

# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

März 1973

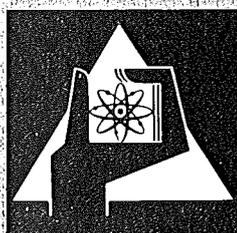
KFK 1773

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**Der Einfluß der Kaltverformung auf die Korrosionsbeständigkeit  
austenitischer CrNi-Stähle in überhitztem Wasserdampf**

**3. Statische Autoklavenuntersuchungen des Werkstoffs Nr. 1.4301  
(X5 CrNi 18 9)**

S. Leistikow, E. Pott, W. Volz



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

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Februar 1973

KFK-1773

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

"Der Einfluß der Kaltverformung auf die Korrosionsbeständigkeit  
austenitischer CrNi-Stähle in überhitztem Wasserdampf"

3. Statische Autoklavenuntersuchungen des Werkstoffs Nr. 1.4301  
(X5 CrNi 18 9)

von

Siegfried Leistikow

Eberhardt Pott

Walter Volz<sup>+)</sup>

<sup>+)</sup>  Teile dieser Publikation wurden von W. Volz im Oktober 1971 als  
Ingenieur-Prüfungsarbeit der Naturwissenschaftlich-Technischen  
Akademie Isny/Allgäu vorgelegt.



## Abstract

Continuing the basic studies of the influence of various degrees of cold work and grain sizes upon the corrosion behaviour of austenitic stainless steels, sheet specimens of a 18-9 CrNi steel (AISI 304 ss) were tested in static high pressure steam autoclaves during runs of 1000 hours duration at 600°C, 70 at. Cold worked sheet specimens were produced by cold rolling, reducing the original thickness of 1 mm to 10-70%; and grinding. Coarse grain sheet specimens were made by one hour annealing treatments in an inert atmosphere at 900-1300°C, resulting in bulk structures of 20-160 µm medium grain diameter. The specimens were inserted for corrosion testing in an electropolished surface condition.

The experiments resulted in a substantial increase of corrosion resistance by the cold working and grain refining pretreatments which increased the defect concentration. Heat treatments, reducing the number of defects and forming coarse grain structures, decreased the corrosion resistance.

The following oxidation mechanisms are considered to be effective:

- the thermodynamically favored chromium oxide and spinell layer formation by inward diffusion of oxygenions,
- the dependency of the defect concentration on the selective chromium oxidation,
- the high diffusivity of chromium in a bulk structure of high defect concentration, especially in the grain boundaries, which are acting as easy diffusion paths,
- the extraordinary protective character of chromium rich oxide layers preventing the outside diffusion of iron- and nickel-ions in second oxide phase forming process.

Thus, as result of the corrosion tests after different pretreatments the following extreme values of metal losses for AISI 304 ss were found:

as received, ground	17 mg/dm <sup>2</sup>
annealed (1 hr, 1300°C)	2240 mg/dm <sup>2</sup>

This variety of corrosion behavior should not be neglected if for technical application a choice of a suitable material has to be made.

## Übersicht

In Fortsetzung der vertieften Untersuchungen über das Korrosionsverhalten austenitischer CrNi-Stähle in Abhängigkeit von der Kaltverformung und Korngröße wurden Blechproben des Werkstoffs Nr. 1.4301 in statischen Hochdruck-Autoklaven während 1000 Stunden bei 600°C, 70 at der Heißdampf-Korrosion unterworfen. Dazu wurden einerseits Blechstreifen durch Walzen (ohne Zwischenglühung) um 10-70% ihrer Ausgangsstärke reduziert resp. geschmiegelt, andererseits gestanzte Blechproben durch einstündige Schutzgasglühungen bei 900-1300°C in ihrem Gefüge auf Werte des mittleren Korndurchmessers  $\leq 160 \mu\text{m}$  kornvergrößert. Beide Probensorten wurden im elektropolierten Zustand in den Versuch eingesetzt.

Die Untersuchungen ergaben, daß die durch die Kaltverformung erhöhte Defektkonzentration und Verringerung der Korngröße eine Korrosionsbeständigkeits-erhöhung, die durch thermische Behandlung vorgenommene Kornvergrößerung und Ausheilung von Gitterdefekten eine Beständigkeitsverminderung zur Folge hatte.

Als wirksame Mechanismen für dieses Verhalten werden angesehen

- die unter Eindiffusion von Sauerstoff-Ionen auftretende, thermodynamisch begünstigte Chromoxid- und Spinelldbildung,
- die starke Abhängigkeit des Ausmaßes der selektiven Chromoxidation von der Defektkonzentration,
- die hohe Diffusivität des Chroms in einem defekten Gefüge, insbesondere in den als freie Diffusionswege wirksamen Korngrenzen,
- der außerordentlich schützende Charakter der chromreichen Oxidschichten, der die mit Herausdiffusion von Eisen- und Nickelionen einhergehende Bildung einer zweiten Oxidphase behindern, wenn nicht sogar unterdrücken kann;
- ein auf hoher Diffusivität und protektivem Charakter basierender Schutz der Korngrenzen, ihrer Durchstoßpunkte und Säume, gegen den vorrückenden Oxidationsangriff, der sich grundsätzlich kornselektiv vollzieht.

Bei diesen Untersuchungen wurden durch unterschiedliche Vorbehandlungen folgende extreme Verluste korrodierten Metalls festgestellt:

- in der oberflächlich hochkaltverformten Version 17 mg/dm<sup>2</sup>
- in der bei 1300°C geglühten, grobkörnigen Version 2240 mg/dm<sup>2</sup>.

Dieser unterschiedlichen Verhaltensweise des Materials sollte bei technischer Anwendung Rechnung getragen werden.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Übersicht	
Abstract	
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Untersuchungen	2
2.1 Kaltverformung	3
2.2 Korngröße	3
2.3 Korrosionsuntersuchungen und ihre Auswertung	3
3. Versuchsergebnisse	4
3.1 Ergebnisse der Korrosionsversuche in Abhängigkeit von der Kaltverformung	4
3.2 Ergebnisse der Korrosionsversuche in Abhängigkeit von der Korngröße	5
4. Diskussion	7
5. Zusammenfassung	9
6. Danksagung	9
7. Literatur	9
8. Tabellen	11



## 1. Einleitung

In diesem Bericht, dem 3. Teil einer Reihe von Veröffentlichungen über die Heißdampf-Korrosion von austenitischen CrNi-Stählen in Abhängigkeit von Kaltverformung und Korngröße, wird über das Verhalten des Werkstoffs Nr. 1.4301 berichtet. Die bisherigen Berichte (1,2) beinhalten die Ergebnisse systematischer Untersuchungen im Kernforschungszentrum Karlsruhe über den Heißdampf-Korrosionsangriff auf einerseits durch Walzen schrittweise kaltverformtes, andererseits durch Glühungen kornvergrößertes Blechmaterial der Legierung Incoloy 800.

Dabei wurde gezeigt, daß sich durch Kaltverformung eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit herbeiführen läßt. Die durch Walzen ohne Zwischenglühung homogen aufgebrachte Verformung erwies sich bezüglich der gemessenen Korrosionseffekte als äquivalent zu der durch mechanische Oberflächenbearbeitung (wie Schmirgeln etc.) aufgebrachten Gitterstörung. Parallel dazu durchgeführte Untersuchungen hatten die Bestimmung der Abhängigkeit der Korrosion von der Korngröße des Incoloy 800 zum Inhalt. Sie ergaben unter den gewählten Bedingungen für das durch thermisch und thermisch-mechanische Verfahren hergestellte Korngrößenspektrum einen linearen Zusammenhang zwischen der über die Gewichtszunahme ausgewiesenen korrodierten Metallmenge und dem mittleren Korndurchmesser.

Das Korrosionsverhalten wurde erklärt durch die bei zunehmender Korngröße schwindende Fähigkeit des Gefüges, über die Korngrenzen das korrosionshemmende Element Chrom in einer gegenüber der Legierungszusammensetzung erhöhten Konzentration bereitzustellen und damit selbsttätig einen Korrosionsschutz aufzubauen.

Nachdem R. C. Ulmer (3) im Jahre 1960 bei der Firma Combustion Engineering und W. Stiefel (4) bei der Firma Sulzer für die austenitischen CrNi-Stähle Werkstoff Nr. 1.4541, 1.4550 und 1.4401 im überkritischen Heißdampf-Kreislaufkorrosionsversuch bei 650°C, 300 at eine sehr hohe Abhängigkeit der Korrosion von oberflächlicher Kaltverformung (Abb. 1) gefunden hatten, wurde dieser Befund von M. Warzée und Ph. Berge (5,6,7) in den Jahren 1964-68 an verschiedenen austenitischen CrNi-Stähle, insbesondere an Werkstoff Nr. 1.4301 und Nr. 1.4306 im Autoklaven - resp. Kapselversuch bei 400-700°C, 70-200 at bis max. 6720 Std. bestätigt (Abb. 2 u. 3).

15.2.73

Geringstes Ausmaß und langzeitige Beständigkeit waren das hervorragende Merkmal der Korrosion kaltverformter Oberflächenvorbehandlung. Aber auch der beständigkeitsvermindernde Effekt der Kornvergrößerung bei Heißdampf-Korrosion wurde qualitativ aufgezeigt.

Andere Arbeiten von englischen, schwedischen, holländischen und amerikanischen Laboratorien bestätigten diese Befunde, ohne jedoch systematische Studien von gefügehomoenen Verformungszuständen oder kornverändertern Strukturen auszuweisen.(8).

Nach Abschluß der im folgenden dargelegten Untersuchungen wurde eine Veröffentlichung der Japaner M. Kowaka und S. Nagata (9) von der Firma Sumitomo Metal Industries aus dem Jahr 1972 bekannt, in der u. a. über vergleichende Korrosionsversuche an den Stählen Werkstoff Nr. 1.4301, 1.4401, 1.4541 und 1.4550 in Abhängigkeit von der Korngröße (ASTM No. 2-8 1/2) in Heißdampf von 600-650°C während 1000 Stunden berichtet wird. Die bislang erkennbaren, englisch beschrifteten Kurven und Tabellen sind hinsichtlich des Verhaltens des Werkstoffs Nr. 1.4301 in Übereinstimmung mit den folgenden Ergebnissen der Untersuchungen.

In Fortsetzung der vorausgehenden Untersuchungen zielten die eigenen Versuche darauf, die systematischen Zusammenhänge zwischen der Heißdampf-Korrosion des Werkstoffs Nr. 1.4301 und dem Grad der Kaltverformung sowie der Korngröße aufzuzeigen - Zusammenhänge, die unabhängig von den bislang angewandten, wenig definierten oberflächenbearbeitenden Verfahren durch homogen wirksame Probenvorbereitung realisiert werden sollten. Damit wurde die Untersuchungsreihe auf den Basiswerkstoff ausgedehnt, von dem im Prinzip alle Überlegungen über den Einsatz austenitischer CrNi-Stähle in der Heißdampf-Technologie ausgehen.

## 2. Experimentelle Untersuchungen

Die experimentelle Prüfung des Einflusses von Kaltverformung und Korngröße wurde an geglühten, feinkörnigen Blechen des Werkstoffs Nr. 1.4301 von 1 mm

Stärke vorgenommen. Die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist in Tab. 1 wiedergegeben.

### 2.1 Kaltverformung

Die angelieferten Blechtafeln wurden in Streifen geschnitten, die Streifen durch Kaltwalzen um 10, 30, 50 und 70% ihrer Ausgangsstärke reduziert und auf Probebleche der Abmessungen 20 x 50 mm zugeschnitten. Härtmessungen an den unterschiedlich verformten Proben ergaben die in Tab. 2 wiedergegebenen Werte. Andere Proben wurden mit 400 Papier geschmirgelt. Durch Elektropolitur wurden sodann die oberflächlichen Verunreinigungen der gewalzten Proben entfernt; alle vorbehandelten Oberflächen wurden abschließend in destilliertem Wasser gewaschen.

### 2.2 Korngröße

Aus den Blechtafeln wurden Proben der Abmessungen 20 x 50 x 1 mm ausgestanzt und durch einstündige Glühungen in Argon hoher Reinheit bei 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 und 1300°C einer kornvergrößernden Wärmebehandlung unterworfen. Als kornverfeinernde Verfahren wurden mechanisch-thermische Verfahren angewendet, z.B. durch Aufbringen von 70% Verformung mit anschließender Rekristallisationsglühung von 5 Std. bei 800°C, 1 Std. bei 850°C und 1 Std. bei 950°C sowie 25 Std. bei 750°C. Auch diese Proben wurden elektropoliert und gewaschen.

### 2.3 Korrosionsuntersuchungen und ihre Auswertung

Die Korrosionsuntersuchungen der unterschiedlich vorbehandelten Proben wurden in Ein- und Zwei-Liter-Heißdampf-Autoklaven während Versuchsläufen von insgesamt je 1000 Stunden Dauer bei 600°C, 70 at durchgeführt. Vor und während des Aufheizens der Autoklaven wurden durch eine kräftige Edalgasspülung Sauerstoffrestgehalte des bidestillierten Wassers und des nicht wassergefüllten Autoklavenvolumens entfernt. Zur Bestimmung der Gewichtsveränderungen wurden die Versuche nach jeweils 500 Stunden unterbrochen, die Proben auf der Mikrowaage ausgewogen. Da die Gesamtheit der durch die Korrosionsreaktion gebildeten Oxide auf den Proben haftfest war, die Reaktion sich also ausschließlich unter Gewichtszunahme vollzog, konnte zur Bestimmung des durch Korrosion verursachten Metallverlustes auf die schwierige Entzunderung verzichtet werden. Der Metallverlust wurde näherungsweise durch Multiplikation

mit dem stöchiometrisch-empirischen Faktor 2,56 bestimmt. Durch Herstellung von metallographischen Querschliffen der Proben im geätzten und ungeätzten Zustand wurde eine genaue Bestimmung der oxidischen Deckschicht in 500-facher Vergrößerung und die der Korngröße des Gefüges an 1-3 Mikrophotographien des Formats 13 x 18 cm in 100-facher Vergrößerung vorgenommen.

### 3. Versuchsergebnisse

#### 3.1 Ergebnisse der Korrosionsversuche in Abhängigkeit von der Kaltverformung

Die Mikrowägung der unterschiedlich kaltverformten Proben nach 500 und 1000 Versuchsstunden ergaben mit zunehmender Kaltverformung kontinuierlich rückläufige Gewichtszunahmen (Tab. 3). Ihr zeitlicher Verlauf (Abb. 4), der sich an un- resp. geringfügig verformtem Material noch durch eine parabolische Funktion annähern läßt, wandelt sich mehr und mehr in eine logarithmische Zeitfunktion um. So weist die Auftragung der Gewichtsänderungen resp. der ihr entsprechenden Metallverluste gegen den Verformungsgrad bei konstanten Reaktionsbedingungen (Abb. 5) als negative Exponentialfunktion den starken Korrosionsbeständigkeitsgewinn aus. Durch Schmirgeln oberflächlich kaltverformte Bleche zeigten eine dem > 90% durch Walzen verformten Material gleichwertige Oberflächengüte. Ein maximaler Rückgang der korrodierten Metallmenge um 98%, d.h. auf 2% der an dem angelieferten Material gemessenen Werte, wurde festgestellt.

Die metallographische Untersuchung der kaltverformten, korrodierten Proben ergab einen der Verformung entsprechenden Rückgang der Oxidschichtdicke, eine verstärkte Diffusionsrandschichtbildung und eine zunehmende Veränderung des verformten metallischen Gefüges (Abb. 6 u. 7):

- nach 10% Verformung wurde eine beginnende Verformung des Einzelkornes und das Auftreten von Gleitbändern beobachtet,
- nach 30% Verformung traten neben den obigen Erscheinungen kornverfeinerte Gefügeanteile im ausscheidungsreichen, rekristallisierten Zustand auf,
- nach 50% Verformung verstärkte sich der Anteil des feinkörnigen, ausscheidungsreichen und rekristallisierten Gefüges,

- nach 70% Verformung war die vollständige Gefügeveränderung in feinstkörnig rekristallisiertes, ausscheidungsreiches Gefüge abgeschlossen.
- nach Schmirgeln der Oberfläche, bei im übrigen unverformten Gefüge, wurden in Form kleinster Gleitbänder und bevorzugte Ausscheidung Anzeichen mechanischer Einwirkung bis in eine Tiefe der Oberfläche von 8  $\mu\text{m}$  gemessen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Legierung Incoloy 800 wurden also bei Kaltverformungsgraden  $\bar{\epsilon} > 30\%$  Kornverfeinerung beobachtet, die sicherlich neben den Effekten der Kaltverformung - Einfluß auf das Korrosionsverhalten nahm. Jedenfalls setzte sich bei beiden Legierungen ein kontinuierlicher Abfall der korrodierten Metallmengen bei Verformungsgraden  $\bar{\epsilon} > 50\%$  fort, der wegen Sättigung des Gefüges an wirksamen Versetzungen durch deren Wirksamkeit allein nicht verstanden werden kann. Es wurde deshalb auch am Werkstoff Nr. 1.4301 der Einfluß der Korngröße im spannungsarmen Gefüge auf die Heißdampf-Korrosion bestimmt.

### 3.2 Ergebnisse der Korrosionsversuche in Abhängigkeit von der Korngröße

In der Abb. 8 gibt eine Exponentialfunktion den Verlauf der mittleren Korngröße gegen die Glühtemperatur wieder, - das Ergebnis der thermischen Behandlungen, mit denen mittlere Korndurchmesser von 20-160  $\mu\text{m}$  zu Korrosionsversuchszwecken eingestellt wurden.

Die Gewichtsänderungen (Tab. 4), die bei Korrosion dieser Proben in unterschiedlicher Korngröße eintraten, zeigten für Gefüge eines mittleren Korndurchmessers von  $\geq 20 \mu\text{m}$ , d.h. beginnend mit dem feinkörnigen Lieferzustand, bei konstanten Reaktionsbedingungen einen linearen Zusammenhang mit dem mittleren Korndurchmesser der Gefüge (Abb. 9). Mit zunehmender Korngröße verschlechterte sich also die Korrosionsbeständigkeit, wobei eine Zunahme des mittleren Korndurchmessers um 50  $\mu\text{m}$  einer Zunahme der Gewichtsänderung um 150  $\text{mg}/\text{dm}^2$  entsprach. Für die durch mechanisch-thermische Verfahren erzeugten feinstkörnigen Zustände wurde eine starke Abweichung von dieser linearen Beziehung dahingehend gefunden, daß diesen Gefügeständen eine grundsätzlich höhere, jedoch mit wachsender Korngröße schneller abnehmende Korrosionsbeständigkeit zuzuordnen ist. Diese erreichte jedoch in keinem der untersuchten Fälle diejenige hoch kaltverformten Materials.

Der lineare Teil der Kurve kann durch folgende Beziehung angenähert werden:

$$\Delta W = k_g \cdot d + W_0$$

$$\Delta W = 3 \cdot 10^2 d + 300$$

$\Delta W$  = Gewichtszunahme ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )

$k_g$  = lineare Konstante ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

$d$  = mittl. Korndurchmesser (cm)

$W_0$  = extrapoliertes Ordinatenwert ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )

In der metallographischen Darstellung (Abb. 10-14) erkennt man stets einen mindestens zweiphasigen Oxidschichtaufbau, dessen Phasengrenze mit der metallischen Ausgangsoberfläche identisch ist. Im Fall des feinstkörnigen Gefüges (Abb. 10a + b) erkennt man eine bandartig verformte, rekristallisierte Struktur im stark ausgeschiedenen Zustand. Erst durch längere Rekristallisationsglühung gewannen die Proben eine vollständig wieder hergestellte, feinkörnige Struktur (Abb. 10c) zurück. Die Oxidschichtdicken zeigten eine mit der Rekristallisationsdauer ansteigende Tendenz. In der Diffusionsrandschicht der feinstkörnigen Proben trat Auflösung der Karbide in den in die Reaktionsfront eintretenden Korngrenzen auf.

Die feinkörnigen und grobkörnigen Gefüge (Abb. 11-13) zeigten einen recht gleichartigen, nur in sehr wenigen Fällen korngrenzen-, in sehr vielen Fällen jedoch kornvolumen-spezifischen Korrosionsangriff, der des öfteren auch mit der Bildung chromverarmter, beutelartiger Verdickungen in den Korngrenzen einherging. Korngrenzen traten als vertikale Störbereiche in der sonst recht gleichmäßigen Angriffsfront resp. als mindestens zeitweilige, horizontale Diffusionsbarrieren im Inneren des Gefüges auf. Auch wenn die Reaktionsfront bereits wesentlich weiter vorgerückt war, hinterblieben in den Korngrenzen-Randzonen noch unoxidierte, metallische Anteile und selbst nach deren Oxidation zeichneten sich die ehemaligen metallischen Korngrenzen als solche in der transformierten, oxidischen Phase deutlich ab. Die chemische Zusammensetzung der durch Herausdiffusion gewachsenen äußeren oxidischen Teilschicht war eisenreich, ihre Struktur war die eines Spinell ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), die Wachstumsorientierung war senkrecht zur Oberfläche. Die mikro-

photographische Wiedergabe litt jedoch immer unter der geringen Stabilität der Schicht gegenüber mechanischer Beanspruchung, die bei metallographischer Bearbeitung zum stellenweisen Ausbrechen gewisser Teilschichtanteile führte. Die innere Teilschicht war chromreich, durch Sauerstoff-Ionen-Eindiffusion topotaktisch gewachsen und aufgrund ihrer Entstehung im Korn verankert, homogen, haftfest und sehr schwer zu entfernen (entzundern).

#### 4. Diskussion

In Ergänzung zu den zitierten Untersuchungen (3-8) an verschiedenen austenitischen CrNi-Stählen der AISI 300er Serie und den eigenen an der Legierung Incoloy 800<sup>(1,2)</sup> zeigte nun auch die systematische Prüfung des Korrosionsverhaltens des Werkstoffs Nr. 1.4301 einen engen Zusammenhang zwischen der Quantität und Qualität des oxidativen Heißdampf-Korrosionsangriffs einerseits mit seiner chemischen Zusammensetzung und andererseits mit der Konzentration ein- und zweidimensionaler Gitterdefekte seines Gefüges. So zeigte der Werkstoff Nr. 1.4301 unter den gewählten Versuchsbedingungen einen gegenüber der nickelreicheren Legierung Incoloy 800 um etwa 100% gesteigerten Metallverlust, dessen Abnahme durch Kaltverformung relativ stärker, dessen Zunahme durch Kornvergrößerung etwa gleichartig stark erfolgte.

In Übereinstimmung mit allen bisherigen Deutungen dieser Effekte wird angenommen, daß die durch Kaltverformung in das Gefüge eingebrachte Erhöhung der Defekt-Konzentration und Verringerung der Korngröße eine starke aktivierende Wirkung auf die thermodynamisch begünstigt oxidbildenden Elemente Cr, Mn u.a. ausübt und deren selektive Oxidation durch eindringenden Sauerstoff in der Metalloberfläche fördert.

Der Grad der defektabhängigen Selektivität der Korrosionsreaktion hinsichtlich des Chromanteils entscheidet, wie sich der weitere Angriff vollzieht:

ob nämlich durch einen hohen Chromgehalt der ersten oxidischen Bedeckung der Durchbruch der Eisen- und Nickel-Ionen gebremst oder sogar fast vollständig blockiert wird oder ob mechanische Instabilität und hohe Ionenleitfähigkeit der Bedeckung eine unbehinderte Neu-Oxidphasenbildung durch Herausdiffusion und weitere Vertiefung der metallseitigen Angriffsfront durch Hineindiffusion zulassen. Ein Punkt besonderer Wichtigkeit bei der Betrachtung dieser Mechanismen ist sicherlich auch die durch Verformung gesteigerte

Diffusivität des Chroms im defekten Gitter, die an Stellen selektiver Verarmung durch Oxidationsprozesse eine schnelle Nachlieferung, z.B. über die Korngrenzen, sicherstellt. Dennoch zeigen die chromverarmten Randzonen und Korngrenzen, daß es selbst bei protektiver Bedeckung in den Versuchszeiten noch zu keinem vollständigen Konzentrationsausgleich kommt.

Die Ähnlichkeit der Abhängigkeit der Heißdampf-Korrosion von der Korngröße für die untersuchten Legierungen Incoloy 800 und Werkstoff Nr. 1.4301 läßt auf die gleichartige Wirksamkeit des etwa gleichen Chromgehaltes in den defekten Gefügen verschiedenartiger Korngröße schließen. Die Korngrenzen als einfache Diffusionswege des Chroms schützen den sich durch schnelle Bildung eines chromoxidreichen "Pfropfen" zuerst einmal selbst und werden dadurch durch den sehr kornorientiert verlaufenden Korrosionsangriff nicht erfaßt und erst im späteren Verlauf zögernd in die Reaktionsfront einbezogen. Zu allen Zeiten hinterbleiben deshalb die die Metalloberfläche durchstoßenden Korngrenzen und ihre Säume als Störzonen einer ebenmäßigen oxidativen Durchdringung, unkorrodiert durch die topotaktische Bildung der metallseitig wachsenden Oxidphase. Je größer deshalb die Zahl der Störstellen umso verzögerter, behinderter verläuft der oxidative Angriff, umso geringer ist also die insgesamt aufgenommene Sauerstoffmenge resp. korrodierte Metallmenge.

Nach Glühbehandlungen, vor allem in sauerstoffhaltigen Vakua, die den Verlust flüchtigen Chromoxides insbesondere aus der Tiefe der Korngrenzen zur Folge haben, kommt es bei mangelndem Abtrag der geschädigten Oberflächensubstanz durch Elektropolitur - neben einem starken allgemeinem Korrosionsangriff - zu kornselektivem Angriff. Diese so hervorgerufene Form eines kombinierten Angriffs auf Korn und Korngrenzen führt zu besonders hohen Metallverlusten. Dieser sehr "praxisnahe" Vorgang ist jedoch für die hier besprochene Oxidation stark elektropolierter, homogener Oberflächen ohne praktische Bedeutung, ist jedoch für die Beurteilung der Korrosion von Oberflächen unbekannter Ausgangszustände sehr aufschlußreich. Das breite Streuband des linearen Verlaufes von Korrosion gegen mittleren Korndurchmesser erklärt sich aufgrund der statistischen Schwankungen der Korrosion und der Unsicherheit der Korndurchmesser-Bestimmung auf der Basis von 1-3 Photos im 13 x 18 cm-Format in 100-facher Vergrößerung.

## 5. Zusammenfassung

In Fortsetzung der systematischen Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von austenitischen CrNi-Stählen in Abhängigkeit von der Kaltverformung und Korngröße wurden Blechproben des Werkstoffs Nr. 1.4301 in statischen Hochdruck-Autoklaven bei 600°C, 70 at in 1000 Stunden-Läufen der Heißdampf-Korrosion unterworfen.

Dazu wurden einerseits Blechproben definierten Kaltverformungsgrades (10-70%) resp. definierter technischer Oberflächenbehandlung, andererseits Blechproben unterschiedlichen Korndurchmessers (3-160 µm) im elektropolierten Zustand der Korrosion unterworfen.

Die Untersuchungen ergaben, daß die durch Kaltverformung eingebrachte Erhöhung der Defektkonzentration und Verringerung der Korngröße im Versuchszeitraum eine starke Verminderung der korrodierten Metallmenge bis auf 17 mg/dm<sup>2</sup>, die durch thermische Behandlung vorgenommene Kornvergrößerung und Ausheilung von Gitterdefekten eine Steigerung der korrodierten Metallmenge auf 2240 mg/dm<sup>2</sup> zur Folge hatte.

Es wird daraus gefolgert, daß dieses breite Spektrum des Korrosionsverhaltens bei Werkstoffwahl, -verarbeitung und -vorbehandlung besondere Berücksichtigung finden sollte.

## 6. Danksagung

Besonderer Dank für technische Hilfe bei der experimentellen Durchführung dieser Arbeit gilt Frau B. Kammerichs, FrI. A. Beller und Herrn W. Meyer.

## 7. Literatur

1.) S. Leistikow, E. Pott

"Der Einfluß der Kaltverformung auf die Korrosionsbeständigkeit austenitischer CrNi-Stähle in überhitztem Wasserdampf"

1. Statische und semidynamische Untersuchungen der Legierung

Incoloy 800

KFK-1476 (1971)

- 2.) S. Leistikow, E. Pott  
"Der Einfluß von Kaltverformung auf die Korrosionsbeständigkeit austenitischer CrNi-Stähle in überhitztem Wasserdampf"  
2. Statische Autoklavenuntersuchungen der Legierung Incoloy 800 in verschiedenen Korngrößen  
KFK-1681 (1972)
- 3.) R. C. Ulmer  
"Corrosion Study of Metals for Supercritical Pressure Power Plants"  
High Purity Water Symposium  
16<sup>th</sup> Annual NACE Conference, Dallas, Texas 14.-18.3.1960
- 4.) W. Stiefel  
"Über die Korrosion von Kesselwerkstoffen in überkritischem Dampf"  
Technische Rundschau Sulzer 3, 21-27 (1961)
- 5.) M. Warzée et al.  
"Influence du traitement de surface sur la corrosion des aciers dans l'eau et la vapeur à haute température"  
Rev. Met. 61, 593-601 (1964)
- 6.) M. Warzée et al.  
"Corrosion des aciers inoxydables et des alliages riches en nickel dans la vapeur surchauffée à haute température"  
EUR-3387f (1967)
- 7.) Ph. Berge  
"Influence des traitements de surface sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables"  
EUR-3376f (1968)
- 8.) S. Leistikow  
"Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von austenitischen CrNi-Stählen und Nickellegierungen in überhitztem Wasserdampf"  
Allianz-Berichte Nr. 16, 41-50(1971)
- 9.) M. Kowaka, S. Nagata  
"Effect of Grain Size on Oxidation of Austenitic Stainless Steels in Steam" , J. Jap. Inst. Met. 36, 486-492 (1972)

8. Tabellen

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung des untersuchten Werkstoffs Nr. 1.4301  
(X5 CrNi 18 9) (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0,06	0,72	1,64	0,03	0,008	18,3	9,21	70,03

Tabelle 2 Härtemessungen am kaltverformten und geglühten Blechmaterial

Verform.Grad (%)	Härte(HV1) kp/mm <sup>2</sup>	Therm.Vorbehdlg. (1 Std., °C)	Härte (HV10) kp/mm <sup>2</sup>
Lieferzustand	162	900	156
10	258	950	151
20	273	1000	147
30	347	1050	139
50	403	1100	128
70	438	1150	123
75	465	1200	125
70+1 Std 850 <sup>o</sup> 1 Std 900 <sup>o</sup>	187	1250	122
70+25 Std 750 <sup>o</sup> 1 Std 900 <sup>o</sup>	218	1300	122
70+5 Std 800 <sup>o</sup>	221		

Tabelle 3 Heißdampf-Korrosion des Werkstoffs Nr. 1.4301  
in Abhängigkeit vom Verformungsgrad.  
Gewichtszunahmen und berechnete Metallverluste nach  
Korrosionsversuchen während 1000 Std. bei 600°C, 70 at

Verformungsgrad (%)	Gewichtszunahmen		Metallverluste <sup>x)</sup> 1000 Std (mg/dm <sup>2</sup> )
	500 Std. (mg/dm <sup>2</sup> )	1000 (mg/dm <sup>2</sup> )	
geglüht, wie angeliefert	266,8	336,3	870
	288,5 <sup>+</sup> )	339,2 <sup>+</sup> )	
	320,0	343,6	
10%	235,3	287,5	762
	267,5 <sup>+</sup> )	298,0 <sup>+</sup> )	
	291,3	309,5	
30%	127,3	144,9	427
	157,1 <sup>+</sup> )	166,8 <sup>+</sup> )	
	176,8	185,0	
50%	43,2	46,0	175
	64,6 <sup>+</sup> )	68,4 <sup>+</sup> )	
	82,1	84,4	
70%	14,5	16,0	55
	20,1 <sup>+</sup> )	21,4 <sup>+</sup> )	
	26,4	28,0	
geglüht, wie angeliefert, geschmirgelt	4,0	6,7	17
	4,2	6,8	
	5,0	6,8	

+ ) = Mittelwert aus 5-9 Einzelmessungen

x ) = Wegen schwieriger Entzunderung der Proben konnte - da das gebildete Oxid haftfest war - der Metallverlust aus der Gewichtszunahme durch Multiplikation mit dem stöchiometrisch - empirischen Faktor 2,56 berechnet werden.

Tabelle 4 Heißdampf-Korrosion des Werkstoffs Nr. 1.4301  
in Abhängigkeit von der Korngröße.  
Gewichtszunahmen und berechnete Metallverluste unterschiedlich  
thermisch und mechanisch-thermisch vorbehandelter Proben nach  
Korrosionsversuchen von 1000 Std. bei 600°C, 70 at.

Vorbehandlung Kaltverf./Glühzeit/Temp. (%) (Std.) (°C)			Mittl. Korndurchm. (µm)	Gewichts- zunahme (mg/dm <sup>2</sup> )	berechn. Metallverlust (mg/dm <sup>2</sup> )
70	5	800	$\bar{< 2}$	102	260
70	{ 1	850	$\bar{< 2}$	154	395
	{ 1	950			
70	{ 25	750	$\bar{< 3}$	171	438
	{ 1	900			
Anlieferungszustand			20	338	863
"			20	340	870
"			20	338	863
"			20	344	880
"			20	336	858
-	1	900	20	321	820
-	1	900	20	308	790
-	1	950	25	352	897
-	1	950	25	360	920
-	1	1000	35	421	1075
-	1	1000	40	382	974
-	1	1050	55	481	1230
70	1	1050	60	505	1290
-	1	1050	60	496	1270
-	1	1100	70	476	1220
-	1	1100	70	526	1340
-	1	1150	70	591	1510
70	1	1200	85	476	1220
-	1	1150	100	493	1260
-	1	1200	100	452	1150
-	1	1200	100	569	1450
-	1	1250	105	452	1150
-	1	1200	115	553	1420
-	1	1200	120	639	1580
-	1	1250	120	496	1265
-	1	1300	125	1026	2660
-	1	1250	130	648	1655
-	1	1250	140	809	2060
-	1	1300	140	869	2220
-	1	1300	155	738	1890
-	1	1300	160	878	2240



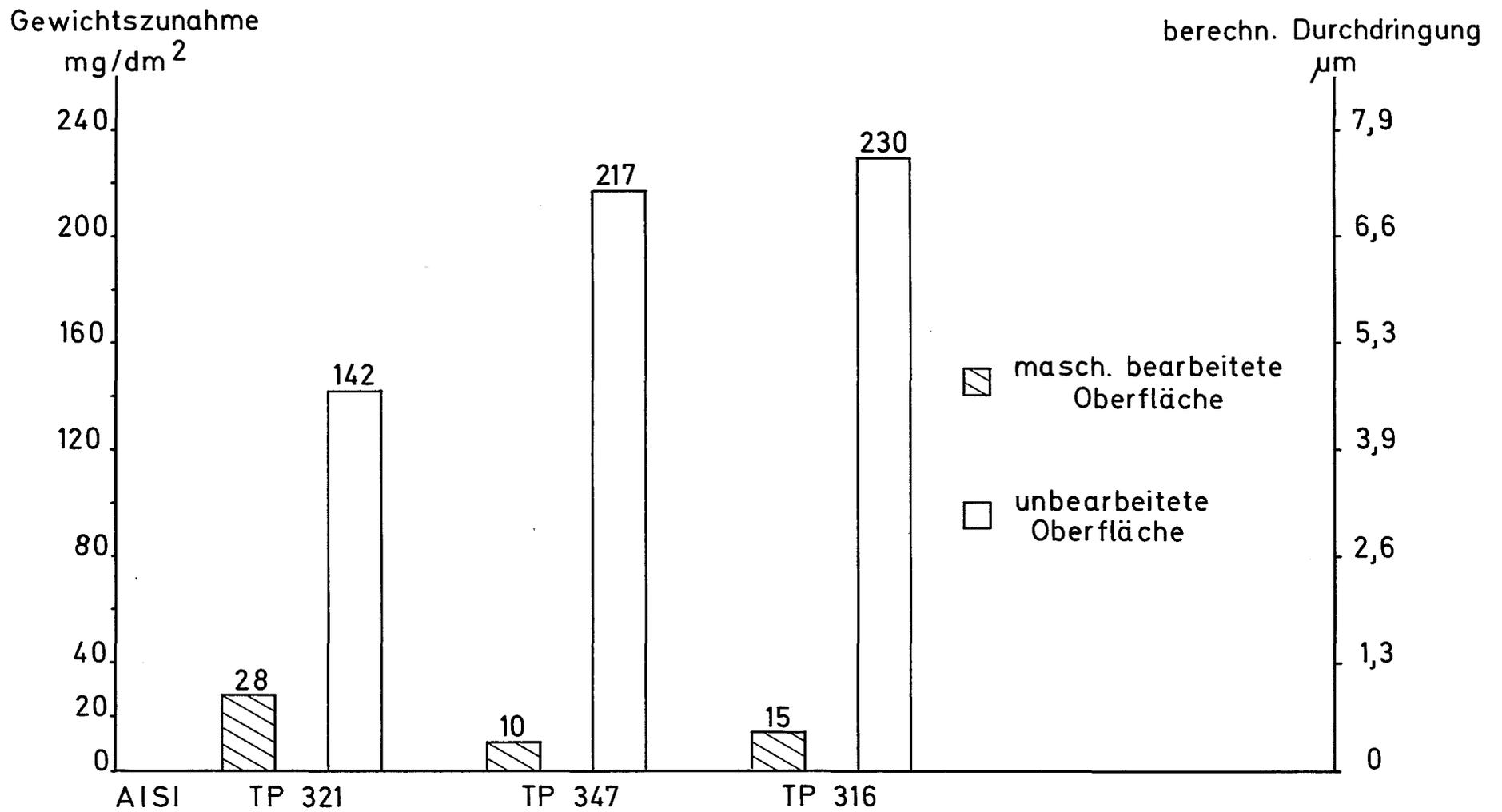
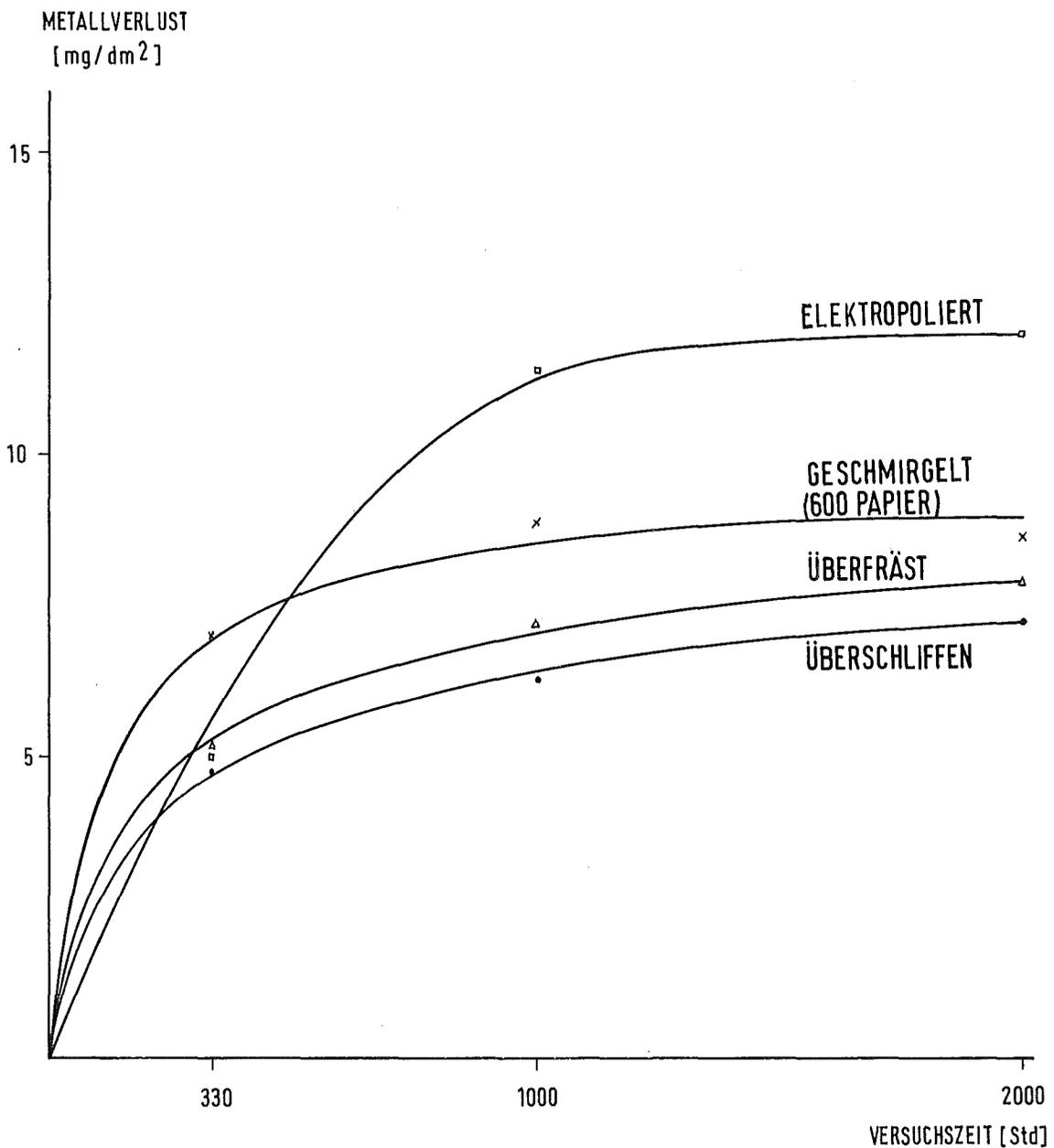


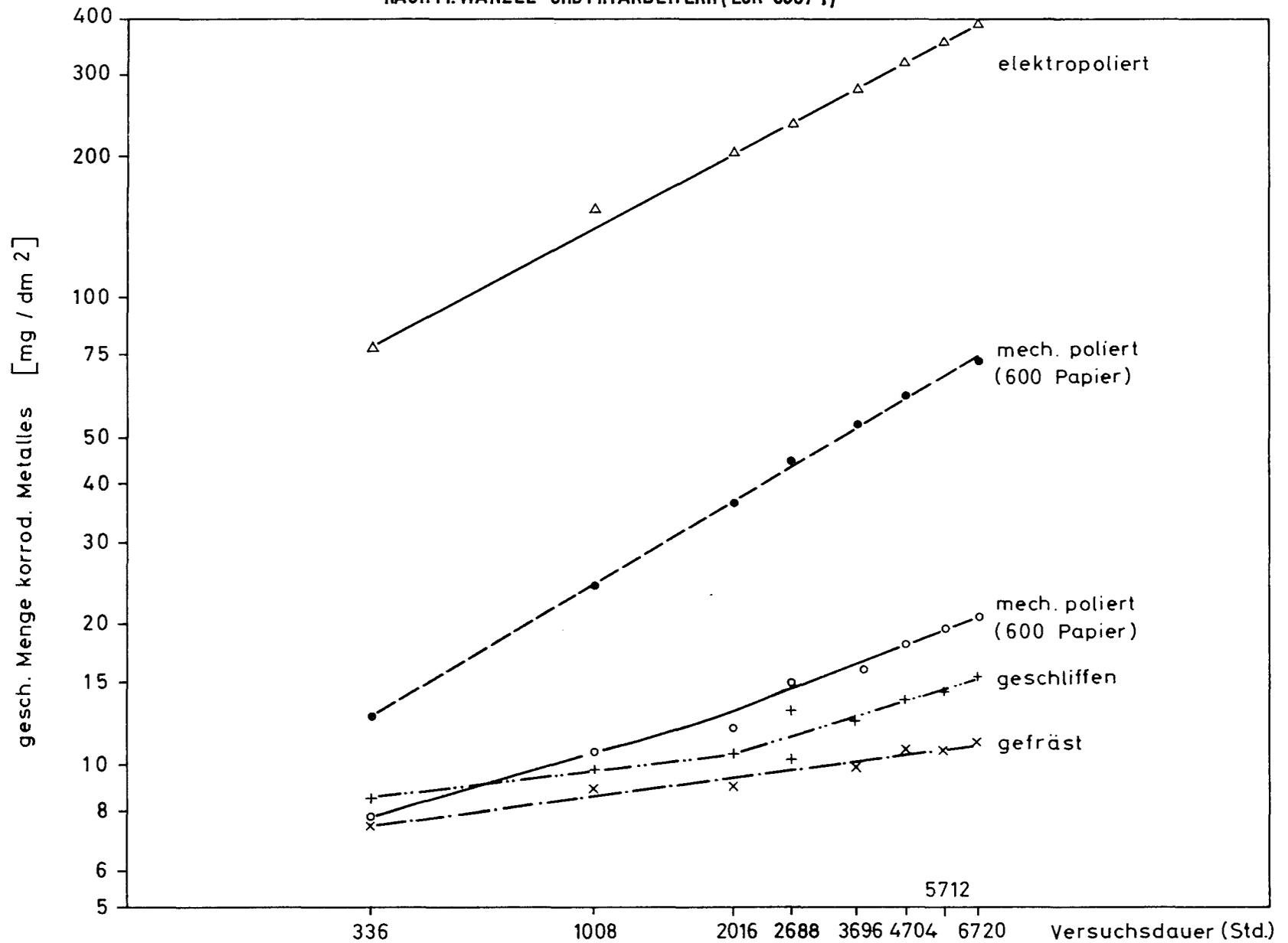
Abb.1 HEISSDAMPFKORROSION AUSTENITISCHER CR-NI - STÄHLE  
 BEI 650°C, 300 AT WÄHREND 500 STUNDEN  
 NACH R.C.ULMER 1960

## Abb. 2

ISOTHERME HEISSDAMPF KORROSION DES 18/11 Cr-Ni-STAHLES  
(WERKSTOFF Nr. 4301) IM AUTOKLAVEN BEI 400°C, 200 atm  
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG  
NACH M. WARZEE UND MITARBEITERN (EUR 1735.f)



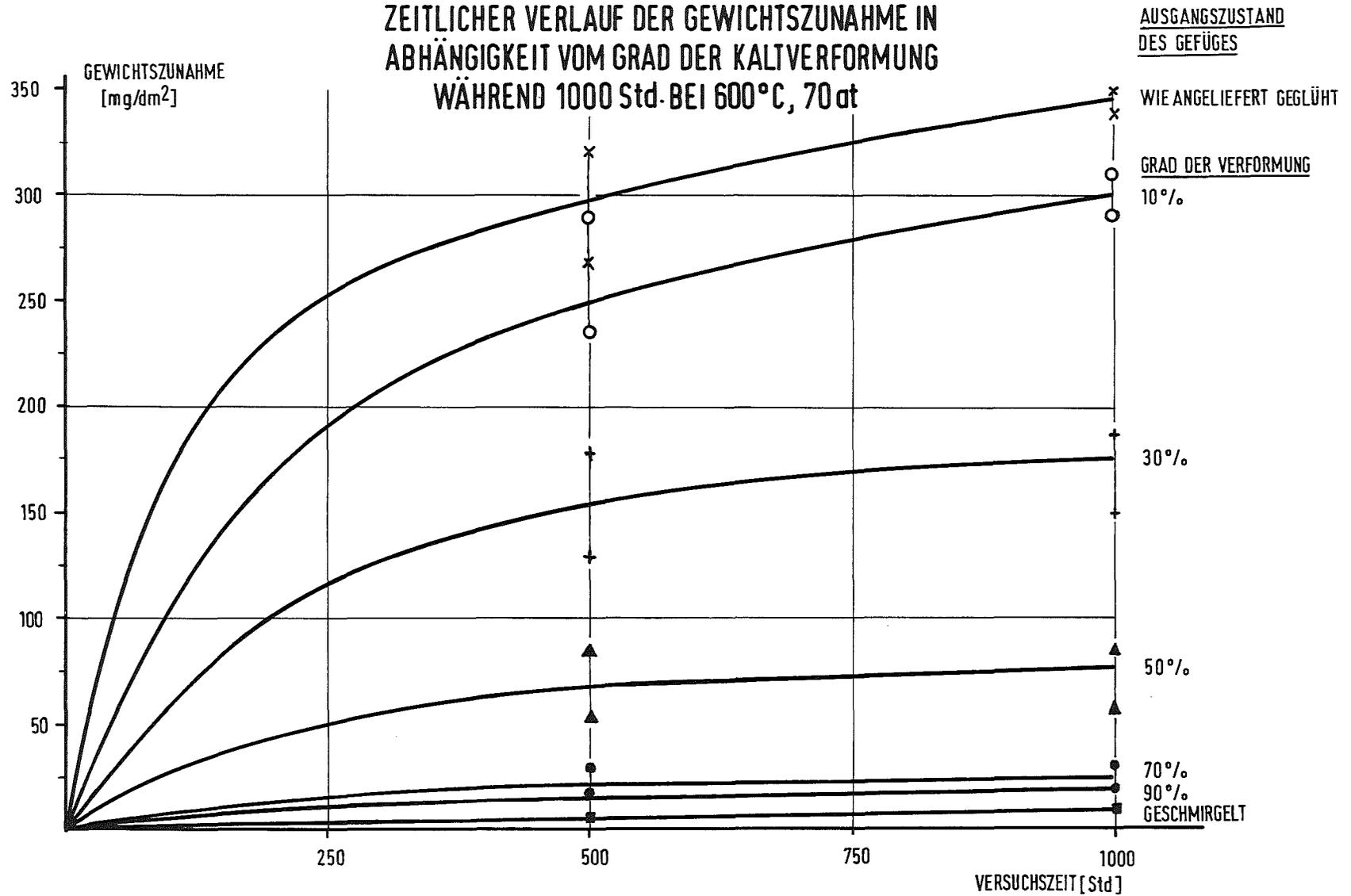
**Abb.3 ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DES 18/11 Cr-Ni-STAHLES (WERKSTOFF Nr. 4306)  
IM AUTOKLAVEN BEI 500°C, 70 atm NACH UNTERSCHIEDLICHER KALTVERFORMUNG DER PROBEN OBERFLÄCHEN  
NACH M. WARZÉE UND MITARBEITERN (EUR 3387 f)**



5712

Abb.4 HEISSDAMPF-KORROSION VON BLECHPROBEN DES WERKSTOFFS Nr. 4301

ZEITLICHER VERLAUF DER GEWICHTSZUNAHME IN  
ABHÄNGIGKEIT VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG  
WÄHREND 1000 Std. BEI 600°C, 70 at



**Abb. 5 HEISSDAMPF-KORROSION VON BLECHPROBEN DES WERKSTOFFES Nr. 4301  
 ABHÄNGIGKEIT DER GEWICHTSZUNAHME VOM GRAD DER KALTVERFORMUNG  
 NACH 1000 Stunden BEI 600°C, 70 at**

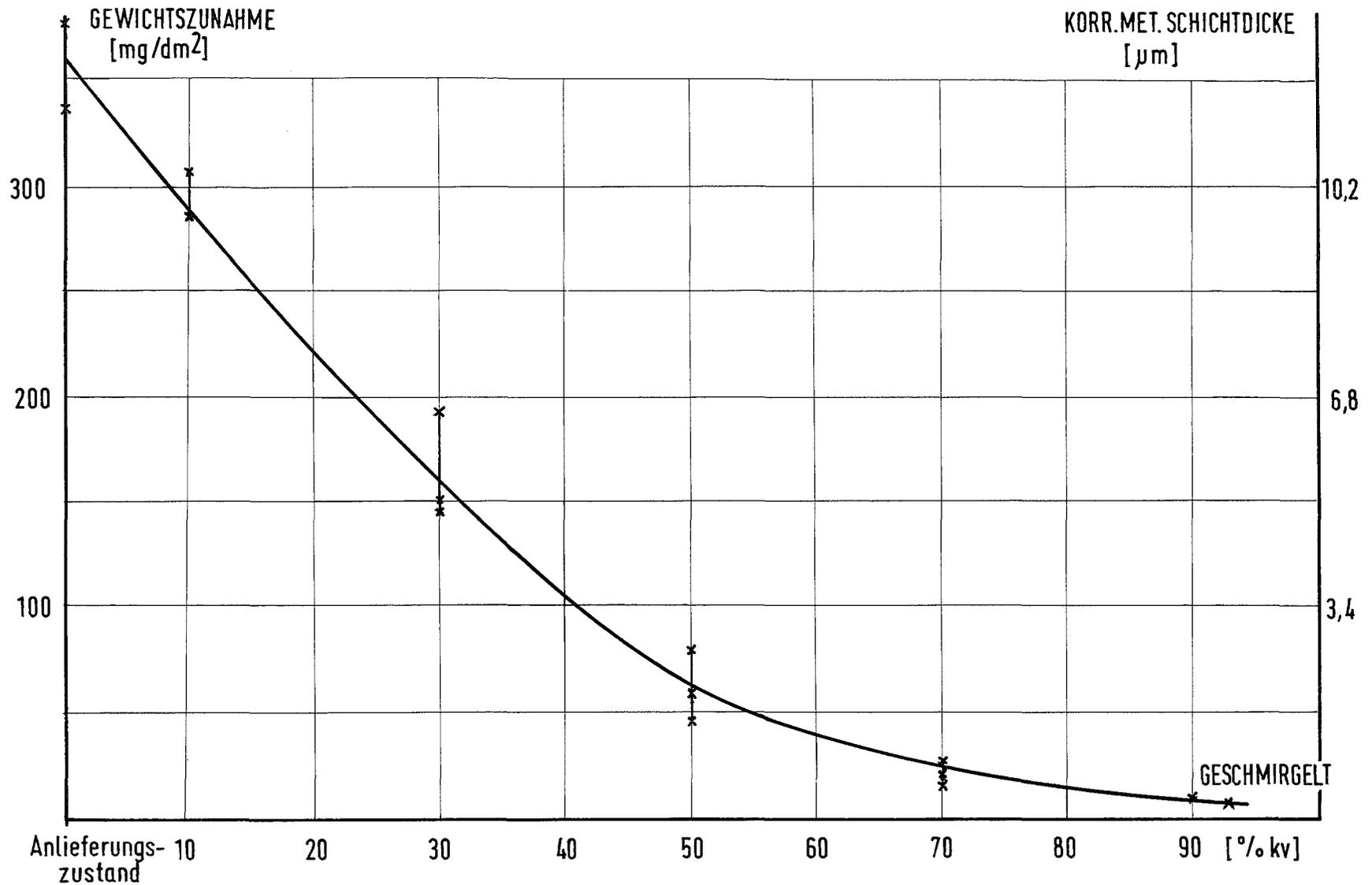
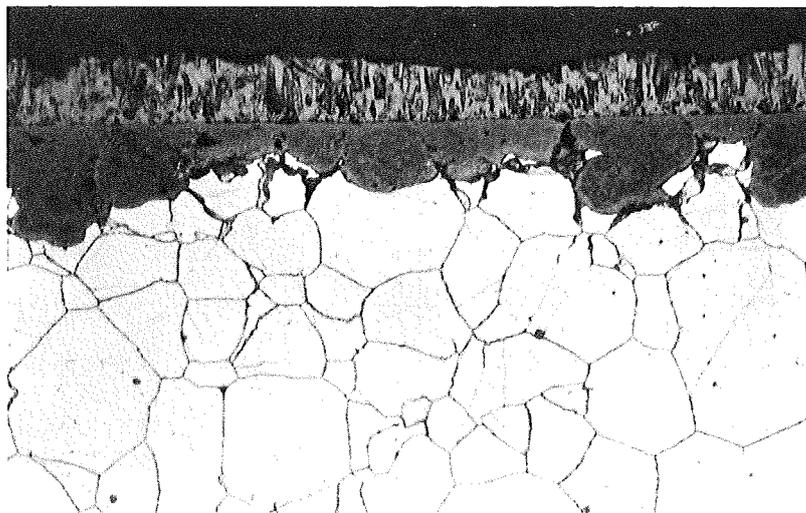
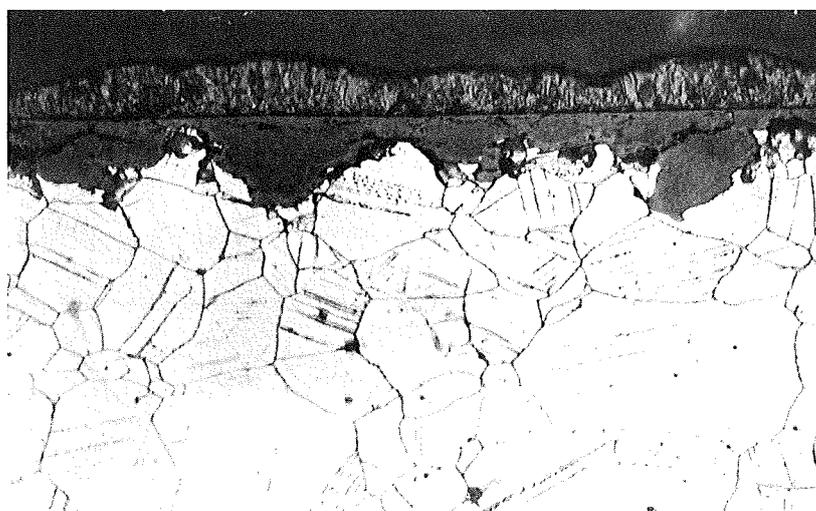


Abb.6 Korrosion in Abhängigkeit von der Kaltverformung

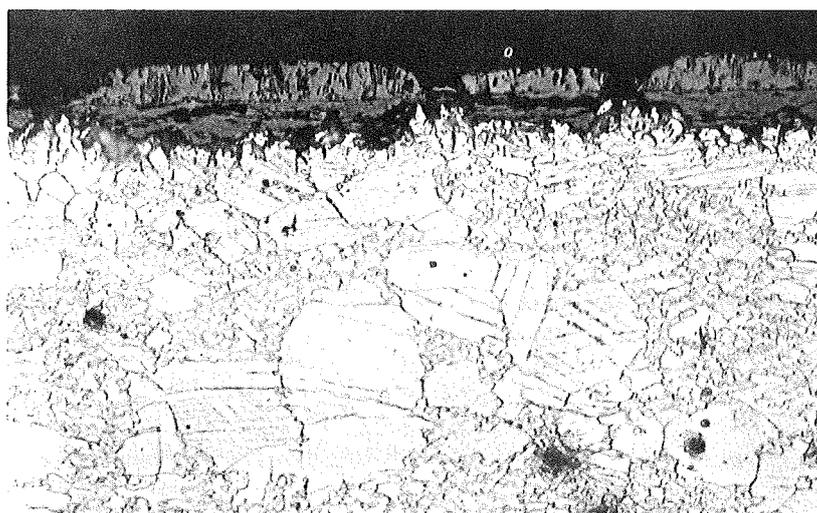
geglüht



10 % kv



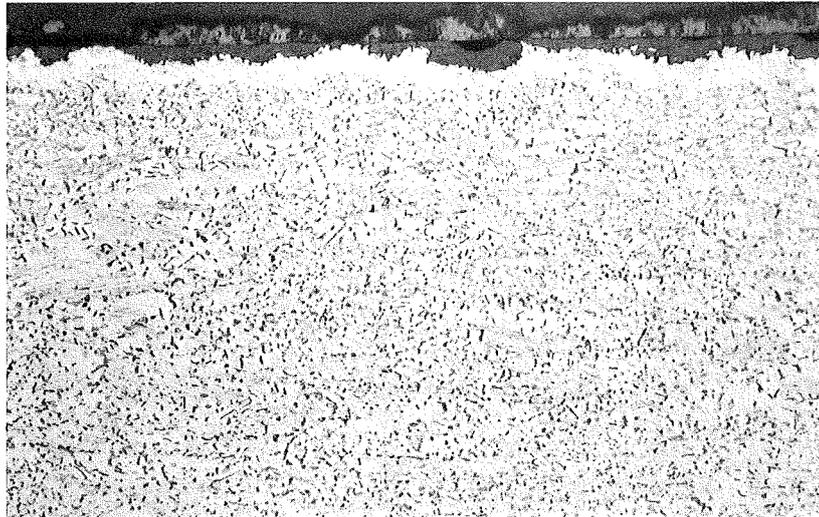
30 % kv



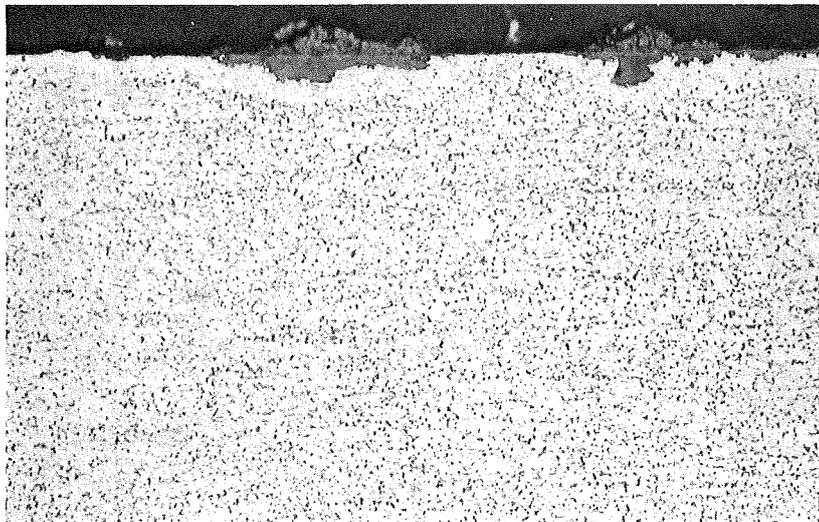
500 x

Abb. 7 Korrosion in Abhängigkeit von der Kaltverformung

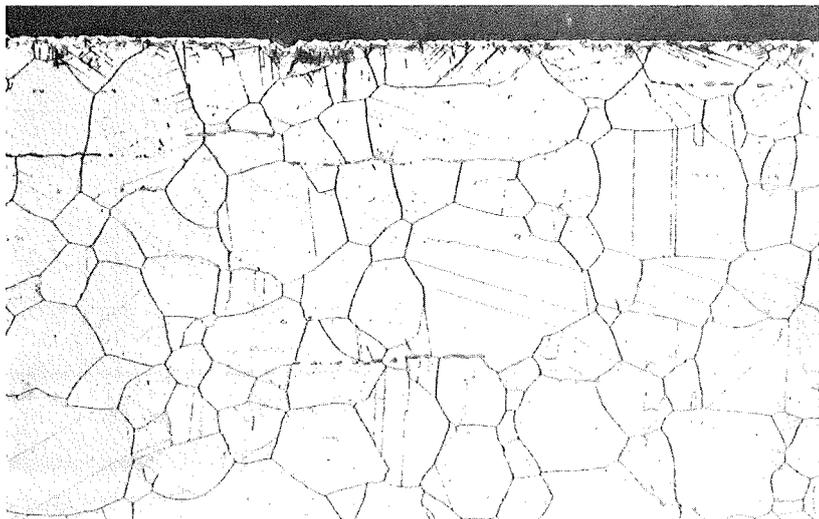
50 % kv



70 % kv

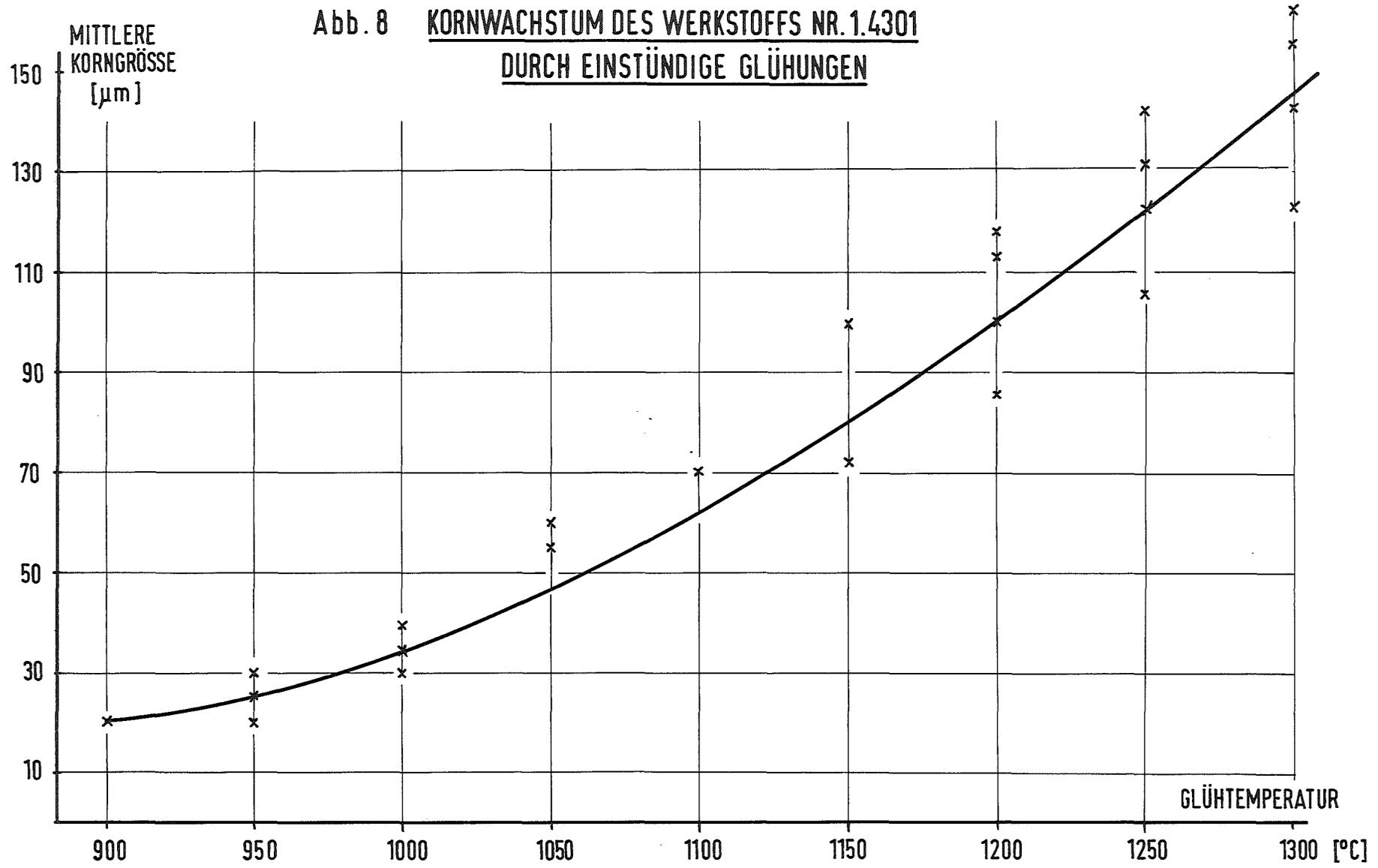


geschmiregelt



500 x

Abb. 8 KORNWACHSTUM DES WERKSTOFFS NR. 1.4301  
DURCH EINSTÜNDIGE GLÜHUNGEN



**Abb. 9 HEISSDAMPF-KORROSION VON WERKSTOFF NR. 4301 (X5CrNi18 9)  
IN ABHÄNGIGKEIT VOM MITTLEREN KORNDURCHMESSER DER GE-  
GLÜHTEN BLECHPROBEN**

**KORROSION: 1000 Std, 600°C, 70at**

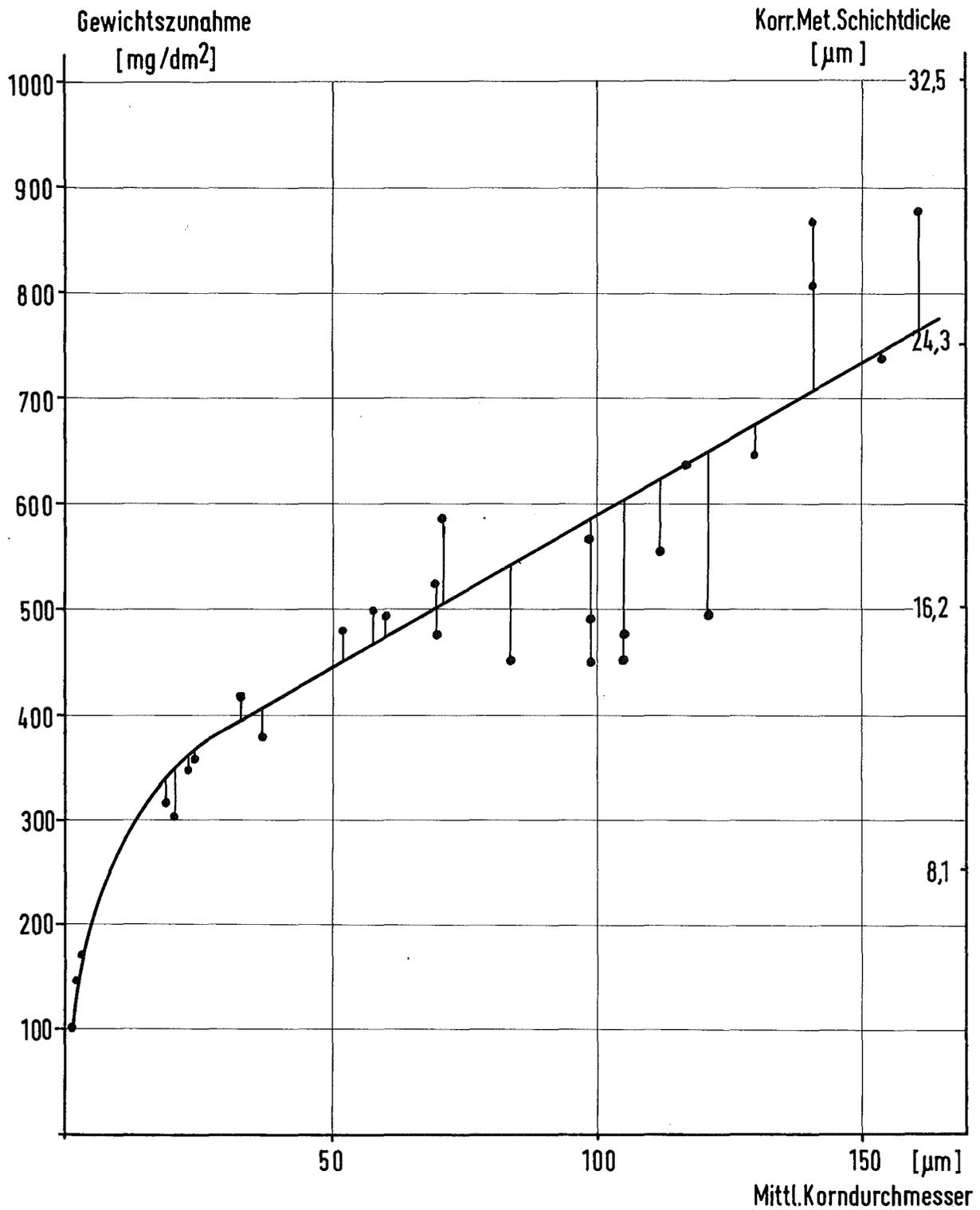


Abb.10 Korrosion in Abhängigkeit von der Korngröße

Kaltverformung

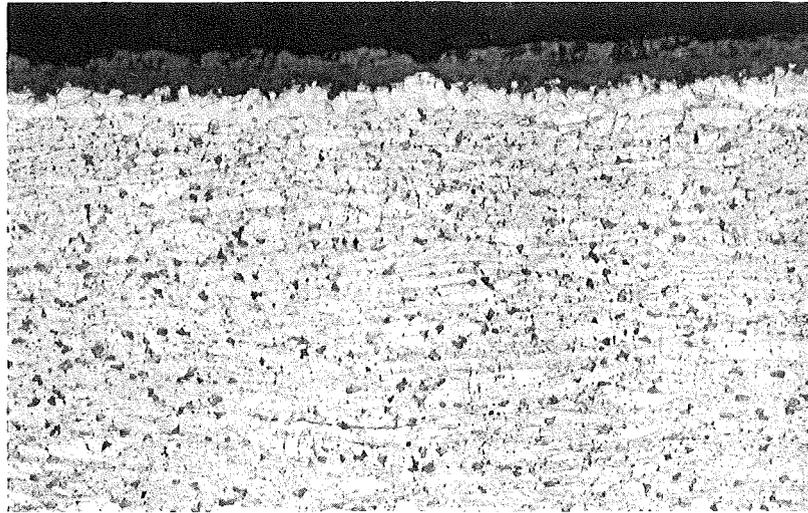
Glühzeit

Glühtemperatur

70 % kv

5 Std

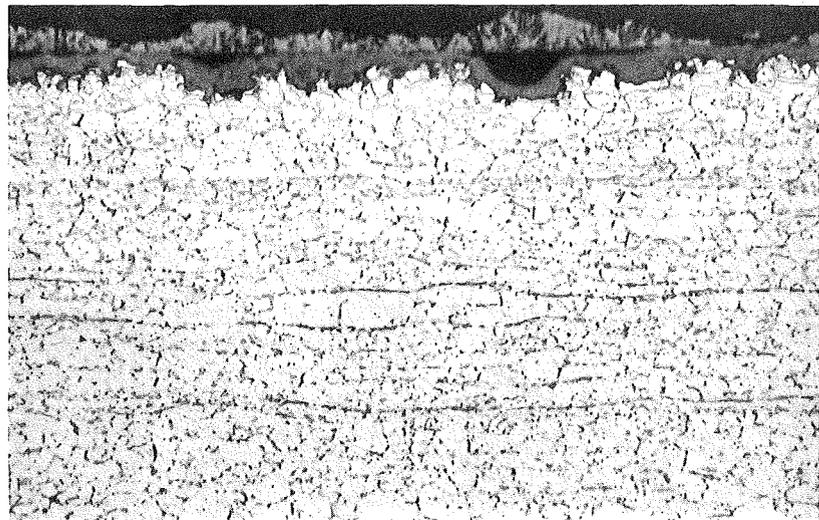
800 °C



70 % kv

$\frac{1}{850} + \frac{1}{950}$  Std

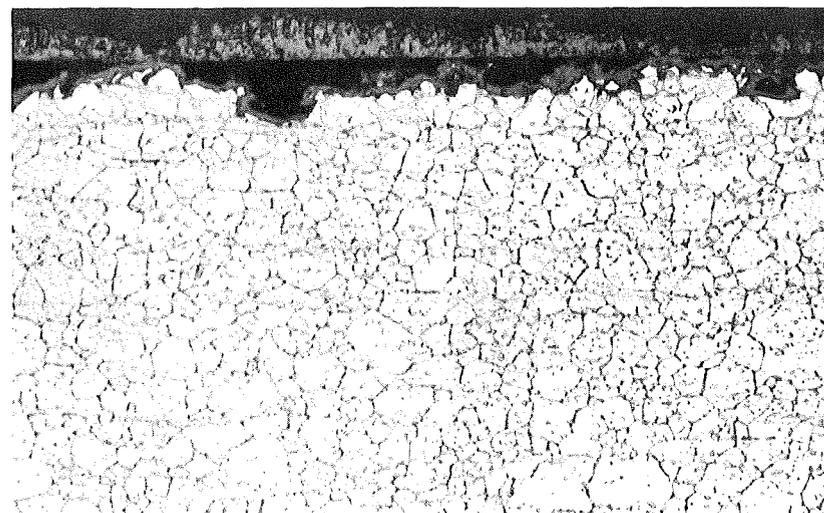
°C



70 % kv

$\frac{25}{750} + \frac{1}{900}$  Std

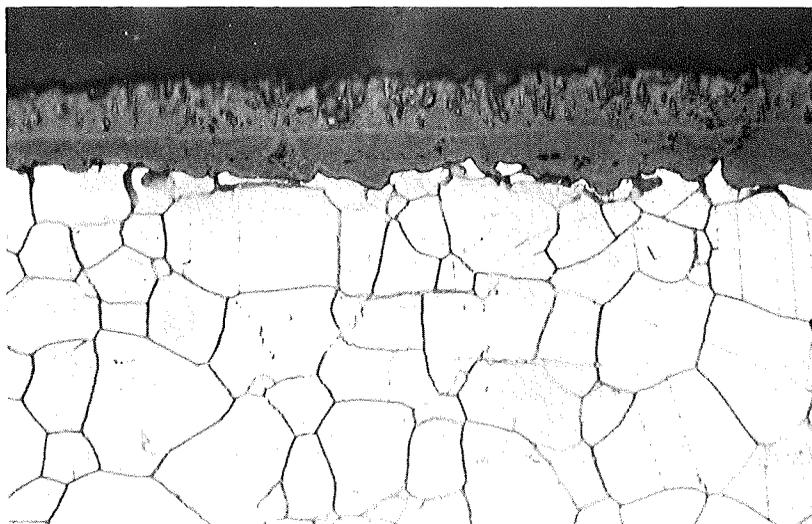
°C



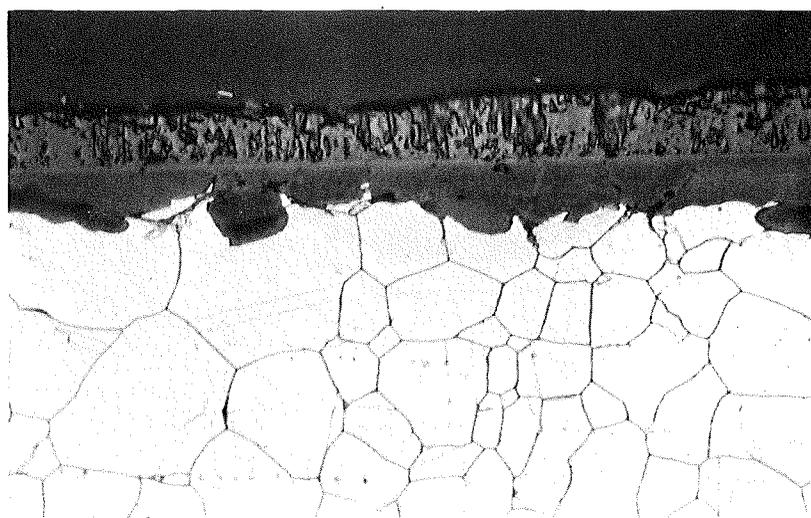
500 x

Abb. 11 Korrosion in Abhängigkeit von der Korngröße

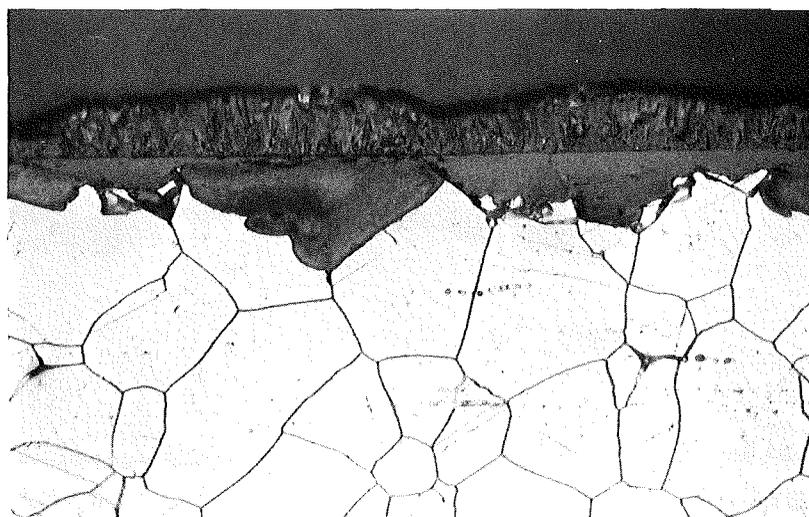
Glühzeit  
Glühtemp.



1 Std.  
900°C



1 Std.  
950°C

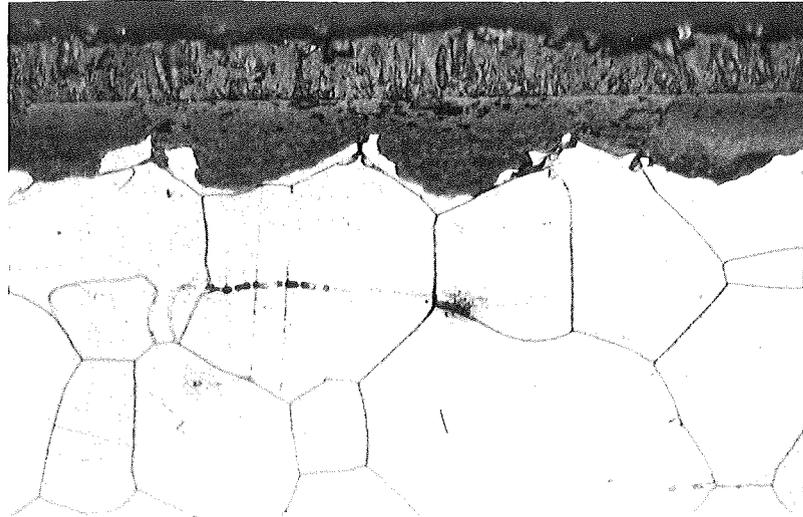


1 Std.  
1000°C

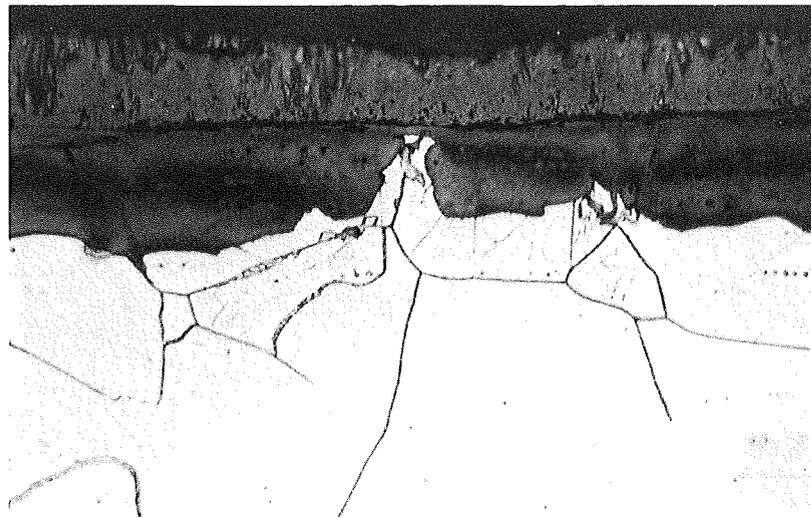
500 x

Abb.12 Korrosion in Abhängigkeit von der Korngröße

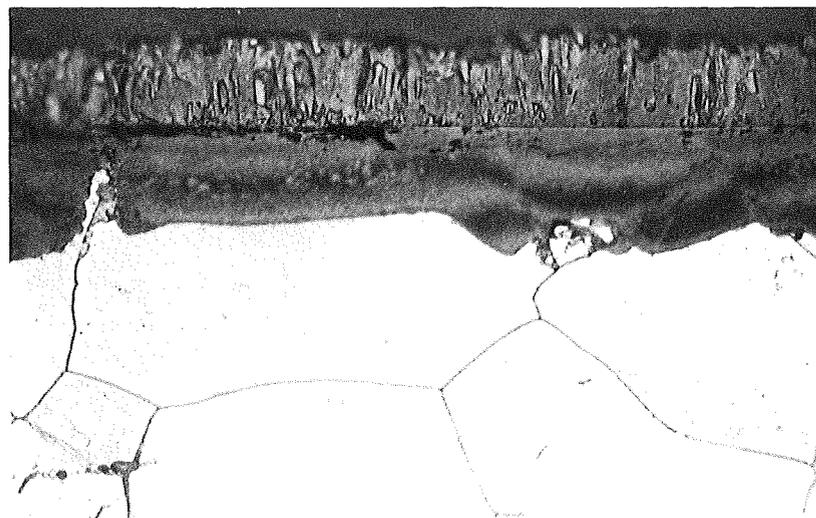
1 Std.  
1050°C



1 Std.  
1100°C



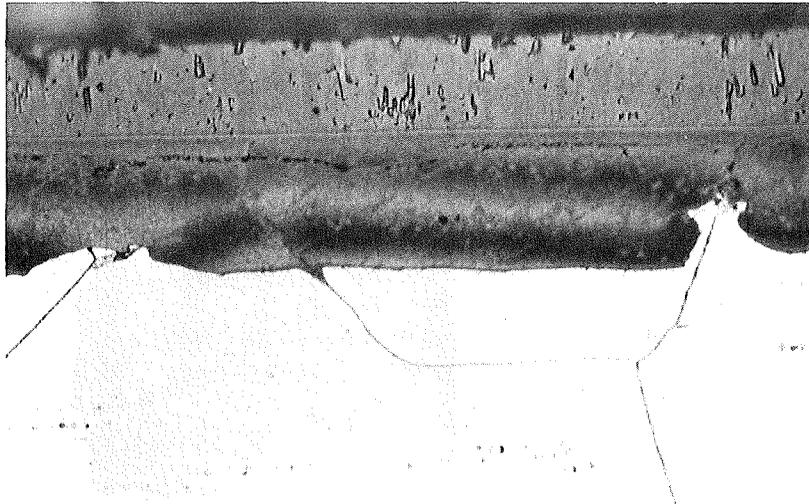
1 Std.  
1150°C



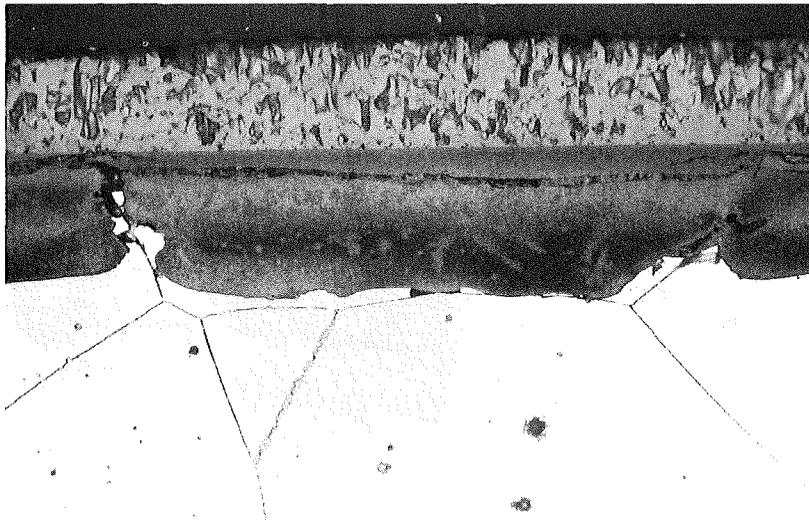
500 x

Abb.13 Korrosion in Abhängigkeit von der Korngröße

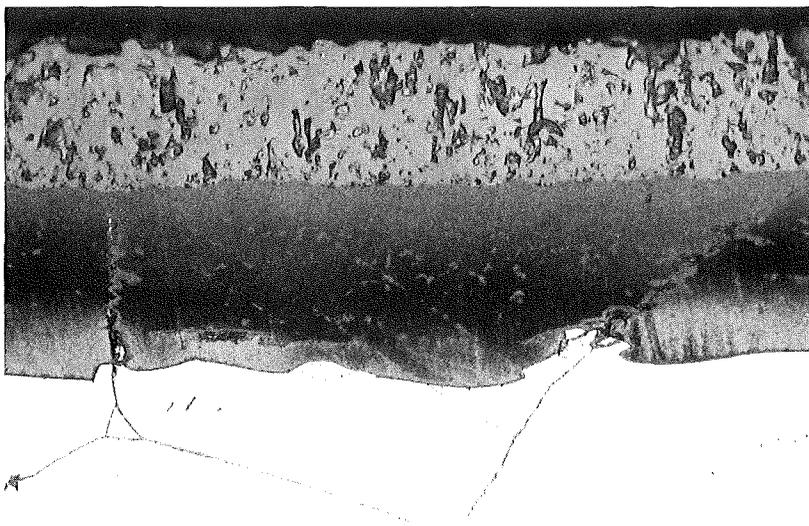
1 Std  
1200 °C



1 Std  
1250 °C



1 Std  
1300 °C



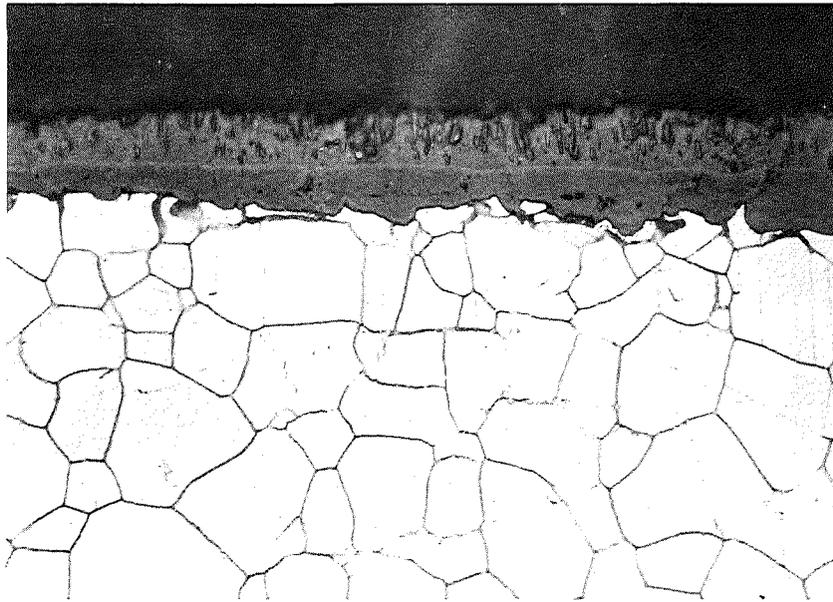
500 x

Abb. 14

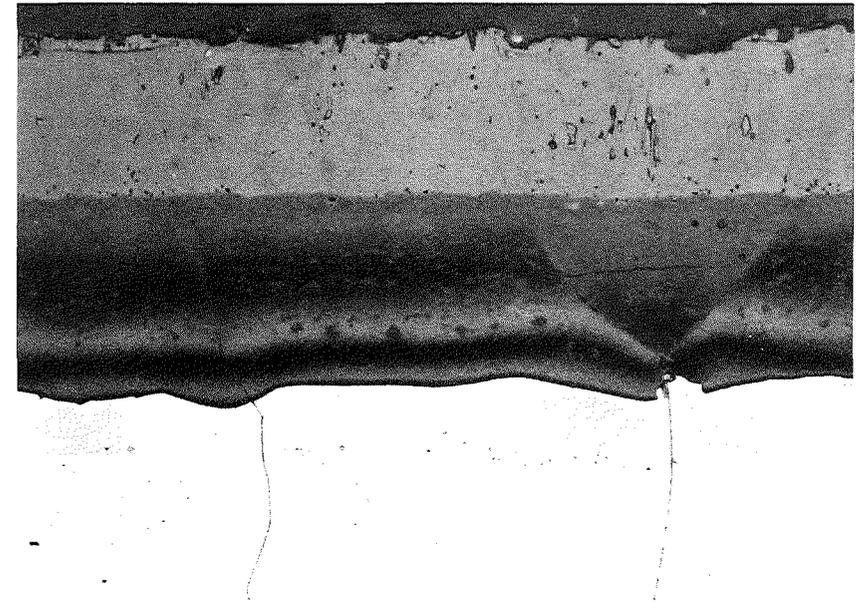
## Heißdampf-Korrosion des Werkstoffes Nr. 1.4301

Vergleich des Korrosionsverhaltens von Blechproben unterschiedlicher Korngröße.

Korrosionsbedingungen : 1000 Std; 600°C; 70 at;



feinkörnig,  
wie angeliefert



grobkörnig,  
1 Std. 1300°C gegläht

500 x