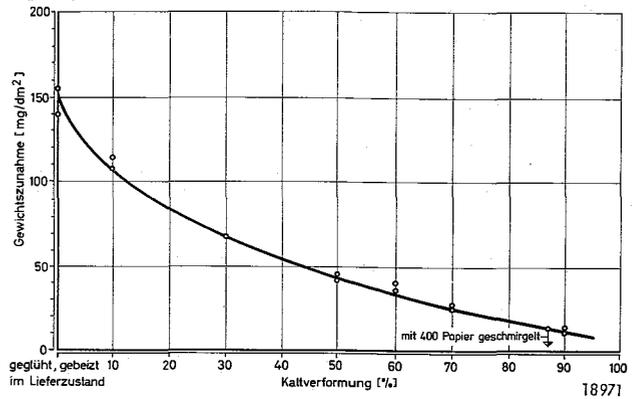


Bild 10. Heißdampfkorrosion von Incoloy 800-Blechproben. Abhängigkeit der Gewichtszunahme vom Grad der Kaltverformung nach 1000 h im Autoklav bei 600 °C, 70 at.

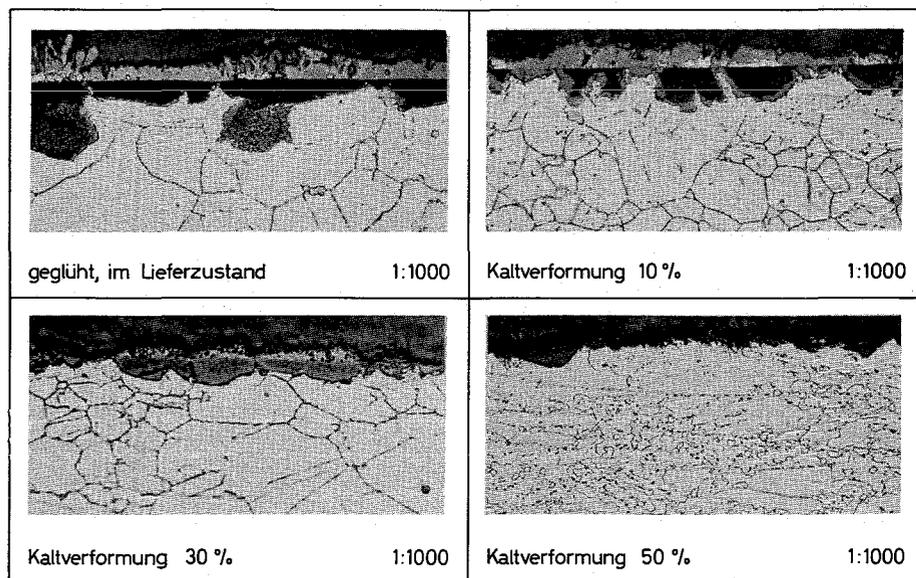
Temperaturen der Glühbehandlungen des Materials besteht, wobei anstelle der Glühtemperaturen auch die Korngrößen angesetzt werden könnten. Die laufenden Untersuchungen sind auf die Bestimmung der den Glühtemperaturen zuzuordnenden Korngrößen sowie auf das Korrosionsverhalten von feinkörnigerem Material > 8 (ASTM) ausgerichtet. Sie werden zeigen, welcher zusätzlicher Einfluß durch die Kornverfeinerung von hohen Kaltverformungsgraden auf die Korrosionsbeständigkeit ausgeübt wird. Es zeichnet sich jedoch schon jetzt deutlich ab, daß die Kaltverformung über zwei Mechanismen wirksam wird. Bei niedrigen bis mittleren Kaltverformungsgraden: durch Erhöhung der Versetzungsdichte, bei mittleren bis höheren Kaltverformungsgraden: durch den zusätzlichen Einfluß einer Kornverfeinerung unter Erhöhung der Zahl der freien Diffusionswege für eine selektive Diffusion und Oberflächenoxidation, vor allem des Chroms.

#### 5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen lehrten, daß das Korrosionsverhalten der untersuchten Legierungen stark von dem Vorbereitungszustand und den Einsatzbedingungen beeinflusst wird. Dafür legen die hier z. T. quantitativ beschriebenen Einflüsse: des Sauerstoffgehalts im Heißdampf, der Kaltverformung und der Korngröße des Materials, beredtes Zeugnis ab.

##### 5.1. Austenitische CrNi-Stähle

Austenitische CrNi-Stähle zeigten bei 600 bis 620 °C in den hier untersuchten niedriger legierten Versionen, wie Werkstoff-Nr. 4301 und 4961, eine unterschiedliche Beständigkeit gegen Heißdampfkorrosion. Die auf geglähten Proben gebildeten Oxidschichten waren besonders empfindlich gegen Temperaturwechsel. Wegen der verminderten Haftfestigkeit wurde die



18972

Bild 11. Heißdampfkorrosion von elektroplierten Incoloy 800-Blechproben in Abhängigkeit vom Grad der Kaltverformung bei 600 °C, 70 at, während 1000 h.

weitere Korrosion nicht verlangsamt. Durch oberflächliche Kaltverformung ließ sich ihre Beständigkeit jedoch drastisch erhöhen und die korrodierte Metallmenge auf den 40. Teil vermindern. Das höher legierte Incoloy 800 zeigte eine gute Beständigkeit gegen Heißdampfkorrosion und eine verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit der Oxidbedeckung. Die Korrosion des Incoloy 800 nahm zu bei oberflächlicher Chromverarmung und bei Grobkornbildung; sie ließ sich durch Kaltverformung bis auf den 10. Teil des an lösungsgeglühtem, elektrolytisch poliertem Material gemessenen Wertes vermindern. Die auf kaltverformten

Stählen gebildeten chromreichen Oxide wurden durch kleine Sauerstoffgehalte in Dampf aufoxidiert und als dampflösliche Oxidhydrate in das Kondensat überführt.

### 5.2. Nickelbasislegierungen

Die untersuchten Nickel-(Molybdän-, Niob-) Legierungen zeigten eine äußerst gute Korrosionsbeständigkeit. Die Oxidschichten waren sehr dünn, doch haftfest. Die Korrosion dieser Legierungen wurde auf chromverarmten Oberflächen beschleunigt, durch Grobkornbildung und Kaltverformung nur wenig verstärkt. Im letzteren Fall konnte in sauerstoffhaltigem Heißdampf – wohl durch  $\text{CrO}_3$ -Transport – sogar ein geringfügig höherer Metallverlust als auf einer korrodierten, grobkörnigen, elektrolytisch polierten Oberfläche beobachtet werden.

Für die Auswahl eines geeigneten Materials zur Dampfüberhitzung bei Oberflächentemperaturen zwischen 600 und 700 °C erscheint unter konventionellen und nuklearen Aspekten die Verwendung eines feinkörnigen, etwas kaltverformten CrNi-Stahls mit 20 % Chrom und 20 bis 30 % Nickel empfehlenswert. Die Verbesserung dieser Werkstoffklasse durch eine weitergehende, auf die Oberfläche begrenzte Kaltverformung erscheint möglich, muß jedoch im dynamischen langzeitigen Kreislaufexperiment geprüft werden.

### Danksagung

Für experimentelle Hilfe bin ich den Herren H. v. Berg, A. Hünlich und E. Pott zu besonderem Dank verpflichtet.

### Schrifttum

- [1] Spalaris, C. N., Douglass, D. L., Comprelli, F. A. und Reynolds, M. B.: GEAP-3875 (1962).
- [2] Spalaris, C. N.: Nucleonics 21 (1963), S. 41/49.
- [3] Pearl, W. L., Gaul, G. G. und Wozadlo, G. P.: Nucl. Sc. Eng. 17 (1963), S. 30/41 und 19 (1964), S. 274/295.
- [4] Brush, E. G.: Nucl. Appl. 1 (1965), S. 246/251.
- [5] Pearl, W. L. und Wozadlo, G. P.: Corr. (NACE) 21 (1965), S. 260/267.
- [6] Pearl, W. L., Brush, E. G., Gaul, G. G. und Wozadlo, G. P.: Corr. (NACE) 21 (1965), S. 235/245.

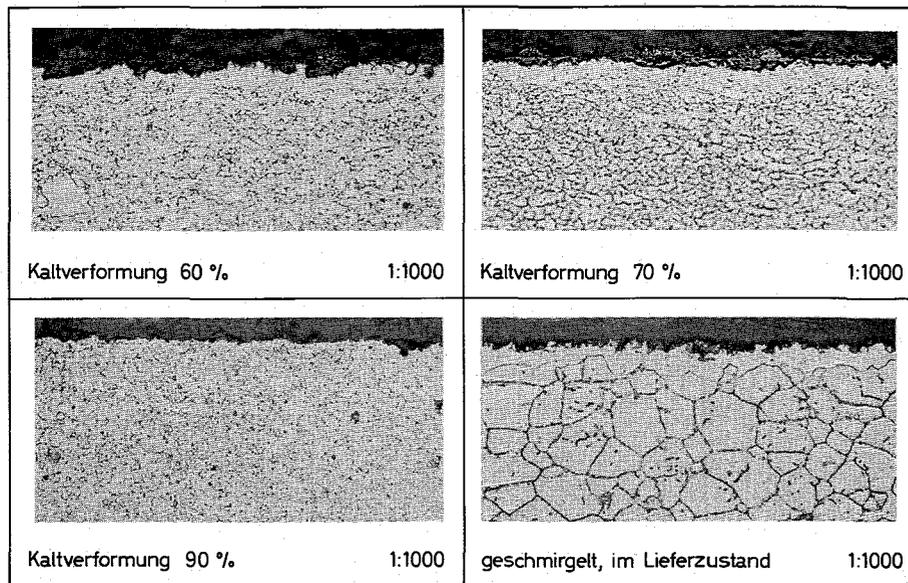


Bild 12. Heißdampfkorrosion von elektrolytischen Incoloy 800-Blechproben in Abhängigkeit vom Grad der Kaltverformung bei 600 °C, 70 at, während 1000 h.

- [7] Wozadlo, G. P. und Pearl, W. L.: Corr. (NACE) 21 (1965), S. 355/369.
- [8] Brush, E. G., Leistikow, S. und Pearl, W. L.: Nucl. Appl. 3 (1967), S. 6/7.
- [9] Pearl, W. L., Brush, E. G., Gaul, G. G. und Leistikow, S.: Nucl. Appl. 3 (1967), S. 418/432.
- [10] Rabin, S. A.: GEAP-5481 (1967).

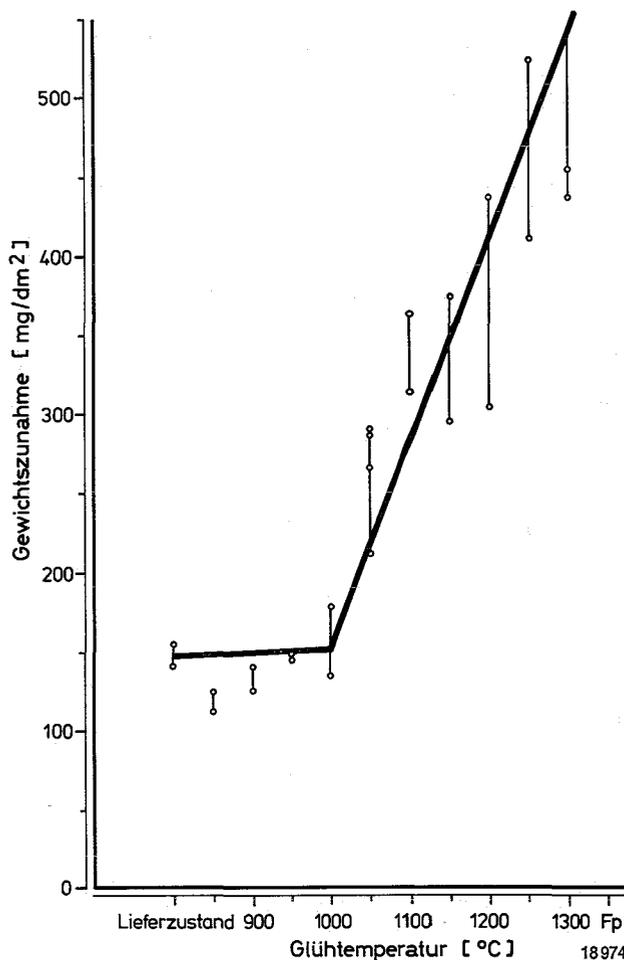


Bild 13. Isotherme Heißdampfkorrosion von Incoloy 800-Blechproben. Abhängigkeit der Gewichtszunahme von der Glüh- und Korrosionstemperatur. Korrosion: 600 °C, 70 at, 1000 h; Glühung: 1 h.

- [11] Rittenmyer, G.J.: GEAP-5510 (1967).
- [12] AEG-Bericht Nr. 1465 (1969) und Garzarolli, F. Möller, U. Trinkl, A. und Uhde, W.: Atomwirtschaft 12 (1970), S. 587.
- [13] Ravndal, F.: AE-308 (1967).
- [14] Board, J., Holyfield, G. und Dalley, J.: J. Intern. Et. Oxyd. Met. (1965), S. 163/173.
- [15] Pearl, W. L. und Leistikow, S.: GEAP-5175, 16-8/16-12 (1966).
- [16] Leistikow, S., Pott, E. und v. Berg, H.: KFK-Bericht 1054 (1969) und 1301 (1970).
- [17] Leistikow, S.: Proc. 4th Int. Congr. Met. Corr. Amsterdam 1969 (im Druck).
- [18] Coriou, H., Grall, L., Mahieu, C. und Pelras, M.: Rev. Met. LXV (1968), S. 643/650 und Int. Congr. Met. Corr. Amsterdam 1967 (im Druck).
- [19] Ruther, W. E., Schlueter, R. R., Lee, R. H. und Hart, R. K.: Corr. (NACE) 22 (1966), S. 147/155.
- [20] Stiefel, W.: Techn. Rundschau Sulzer 3 (1961), S. 21/27.
- [21] Ruther, W. E.: Proc. Nucl. Superh. Meeting Idaho Falls, COO-267 (1963).
- [22] Warzée, M., Maurice, M., Sonnen, C., Waty, J. und Berge, Ph.: Rev. Mét. 61 (1964), S. 593/601.
- [23] Warzée, M., Maurice, M., Hennaut, J., Waty, J. und Berge, Ph.: EUR-1735 f Vol. I (1964).
- [24] Ruther, W. E. und Greenberg, S.: J. Electrochem. Soc. 111 (1964), S. 1116/1121.
- [25] Pearl, W. L., Brush, E. G., Gaul, G. G. und Wozadlo, G. P.: GEAP-4760 (1965), S. 67/71.
- [26] Warzée, M., Hennaut, J., Maurice, M., Sonnen, C. und Waty, J.: J. Electrochem. Soc. 112 (1965), S. 670/674.
- [27] Warzée, M., Hennaut, J., Maurice, M. und Berge, Ph.: Mem. Sc. Rév. Mét. LXII No. 3 (1965), S. 239/247.
- [28] Östberg, G., Unneberg, L., Pourbaix, M. de, Jansson, S., Hübner, W. und Hammar, L.: S-332 (1965), S-355 (1966).
- [29] Warzée, M., Sonnen, C., Cremer, J. und Berge, Ph.: EUR-3387 f (1967).
- [30] Warzée, M. und Sonnen, C.: EUR-1735 f Vol. II (1967).
- [31] Berge, Ph.: EUR-3776 f (1968).
- [32] Jansson, S., Hübner, W. und Pourbaix, M. de: Br. Corr. J. 4 (1969), S. 21/31.
- [33] van Tilborg, P. J. und van der Linde, A.: RCN-109 (1969).
- [34] React. Mater. 7, 120-121 (1964).
- [35] F. Eberle u. J. H. Kitterman: ASME-Publ. »Behavior of Superheater Alloys in High Temperature, High Pressure Steam«, New York 1968, S. 67-113.
- [36] Maffei, H. P.: US-UK Libby-Cockcroft Techn. Newsletter No. 1 (1963).
- [37] Pessi, H.: Proc. Nucl. Superh. Meet. No. 7 Sioux Falls South Dakota TID-7658 resp. COO-266 (1962). Proc. Nucl. Superh. Meet. No. 8, Idaho Falls, Idaho, TID-7624 resp. COO-267 (1963).

## Diskussion zum Referat von S. Leistikow

Freier, R. K., Hamburgische Electricitäts-Werke, Hamburg:

»Wurden die Untersuchungen zur Auswahl von Brennelementhüllmaterial durchgeführt?«

Leistikow, S., Kernforschungszentrum, Karlsruhe:

»Es ging im Prinzip um das Korrosionsverhalten verschiedener Heißdampf-Materialien bei technischer Anwendungstemperatur, im speziellen jedoch um die sinnvolle Materialauswahl und Hüllrohrspezifikation für Heißdampfreaktor-Brennelemente.«

Freier, R. K.:

»Was ist die obere Anwendungsgrenze der Zircaloy- und Incoloy 800-Legierung?«

Leistikow, S.:

»Als Brennelementhüllmaterial sind Zirkonium-Legierungen in Dampf bis max. 475 °C verwendbar – die Legierung Incoloy 800 bis etwa 700 °C.«

Freier, R. K.:

»Warum wird Incoloy 800 im konventionellen Kraftwerksbereich nicht eingesetzt?«

Leistikow, S.:

»Der Anwendung des Incoloy 800 im konventionellen Kraftwerk steht im Prinzip nur der hohe Preis (Nickelgehalt 30%)

entgegen. Die für Dampftemperaturen von 500 bis 600 °C erforderliche Korrosionsbeständigkeit wird auch von niedriger nickellegierten CrNi-Stählen erbracht.«

Freier, R. K.:

»Wie stehen Sie zu Inconel 600?«

Leistikow, S.:

»Das Incoloy 800 ist für Wärmetauscher von Kernkraftwerken der Kraftwerksunion vorgesehen und löst damit das bislang favorisierte, neuerdings viel diskutierte Inconel 600 ab. Die Siemens AG führt mit diesem Material eine Reihe von Korrosionsversuchen durch, die vor allem das Spannungskorrosionsverhalten prüfen sollen.«

Schoch, W., Großkraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft, Mannheim:

»Bei Verwendung von ferritischem Material werden Eisenoxide zu Schwierigkeiten auf den Canningoberflächen führen.«

Effertz, P.-H., Allianz-Zentrum für Technik GmbH, Ismaning:

»Wurden 13%ige Cr-Stähle mituntersucht?«

Leistikow, S.:

»Nein, diese finden in einem Folgeprogramm Berücksichtigung.«