

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

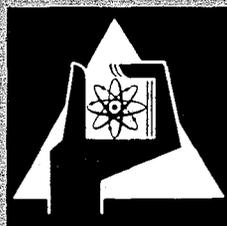
Februar 1971

KFK 1301

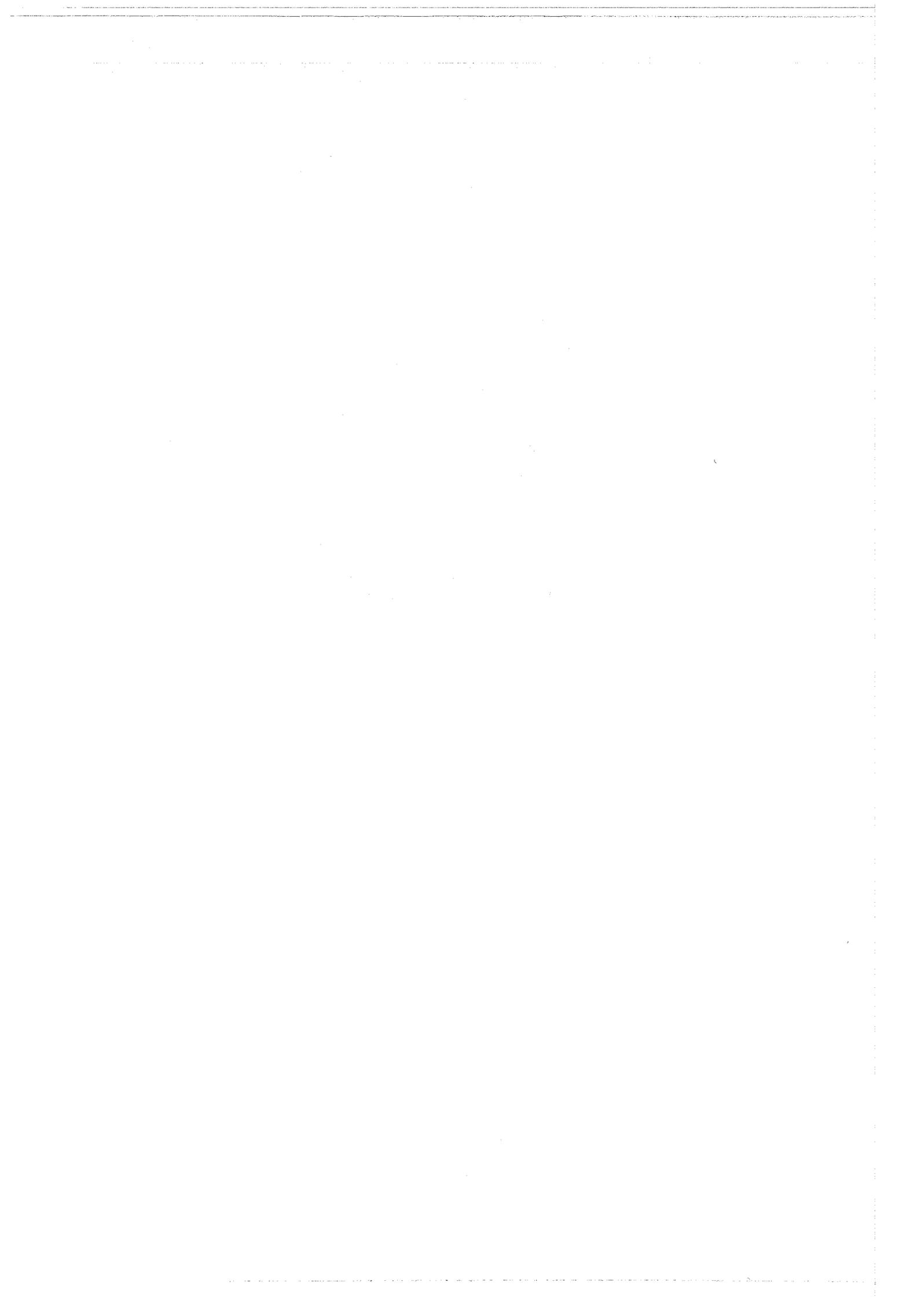
Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Langzeitige Korrosionsuntersuchungen von austenitischen CrNi-Stählen  
und Nickelbasislegierungen in Heißdampf (620°C, 1at) unter besonderer  
Berücksichtigung des Verhaltens kaltverformter Materialoberflächen

S. Leistikow, H. v. Berg, E. Pott



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1971

KFK 1301

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Langzeitige Korrosionsuntersuchungen von austenitischen CrNi-Stählen  
und Nickelbasislegierungen in Heißdampf ( $620^{\circ}\text{C}$ , 1 at) unter besonderer  
Berücksichtigung des Verhaltens kaltverformter Materialoberflächen

S. Leistikow

H. v. Berg

E. Pott

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Kurzfassung

Als Beitrag zu einer sachgerechten Auswahl von Brennelement-Hüllmaterial für die nukleare Dampfüberhitzung wurde die isotherme Heißdampfkorrosion von sieben Heißdampfmaterialien in mindestens drei verschiedenen Vorbehandlungszuständen bei 620°C, 1 at während 5000 Stunden in semidynamischen Laborkreisläufen untersucht. Die Versuche wurden durch diskontinuierliche gravimetrische Messungen, durch Analysen des Dampfkondensates sowie durch metallographische Methoden ausgewertet.

Die Untersuchungen bestätigten für die Materialien im spannungsarmen Zustand das differenzierte Bild der mit zunehmendem Nickelgehalt ansteigenden Korrosionsbeständigkeit, und eines die Korrosion erhöhenden Einflusses oberflächlicher Chromverarmung und Kornvergrößerung. In den durch Schmirgeln kaltverformten Oberflächenzuständen ergab sich eine sehr einheitliche, im wesentlichen aber für die CrNi-Stähle stark gesteigerte Korrosionsbeständigkeit, die aufgrund selektiver Chromoxydation in der metallischen Oberfläche auftrat und langzeitige Wirksamkeit behielt.

## Abstract

As contribution to a suitable choice of cladding materials for nuclear superheat reactors seven superheat materials were tested in semidynamic loop experiments at 620°C, 1 at during 5000 hours and in three different surface-or bulk conditions. The experiments were evaluated by gravimetric measurements, chemical analysis of the steam condensate, and metallography.

The experiments verified the increased corrosion resistance of nickel alloys in case of annealed material, the effect of increasing corrosion in case of oxidation of chromium depleted surfaces or coarse grain structures. Cold worked specimens of all alloys tested corroded uniformly and to an extent which was strongly diminished in the case of the CrNi steels. The high corrosion resistance which was built up by selective chromium diffusion and oxidation proved its long-time effectiveness through 10 000 hours of testing.



## 1. Einleitung

Im Jahre 1962 faßten C. N. Spalaris und Mitarbeiter der General Electric Company in einer Literaturübersicht (1) alle verfügbaren Ergebnisse über das Korrosionsverhalten von ferritischen und austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen in Heißdampf für den Bau und Betrieb eines thermischen Überhitzerreaktors zusammen. Es zeigte sich dabei, daß bis zu diesem Zeitpunkt eine systematische Untersuchung der Heißdampfkorrosion dieser Legierungstypen nur selten oder unzureichend durchgeführt worden war. Über potentielle Kreislauf- und Strukturmaterialien waren zwar Erfahrungen unter Anwendung der speziellen Bedingungen der Kraftwerkstechnik gesammelt worden; doch die Beurteilung des langzeitigen Korrosionsverhaltens von Materialien, die im Reaktor in Form von <sup>den</sup> Brennstoff umhüllenden, dünnwandigen Rohren bei hohen Wärmeflüssen, mechanischen Spannungen und Neutronenbestrahlung der Heißdampf-Korrosion in Gegenwart von radiolytischem Sauerstoff und Wasserstoff eingesetzt werden sollten, konnte nur im Analogieschluß und nicht auf der Basis langjähriger Erfahrungen vorgenommen werden.

Aufgrund des damals allseitig wachsenden Interesses an der nuklearen Dampfüberhitzung war die Feststellung der Anlaß für viele Laboratorien (Tab. 1) Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen an potentiellen Brennelement-Hüllmaterialien aufzunehmen, die sich aus Gründen des Preises der Verarbeitbarkeit, der Hochtemperatur- und Neutronenversprödung sowie der Neutronenökonomie auf Legierungen mit möglichst kleinem Nickelgehalt bei ausreichender Festigkeit und Beständigkeit gegen Hochtemperatur-, Lochfraß- und Spannungskorrosion konzentrierten. Dazu zählen auch die vorliegenden Untersuchungen des Kernforschungszentrums Karlsruhe, die Ende 1967 begonnen und Mitte 1970 beendet wurden. Ihre Resultate sind Gegenstand dieses Berichtes.

## 2. Literaturübersicht

Seit dieser Zeit sind systematische Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen vor allem von der General Electric Company durchgeführt worden (2-11). Ihre Arbeiten gingen im wesentlichen dem Bau und Betrieb des ESADA VALLECITOS EXPERIMENTAL 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, 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 3 Jahre erfolgreich erprobt.

Ähnlich umfangreich waren die Arbeiten der Allgemeinen Electricitätsgesellschaft (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 Heißdampf-Kreislauf des Siedewasserreaktors Kahl konzentrierten (12). Eine Brennstab-Bestrahlung wurde auch im Reaktor R 2 in Studsvik (13) ausgeführt.

Aus den zahlreichen Veröffentlichungen kann gefolgert werden, daß die Heißdampfmaterialien

- 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 3 Jahren bei Temperaturen um 600-700°C ohne nachhaltige Beeinträchtigung von Wandstärke, 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, 29-31) und schwedischen (13,28,25) Laboratorien durchgeführten isothermen Korrosions-

untersuchungen wurden in kleineren Anlagen wie Autoklaven, Laborkreisläufen etc. vorgenommen und hatten im wesentlichen das Studium von einflußreichen Parametern zum Ziel. Im einzelnen lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen.

### Einfluß der Reaktionszeit

Trägt man die nach Entzunderung der Proben gravimetrisch gemessenen Verluste korrodierten Metalles 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 500-1000 Stunden durch eine lineare Funktion (6,9)

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

annähern läßt. Dabei bedeuten

$\Delta W$  = korrodierte Metallmenge ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) oder Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )

$W_0$  = durch Schnitt der linearen Funktion mit der Ordinate extrapolierte Konstante ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) oder ( $\mu\text{m}$ )

$k_l$  = lineare Korrosionsgeschwindigkeitskonstante ( $\text{mg}/\text{dm}^2$  Monat) oder ( $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ )

$t$  = Reaktionszeit (Monate) oder (Jahre)

### Einfluß der Oberflächenzusammensetzung

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

### Einfluß von Legierungselementen

In Eisenbasislegierungen mit 17% Cr üben Nickel-Gehalte von 25-65% einen die Korrosionsbeständigkeit erhöhenden Einfluß aus, der bei 45% sein Optimum hat. Nickelreichere Legierungen zeigen unter Gefügedurchdringung interkristallinen Korrosionsangriff. Siliziumzusätze  $\geq 3\%$  zu einer 17Cr-15Ni-Legierung verbessern das Korrosionsverhalten. Molybdänzugaben  $> 5\%$  erniedrigen die Korrosionsgeschwindigkeit, so war z.B. das Ausmaß der Korrosion bei einem Mo-Gehalt von 5% gegenüber einer Mo-freien Legierung um das Fünf-

fache erniedrigt. Die Wirkungen von Mo + Si sind additiv. Bei einem Gehalt von 25% Nickel setzten Chromzugaben von 10-25% 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).

#### Einfluß von Kaltverformung

Kaltverformung der Probenoberfläche - vor allem durch eine schmirgelnde, die Kornstruktur zerstörende Vorbebehandlung - aktiviert das Chrom zu selektiver Diffusion und Oxydation 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 Glühbehandlungen läßt sich dieser Einfluß rückgängig machen. Die dazu notwendigen Temperaturen sind von der Legierungszusammensetzung abhängig.

#### Einfluß der Korngröße

Je feiner das Korn des metallischen Gefüges umso größer ist die Zahl der Korngrenzen mit Durchstoßpunkten in der Metalloberfläche und damit die leichten, bevorzugten Diffusionswege des Chroms zur selektiven Oxydation der Metalloberfläche (14, 29). Kornverfeinerung ist mit Zunahme, Kornvergrößerung mit Abnahme der Korrosionsbeständigkeit verbunden (29).

#### Einfluß von Voroxydation

Eine Voroxydation von Incoloy 800-Blechproben bei 500°C während 388-2911 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).

#### Einfluß der Dampftemperatur

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

### 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.

### 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/sec) schneller als in einer schnellen (50 m/sec) (25). An vier austenitischen CrNi-Stählen wurde im Vergleich zu statischen Bedingungen keine verstärkte Korrosion durch Erosion als Folge erhöhter Dampfgeschwindigkeit bei Versuchen bei 310°C, 640°C sowie 580-680°C und 30 atm gefunden (32).

### Einfluß des Sauerstoffgehaltes von Dampf

Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Korrosion verschiedener Heißdampfmaterialien wurde bei 550°C als korrosionsfördernd bei Steigerung von < 0,05 auf 3-4 ppm befunden (36). In Kurzzeitversuchen wurde an Incoloy 800 bei Erhöhung von 0,03 auf 30 ppm eine Verdopplung 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>-Gehaltes auftrat. Das dürfte u.a. auf das Fehlen einer äußeren α-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 Oxydation mit einer besonders chromreichen Oxidschicht bedecken und einen teilweisen Abtrag dieser Schicht durch Aufoxydation  $2Cr_2O_3 + 3 O_2 \rightarrow 4CrO_3$  und Transport über die Dampfphase in das Kondensat erleiden (16).

Einfluß des Wärmeüberganges

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

Als Beispiel sei der folgende Vergleich wiedergegeben.

Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeitskonstanten von isothermen und Wärmeübergangsversuchen bei 620°C in Heißdampf (6,9)

Legierung	Isotherm		WÜ	
	k <sub>l</sub>	ΔW <sub>o</sub>	k <sub>l</sub>	ΔW <sub>o</sub>
Incoloy 800	5,9 ± 7,7	385 ± 56	32 ± 8	100 ± 100
Inconel 625	3,1 ± 2,4	98 ± 17	17 ± 3	150 ± 150

Einfluß der Neutronenbestrahlung

Nachuntersuchungen an höher belasteten Stäben der EVESR-Beladungen Mark II, III und V mit den Materialien 304 ss, 310 ss, Incoloy 800 und Inconel 600 ergaben einen ebenmäßigen Korrosionsangriff, der selbst im Fall der während 18 000 bis 25 000 Stunden bei Oberflächentemperaturen von max. 743°C und Wärmeflüssen von 50-90 W/cm<sup>2</sup> belasteten Elemente Wandstärkeverluste von 25 µm nicht überschritt (10,11).

Versuchsbestrahlungen eines Brennelementbündels im Heißdampf-Kreislauf (VKL) des Kahler Siedewasserreaktors mit den Werkstoffen Incoloy 800, Hastelloy X 280 und Inconel 625 bei max. 650°C, 70 at, 50 W/cm<sup>2</sup> während 5850 Std. bis zu einem Abbrand von 3700 bis 6500 MWd/tU ergaben für Incoloy 800 einen Korrosionsabtrag von 1-3 µm; für die anderen Legierungen konnte die sehr geringfügige korrodierte Metallmenge mangels hafter Oxidschicht nicht bestimmt werden. Der Einzelstab D1 und das Dreierstabbündel D2 mit dem Hüllmaterial Inconel 625 wurden bei den maximalen Hüll-

rohrtemperaturen von 670 resp. 650°C und den maximalen Stableistungen von 425 resp. 320 W/cm während etwa 2 Jahren bis zu einem Abbrand von 80 000 resp. 36 000 MWd/tU bestrahlt. Die durch Korrosion verursachte Schwächung der Wandstärke betrug 12 resp. 5  $\mu$ m (12). Sie entsprach damit den unter geringeren Wärmeflüssen ohne Neutronenbestrahlung gefundenen Werten (9).

Es kann deshalb festgestellt werden, daß die bislang bekannten Ergebnisse der durch Neutronenbestrahlung und zahlreichen Änderungen des Reaktor-Betriebszustandes überlagerten Heißdampf-Korrosion in den aus out-of-pile Wärmeübergangsversuchen extrapolierten Ausmaßen blieb oder sie nicht wesentlich überschritt.

#### Zusammenfassung über den Einfluß der verschiedenen Parameter

Zusammenfassend ergibt sich also 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
- Voroxydation 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 qualitative Einfluß der Parameter Druck, Strömungsgeschwindigkeit, thermischer Zyklen und Neutronenbestrahlung und ihre quantitative Beschreibung sind weitgehend unsicher, da sie noch nicht Gegenstand systematischer Untersuchungen waren.

### 3. Aufgabenstellung

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

- Oberflächen- und Gefügezustand des Materials,
- überlagerten mechanischen Spannungszuständen des Materials,
- Gasgehalt des Dampfes,
- Wärmefluß in der Materialwandung -
- Neutronenbestrahlung im Reaktor.

Im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde daher ein Entwicklungsprogramm (Abb. 1a) 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 eine dieser Parameterstudien wird im folgenden berichtet, die Beschreibung der drei übrigen technischen Experimente wird demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Das Versuchsprogramm des vorliegenden Vergleiches des langzeitigen Korrosionsverhaltens der verschiedenen Heißdampf-Materialien wurde unter den folgenden Aspekten durchgeführt:

- Es sollte als Trainingsprogramm für das technische Personal in der Vorbereitung, Versuchsdurchführung und Auswertung der verschiedenen Heißdampf-Materialien und ihren Oxydationsprodukten dienen, besonders im Blick auf ähnliche, doch ungemein teure und schwierigere Heißdampf-Korrosionsversuche unter Wärmeübergang, die demnächst folgen werden.
- Zum Vergleich der Resultate von isothermen Laborkreislaufversuchen bei langsamer Dampfströmung und Atmosphärendruck und solchen von Hochdruck-Kreislaufversuchen, d.h. zur Überprüfung der Aussagekraft einfacherer, billigerer Experimente.
- Zum Studium der Einflußgrößen Oberflächenzustand, Korngröße und Sauerstoffgehalt sowie besonders der kaltverformenden Oberflächenbehandlung des Materials im Langzeitversuch.

- Zu einer verbesserten mikroanalytischen Auswertung der Veränderungen im System Metall/Metalloxid/Dampf resp. Dampfkondensat.

#### 4. Experimenteller Teil

##### 4.1 Versuchsmaterial

Das Versuchsmaterial wurde in 1 m<sup>2</sup> und 1 mm starken Blechtafeln im geglähten und gebeizten Zustand angeliefert. Die Härtemessungen (Tab.4 ) bestätigten einen spannungsarmen Gefügezustand, die chemischen Analysen (Tab. 2) entsprachen der erforderlichen Materialzusammensetzung. Aus den Blechtafeln wurden Proben der Abmessung 50 x 20 mm ausgestanzt und zur Aufhängung durchbohrt.

##### 4.2 Oberflächenvorbehandlung

###### 4.2.1 Anlieferungszustand (A)

Zur Verwendung des Materials im Anlieferungszustand wurden die Materialproben naßmechanisch gereinigt und ohne weitere Vorbehandlung im Ultraschallbad entfettet.

###### 4.2.2 Elektropolierter Zustand (e)

In diesem Fall wurde der angelieferte Zustand nicht verändert, die Oberfläche nur durch den unter 4.2.5 genannten Elektropoliervorgang gereinigt und gespült.

###### 4.2.3 Technische Qualität (T)

Zum Zweck der Korrosionsuntersuchung wurde der letzte reinigende und korrigierende Fertigungsschritt von Brennelement-Rohren durch Überschmiegeln der Probenoberfläche mit 400erter Schmirgelpapier simuliert. Es wurde dabei Wert darauf gelegt, die matte Oberflächenschicht der angelieferten Proben vollständig zu entfernen und die Probe anschließend sorgsam mit Wasser zu reinigen.

###### 4.2.4 Lösungsgeglühter Anlieferungszustand (R)

Dazu wurden die angelieferten Proben in Argon lösungsgeglüht und gereinigt.

#### 4.2.5 Wissenschaftliche Qualität (W)

Zur Untersuchung eines ausscheidungsarmen grobkörnigen Gefügestandes, dessen glatte Oberfläche weitgehend der Legierungszusammensetzung entspricht, wurde das Blechmaterial

- in einem Elektrolyten aus 45%iger Phosphorsäure, 30%iger Schwefelsäure und 25% Wasser bei 8 V und 10 A unter Abtrag von mindestens 15 µm metallischer Schichtdicke elektropoliert, sodann
- einer einstündigen Lösungsglühung bei 1050°C und schnellem Abkühlen im Vakuum unterzogen, sowie
- einer erneuten Elektropolitur unter den unter 1. erwähnten Bedingungen unterworfen und gespült.

#### 4.3 Chemische Zusammensetzung der Probenoberflächen

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen der Probenoberflächen der Legierung Incoloy 800 (Tab. 3) zeigten - in Bezug auf elektropolierte Oberfläche unveränderter Legierungszusammensetzung - über eine Tiefe von etwa 10 µm folgende Konzentrationsgradienten:

- für den gebeizten Anlieferungszustand eine oberflächliche Verarmung an Chrom, Mangan, Silizium und Titan, eine Anreicherung von Eisen und Nickel,
- für den geschmigelten Zustand einen oberflächlich erhöhten Nickel- und Siliziumgehalt.

Die Abb. 3 gibt die lokale Verteilung des Siliziums auf der Probenoberfläche in einer Elektronenstrahlmikrosonden-Aufnahme wieder.

Für den Anlieferungszustand der Legierung Hastelloy X wurde - erneut in Bezug auf die elektropolierte Oberfläche und die chemische Gesamtanalyse der Legierung - durch Röntgenfluoreszenzanalyse eine Abreicherung der gebeizten Oberfläche an Chrom, Mangan und Molybdän sowie eine leichte Anreicherung an Eisen nachgewiesen (Tab. 3).

Prinzipiell sollte also für gewalzte Bleche im gebeizten Anlieferungszustand mit leichter Chrom- und Manganverarmung, im geschmigelten Zustand mit leichter Siliziumanreicherung und im elektropolierten Zustand mit der unveränderten Legierungszusammensetzung gerechnet werden.

#### 4.4 Härtmessungen an den angelieferten Probenblechen

Zur Überprüfung des Anlieferungszustandes der Probenbleche wurde die Vickershärte von allen Legierungen gemessen. Die Werte sind in der Tab.4 wiedergegeben.

Es wird daraus ersichtlich, daß restliche Kaltverformung in Höhe von 5-10% allein bei den Legierungen Inconel 625 und Hastelloy X vorlag. Da die Heißdampf-Korrosion dieser Legierungen, wie später gezeigt wird, nur geringfügig von dem Grad der Kaltverformung abhängt, konnte vor Verwendung auf eine zusätzliche Wärmebehandlung verzichtet werden.

#### 4.5 Oberflächenstruktur der Probenbleche

Die auf das Incoloy 800 beschränkten Untersuchungen ergaben (16)

- bei Anwendung des Perth-0-Meters eine Rauigkeit von 2,5 - 3  $\mu\text{m}$  für den Anlieferungszustand, von 0,5  $\mu\text{m}$  für den geschmirgelten Zustand und eine Mikrowelligkeit von 1,25  $\mu\text{m}$  für den elektropolierten Zustand,
- bei Anwendung der Elektronenstrahlmikrosonde Sekundärelektronenbilder (Abb. 2), aus denen die oberflächlichen Rauigkeitsunterschiede deutlich ersichtlich sind.

Es ist wahrscheinlich, daß vor allem die sehr grobe, fein und tief strukturierte Oberfläche der Proben im gebeizten Anlieferungszustand eine anfänglich schnelle Sauerstoffaufnahme bis zur Bildung einer geschlossenen Oxidbedeckung begünstigt. Das gilt der reduzierten Rauigkeit entsprechend auch für die mechanisch geschmirgelten Proben. Doch können diese Untersuchungen mehr zur Charakterisierung des Ausgangszustandes und der ersten Reaktionszustände als zur Klärung des langzeitigen Korrosionsverhaltens beitragen.

#### 4.6 Versuchsdurchführung und -auswertung

Die Heißdampfkorrosions-Versuche wurden an den genannten Blechproben in semidynamischen, isothermen Laborkreisläufen (Abb.1b) bei 620°C, 1 atm, 2-4 cm/sec und 6±2 ppm Sauerstoffgehalt durchgeführt. Siehe dazu die ausführliche Darstellung (16). Dabei wurden routinemäßig und diskonti-

nuierlich Wägungen der Blechproben vor dem Versuchseinsatz, alle 500 Std. anlässlich der Versuchsunterbrechung und nach der Entnahme aus dem Versuchskreislauf durchgeführt. Parallel dazu wurden jeweils einige Proben zur Bestimmung des Metallverlustes vollständig entzündert und ausgewogen. Der Sauerstoffgehalt des Dampfes wurde einerseits bei  $6 \pm 2$  ppm (im zurückfließenden Kondensat gemessen) konstant gehalten, andererseits durch Edelgasspülung auf  $< 1$  ppm abgesenkt.

Die gravimetrische Auswertung der Versuche erfolgte durch:

1. Bestimmung der Gewichtsänderung der Proben

Hierbei wurde durch Differenzwägung (End- minus Anfangsgewicht) die durch das Metall aufgenommene Sauerstoffmenge bestimmt. Sie ist bei ebenmäßiger Korrosion und Bildung haftfesten Oxides repräsentativ für die Menge resp. Schichtdicke korrodierten Metalles und wird durch mechanische oder chemische Oxidverluste gestört.

2. Bestimmung des Metallverlustes der Proben nach Entzündung

Hierbei wurde durch Differenzwägung (Anfangsgewicht der unkorrodierten minus Endgewicht der entzünderten Probe) die Menge resp. Schichtdicke des korrodierten Metalles bestimmt. Es entspricht dabei ein Metallverlust von  $2000 \text{ mg/dm}^2$  einer metallischen Schichtdicke von  $25,4 \text{ } \mu\text{m}$  oder eine Korrosionsgeschwindigkeit von  $10 \text{ mg/dm}^2 \cdot 1000 \text{ Std.}$  einem Schichtverlust von  $1 \text{ } \mu\text{m/Jahr}$ .

3. Oxidverluste der Proben

Hierbei handelt es sich um die rechnerische Bestimmung des nicht haftfesten, als Oxid an das System verlorenen Metalles durch Berechnung der Differenz zwischen Metallverlust (2.) und der zur Bestimmung des Metallgehaltes mit einem stöchiometrischen Faktor multiplizierten Menge haftfesten Oxides.

Durch Anwendung der genannten gravimetrischen, aber auch von metallographischen und chemisch-analytischen Methoden (16) ließen sich die folgenden Ergebnisse erzielen, die nachstehend zusammengefaßt werden sollen.

## 5. Versuchsergebnisse

### 5.1 Werkstoff Nr. 4301

Vor allem aus Referenzgründen, aber auch zum Studium des Einflusses der Kaltverformung wurde der an sich bei Temperaturen oberhalb 600°C in Dampf wenig beständige Werkstoff Nr. 4301 im sauerstoffhaltigen Dampf untersucht.

Die in Zeitabhängigkeit aufgetragenen Gewichtsänderungen, System- und Metallverluste (Abb. 4, 4a, 5, 6) zeigen, daß für die Gesamtheit der untersuchten Proben zuerst kurzzeitig Gewichtszunahmen, später Gewichtsabnahmen auftraten. Bei den nicht kaltverformten Proben traten die Gewichtsverluste durch thermisch-mechanisches Abplatzen anlässlich der Versuchsabschaltungen nach jeweils 500 Stunden auf. Bei den kaltverformten Proben waren die Gewichtsabnahmen <sup>kontinuierlich und</sup> chemischen Ursprungs. Eine weitgehende selektive Chromoxydation erfolgte im ersten Schritt durch Dampfxydation des Chroms in der metallischen Oberfläche, im zweiten Schritt durch Reaktion des Chrom (III)-Oxides mit dem Sauerstoff im Dampf zum Chrom (VI)-Oxid. Dieses Chrom (VI)-Oxid bildet ein dampflösliches Hydrat, das über die Gasphase in das Kondensat überführt wurde. (16,17).

Die aus den Kurven errechneten linearen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Tab.5) zeigen, daß die höchsten Korrosionsgeschwindigkeiten bei den grobkörnigen Zuständen (R und W) aufgrund der immer wieder eintretenden Verluste nicht haftfesten Oxides beobachtet wurden. Aufgrund besserer Oxidhaftfestigkeit wurde bei der Korrosion des feinkörnigen Materials im Anlieferungszustand (A) eine geringere Korrosionsgeschwindigkeit gemessen. Eine Größenordnung niedriger jedoch lag die Korrosionsgeschwindigkeit der durch Schmirgeln oberflächlich kaltverformten Proben (T), die damit unter den untersuchten Bedingungen eine hervorragende Langzeit-Korrosionsbeständigkeit erwiesen haben.

Die Langzeitgeschwindigkeiten der (im oxidischen Zustand auftretenden) Metallverluste <sup>(Tab.6)</sup> an das Dampfsystem waren in den aufgezeigten Fällen denen der gesamten Metallverluste ähnlich, oft sogar gleich. Das bedeutet, daß auf den in den verschiedenen Ausgangszuständen untersuchten Proben über lange Reaktionszeiten annähernd schichtkonstante Oxidbedeckungen verblieben. Daraus ergab sich ein zeitlicher Verlauf der gesamten Me-

talverlust, der nach einer kurzen parabolischen, oxidschichtaufbauenden Übergangsphase durch ein lineares Zeitgesetz beschrieben werden konnte.

Der quantitative Vergleich der insgesamt korrodierten Metallmengen (Abb. 33) zeigt die höchsten Werte für das grobkörnige, in seiner Oberfläche chromverarmte Material (R), gefolgt vom grobkörnigen, elektropolierten Material. Weniger korrodierte der feinkörnige, gebeizte Anlieferungszustand des Stahles (A). Das weitaus beste Korrosionsverhalten zeigte das geschmirgelte Material (T), das durch die kaltverformende Oberflächenbehandlung eine Qualitätssteigerung erfuhr wie sie sonst nur durch hohe Legierungszusätze an Nickel erzielt werden kann und die mit einer Herabsetzung der korrodierten Metallmenge auf den 40. Teil anzugeben ist.

Die metallographischen Untersuchungen (Abb. 25) ergaben für die korrodierten Proben im Anlieferungszustand (A) die Bildung von nur örtlich gut haftfesten, mehrphasigen Oxidschichten mit leichter Tendenz zur interkristallinen Oxydation; für die Proben im korrodierten grobkristallinen, elektropolierten Zustand (W) zeigten sich prinzipiell dickere, mehrphasige, doch nur im Bereich der unteren Teilschicht haftfeste Deckschichten mit einer gleichartigen Tendenz zu korngrenzen- und kornorientiertem Oxidwachstum. Die Photographien von korrodierten Proben des geschmirgelten Zustandes (T) zeigen eine gleichmäßige, nur sehr dünne, kaum sichtbare Oxidbedeckung mit den Merkmalen der Bildung einer chromverarmten metallischen Diffusionsrandschicht. Diese Bilder verdeutlichen den enormen Beständigkeitsgewinn eines solchermaßen vorbereiteten Materials.

## 5.2 Werkstoff Nr. 4961

Der Werkstoff Nr. 4961 wurde aus Referenzgründen, wegen seiner Verwendung als Dampfkreislauf-(Rohr-) Material und seiner Eigenschaften nach kaltverformender Oberflächenbehandlung eingehender untersucht.

Die in Zeitabhängigkeit aufgetragenen Gewichtsänderungen, System- und Metallverluste (Abb. 7, 7a, 8, 9) zeigen, daß sich die Heißdampf-Korrosion dieses Stahles in den nicht kaltverformten Zuständen unter Gewichtszunahme, im kaltverformten Zustand unter Gewichtsverlust vollzog.

Praktisch ohne Oxidverlust korrodierte jedoch nur der feinkörnige Anlieferungszustand (A) unter Ausbildung einer sehr protektiven Deckschicht; im grobkörnigen Zustand verminderten sich die Eigenschaften, so daß es zu Oxidverlusten durch Abplatzen kam. Der kaltverformte Zustand (T) korrodierte sehr geringfügig, jedoch unter Gewichtsabnahme durch die bereits beschriebene Oxydation und Dampflosigkeit der chromreichen Oxidschicht.

Die aus den verschiedenen Kurven errechneten linearen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Tab. 5) zeigen, daß die höchsten Werte wieder bei den grobkörnigen Ausgangszuständen (R und W), die mittleren bei dem feinkörnigen und die niedrigsten bei dem kaltverformten Zustand gemessen wurden. Die mittleren Werte sind in ursächlichem Zusammenhang mit der guten Haftfestigkeit der Oxidschicht auf dem feinkörnigen Material. Die sehr niedrigen Korrosionsgeschwindigkeiten der kaltverformten Oberflächen sind das Ergebnis der schnellen, selektiv chromreichen Oxidbedeckung unter extremer Beständigkeitserhöhung.

Der quantitative Vergleich der totalen korrodierten Metallmengen (Abb. 33) läßt für den Werkstoff Nr. 4961 eine in allen Ausgangszuständen höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber der des Werkstoffes Nr. 4301 erkennen. Beim Vergleich der Metallverluste der verschiedenen Ausgangszustände liegen wiederum die grobkörnigen Zustände (R,W) weit vor dem feinkörnigen, in weitem Abstand gefolgt von der durch Schmirgeln kaltverformten Version. Der Beständigkeitsgewinn ist mit einer auf den 15. Teil herabgesetzten korrodierten Metallmenge anzugeben. Die Oxidverluste stufen sich gleichsinnig ab: die höchsten Werte wurden an der grobkörnigen Version gemessen, im Abstand folgt die Version R während der Anlieferungszustand ein haftfestes Oxid erkennen läßt. Als Faktoren, die ein weiteres Anwachsen der haftfesten Oxidschicht begrenzen, sind zu nennen:

- die durch das haftfesteste Oxid stark reduzierte Korrosionsgeschwindigkeit (A),
- das durch Abkühlung hervorgerufene Abplatzen der äußeren oxidischen Teilschichten (R,W)
- der chemische Abtrag und Transport in das Dampfcondensat (T).

Auch im vorliegenden Fall haben Metall- und Systemverlust langfristig

etwa gleiche Geschwindigkeiten, so daß unter Berücksichtigung der oben genannten Mechanismen kein umfangreicheres Wachstum haftfesten Oxides zu erwarten ist.

Die metallographischen Untersuchungen der verschiedenen Materialvarianten zeigen eine Oxidschichtbildung mit bevorzugt interkristalliner Chromverarmung in den metallischen Oberflächen. Wie beim Werkstoff Nr. 4301 zeigt sich nebeneinander die Tendenz zu korn- und korngrenzenselektiver Oxydation. Die Oxidschichten haben in den nicht kaltverformten Versionen eine mittlere Schichtdicke, im Fall der kaltverformten eine sehr geringfügige, so daß ihre Abbildung auf die bekannten Schwierigkeiten stößt.

### 5.3 Incoloy 800

Diese Legierung wurde - wie bereits ausführlich berichtet (16) - in fünf verschiedenen Varianten untersucht. Dabei zeigten die feinkörnigen Proben im gebeizten Anlieferungszustand, die nachgebeizten und die elektropolierten Proben, ein weitgehend identisches Verhalten (Abb. 10,11): Eine während der ersten 1000 Stunden schnelle, sich sodann stark verlangsamende Oxidschichtbildung unter Gewichtszunahme, die für längere Zeit durch ein lineares Zeitgesetz angenähert werden kann. Die durchweg haftfesten Oxidschichten erreichten dabei Dicken von etwa 10-15 µm. Gegenüber den gebeizten Proben trat bei der Oxydationsreaktion auf elektropolierten Blechen eine etwas schnellere, erste Oxidbedeckung ein. Eine im ersten Zeitabschnitt noch höhere Metallmenge trat bei Heißdampfkorrosion chromverarmter Probenoberflächen in Reaktion. Grobkörnige, elektropolierte Proben zeigten des öfteren bei Reaktionen im sauerstoffhaltigen Dampf von Atmosphärendruck eine zum Teil sehr lang anhaltende Reaktionshemmung. Nur zögernd erfolgte, von den Rändern oder einzelnen Punkten der Oberfläche ausgehend, die Bildung der äußeren eisenreichen Oxidschicht. Durch Schmirgeln oberflächlich kaltverformter Blechproben (Abb. 12) zeigten dagegen ein sehr unterschiedliches Korrosionsverhalten. Der Verlauf der Reaktion war gekennzeichnet durch einen ständigen Gewichtsverlust der Proben, die Bildung einer dünnen, chrom- und manganreichen Oxidbedeckung.

Vergleicht man die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten (Tab. 5), so stellt man weitgehende Übereinstimmung der Werte für die feinkörnigen, gebeizten und elektropolierten Incoloy 800-Oberflächen fest. Diese Werte erfahren eine Steigerung der Korrosion rekristallisierten Materials (diese war nur in sauerstoffärmerem Dampf von Atmosphärendruck möglich), eine Senkung für die Korrosion der kaltverformten Oberflächen.

Der quantitative Vergleich der insgesamt korrodierten Metallmengen (Abb. 33) zeigt eine, dem erhöhten Nickelgehalt entsprechende Beständigkeitssteigerung für alle untersuchten Versionen. Die zusätzliche Verbesserung durch Kaltverformung belief sich auf eine Herabsetzung der korrodierten Metallmengen auf den 10. Teil.

Oxidverluste (Tab. 6) wurden in absolut sehr geringen Mengen, in einem relativ zur korrodierten Metallmenge ansehnlichen Betrag allein bei der Korrosion der T-Proben gemessen.

Die Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen (Abb. 27) der feinkörnigen Varianten im oxydierten Zustand erweisen ein grundsätzlich gleichartiges Erscheinungsbild der auf den verschiedenen Oberflächen gebildeten Oxidschichten. Sie bestätigen die saubere Trennung von vier verschiedenen oxidischen Teilschichten, deren Dicken aus metallographischen Reihenfotos planimetrisch ausgemessen wurden (16). Die metallographischen Untersuchungen der kaltverformten, korrodierten Oberflächen zeigten Oxidschichten einer im Reaktionsverlauf etwa konstanten Dicken von 1-1,3  $\mu\text{m}$ . Daneben traten in der Metalloberfläche metallographisch und mikroanalytisch meßbare Diffusionsrandschichten von etwa 10-14  $\mu\text{m}$  mit positiven und negativen Konzentrationsgradienten aller Legierungskomponenten <sup>auf</sup>. Ihre quantitative Untersuchung ergab im Zeitraum von 1000 Versuchsstunden geringfügige Veränderungen der Dicke, Oberflächen- und mittleren Zusammensetzung, so daß die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand erwartet werden kann.

#### 5.4 Inconel Alloy 600

Obgleich die Legierung Inconel 600 einen hohen Nickelgehalt hat, ähnelt sie dennoch den austenitischen Chrom-Nickel-Stählen hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens in der feinkörnigen Anlieferungs- (A), der grobkör-

nigen elektropolierten (W) und der geschmirgelten (T) Versbn. Deshalb wurde die Beschreibung des Korrosionsverhaltens dieser Legierungen gemäß ihrer <sup>Beständigkeit</sup> zwischen den hochlegierten austenitischen CrNi-Stählen und den Nickelbasislegierungen vorgenommen. Im Gegensatz zu diesen Stählen war die Schwankungsbreite der erzielten Resultate so groß, daß man sich vernünftigerweise weder auf die Angabe von Zeitgesetzen noch auf eng begrenzte Reaktionsgeschwindigkeitswerte festlegen sollte.

Proben im Anlieferungszustand (Abb. 13) gewannen langsam an Gewicht ohne Oxid zu verlieren; Gewichtsänderungen und Metallverluste nahmen über lange Zeit einen parabolischen Verlauf. Die Korrosion der Proben im lösungsgeglühten elektropolierten Zustand (Abb. 14) verlief im Prinzip unter Gewichtszunahme; diese konnte sich jedoch im Versuchsablauf vermindern. Der kaltverformte Zustand (Abb. 15) zeichnete sich wiederum durch kurzfristige Gewichtszunahme, sodann Gewichtsabnahme der Proben aus.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten (Tab. 5) lagen im Anlieferungszustand, im grobkörnigen, elektropolierten Zustand und im kaltverformten Zustand gleichermaßen niedrig und erwiesen die hohe Korrosionsbeständigkeit der Legierung. In der Reihe der untersuchten Heißdampf-Materialien trat erstmals das Phänomen einer höheren Korrosionsgeschwindigkeit der T-Version gegenüber der A-Version auf. Dennoch blieb während der 5000 Versuchsstunden die gesamte korrodierte Metallmenge der T-Version noch hinter der des A-Zustandes zurück. Der nicht ganz parallele Verlauf von Metallverlust- und Systemverlustkurve der T-Version weist auf ein langsames Wachstum der oxydischen Deckschicht hin, ihm ist jedoch aus Gründen der Fehlergrenzen und der geringen Gewichtsänderung keine übermäßige Bedeutung beizumessen.

Ein Vergleich der Metallverluste nach Entzunderung (Abb. 33) zeigt ähnliche Werte für die A- und W-Version des Materials. Jedoch war die Bestimmung des Metallverlustes der Version W durch wechselnde Haftfestigkeit des Oxides und Metalleinschluß in das Oxid behindert und fiel dadurch sehr unterschiedlich aus, d.h. sie gab die gravimetrisch bestimmten Mengen der Sauerstoffaufnahme nur ungenau wieder. Der Verlauf ließ sich durch eine lineare Funktion grob annähern. Während also für die A- und W-Version ein weiterer, dem erhöhten Nickelgehalt entsprechender An-

stieg der Korrosionsbeständigkeit beobachtet wurde, verringerte sich der durch Kaltverformung bis zu 5000 Stunden erzielte zusätzliche Beständigkeitsgewinn auf den 3. Teil der korrodierten Metallmenge der übrigen Versionen.

Die metallographischen Untersuchungen (Abb. 28) zeigten nur in der A- und W-Version meßbare Oxidschichtdicken, nur in der A- und T-Version chromverarmte metallische Randschichten (weiß) unter Einschluß ganzer Körner und wurzelartiger Vertiefungen in den Korngrenzen eines sonst dunklen, sehr ausscheidungsreichen Gefüges. Eine des öfteren an diesem Material beobachtete interkristalline Oxydation, die für hochnickelhaltige Legierungen typisch ist, konnte nicht gefunden werden.

### 5.5 Hastelloy X 255

Der für hohe Korrosionsbeständigkeit optimale Nickelgehalt von 45% (18) ist im Fall der Legierung Inconel 600 schon weit überschritten.

Dieser Tatsache trägt die Mittelstellung des Inconel 600 zwischen den beiden großen Legierungsgruppen Rechnung. Hastelloy X jedoch liegt im Bereich der optimalen Zusammensetzung und der höchsten Korrosionsbeständigkeit der Nickelbasislegierungen.

Im Anlieferungszustand wurde aufgrund der beschriebenen oberflächlichen Chromverarmung (Tab. 3) eine relativ hohe Anfangskorrosion  $W_0$  gemessen (Abb. 16), die sich nachteilig auf den gesamten Metallverlust bemerkbar machte. Doch bereits die Betrachtung der Korrosionsgeschwindigkeit dieser Reaktion (Tab. 5) und des Korrosionsverhaltens der elektropolierten Oberflächen im lösungsgeglühten Zustand zeigen die hohe Korrosionsbeständigkeit der Legierung. Im lösungsgeglühten, elektropolierten Zustand (W) war die Anfangskorrosion (Abb. 17) sehr niedrig; die schnellgebildete Oxidschicht war trotz leicht zunehmender Tendenz immer wieder Abtragsreaktionen (vor allem  $Woh|2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4CrO_3$ ) ausgesetzt, so daß es nur sehr langsam, wenn überhaupt, zum Aufbau einer dickeren Oxidbedeckung kam. Eine Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit durch Rekristallisation des Gefüges wurde nicht festgestellt. Bei den kaltverformten Proben (T) (Abb. 18) trat nach kurzzeitiger Gewichtszunahme Gewichtsabnahme auf, die über die gesamte Reaktionszeit

anhielt. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Legierungen vollzog sich die Korrosion des kaltverformten Zustandes (vielleicht durch die Rauigkeit der Ausgangsoberfläche und den relativ hohen Oxidabtrag begünstigt) mit einer höheren Geschwindigkeit als die Korrosion der vorher genannten nicht kaltverformten Varianten. Es wird somit weder hinsichtlich der langzeitigen Reaktionsgeschwindigkeit noch in Bezug auf die Anfangskorrosion eine Beständigkeitserhöhung ausgewiesen, so daß der Anreiz für eine solche Oberflächenbehandlung entfällt.

Die gemessenen Metallverluste (Abb. 33) wiesen die hohe Korrosionsbeständigkeit der Legierung aus und erbrachten ein für die unterschiedlichen Oberflächen- und Gefügestände typisches Bild des Korrosionsverhaltens.

Die Oxidverluste des Anlieferungszustandes (Tab. 6) waren wegen der guten Haftfestigkeit der eisenreichen äußeren Oxidbedeckung unter Abdeckung der chromreichen Teilschichten sehr gering und praktisch zu vernachlässigen. Sie waren im W-Zustand etwas höher und durch gelegentliche Annäherung der Gewichtsänderungskurve an den Null-Wert gekennzeichnet. Die Tendenz zu Gewichtsverlusten dieser Legierung, die zweifellos in O<sub>2</sub>-haltigem Dampf existiert und nur bei Korrosion chromverarmter Oberflächen vermindert wird, verstärkte sich bei der Korrosion der feinkörnigen geschmiedeten Qualität (T).

Die metallographischen Untersuchungen (Abb. 29) ergaben mehrphasige Oxidschichten mittlerer Dicke auf dem korrodierten Anlieferungszustand, eine dünne gleichmäßige Bedeckung auf dem grobkristallinen elektropolierten und sehr dünne, rauhe Schichten auf dem geschmiedeten Material. In allen Fällen sind chromverarmte metallische Randschichten in direkter Nachbarschaft zu den Oxidschichten durch Anätzen markiert worden.

## 5.6 Inconel Alloy 718 und 625

Die qualitative und quantitative Ähnlichkeit des Korrosionsverhaltens dieser beiden Legierungen erlaubt eine gemeinsame Behandlung. Die Anlieferungszustände (Abb. 19, 22) korrodierten unter leichter Gewichtszunahme (mit der Tendenz zur Gewichtsabnahme während langen Reaktionszeiten) und Bildung dünner, protektiver Oxidschichten. Die grobkörnige,

elektropolierte Version (Abb. 20,23) verhielt sich im Prinzip ähnlich, jedoch liegt aufgrund der Elektropolitur der  $W_0$ -Wert niedriger. Der kaltverformte Zustand (Abb. 21,24) korrodierte unter ständiger Gewichtsabnahme.

Die sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten (Tab. 5) der beiden Legierungen erbrachten den Nachweis einer hohen Korrosionsbeständigkeit.

Die insgesamt korrodierten Metallmengen (Abb. 33) lagen für alle Zustände sehr niedrig und zeigten folgende, relativ kleinen Unterschiede: die höchsten Werte wurden im Falle der oberflächlich chromverarmten Anlieferungszustände gemessen, es folgten die kaltverformten und am niedrigsten lagen die Resultate der grobkörnigen, elektropolierten Zustände. Es konnte daraus gefolgert werden, daß im Gegensatz zu den austenitischen CrNi-Stählen eine durch Grobkornbildung eindeutig gesteigerte Korrosion nicht festgestellt werden konnte. Der Anlieferungszustand des Inconel 718 fiel so grobkörnig aus, daß die Abhängigkeit der Korrosion von der Korngröße nicht gemessen werden konnte. Es besteht also gegenüber den übrigen Zuständen kein Anreiz zu einer kaltverformten Oberflächenbehandlung.

Oxidverluste traten praktisch an allen untersuchten Versionen (Tab. 6) auf. Die relativen Anteile waren für die A- und W-Proben niedrig, für die T-Proben beträchtlich. Sie stiegen von Hastelloy X mit 50% an auf 53% für Inconel 718 und 65% für Inconel 625. Die Geschwindigkeit von Metallverlust an das System war annähernd gleich, so daß Oxidschichtdickenzuwachs und -abtrag sich etwa ausglich.

Die metallographischen Untersuchungen (Abb. 30, 31) zeigen sehr dünne Oxidschichten auf den korrodierten Proben aller Versionen, bei den kaltverformten Zuständen jedoch auch Diffusionsrandschichten, die sich durch Weißfärbung und stengelartige Ausscheidungsbildung hervorheben.

## 6. Diskussion der Ergebnisse

1. Das hier dokumentierte Korrosionsverhalten der verschiedenen Heißdampf-Materialien ist im Fall der nicht kaltverformten Materialzustände in guter Übereinstimmung mit den amerikanischen Resultaten der General Electric,<sup>(3-9)</sup> wonach mit zunehmendem Nickelgehalt eine stetige Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erwartet werden kann. (Tab. 7).

Inconel 600 gleicht in seinem Verhalten mehr den hochlegierten CrNi-Stählen und muß deshalb abweichend von dieser Regel behandelt werden. Dieser Werkstoff ist im Prinzip wegen seiner hohen Beständigkeit in Wasser und Dampf - selbst unter chemisch ungünstigen Bedingungen - oftmals verwendet worden. Verschiedene Untersuchungsergebnisse der letzten Jahre zeigten (38) jedoch, daß diese guten Eigenschaften in bestimmten Gefügezuständen nicht reproduziert werden konnten und schwere Interkristalline Oxydationen eintraten. Auch der von der General Electric nach 10 000 Versuchsstunden beobachtete Anstieg der allgemeinen Korrosion von 57 mg/dm<sup>2</sup> Metall bei 566°C auf 735 mg/dm<sup>2</sup> bei 621°C sowie die Oxidschichtbildung unter Einschluß von vielen Metallpartikeln ist ungewöhnlich und läßt auf einen anfälligen Legierungszustand schließen. Dagegen zeigte das von uns verwendete Material eine hohe, wenn auch nur schwer quantitativ reproduzierbare Korrosionsbeständigkeit.

Auch konnte die von der General Electric nach Ablauf von 4000 Stunden an Inconel 718 gefundene, erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit nicht bestätigt werden. Somit sollte für den Zeitraum von 5000 Stunden die in Tab. 5 ausgewiesene, dem Inconel 625 analoge Korrosionsgeschwindigkeit als richtig erachtet werden.

Eine Sichtung der summarischen Darstellung von vielen Einzelvorgängen läßt folgende verallgemeinernde Folgerungen zu:

Die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion niedrig legierter austenitischer CrNi-Stähle wird über kurze Zeiträume <1000 Stunden durch die Oberflächenzusammensetzung stark beeinflusst. Durch Beiz- und Glühbehandlung chromverarmte Oberflächen reagieren schneller als Oberflächen von Legierungszusammensetzung. Auf längere Reaktionszeiten ist jedoch der Einfluß der Kornstruktur des metallischen Gefüges bedeutungsvoller, da in Abhän-

gigkeit von Korngröße und korn- resp. korngrenzenorientiertem Oxidwachstum mal oxidische Haftfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit und Korrosionsschutz vorherrschen, mal starkes Abplatzen der Oxidschicht - vor allem bei Absenken der Versuchstemperatur - unter Beibehaltung einer unvermindert hohen Korrosionsgeschwindigkeit auftraten. Ersteres wurde bei feinem Korn, letzteres bei grobem Korn beobachtet, doch mangelt es bislang noch an systematischen Untersuchungen, diese Vorgänge besser zu verstehen.

Für die höhere Korrosionsbeständigkeit der nickelreicheren Legierungen ist aus dieser Sicht - neben der Legierungs- und Oxidzusammensetzung - auch die allgemein bessere Oxidhaftfestigkeit auf der metallischen Unterlage verantwortlich. Der Korngröße scheint eine untergeordnete Bedeutung zuzukommen.

Chemische Oxidverluste durch Bildung dampfflüchtiger Oxidhydrate wurden bei der Korrosion von spannungsarmen oder lösungsgeglühten Werkstoffen nur an Nickellegierungen beobachtet, die in der äußeren oxidischen Teilschicht chromreiche Oxide aufbauten. CrNi-Stähle oxidierten unter Bildung eisenreicher, äußerer Teilschichten, die im atmosphärischen Dampf durch chemische Reaktionen nicht abgetragen wurden.

2. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Bestimmung des langzeitigen Korrosionsverhaltens kaltverformter Materialoberflächen. Dabei wurden qualitativ die zum Teil von anderen Autoren beschriebenen Ergebnisse bestätigt und die folgenden neuen Resultate gewonnen: (Abb. 32,33)

Der äußerst günstige Einfluß der Kaltverformung auf das Korrosionsverhalten der austenitischen CrNi-Stähle nahm ab mit zunehmendem Nickelgehalt der untersuchten Legierungen. Bei den Materialien Hastelloy X, Inconel 718 und 625 wurde sogar eine leicht verschlechterte Beständigkeit beobachtet.

Der hohe Chromgehalt der auf kaltverformten Oberflächen gebildeten Oxidschichten unterdrückte den Durchbruch von Fe- und Ni-Ionen in die äußere Deckschicht. Die äußere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bedeckung trat in Reaktion mit Sauerstoff und Wasserdampf unter Bildung des dampfflüchtigen  $\text{CrO}_3$ , das im Kondensat quantitativ wiedergefunden werden konnte.

Die relativen Chromverluste (in Prozenten der korrodierten Metallmengen) nehmen mit steigendem Nickelgehalt der untersuchten Legierungen zu. (Tab. 6).

Die Chromverluste lassen sich durch Anwendung sauerstoffärmeren Dampfes vermindern. Auf diese Weise kehrten sich die kontinuierlichen Gewichtsabnahmen in Gewichtszunahmen um.

Die langzeitige Beständigkeit des Kaltverformungseffektes konnte an geschmirgelten Incoloy 800-Proben über 10 000 Stunden bei 620°C nachgewiesen werden.

Zusammenfassend betrachtet erlaubt das gleichartige Korrosionsverhalten der Gesamtheit untersuchter Legierungen im geschmirgelten kaltverformten Zustand den Schluß, daß bei austenitischen CrNi-Stählen die verhaltene Diffusivität des Chroms im spannungsarmen, feinkörnigen Zustand des metallischen Gefüges durch Kaltverformung unter Erhöhung der Versetzungsdichte und Kornverfeinerung zu einer selektiven Diffusion und Oberflächenoxydation beschleunigt wurde.

Bei den Nickellegierungen liegen bereits im nicht kaltverformten Zustand sehr günstige Bedingungen für eine selektive Diffusion und Oxydation des Chromes vor (39). Eine zusätzliche Kaltverformung erhöhte aber auch die Rauigkeit und reagierende Oberfläche und beschleunigte den chemischen Abtrag, so daß letztlich sogar eine leicht gesteigerte korrodierte Metallmenge, eine an das System verlorene Metallmenge und Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde.

3. Die gute Übereinstimmung der gewonnenen Ergebnisse mit denen der dynamischen Hochdruckexperimente bestätigte eine weitgehende Druck- und Strömungsgeschwindigkeitsunabhängigkeit der Korrosionsreaktionen und erwies die Zweckmäßigkeit billiger Dampfkorrosionsexperimente im atmosphärischen, semidynamischen oder statischen Medium.

## 7. Zusammenfassung

Blechproben von 7 Heißdampf-Materialien wurden im wesentlichen in drei verschiedenen Oberflächen- resp. Gefügeständen der Heißdampfkorrosion in einem Laborkreislauf während 5000 Stunden bei 620°C, 1 at unterworfen. Das Korrosionsverhalten wurde durch diskontinuierliche Bestimmung der Gewichtsänderung, des Metallverlustes nach dem Entzundern und des Oxidverlustes an das Heißdampf-System sowie durch metallographische Methoden untersucht.

Dabei zeigten die austenitischen Stähle Werkstoff Nr. 4301 und 4961 nach Maßgabe ihres Oberflächen- und Gefügestandes eine unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit. In den spannungsarm resp. lösungsgeglühten Versionen trat eine schnelle Bildung von dicken Oxidschichten auf, die wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxid und Metall sehr empfindlich gegen Abkühlung waren und jeweils bei der periodischen Abschaltung nach 500 Versuchsstunden stark abplatzten. In diesen Fällen wurde eine mit konstanter Geschwindigkeit nach einem <sup>linearen</sup> Zeitgesetz verlaufende Korrosionsreaktion gefunden, die im Untersuchungszeitraum maximal eine metallische Schichtdicke von 25 µm konsumierte. Durch oberflächliche Kaltverformung der Proben jedoch ließ sich die Beständigkeit der Legierungen drastisch erhöhen, die korrodierte Metallmenge im Untersuchungszeitraum auf den 40. Teil vermindern.

Die höher nickelhaltige Legierung Incoloy 800 zeigte eine bessere Oxydationsbeständigkeit, ihre Oxidschichten eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit. Durch Kaltverformung ließ sich die im Versuchszeitraum korrodierte Metallmenge auf den 10. Teil des an lösungsgeglühtem Material gemessenen Wertes vermindern.

Die chromreichen Oxidschichten der kaltverformten Stähle zeigten einen Schichtabtrag aufgrund der chemischen Oxydationsreaktion  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CrO}_3$  zwischen dem Chromoxid und dem Sauerstoffgehalt des Wasserdampfes unter Bildung von dampfflüchtigem Chrom-VI-Oxid, das im Kondensat als  $\text{CrO}_4^{--}$ -Ionen quantitativ bestimmt werden konnte.

Die korrodierte Metallmenge der Gesamtheit der untersuchten CrNi-Stähle nahm zu mit Chromverarmung der Probenoberfläche und Grobkörnigkeit des metallischen Gefüges.

Die untersuchten Nickel- (Molybdän-, Niob-)Legierungen zeigten eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, die gebildeten Oxidschichten waren sehr dünn und praktisch nur dem chemischen Abtrag durch Reaktion mit dem Sauerstoff des Dampfes unterworfen. Die Korrosion wurde durch oberflächliche Chromverarmung der Proben deutlich, durch Kaltverformung ein wenig erhöht, während Grobkornbildung praktisch keinen Einfluß hatte.

Die Untersuchungen lehrten, daß das Korrosionsverhalten stark von dem Ausgangszustand beeinflußt wurde. Der erfreulichste Aspekt war dabei die starke Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit gerade der korrosionsanfälligesten niedriger legierten CrNi-Stähle, deren Resistenz sich durch Anwendung kaltverformender Verfahren auf das Niveau der Nickellegierungen anheben ließ.

Zur Dampfüberhitzung bei Oberflächentemperaturen zwischen 600 und 700°C erscheint unter konventionellen und nuklearen Aspekten die Verwendung eines feinkörnigen, etwas kaltverformten CrNi-Stahles mit 20% Chrom und 20-30% Nickel empfehlenswert. Die Verbesserung dieser Werkstoffklasse durch eine weitergehende, auf die Oberfläche begrenzte Kaltverformung ist gemäß unseren experimentellen Erfahrungen möglich, muß jedoch im dynamischen langzeitigen Kreislaufexperiment unter Wärmeübergang geprüft werden.

#### Danksagung

Für metallographische Hilfe bei der Durchführung dieser Untersuchungen sind wir Herrn A. Hünlich zu besonderem Dank verpflichtet.

8. Literaturverzeichnis

- 1) C.N. Spalaris, D.L. Douglass, F.A. Comprelli u. M.B. Reynolds  
GEAP-3875 (1962)
- 2) C.N. Spalaris  
Nucleonics 21, 41-49(1963)
- 3) W.L. Pearl, G.G. Gaul u. G.P. Wozadlo  
Nucl.Sc.Eng. 17, 30-41 (1963)  
" " " 19, 274-295(1965)
- 4) E.G. Brush  
Nucl. Appl. 1, 246-251 (1965)
- 5) W.L. Pearl u. G.P. Wozadlo  
Corr. (NACE) 21, 260-267 (1965)
- 6) W.L. Pearl, D.G. Brush, G.G. Gaul u. G.P. Wozadlo  
Corr. (NACE) 21, 235-245 (1965)
- 7) G.P. Wozadlo u. W.L. Pearl  
Corr. (NACE) 21, 355-369 (1965)
- 8) E.G. Brush, S. Leistikow u. W.L. Pearl  
Nucl. Appl. 3, 6-7 (1967)
- 9) W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. S. Leistikow  
Nucl. Appl. 3, 418-432 (1967)
- 10) S.A. Rabin  
GEAP-5481 (1967)
- 11) G.J. Rittenmyer  
GEAP-5510 (1967)
- 12) AEG-Bericht Nr. 1465 (1969)  
F. Garzarolli, U. Möller, A. Trinkl u. W. Uhde  
Atomwirtschaft 12, 587 (1970)
- 13) F. Ravndal  
AE-308 (1967)
- 14) J. Board, G. Holyfield u. J. Dalley  
J. Intern. Et. Oxyd. Met. 163-173 (1965)
- 15) W.L. Pearl u. S. Leistikow  
GEAP-5175, 16-8/16-12 (1966)

- 16) S. Leistikow, E. Pott u. H.v.Berg  
KFK-Bericht 1054 (1969)  
KFK-Bericht 1301 (1970)
- 17) S. Leistikow  
Proc. 4th Congr. Met. Corr. Amsterdam 1969  
im Druck
- 18) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu u. M. Pelras  
Rev. Met- LXV, 643-650 (1968) und  
Int. Conf. Met. Corr. Amsterdam 1967, im Druck
- 19) W.E. Ruther, R.R. Schlueter, R.H. Lee u. R.K. Hart  
Corr. (NACE) 22, 147-155 (1966)
- 20) W. Stiefel  
Techn. Rundschau Sulzer 3, 21-27 (1961)
- 21) W.E. Ruther  
Proc. Nucl. Superh. Meeting Idaho Falls, C00-267 (1963)
- 22) M. Warzée, M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty u. Ph. Berge  
Rev. Met. 61, 593-601 (1964)
- 23) M. Warzée, M. Maurice, J. Hennaut, J. Waty u. Ph. Berge  
Eur-1735 f. (1964)
- 24) W.E. Ruther u. S. Greenberg  
J. Electrochem. Soc. 111, 1116-1121 (1964)
- 25) W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. G.P. Wozadlo  
GEAP-4760, 67-11 (1965)
- 26) M. Warzée, J. Hennauth, M. Maurice, C. Sonnen u. J. Waty  
J. Electrochem. Soc. 112, 670-674 (1965)
- 27) M. Warzée, J. Hennaut, M. Maurice u. Ph. Berge  
Mem.Sc. Rev.Met.LXII No. 3, 239-247 (1965)
- 28) G. Östberg, L. Unneberg, M. de Pourbaix, S. Jansson, W. Hübner, L.Hammar  
S-332 (1965)  
S-355 (1966)
- 29) M. Warzée, C. Sonnen, J. Cremer u. Ph. Berge  
EUR-3387 f (1967)
- 30) M. Warzée u. C. Sonnen  
EUR-1735 f (1967)

- 31) Ph. Berge  
EUR-3776 f (1968)
- 32) S. Jansson, W. Hübner u. M. de Pourbaix  
Br.Corr. J. 4, 21-31 (1969)
- 33) P.J.van Tilborg, A. van der Linde  
RCN-109 (1969)
- 34) "Corrosion of Iron and Nickel-Base Alloys"  
Reactor Materials 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) H.P. Maffei  
US-UK Libby-Cockcroft Techn. Newsletter No. 1 (1963)
- 37) H. Pessi  
Proc. Nucl. Superh. Meet. No. 7 Sioux Falls, South Dakota  
TID-7658 resp. C00-266 (1962)  
Proc. Nucl. Superh. Meet. No. 8, Idaho Falls, Idaho  
TID-7674 resp. C00-267 (1963)
- 38) Ph. Berge  
Corrosion Science 10, 185-189(1970)
- 39) T.Ericsson  
4th Intern. Congr. Met.Corr. Amsterdam (1969), im Druck



Tab. 1

Laboratorium/Ort, Land Autor, Jahr d. Publikation	Art der Untersuchung	Max. Versuchsdauer (Std)	Dampfdruck (Atm)	Temperatur (°C)	Literatur Zitat-Nr.
Hanford Laboratorium Richland, Washington/USA Pessi, Maffei 1962-1963	Autoklaventests mit und ohne O <sub>2</sub> Zugabe in sich erneuerndem Dampf - (1%/Std)	2 400	70 u. 210	550-650	36, 37
Vallecitos Atom. Lab. General Electric Comp. San Jose, Californien/USA Pearl et al. 1962-1967  Sunnyvale, Calif./USA Rittenmyer u. Rabin 1964-1967	Kreislaufversuche unter Wärmeübergang (16-55 W/cm <sup>2</sup> ) an Rohren sowie Isotherm an Blechproben H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> -Zugabe  Brennelement-Tests im EVESR-Reaktor unter H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> -Zugabe u. Radiolyse des Dampfes	4 000  10 100	70  70	427-816  566-621	1 - 9  15, 25
Serai/Euratom Brüssel/Belgien Warzée et al. 1963-1967	Stat. Autoklaven- u. Kapseltests, eine Versuchsreihe mit O <sub>2</sub> -Zugabe	6 720	15-200	400-700	22, 23 26, 27 29, 31
Argonne National Laboratory Argonne, Illinois/USA Ruther et al. 1964-1966	Autoklavenversuche in sich erneuerndem Medium, versch. O <sub>2</sub> -Zugaben	3 400	1-70	540-750	19, 21, 24
Aktiebolaget Atomenergi Stockholm/Schweden Östberg et al. 1965-1969  Studsvik/Schweden Ravndal 1967	Autoklavenversuche unter versch. O <sub>2</sub> -Zugaben, dynamische Versuche  Brennelement-Tests im R-2, Radiolyse des Dampfes	5 000  580	50-150  47	500-800  650	28, 32, 35  13
Heston Laboratories Atomic Power Constructors London/England Board et al. 1965	Isotherme, semidynamische Kreislaufversuche mit gel. H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> -Zugabe	12 000	1	550-750	14
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay Gif-sur-Yvette, Frankreich Coriou et al. 1965-1970	Autoklavenversuche	3 000	100	600	18
Reactor Centrum Nederland Petten, Holland v. Tilborg et al. 1968-1970	Isotherme, dynamische Kreislaufversuche, 3-6 ppm O <sub>2</sub>	12 000	1, 1-1, 5	550-750	33
Allg. Elektrizitätsgesellschaft Großweilzheim/Deutschland Weidinger et al. 1963-1970	Semidynamische Autoklaventests Dynamische Kreislaufversuche, In-pile Versuche an Stäben und Bündeln	>10 000	70	600-700	12
Kernforschungszentrum Karlsruhe Karlsruhe, Deutschland S. Leistikow et al. 1968-1970	Isotherme, semidynamische Kreislaufversuche 6±2 ppm O <sub>2</sub> Autoklavenversuche	5-10 000  1 000	1  70	620-800  600	16, 17

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung der Blechproben

Legierung	Legierungsgehalt (%)													
	C	Si	Mn	Fe	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ta	Ti	Al	Cu
Werkstoff Nr. 4301	0,05	0,55	1,54	70,14	17,7	9,5	0,17	0,20	-	-	-	0,05	0,03	0,07
Werkstoff Nr. 4961	0,05	0,46	1,28	68,3	16,2	13,0	-	-	-	0,8	-	-	-	-
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	21,5	46,53	1,8	9,1	1,1	-	-	-	-	-
Inconel 600	0,06	0,43	1,16	5,0	16,3	76,6	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Inconel 718	0,05	0,15	0,13	19,5	18,8	51,8	0,04	3,1	-	4,95	0,05	0,9	0,44	0,06
Inconel 625	0,06	0,30	0,05	2,4	21,8	62,3	0,03	9,05	-	3,73	70,2	0,2	0,1	0,02

Tabelle 3 Röntgenfluoreszenzanalyse bei 50 kV und 20 mA von Incoloy 800- und Hastelloy X-Blechproben im gesäuberten Anlieferungszustand und mit elektropoliertter Oberfläche

Material	Zustand	Fe	Cr	Mn	Mo
Incoloy 800	wie angeliefert	46,4	20,4	0,64	-
	elektropoliert	45,6	21,7	0,82	-
Hastelloy X	wie angeliefert	19,5	15,3	8,7	0,6
	elektropoliert	18,8	21,5	9,1	0,65

Tabelle 4 Vickershärte (HV 30 kg) der Probebleche im Anlieferungszustand

Legierungen	Härte (kg/mm <sup>2</sup> )
4301	150
4961	117
Incoloy 800	152
Inconel 600	147
Hastelloy X 255	214
Inconel 718	179
Inconel 625	260

Tabelle 5

Lineare Korrosionsgeschwindigkeitskonstante  $k_l$  und durch Schnitt der linearen Funktionen mit der Ordinate extrapolierte Konstanten  $W_o$  der untersuchten Heißdampf-Materialien

Materialien	A		W		T	
	$k_l$ (mg/dm <sup>2</sup> Monat)	$W_o$ (mg/dm <sup>2</sup> )	$k_l$ (mg/dm <sup>2</sup> Monat)	$W_o$ (mg/dm <sup>2</sup> )	$k_l$ (mg/dm <sup>2</sup> Monat)	$W_o$ (mg/dm <sup>2</sup> )
Werkstoff Nr. 4301	36 ± 15	920 ± 100	60 ± 30 60 <sup>+</sup> ± 15	1500 ± 100 1700 <sup>+</sup> ± 200	2,1 ± 0,2	34 ± 2
Werkstoff Nr. 4961	3,6 ± 1	145 ± 5	30 ± 20 28 <sup>+</sup> ± 5	575 ± 150 400 <sup>+</sup> ± 20	2,1 ± 0,2	23 ± 3
Incoloy 800	2,8 ± 0,3	288 ± 38	14 <sup>x</sup> ± 5	420 <sup>x</sup> ± 40	2,4 ± 0,2	41 ± 5
Inconel 600	1,1 ± 0,2	40 ± 6	3,6 ± 0,5	70 ± 10	2,4 ± 0,2	15 ± 2
Hastelloy X	2,0 ± 0,2	95 ± 5	1,8 ± 0,2	13 ± 2	2,9 ± 0,2	15 ± 2
Inconel 718	0,5 ± 0,2	27 ± 3	0,8 ± 0,2	21 ± 3	2,8 ± 0,2	17 ± 2
Inconel 625	1,2 ± 0,2	28 ± 1	1,5 ± 0,2	15 ± 3	2,2 ± 0,2	19 ± 1

x) Kreislaufversuche mit O<sub>2</sub>-Gehalten <6±2 ppm

+ ) Proben im lösungsgeglühten Zustand ohne Elektropolitur

Tabelle 6

Verluste oxidierten Metalles an das Dampfsystem

(Geschwindigkeit, Gesamtmenge und Prozentsatz der korrodierten Metallmenge nach 5000 Versuchsstunden)

Materialien	wie angeliefert (A)			lösungsgeglüht (R)			lösungsgeglüht elektropoliert (W)			geschmirgelt (T)		
	mg/dm <sup>2</sup> Monat	mg/dm <sup>2</sup>	%	mg/dm <sup>2</sup> Monat	mg/dm <sup>2</sup>	%	mg/dm <sup>2</sup> Monat	mg/dm <sup>2</sup>	%	mg/dm <sup>2</sup> Monat	mg/dm <sup>2</sup>	%
4301	18	400	35	25	800	37	49	800	44	0,5	15	32
4961	-	-	-	5,4	50	9	26	270	34	1,4	15	40
Incoloy 800	-	-	-				-	-	-	0,7	15	32
Inconel 600	-	-	-				-	-	-	0,7	8	24
Hastelloy X	≥ 0	2	2				0,2	3	13	2,1	17	50
Inconel 718	0,1	3	10				0,3	4	15	1,8	19	53
Inconel 625	0,1	3	8				-	-	-	2,4	22	65

Tabelle 7 Langzeitige Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen:

Quantitativer Vergleich der korrodierten Metallmenge (MM) (mg/dm<sup>2</sup>) der linearen Korrosionsgeschwindigkeiten (KG) (mg/dm<sup>2</sup> Monat) von verschiedenen Heißdampf-Materialien im Anlieferungszustand.

Material	General Electric 5000 Std, 621°C, 70 at 6,1 m/sec, 20 ppm O <sub>2</sub>		RCN Petten 6000 Std, 650°C, 1 at 5 m/sec, 3-6 ppm O <sub>2</sub>		GfK 5000 Std, 620°C, 1 at 0,4 m/sec, 6±2 ppm O <sub>2</sub>	
	MM	KG	MM	KG	MM	KG
4301	991	63,7	-	-	2200 1950 <sup>x</sup>	36 60 <sup>x</sup>
Incoloy 800	430	5,9	143 308	1,1 5,0	400 > 500	2,8 3,4-14,3
Inconel 600	740	31,2	-	-	50 95	1,1 3,6
Hastelloy X	140	2,2	42 38	0,9 0,7	110 25	2,0 1,8
Inconel 718	80	9,2	-	-	30 27	0,5 0,8
Inconel 625	105	0,3	81 44	1,8 1,8	38 25	1,2 1,5

x) Zweite Angabe bezieht sich auf Untersuchungen eines grobkörnigen, lösungsgeglühten und elektropolierten Materialzustandes.

Abb.1a KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN IM RAHMEN DER HEISSDAMPF-BE-ENTWICKLUNG

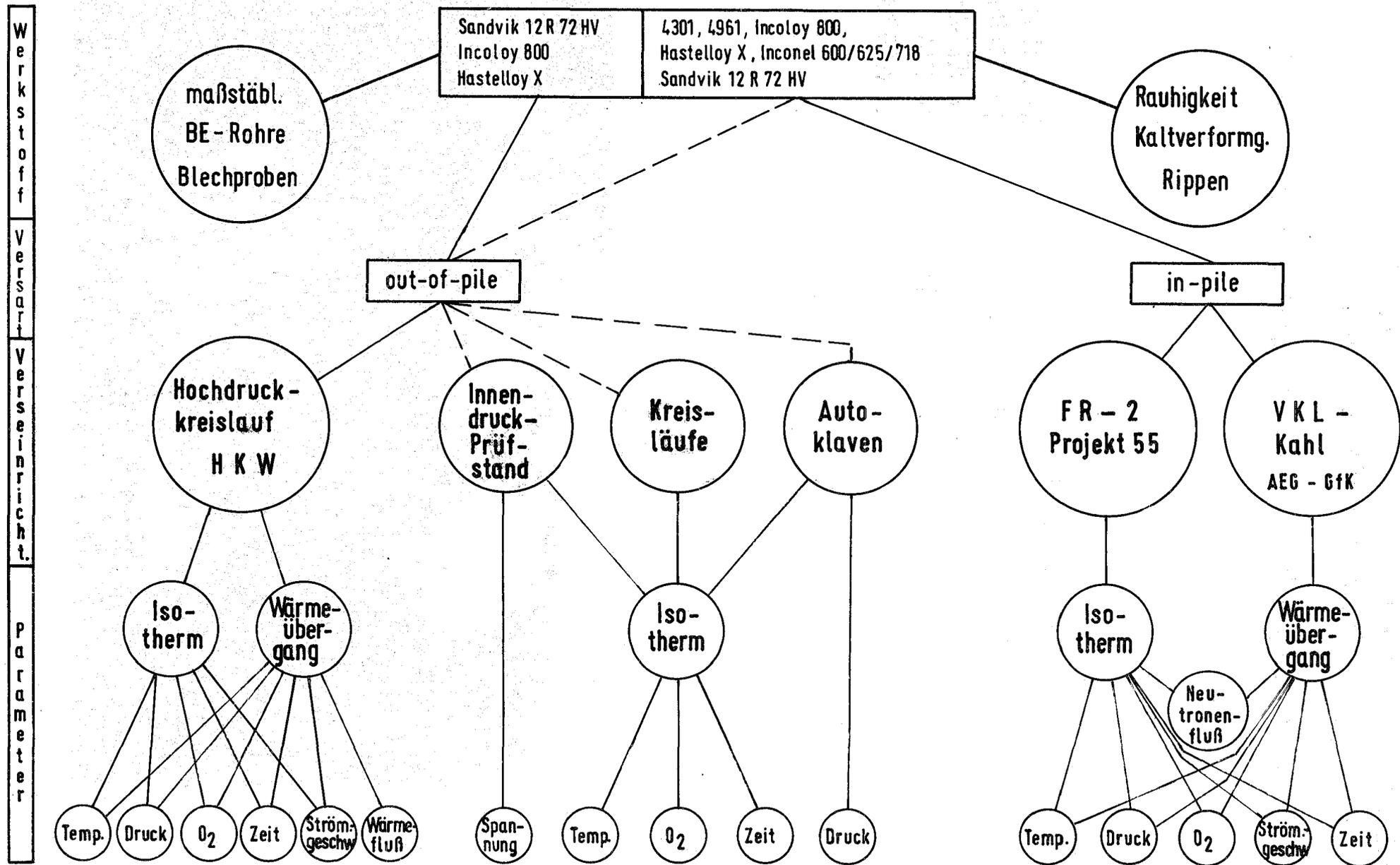
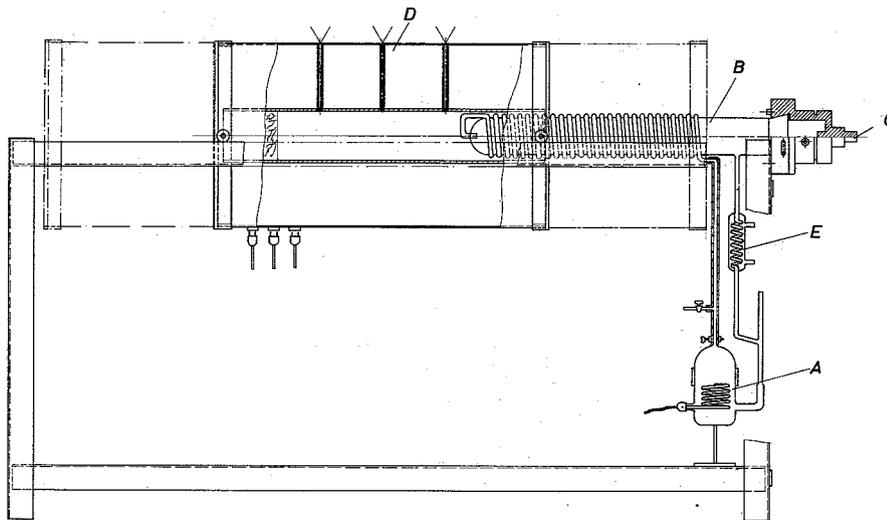


Abb.1b **KREISLÄUFE FÜR ISOTHERME, SEMIDYNAMISCHE  
HEISSDAMPF - KORROSIONSVERSUCHE**

**VERSUCHSBEDINGUNGEN: 1atm, 0.2 kg/Std  $\approx$  4 cm/sec, 620°C**



- A = DAMPFERZEUGER
- B = TESTSTRECKE
- C = VERSCHLUSS
- D = OFEN
- E = KONDENSATOR

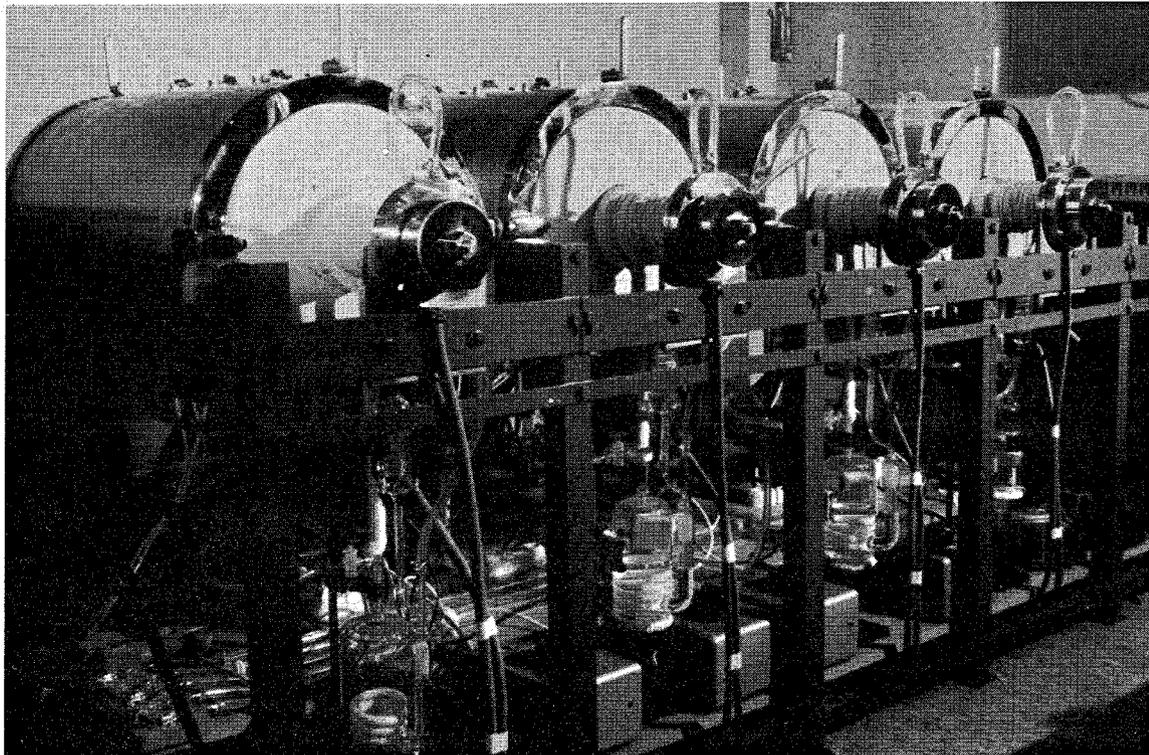
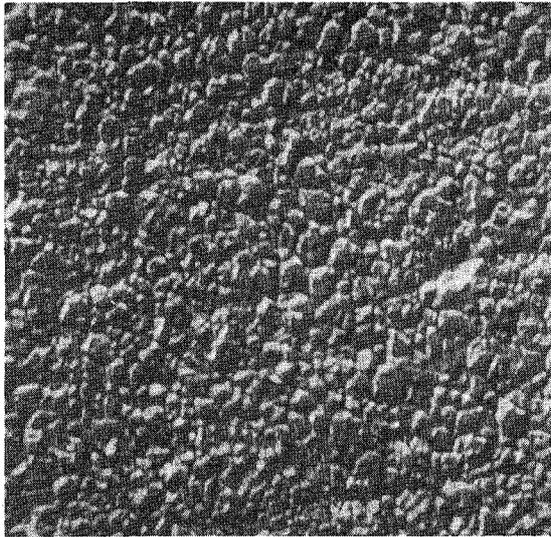


Abb. 2

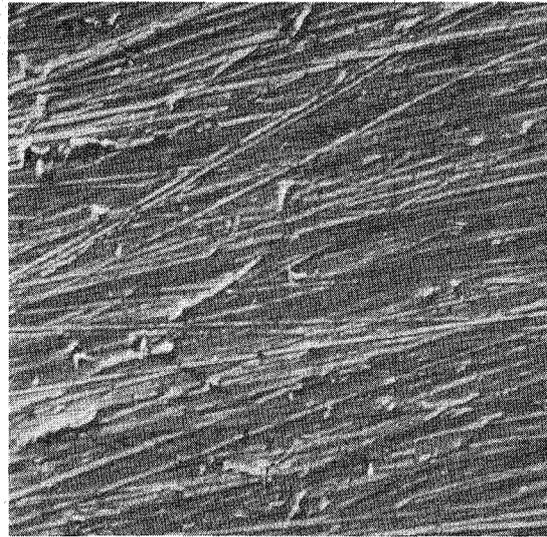
# AUSGANGSOBERFLÄCHEN DER INCOLOY 800 BLECHPROBEN

## IM SEKUNDÄRELEKTRONENBILD DER MIKROSONDE

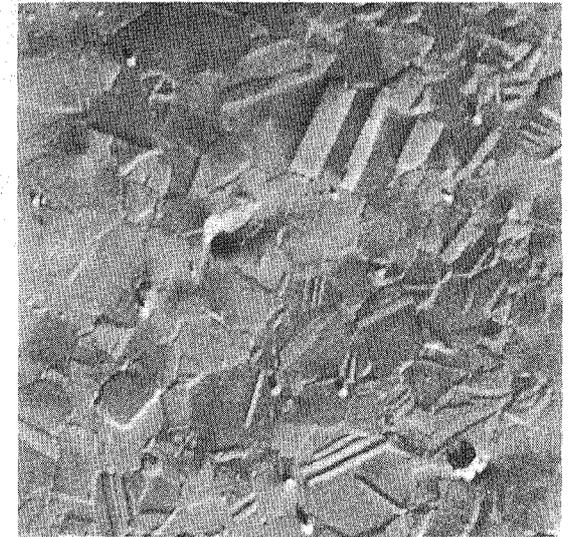
ANLIEFERUNGSZUSTAND  
GEGLÜHT, GEBEIZT (A)



ANLIEFERUNGSZUSTAND  
MIT 400 PAPIER GESCHMIRGELT (T)



LÖSUNGSGEGLÜHT  
ELEKTROPOLIERT (W)

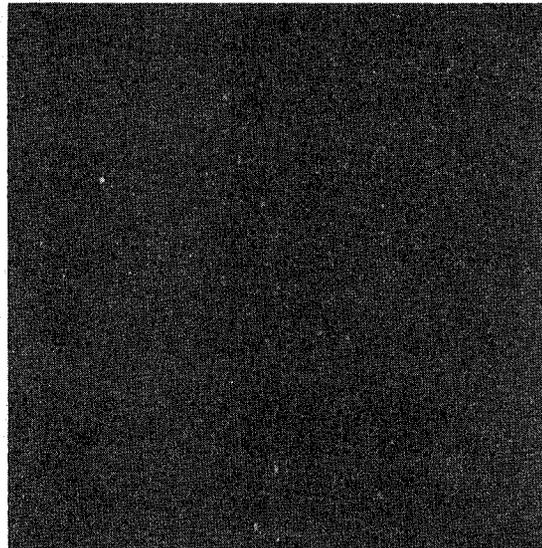


250 X

Abb. 3

# Si-GEHALT DER OBERFLÄCHEN VON INCOLOY 800 BLECHPROBEN IM RÖNTGENBILD DER MIKROSONDE (300 x 300 $\mu$ )

ANLIEFERUNGSZUSTAND  
GEGLÜHT, GEBEIZT (A)



ANLIEFERUNGSZUSTAND  
MIT 400 PAPIER GESCHMIRGELT (T)

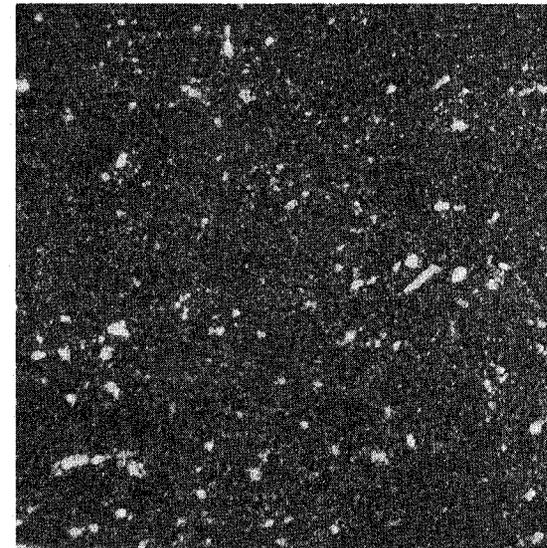


Abb. 4 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4301 (A)

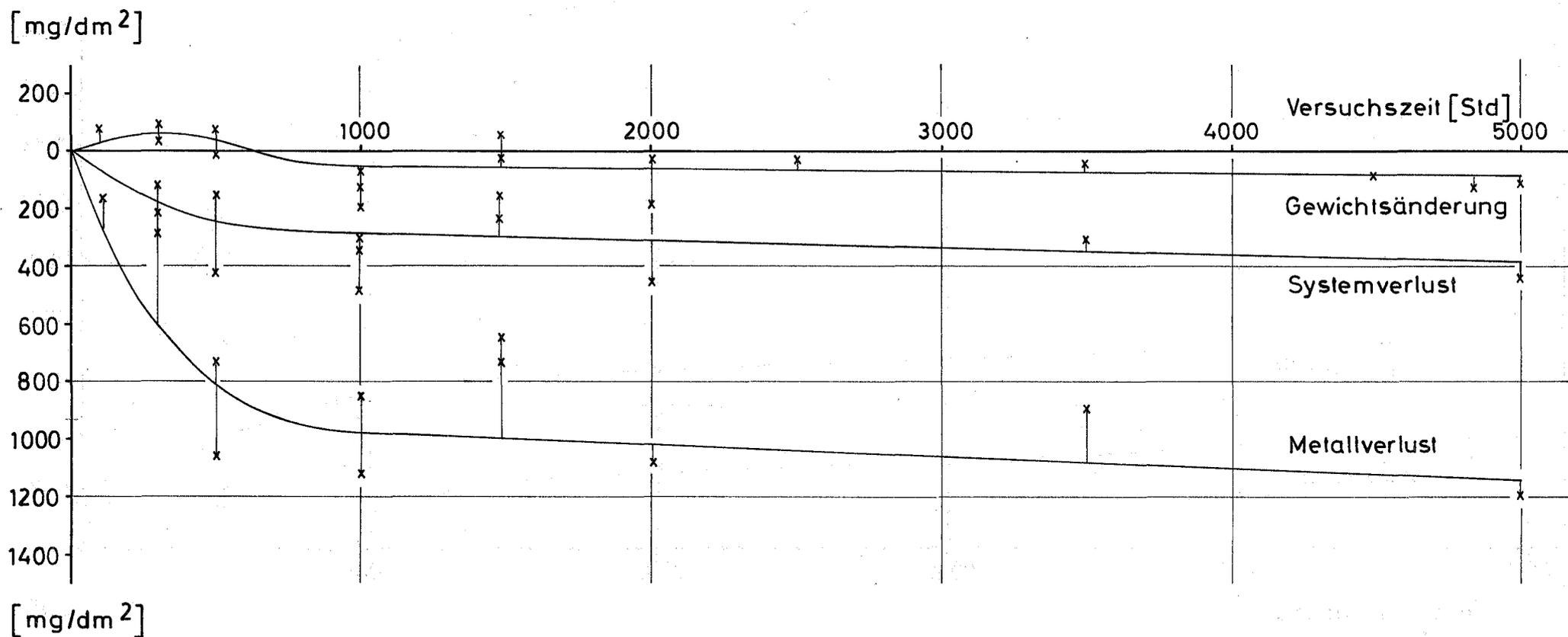


Abb. 4a ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4301 ( R )

[mg / dm<sup>2</sup>]

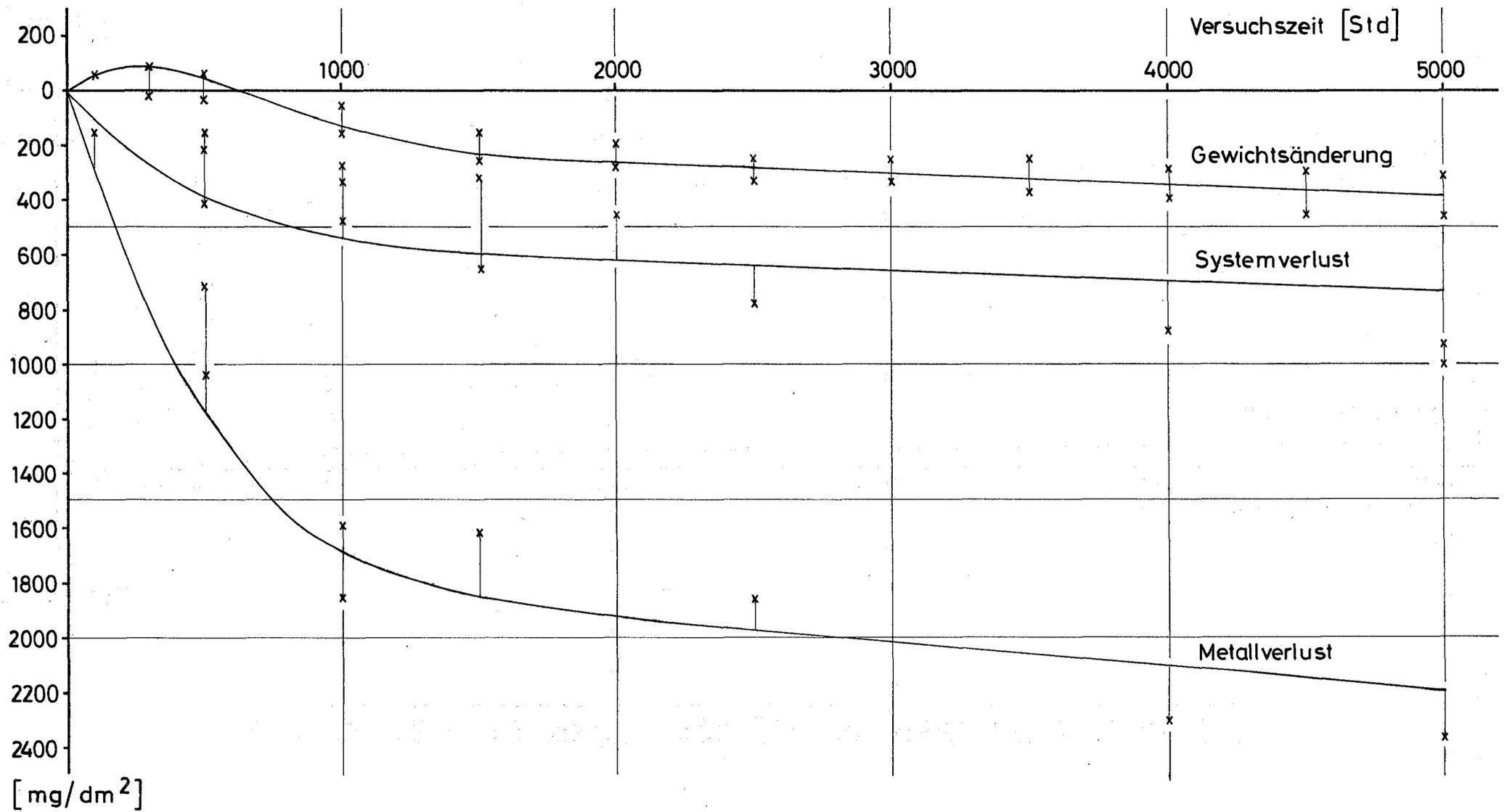


Abb. 5 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4301 (W)

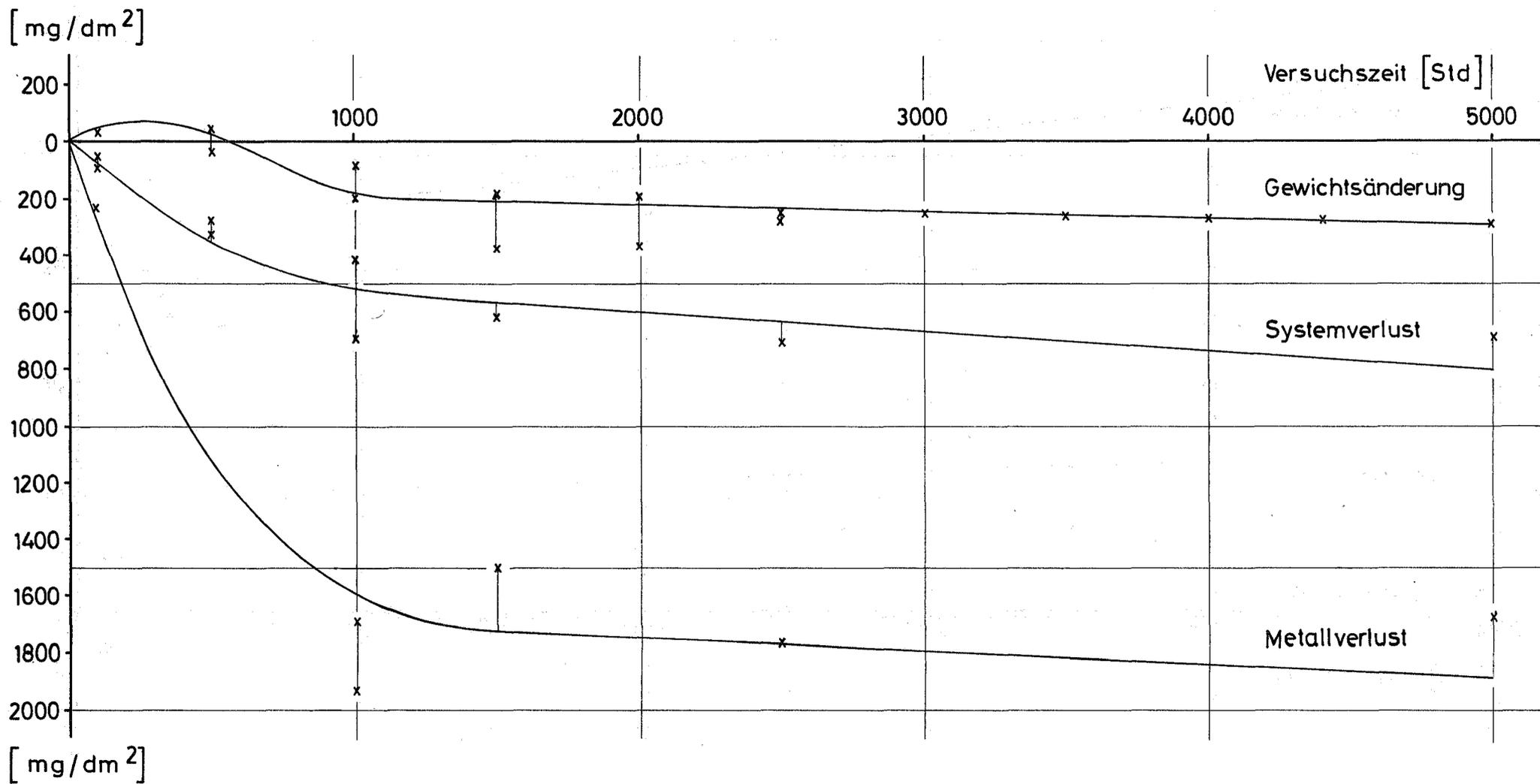
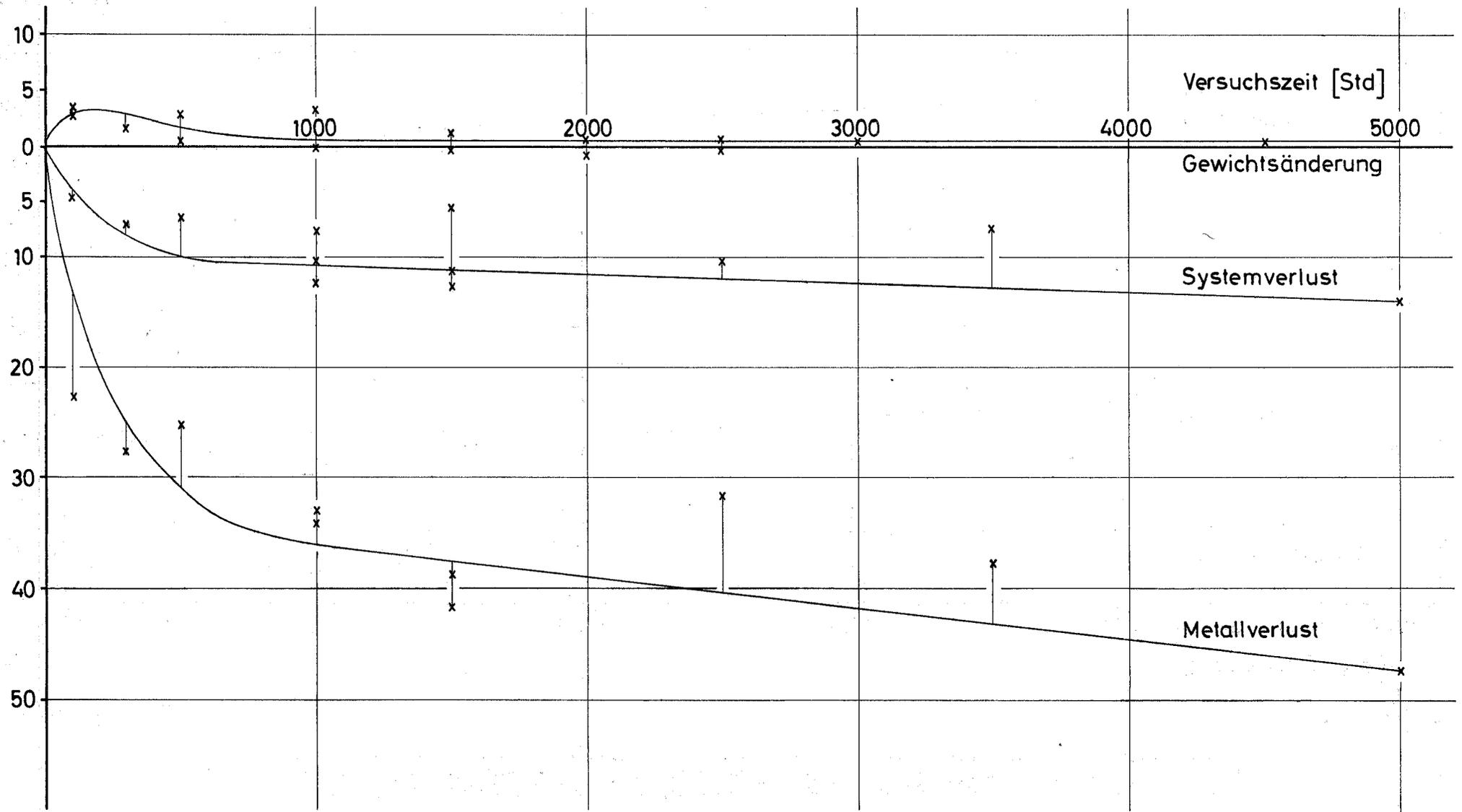


Abb.6 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4301 (T)

[mg/dm<sup>2</sup>]



Versuchszeit [Std]

Gewichtsänderung

Systemverlust

Metallverlust

[mg/dm<sup>2</sup>]

Abb.7 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4961 (A)

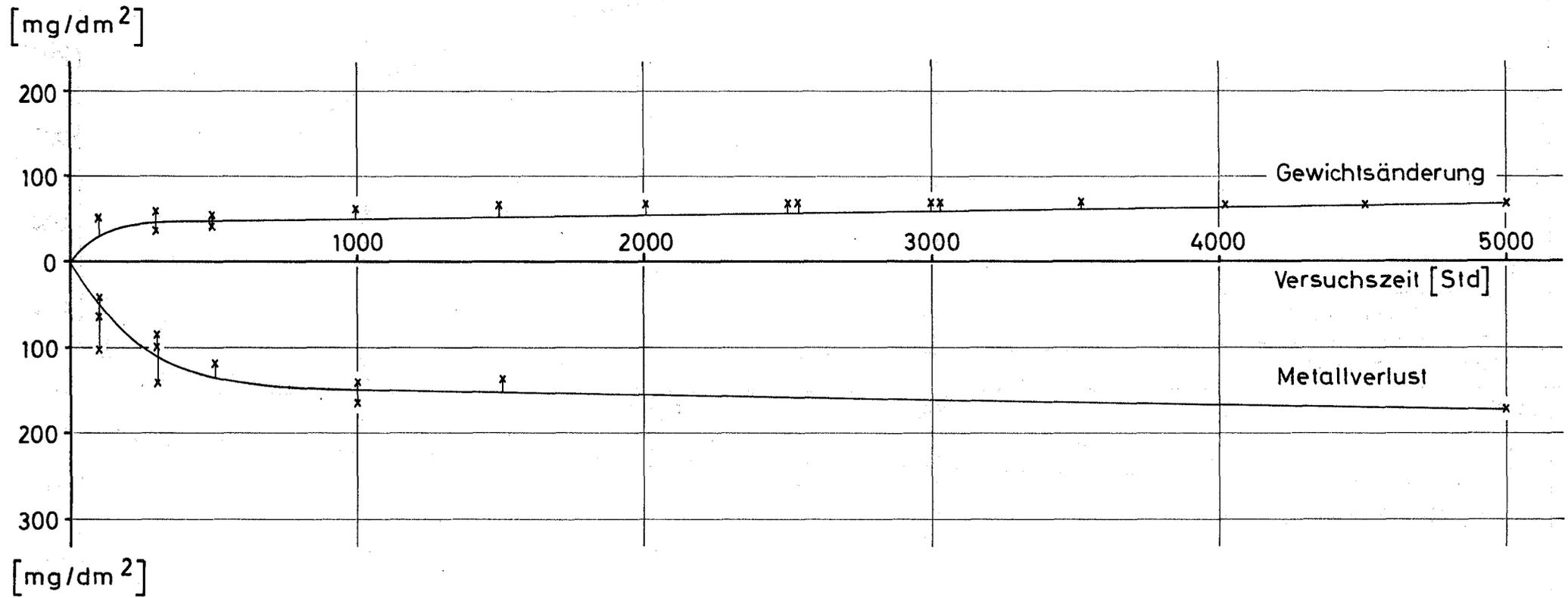


Abb. 7a ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4961 (R)

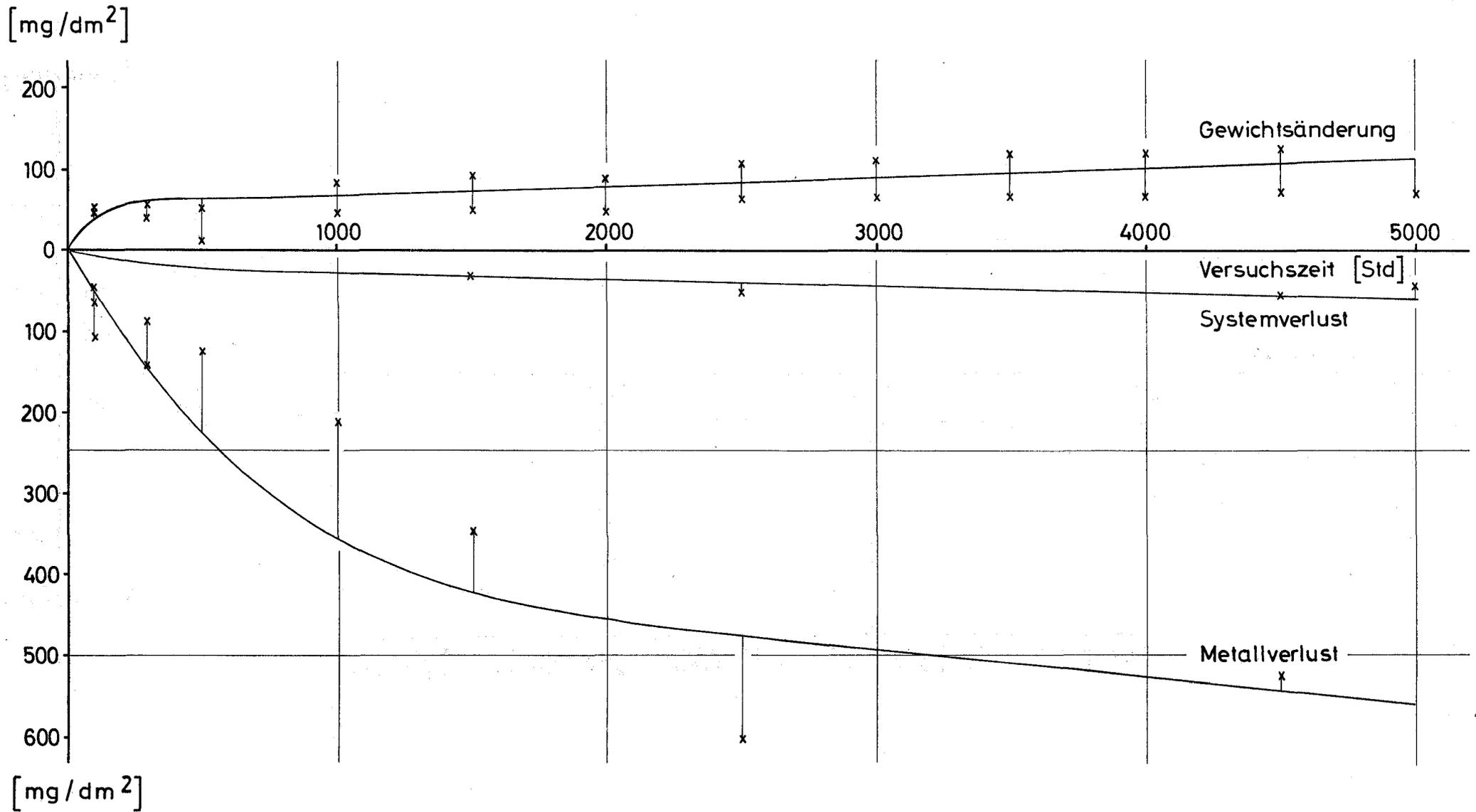


Abb. 8 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4961 (W)

[mg / dm<sup>2</sup>]

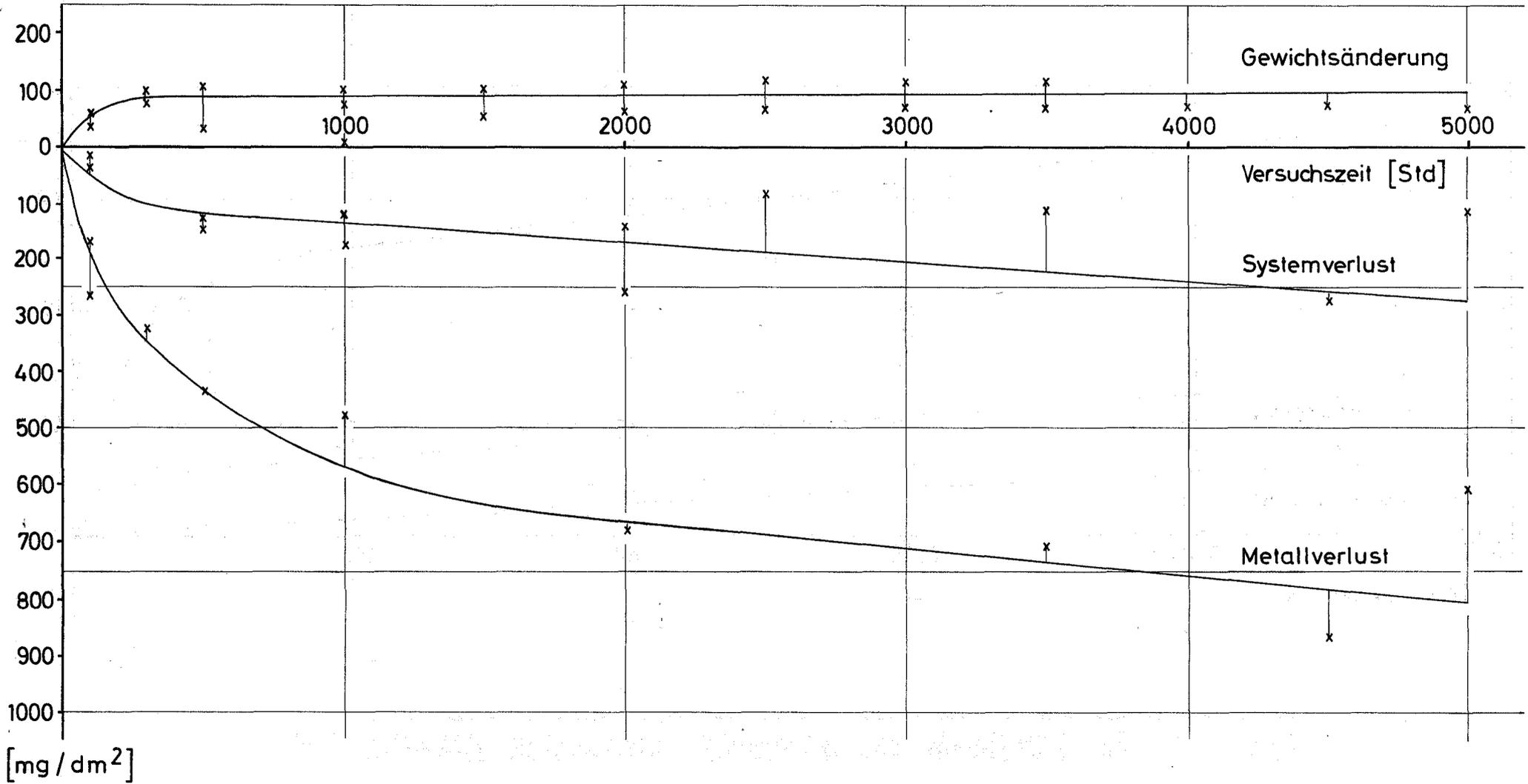


Abb.9 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON WERKSTOFF Nr. 4961 (T)

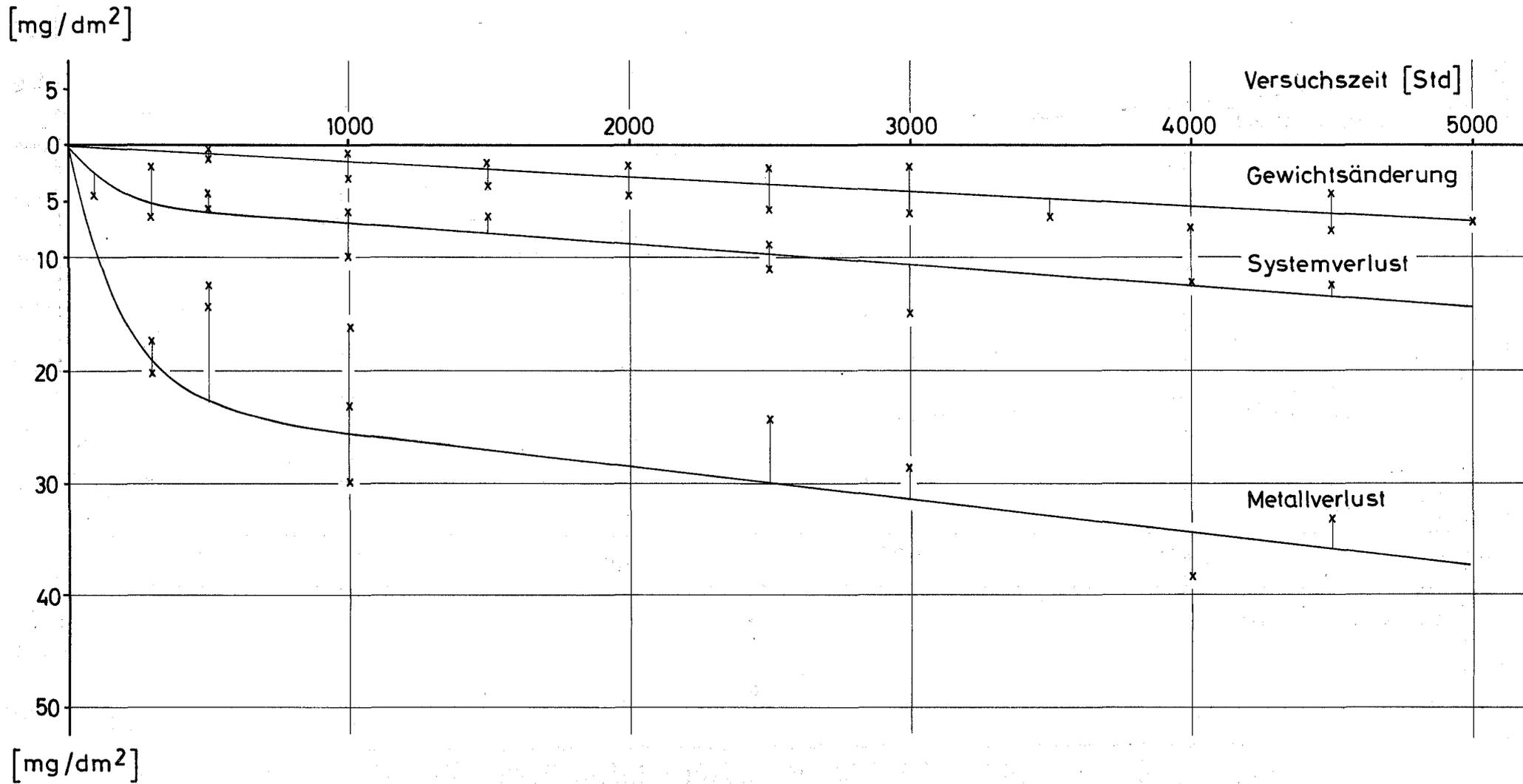


Abb.10 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCOLOY 800 (A)

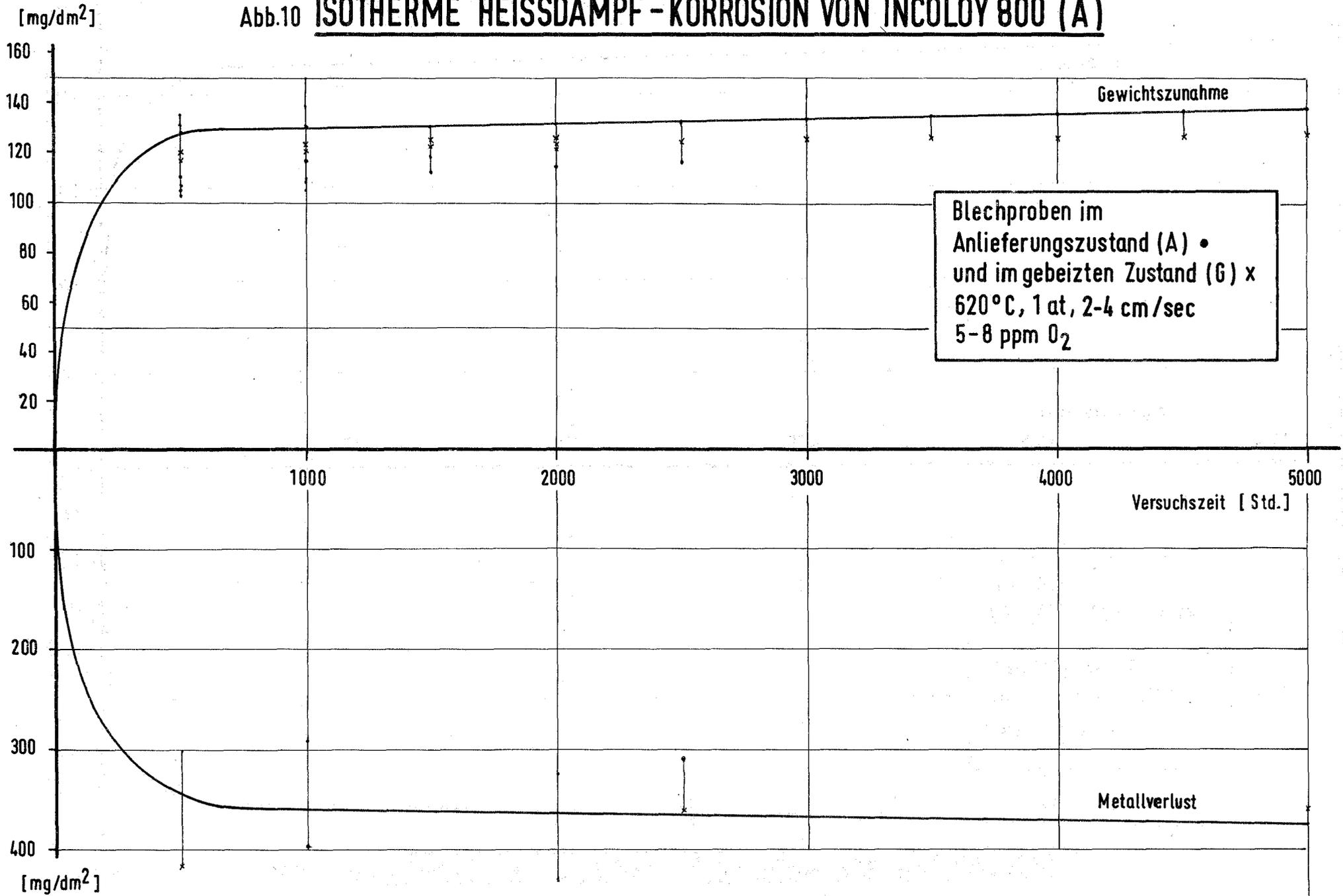


Abb.11 ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION VON INCOLOY 800 (e)

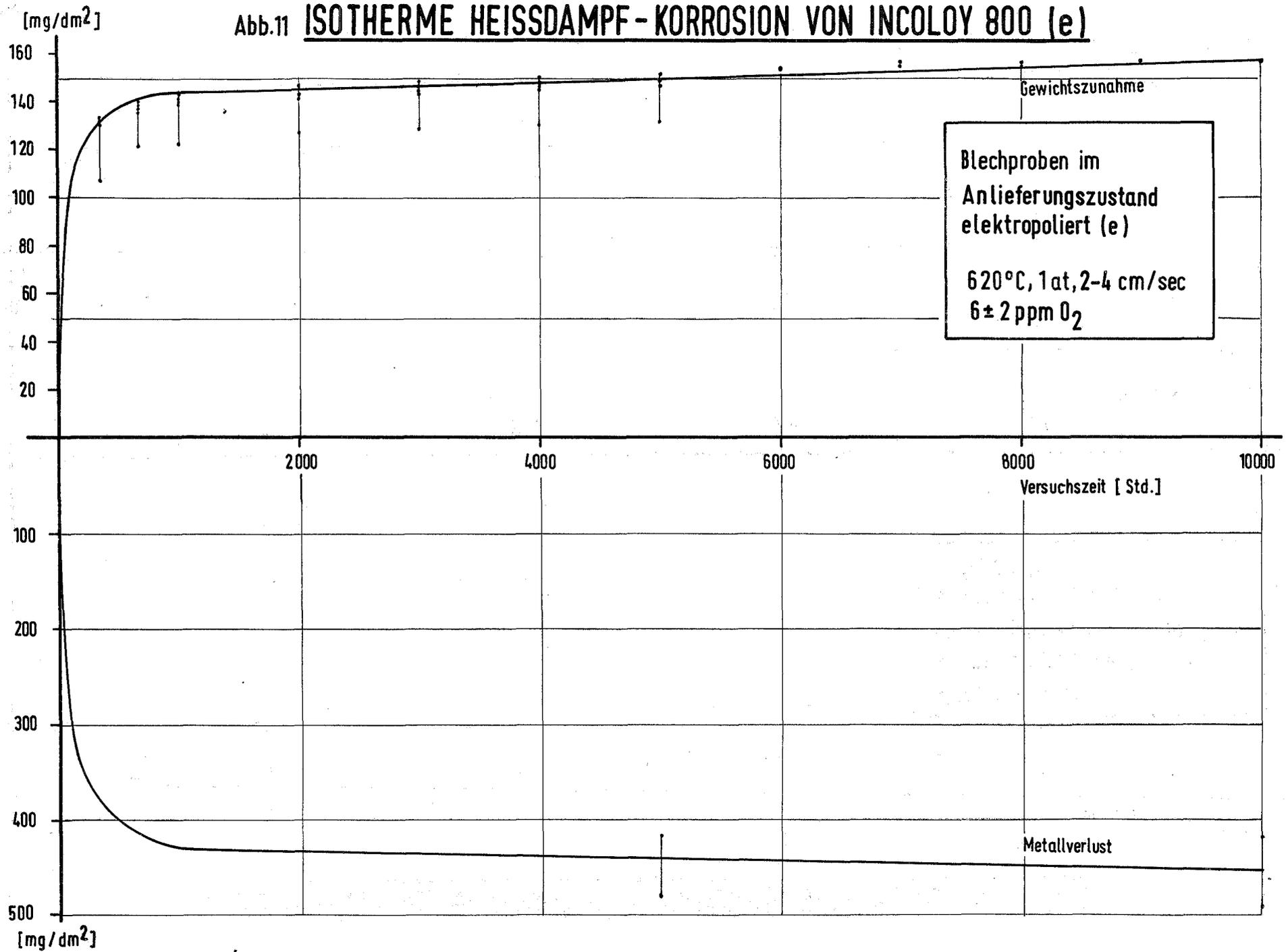


Abb.12 ISOTHERME HEISSDAMPF KORROSION VON INCOLOY 800 (T)

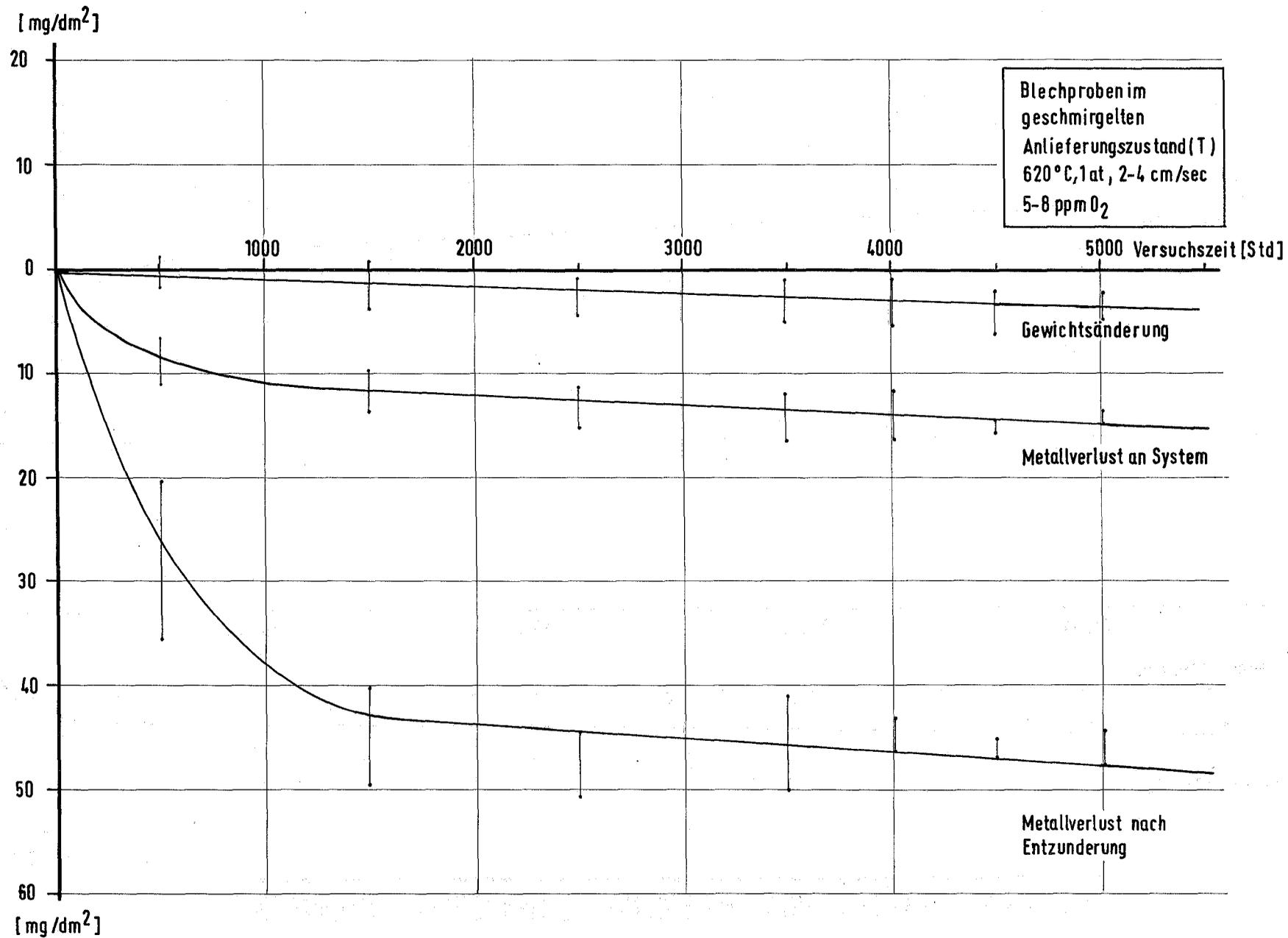


Abb.13 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 600 (A)

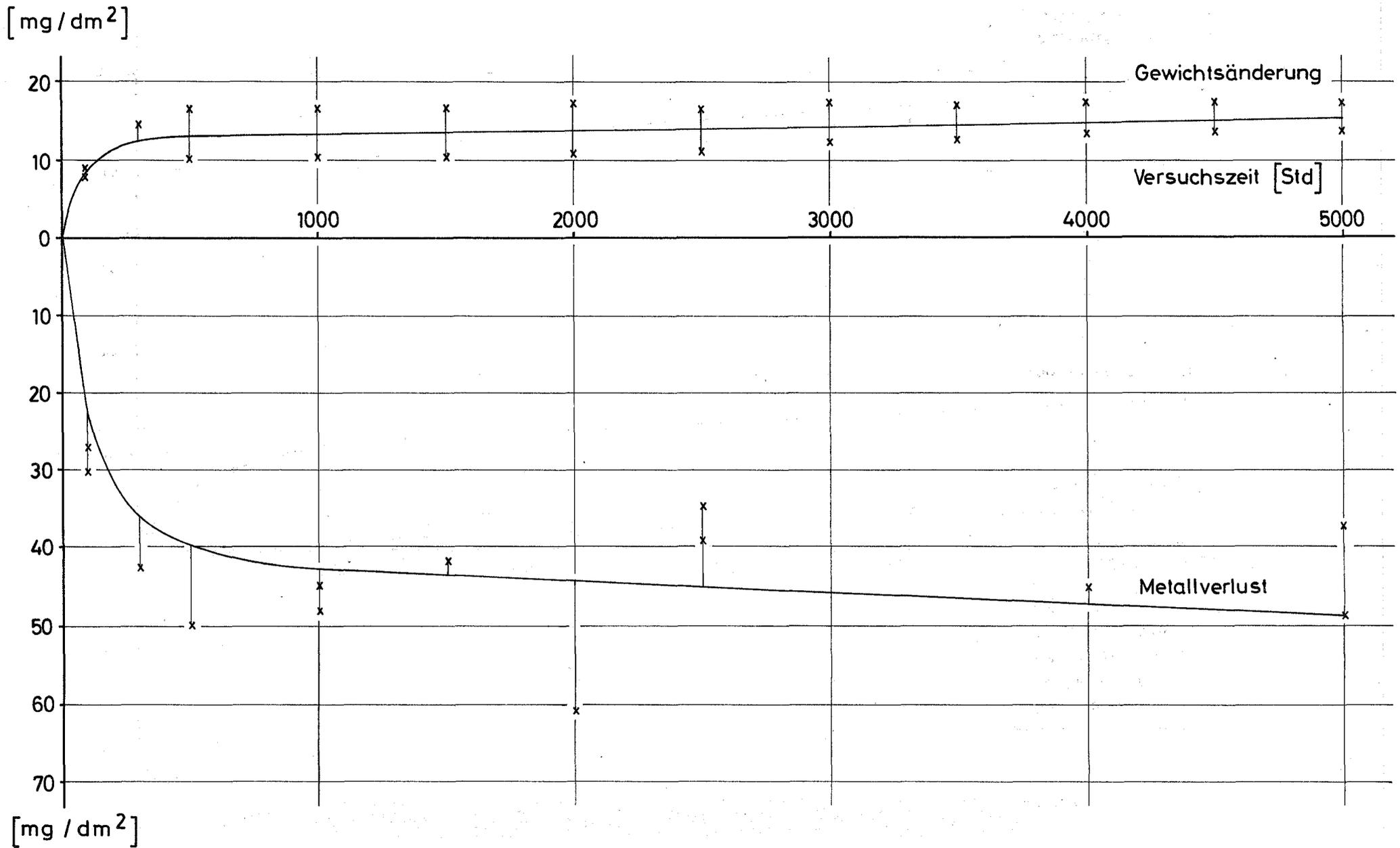
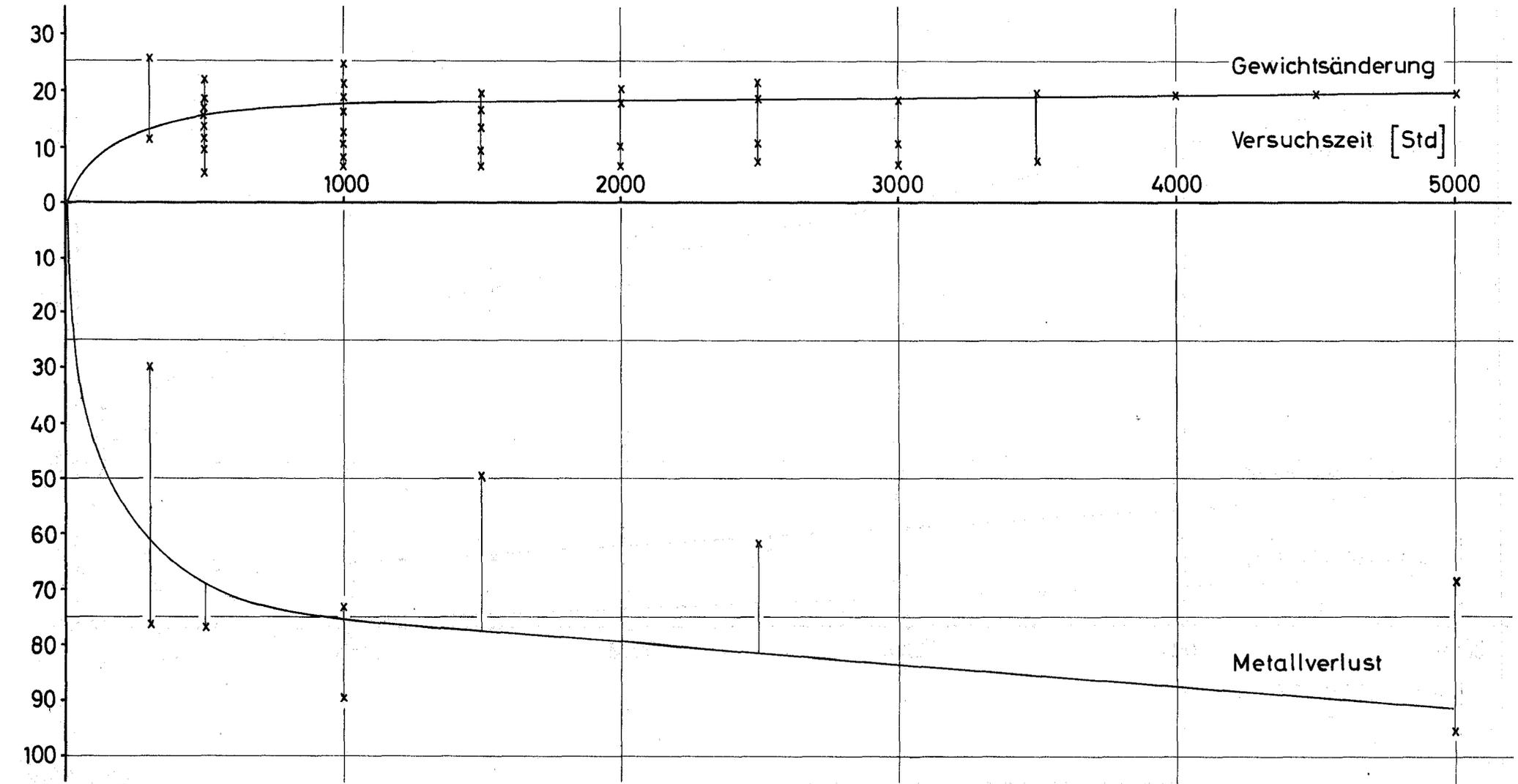


Abb.14 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 600 ( W )

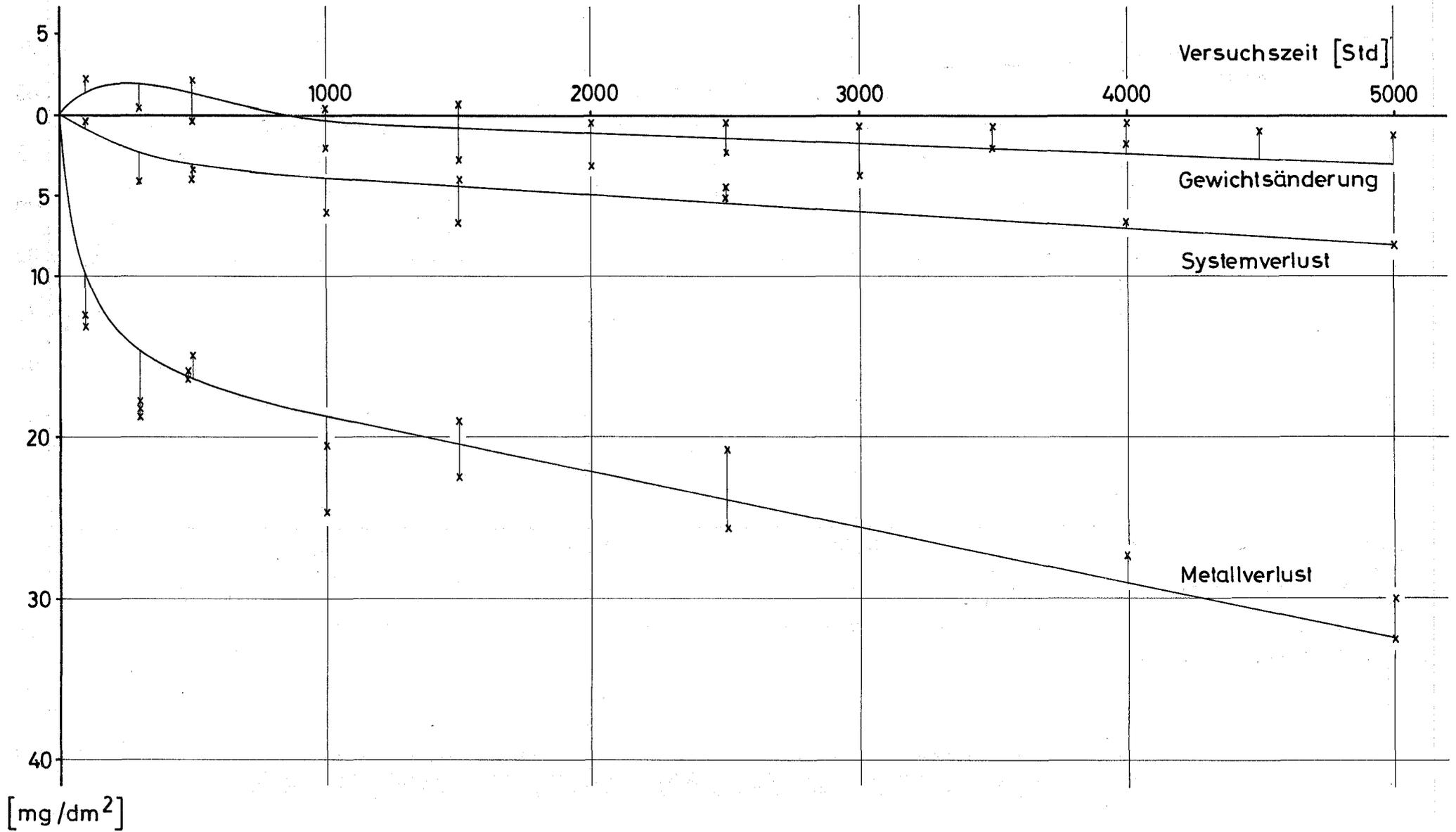
[mg/dm<sup>2</sup>]



[mg/dm<sup>2</sup>]

Abb.15 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 600 (T)

[mg / dm<sup>2</sup>]



[mg / dm<sup>2</sup>]

Abb.16 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON HASTELLOY X 255 (A)

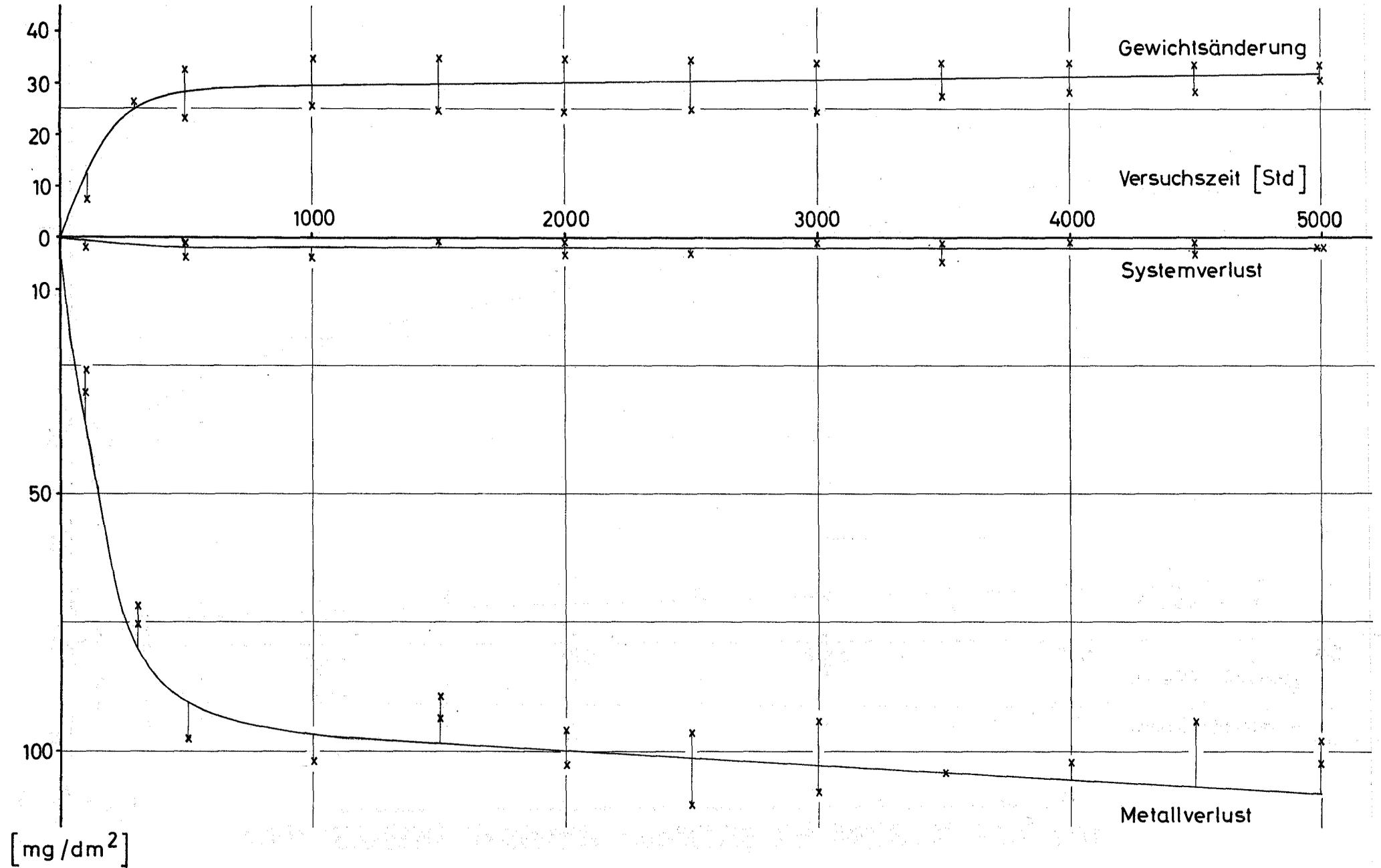


Abb.17 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON HASTELLOY X255 (W)

[mg/dm<sup>2</sup>]

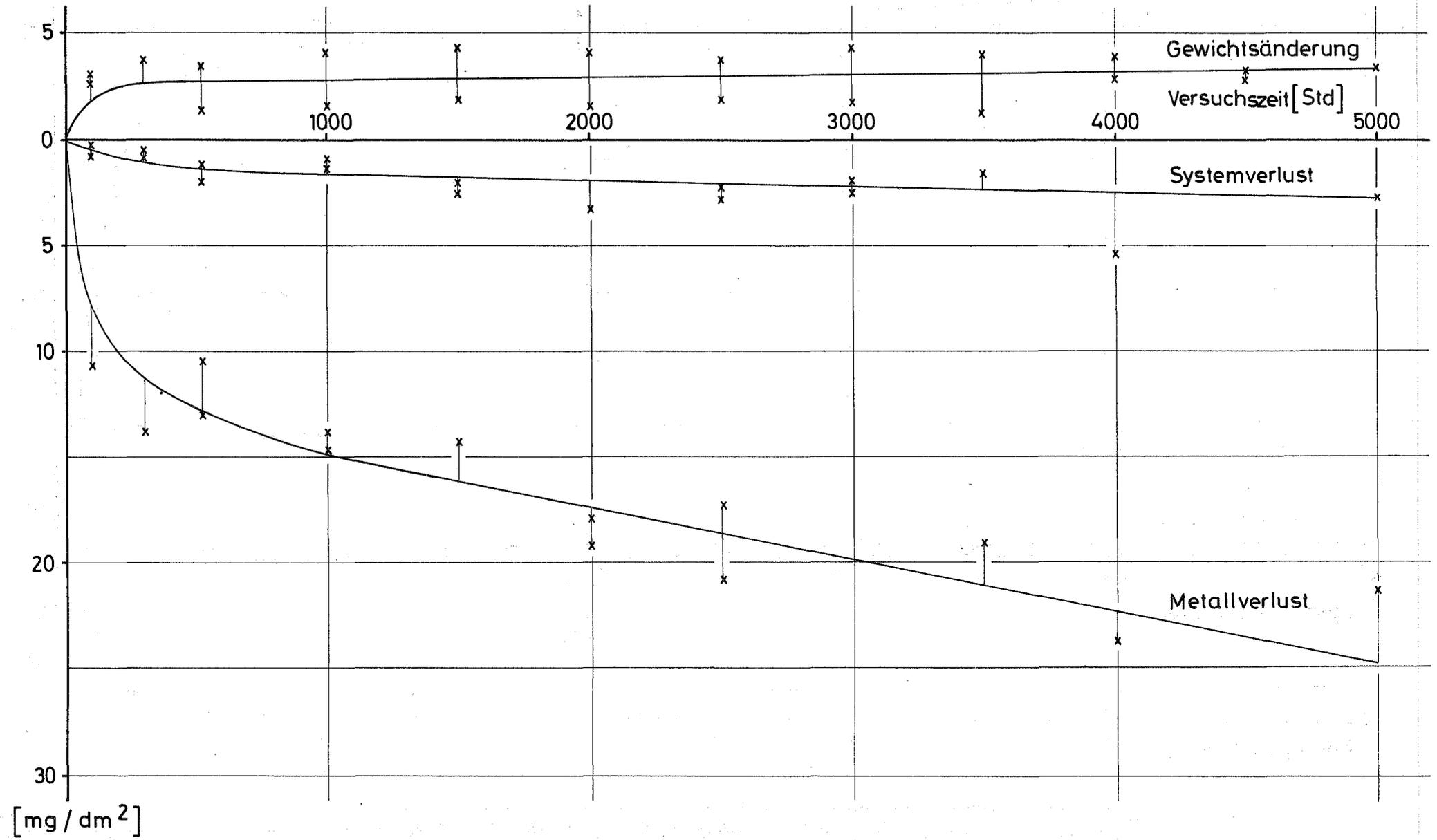
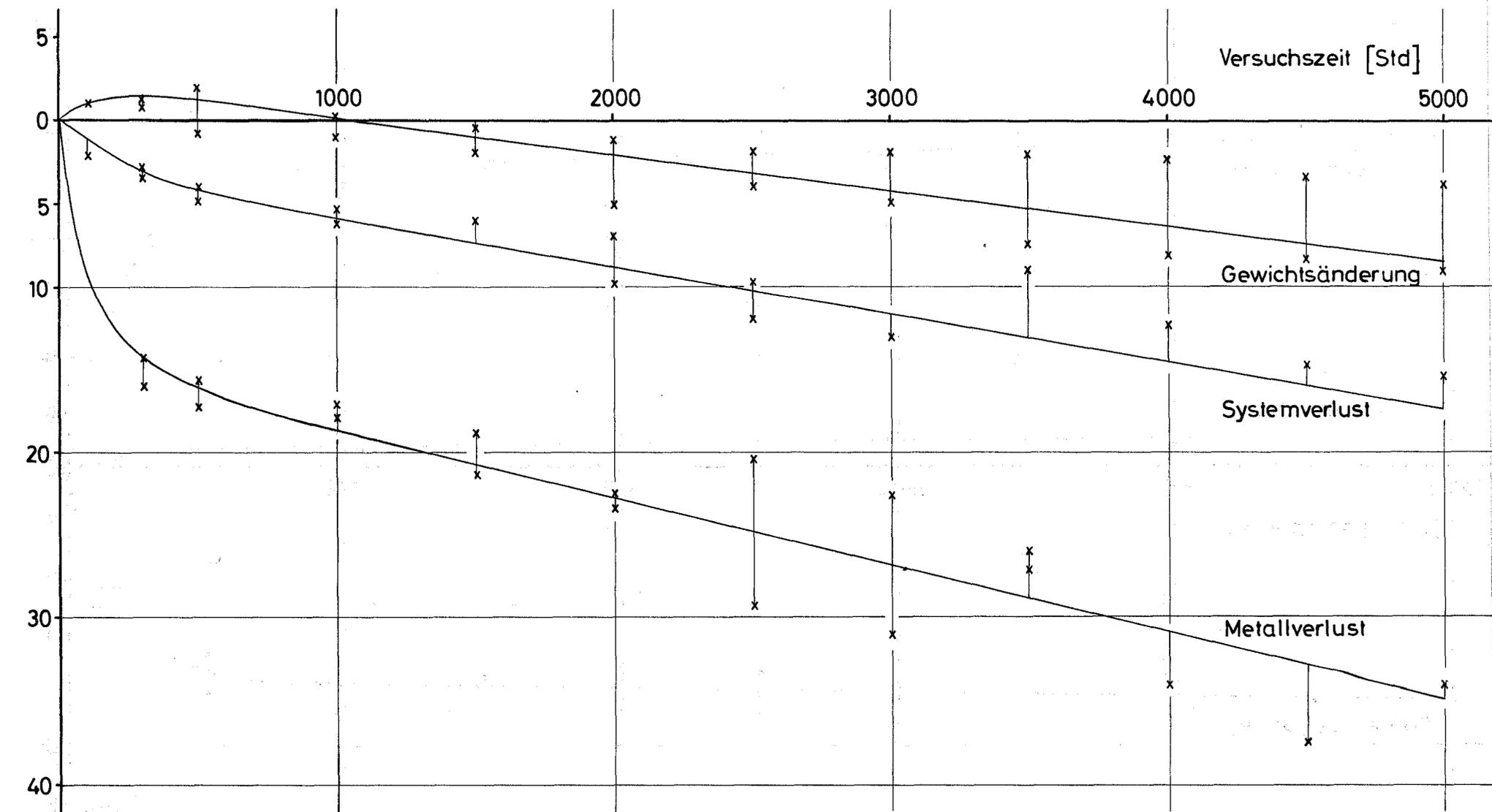


Abb.18 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON HASTELLOY X 255 (T)

[mg/dm<sup>2</sup>]



[mg/dm<sup>2</sup>]

Abb.19 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 718 (A)

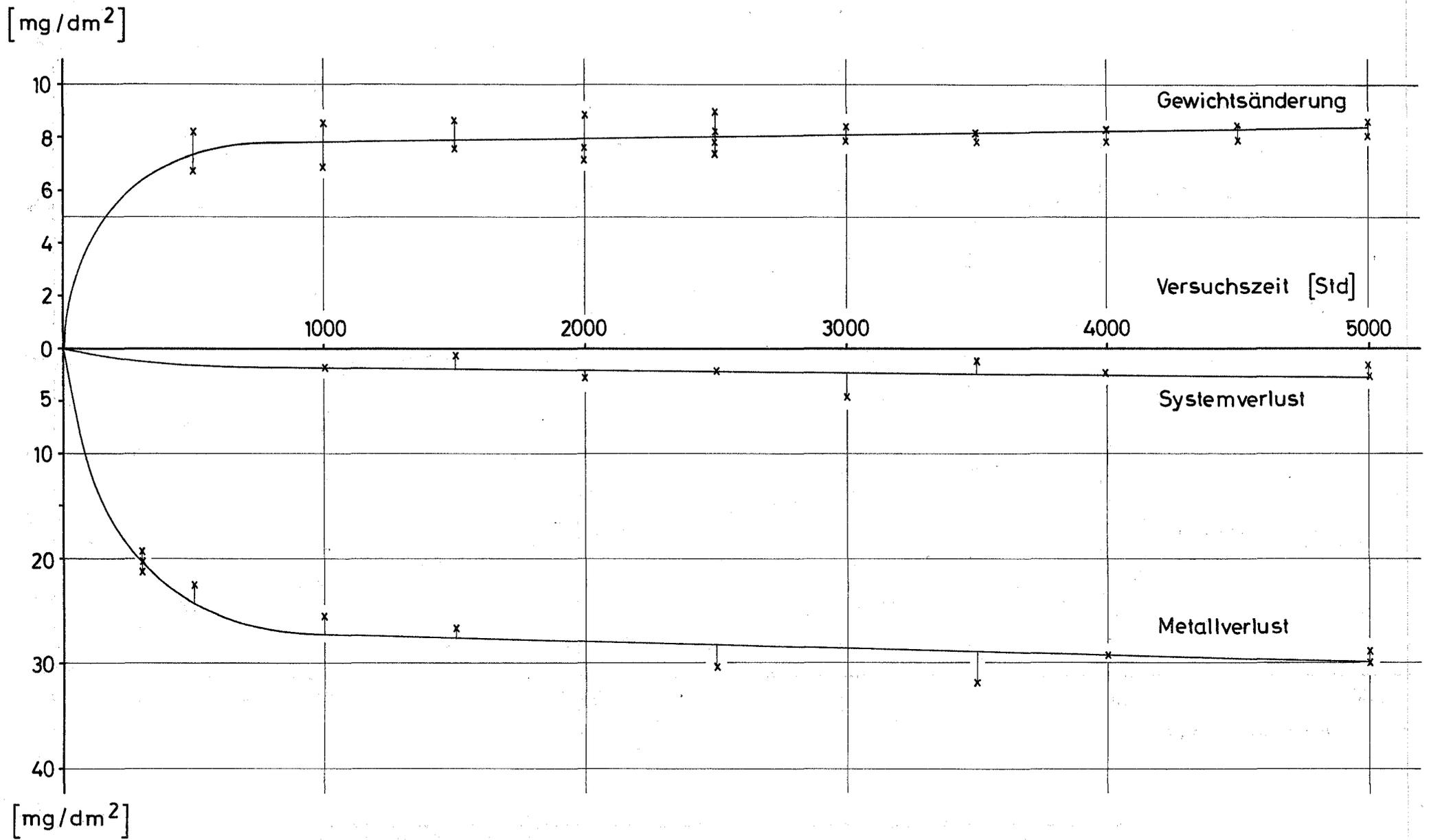


Abb.20 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 718 (W)

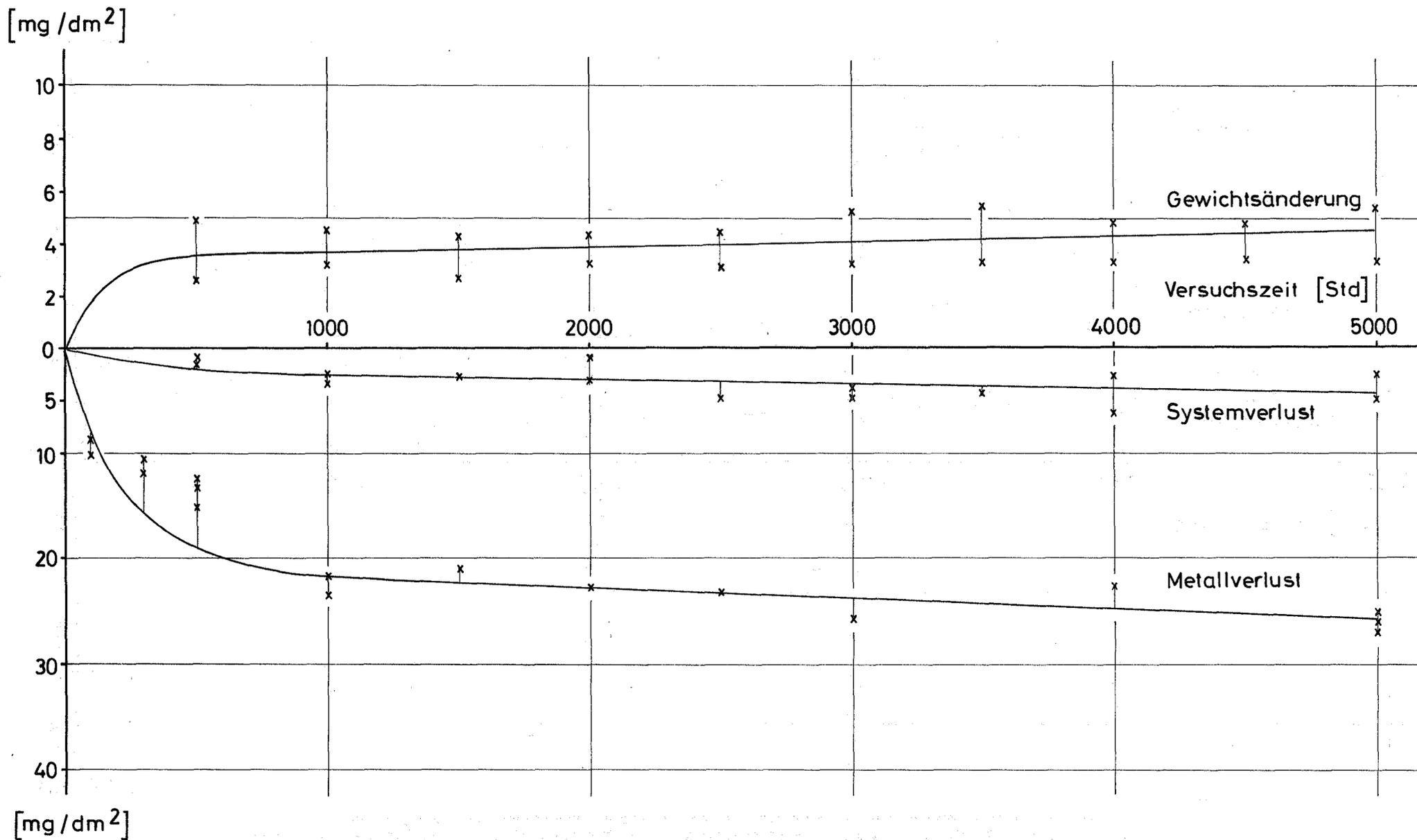


Abb. 21 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 718 ( T )

[mg/dm<sup>2</sup>]

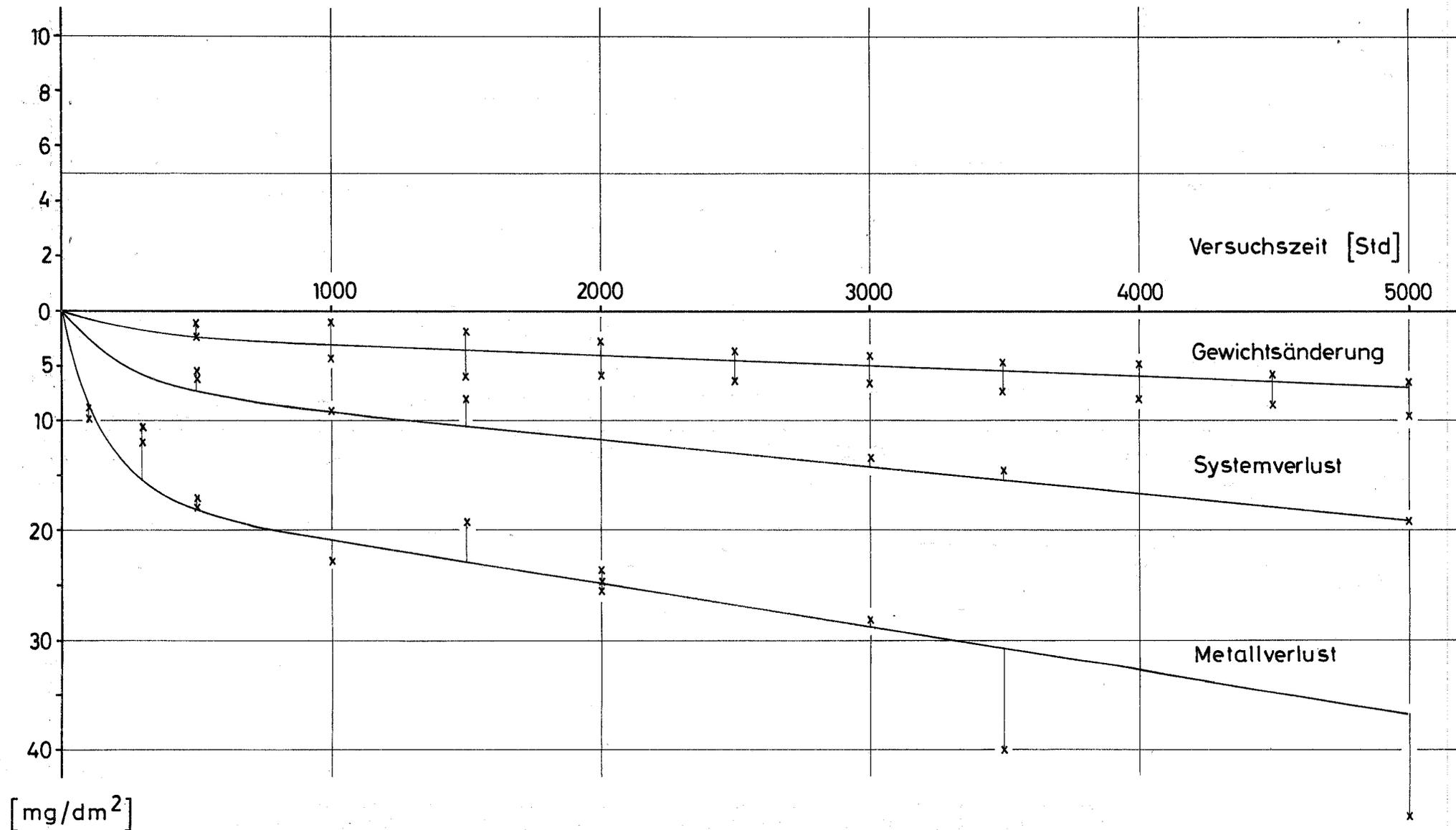


Abb. 22 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 625 (A)

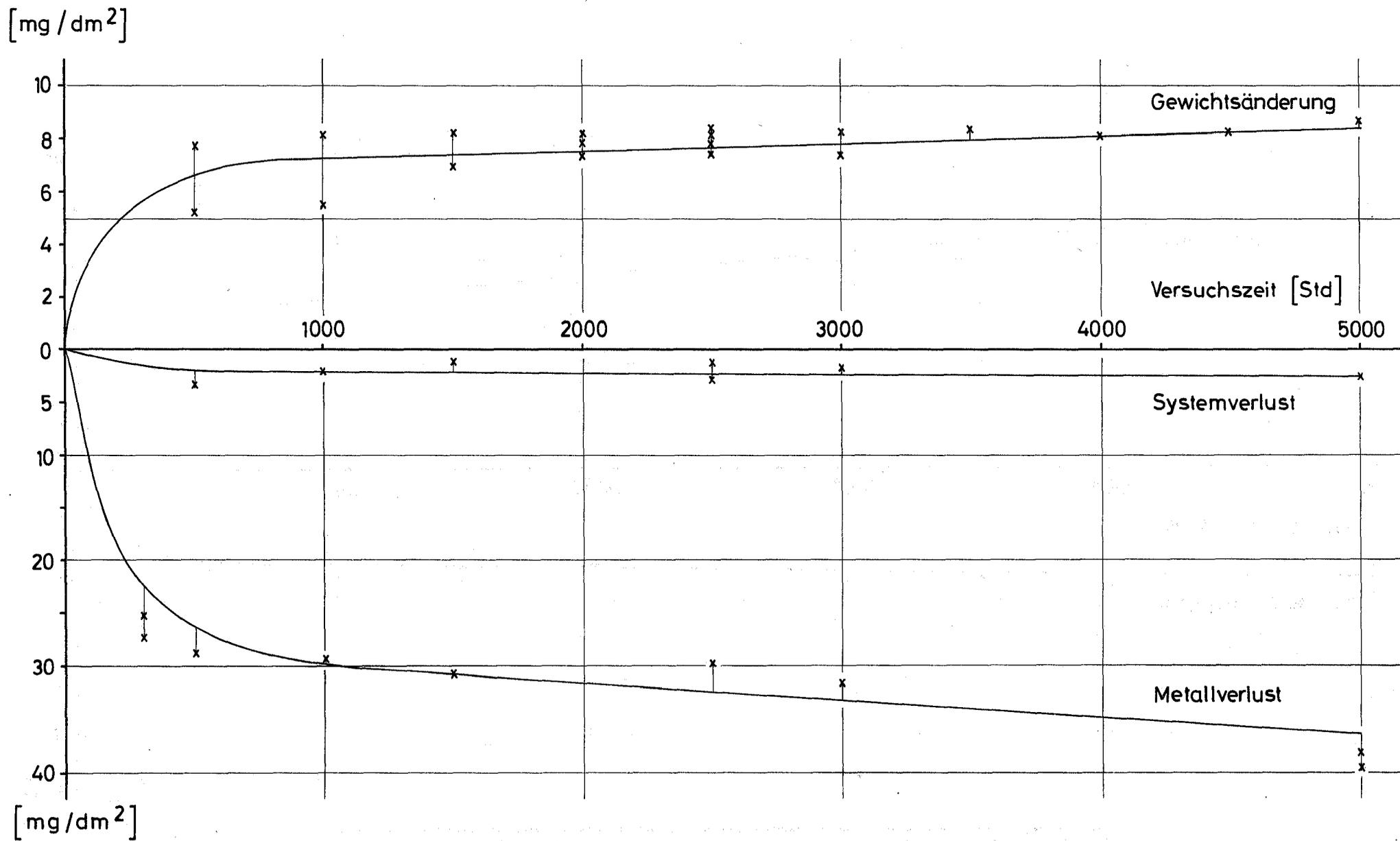
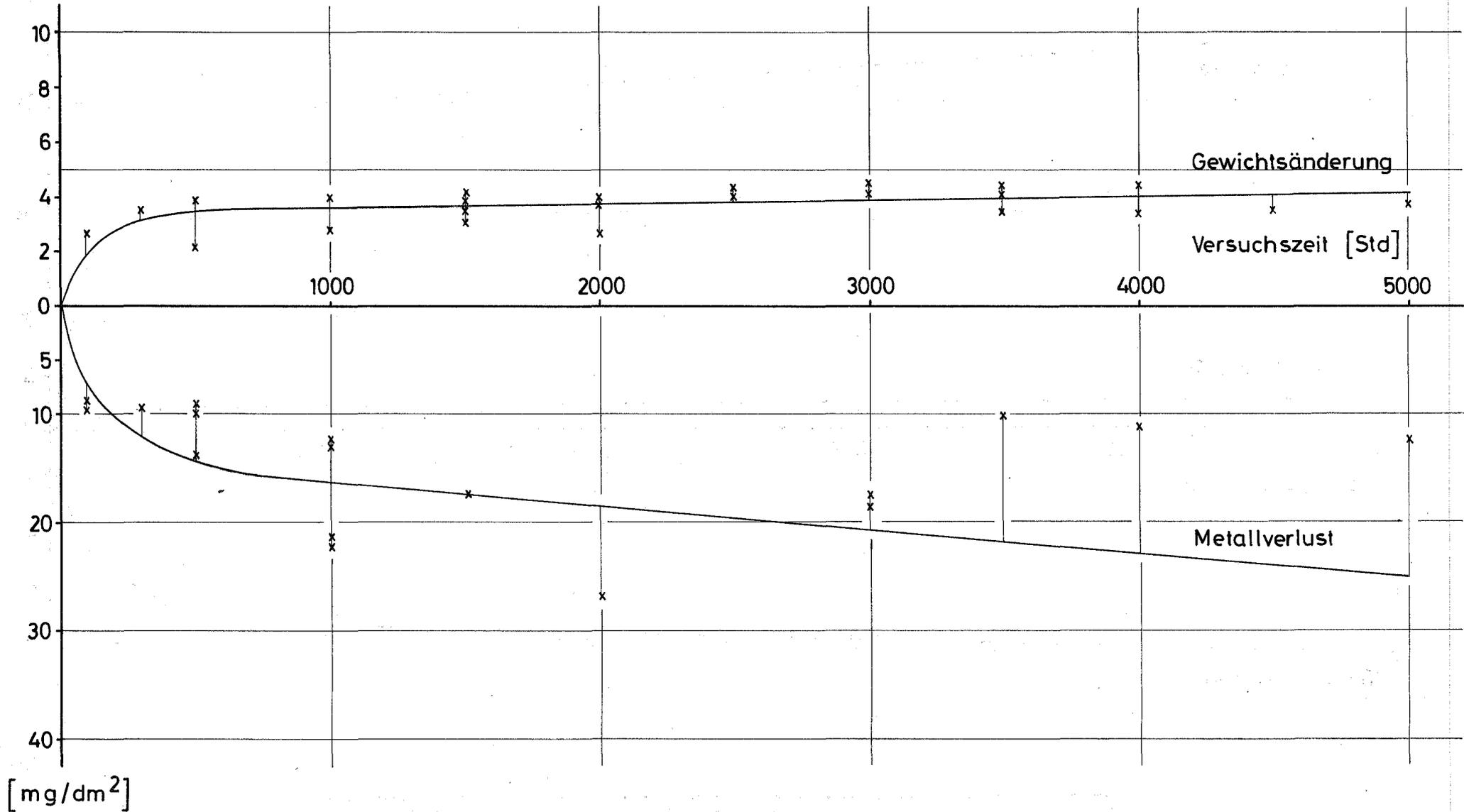


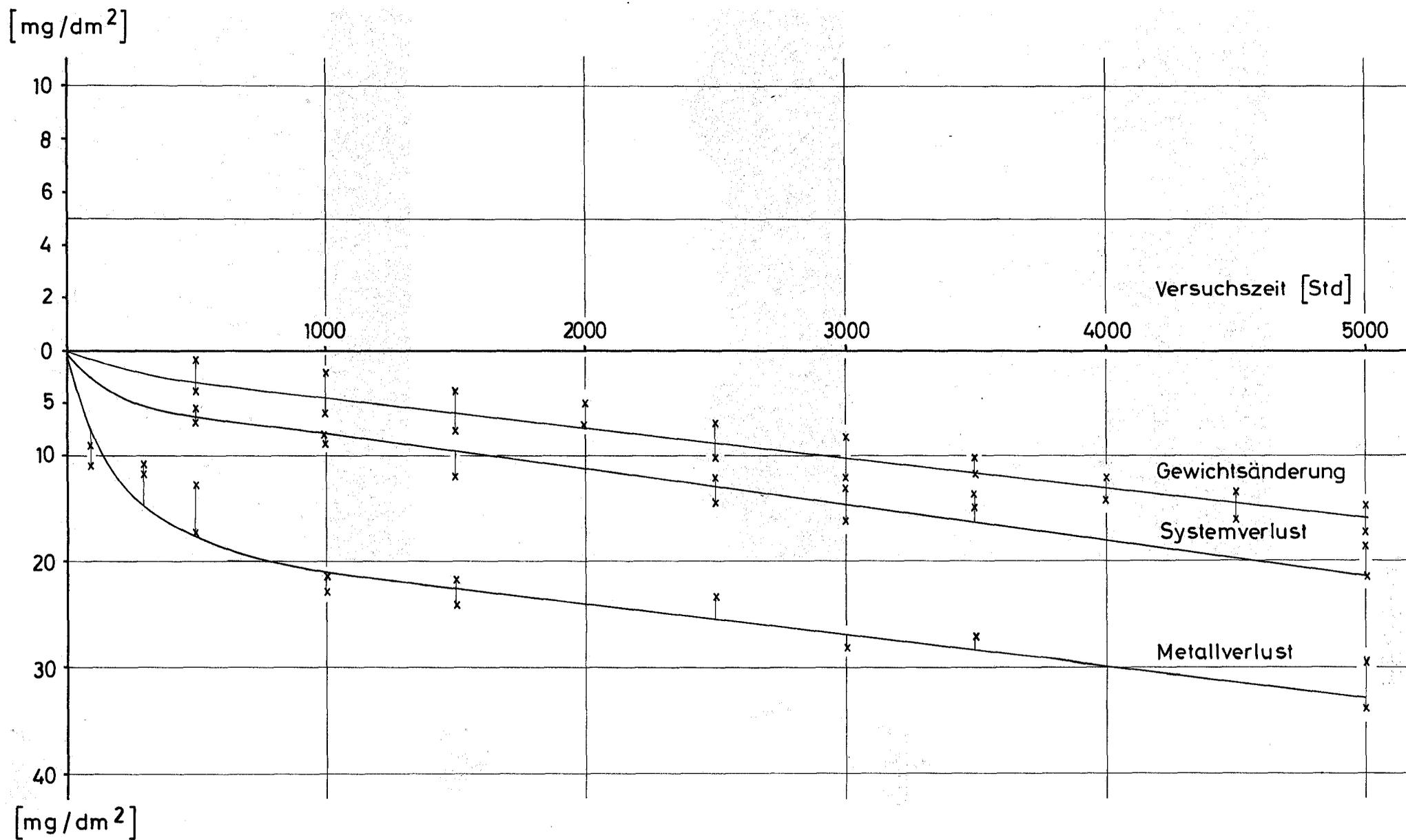
Abb. 23 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 625 (W)

[mg / dm<sup>2</sup>]



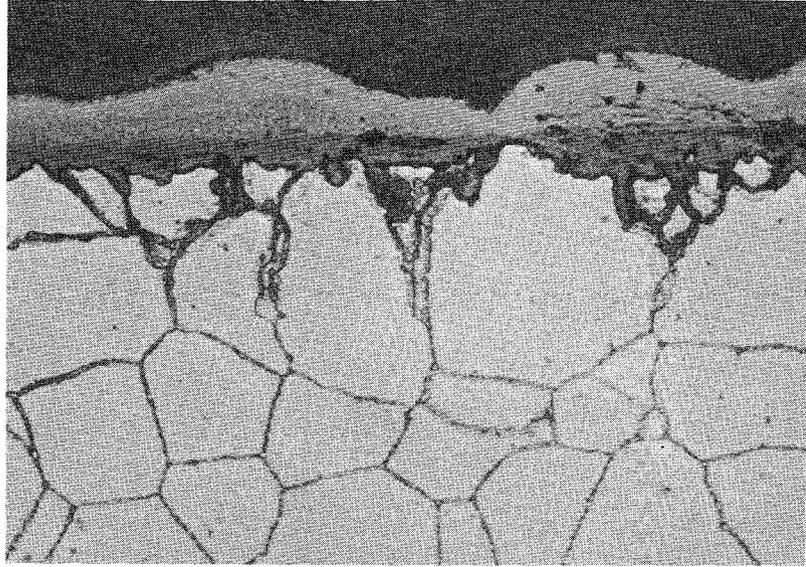
[mg / dm<sup>2</sup>]

Abb. 24 ISOTHERME HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 625 (T)

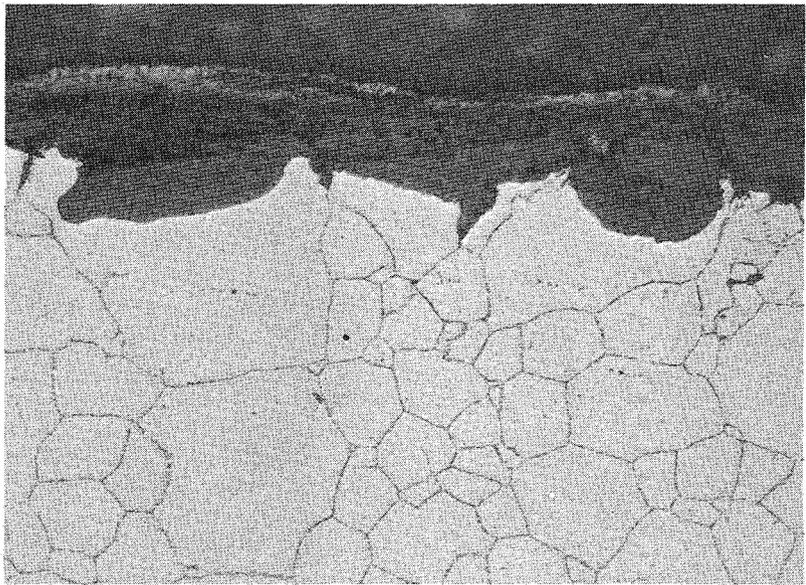


HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

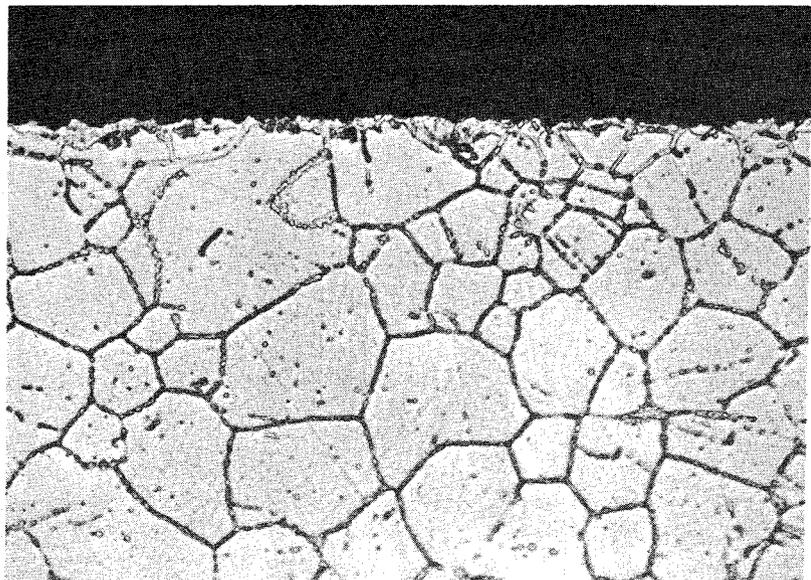
$\frac{A}{1000 \text{ x}}$



$\frac{W}{500 \text{ x}}$



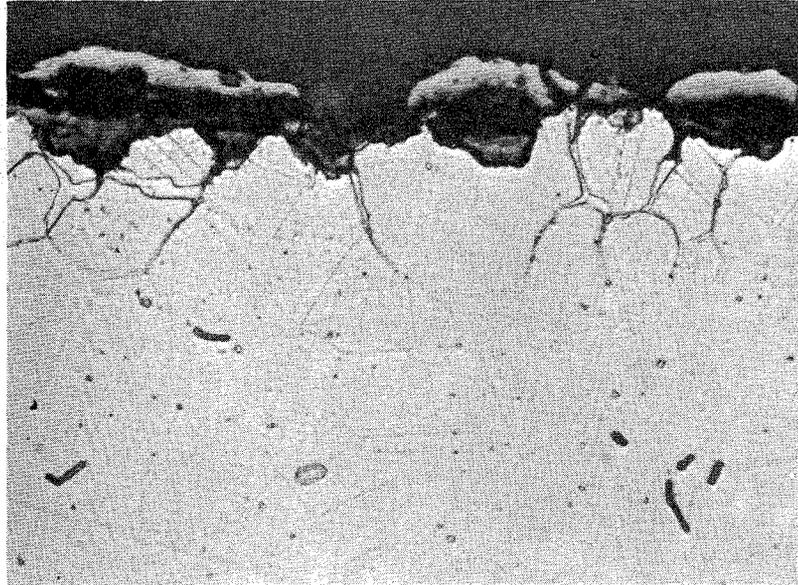
$\frac{T}{1000 \text{ x}}$



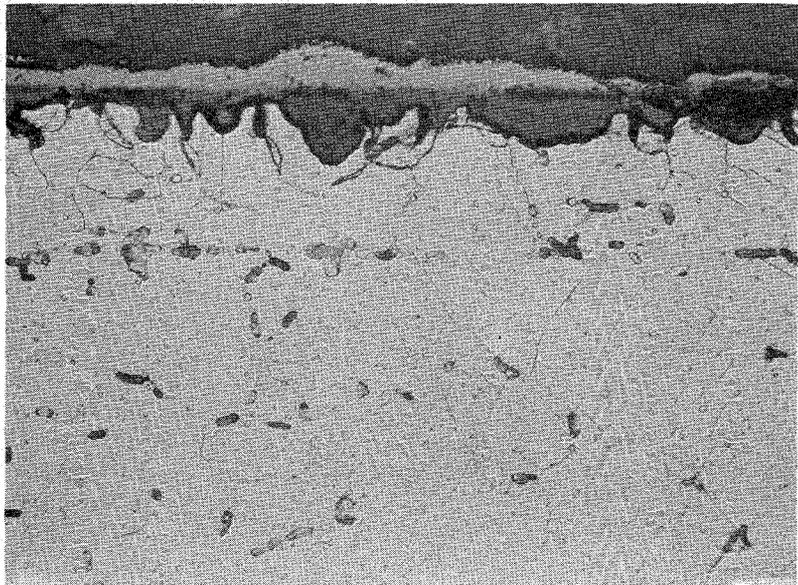
# WERKSTOFF NR. 4961

HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

$\frac{A}{1000 \times}$



$\frac{W}{500 \times}$



$\frac{T}{1000 \times}$

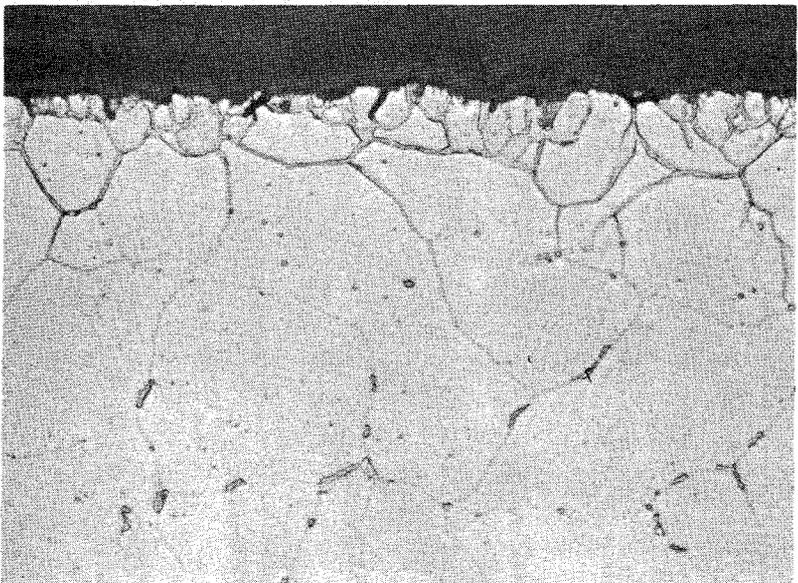
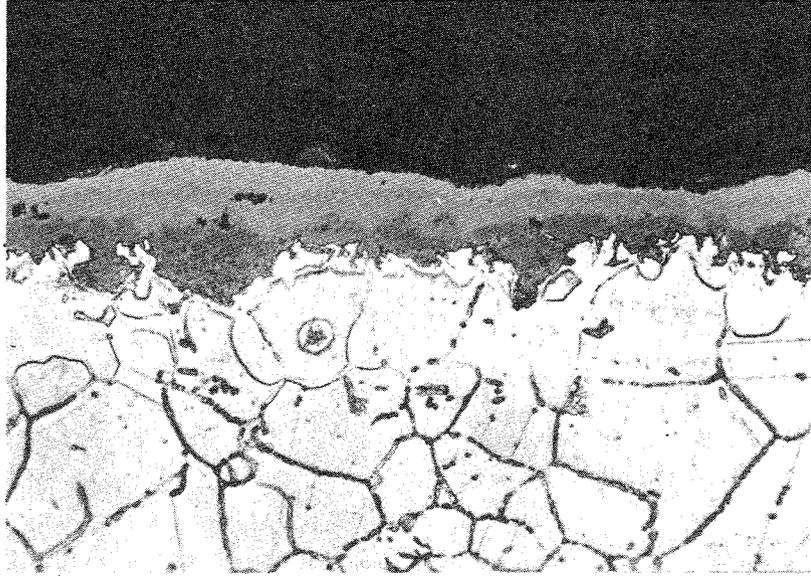


Abb. 27

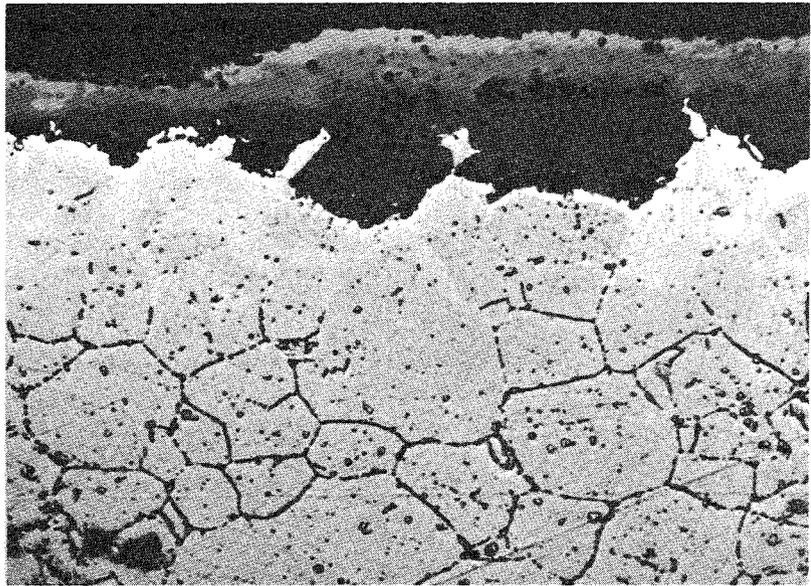
# INCOLOY ALLOY 800

HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

$\frac{A}{1000 \times}$



$\frac{e}{1000 \times}$



$\frac{T}{1000 \times}$

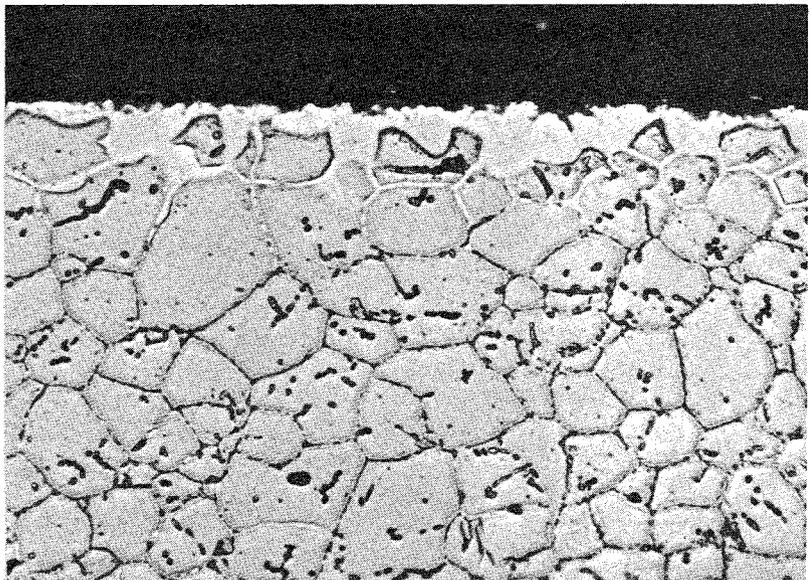
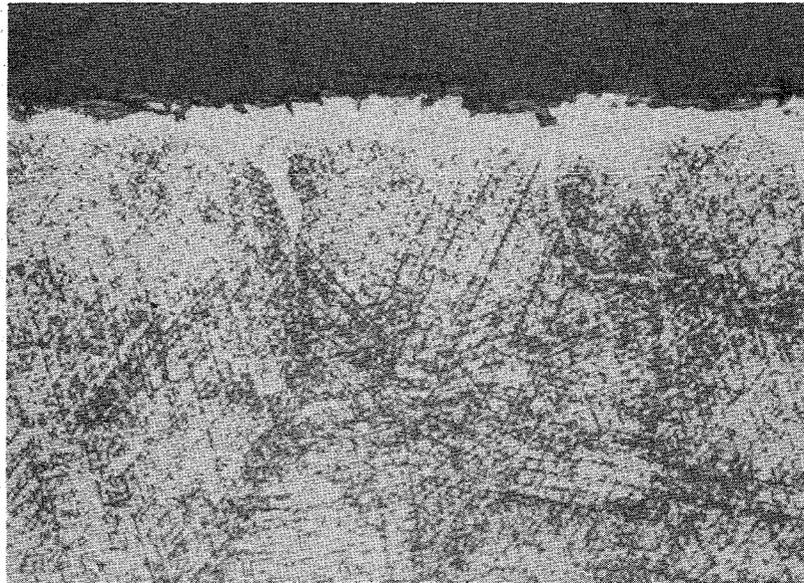


Abb. 28

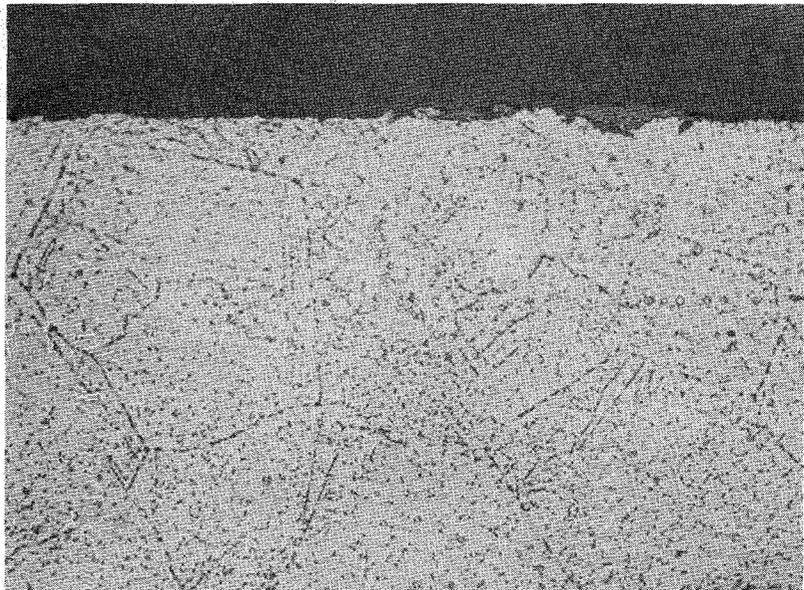
# INCONEL ALLOY 600

HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

$\frac{A}{1000 \times}$



$\frac{W}{1000 \times}$



$\frac{T}{1000 \times}$

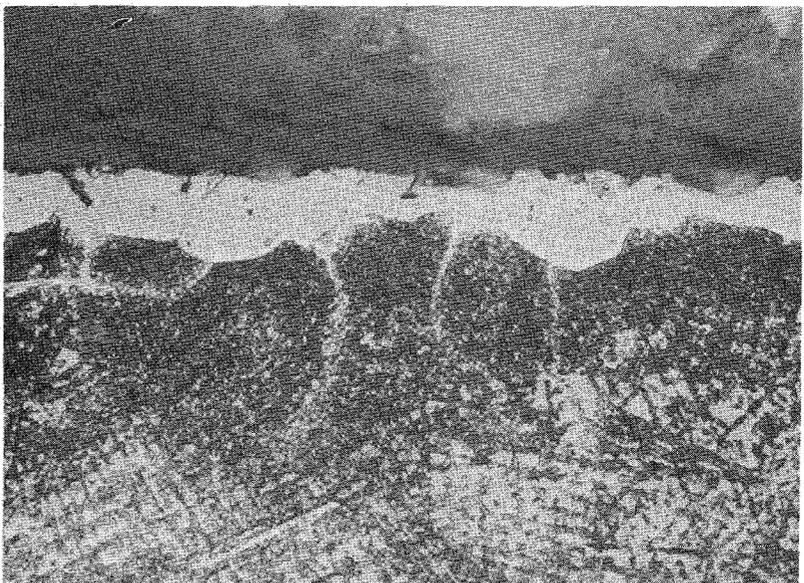
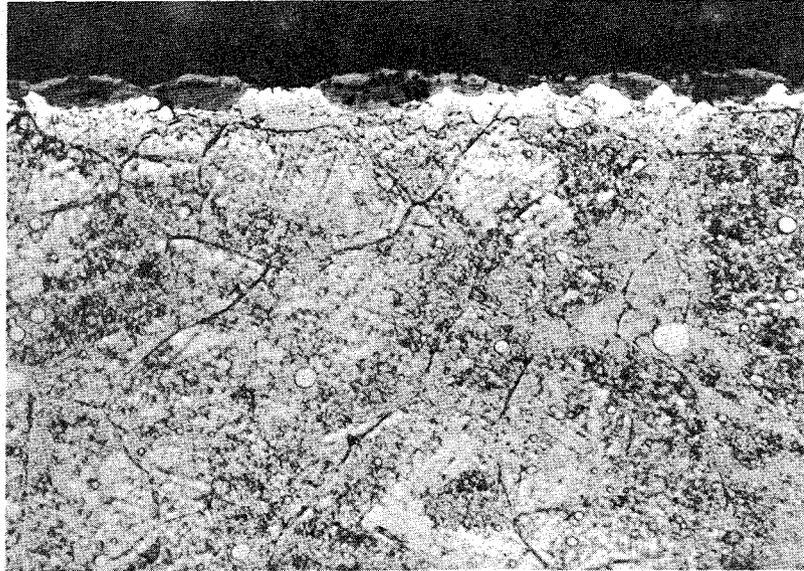


Abb. 29

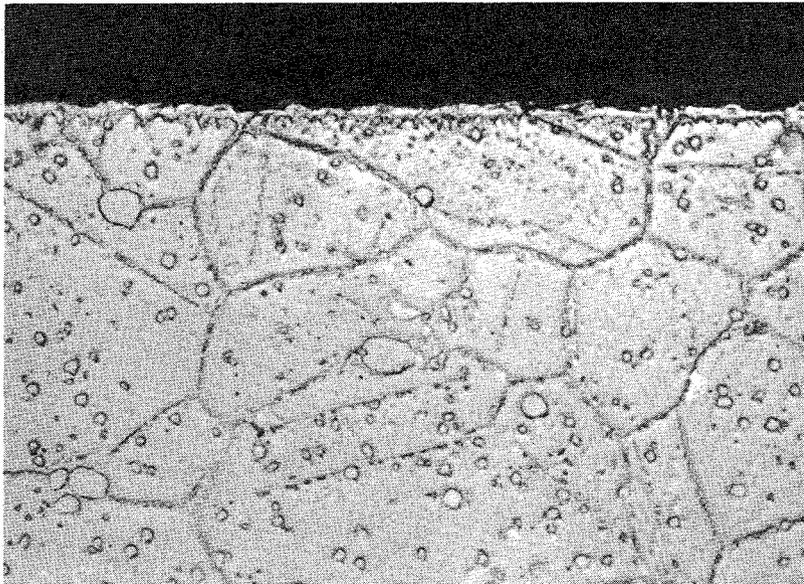
# HASTELLOY X 255

HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

$\frac{A}{1000 \times}$



$\frac{W}{1000 \times}$



$\frac{T}{1000 \times}$

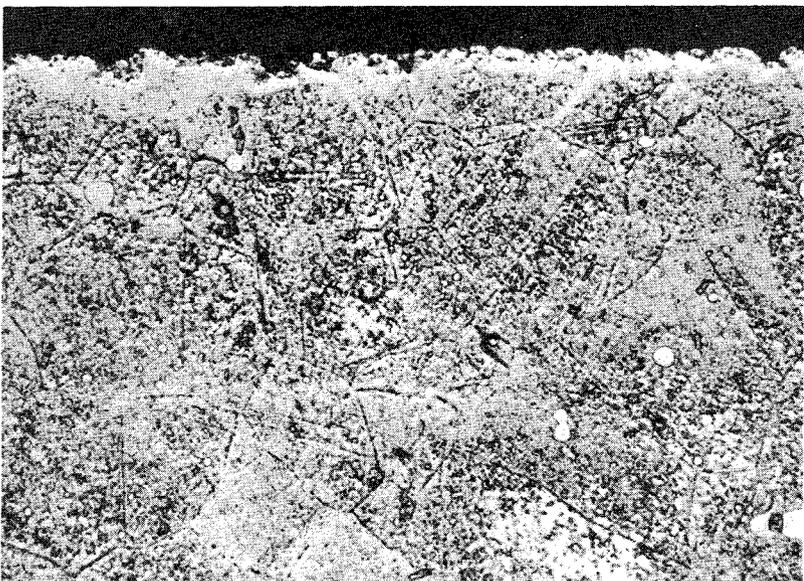


Abb. 30

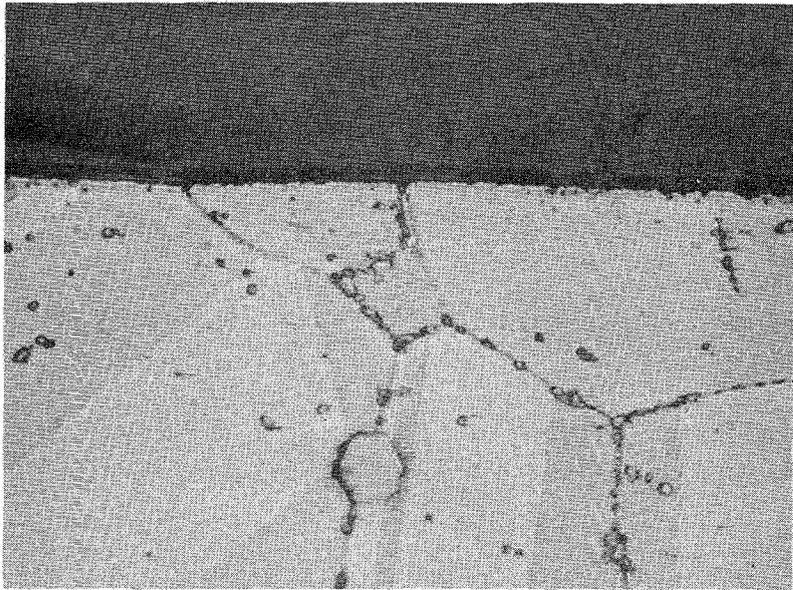
# INCONEL ALLOY 718

HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

$\frac{A}{1000 \times}$



$\frac{W}{1000 \times}$



$\frac{T}{1000 \times}$

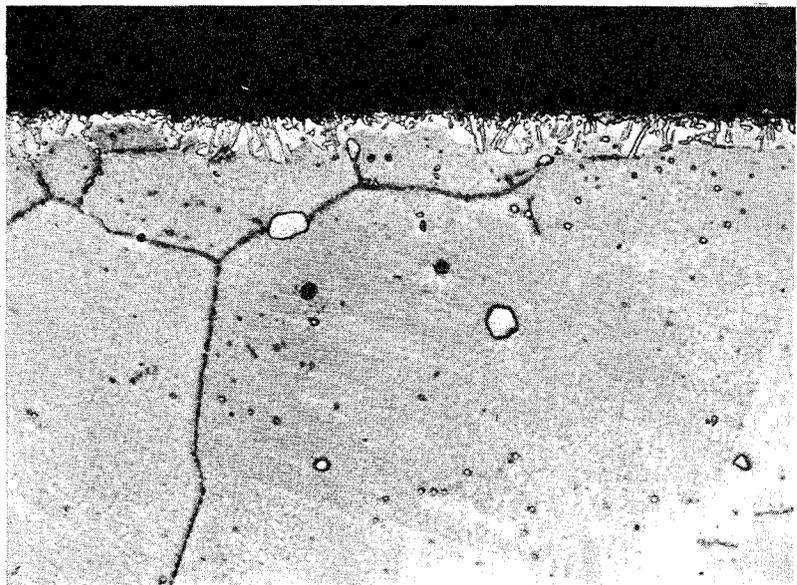
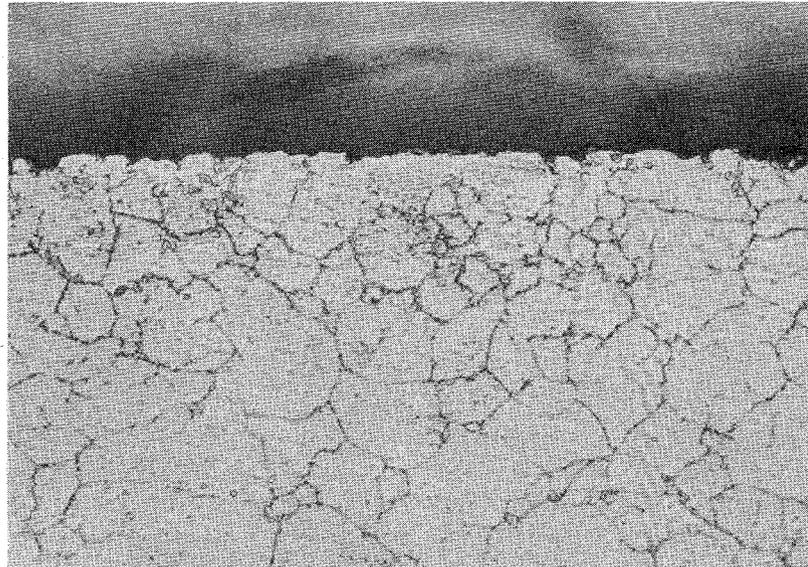


Abb. 31

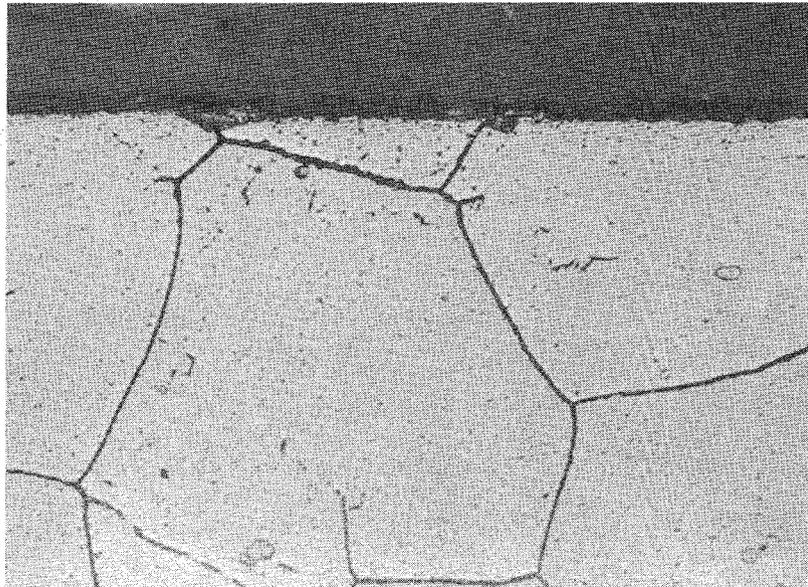
# INCONEL ALLOY 625

HEISSDAMPF, 620°C, 1 atm, 5000 Std.

$\frac{A}{1000 \times}$



$\frac{W}{1000 \times}$



$\frac{T}{1000 \times}$

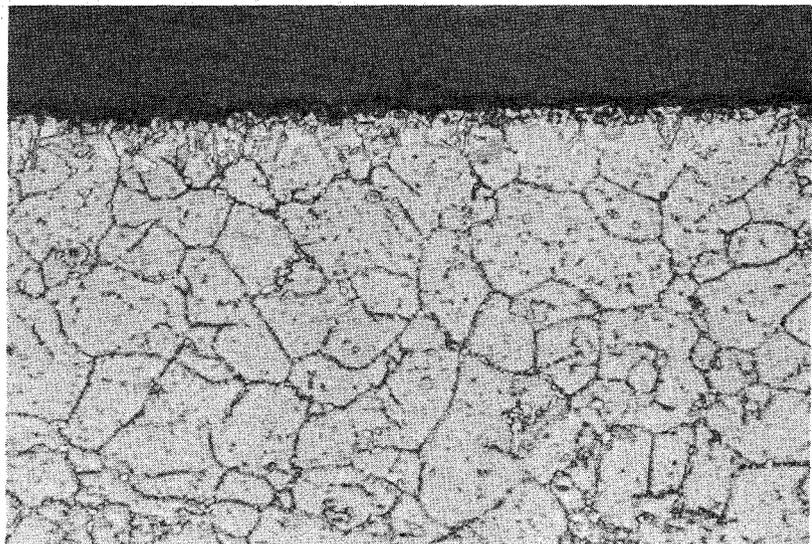
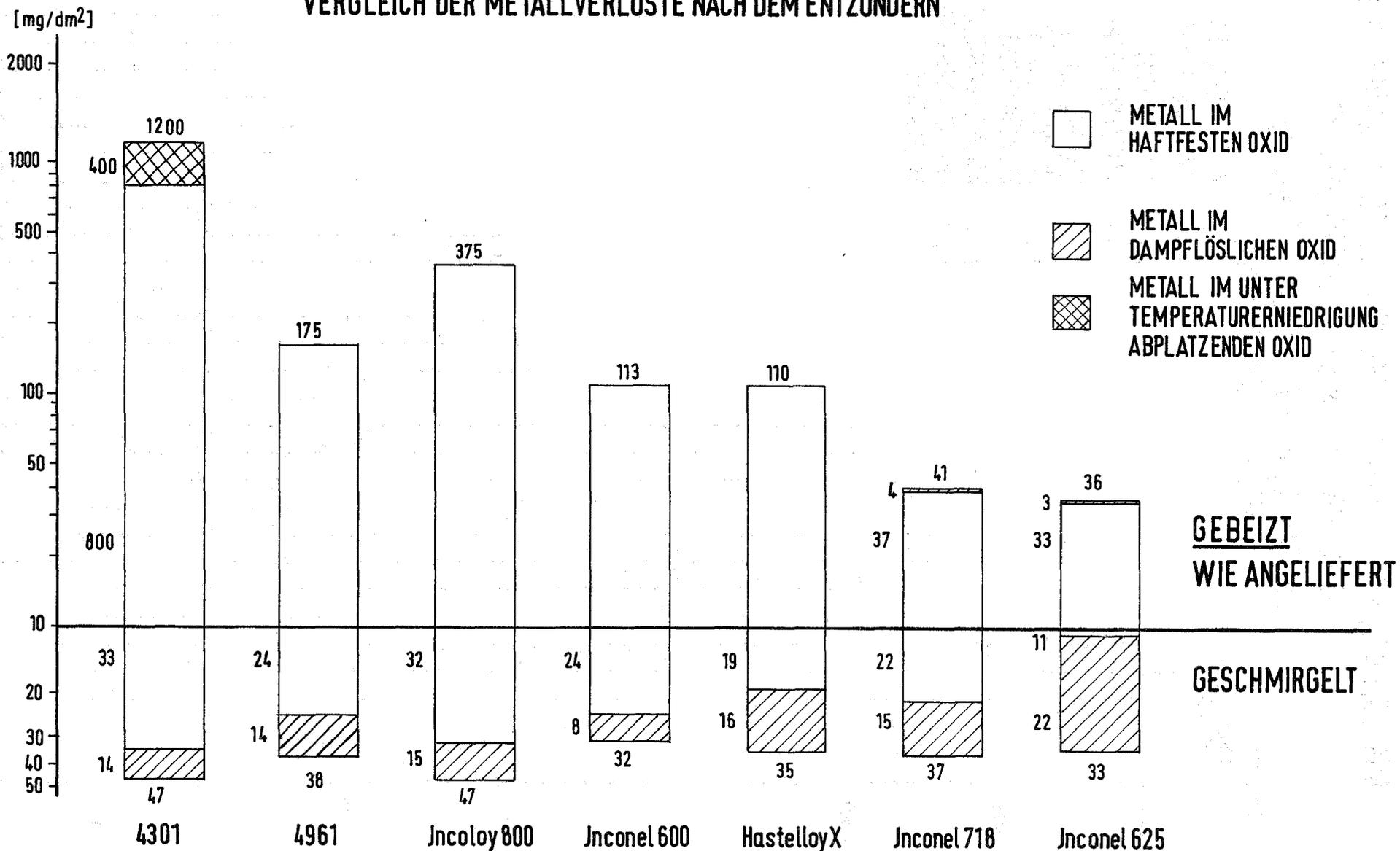


Abb. 32

**ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION AUSTENITISCHER Cr-Ni-STÄHLE UND NICKELBASISLEGIERUNGEN  
IM GEBEIZTEN UND GESCHMIRGELTEN OBERFLÄCHENZUSTAND BEI 620°C, 1atm, 2-4 cm/sec, 6±2 ppm O<sub>2</sub>, WÄHREND 5000 Std**

**VERGLEICH DER METALLVERLUSTE NACH DEM ENTZUNDERN**



**Abb. 33 ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION**  
**AUSTENITISCHER Cr-Ni-STÄHLE UND NICKELBASISLEGIERUNGEN IN**  
**ABHÄNGIGKEIT VOM OBERFLÄCHENZUSTAND**  
**BEI 620°C, 1atm, 2-4 cm/sec, 6±2 ppm O<sub>2</sub>**  
**WÄHREND 5000 STUNDEN**

