



Dezember 1974

KFK 2033

Institut für Material- und Festkörperforschung Institut für Reaktorbauelemente Projekt Schneller Brüter

Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen der Legierung Incoloy 800 unter Wärmeübergang sowie zahlreicher Überhitzermaterialien unter isothermen Bedingungen in einem Hochdruck-Kreislauf (HKW-Abschlußbericht)

S. Leistikow, H. v. Berg, D. Jennert, F. Erbacher, J. Vasarhelyi



Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

KFK-2033

Institut für Material- und Festkörperforschung Institut für Reaktorbauelemente(+) Projekt Schneller Brüter

Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen der Legierung Incoloy 800 unter Wärmeübergang sowie zahlreicher Überhitzermaterialien unter isothermen Bedingungen in einem Hochdruck-Kreislauf

.

(HKW-Abschlußbericht)

- S. Leistikow
- H. v. Berg
- D. Jennert
- F. Erbacher⁺
- J. Vasarhelyi⁺

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

.

Ubersicht

Zur Untersuchung der Heißdampf-Korrosion von Überhitzermaterialien bei hohen Wärmeflüssen wurde ein Hochdruck-Dampfkreislauf erstellt und über zwei Jahre erfolgreich betrieben.

Dünnwandiges Incoloy 800-Rohrmaterial wurde dabei im verdichteten Verbund mit isolierten Widerstandsheizern bei Temperaturen von 450-700^OC und Wärmeflüssen von 200 W/cm², Blech- und Rohrmaterial verschiedener Heißdampf-Legierungen isotherm bei 600^OC dem Dampf langzeitig exponiert.

Die Ergebnisse zeigen, daß - unter den gewählten Bedingungen und bei Bezug auf im Versuchszeitraum isotherm exponiertes Rohrmaterial - von dem hohen Wärmefluß durch die Rohrwandung zu dem hochgespannten, schnell strömenden Dampf keine korrosionsverstärkende Wirkung ausging. Nur die Berücksichtigung eines möglichen spannungsbedingten Abplatzens von Oxidschichtanteilen rechtfertigt die Annahme von im langzeitigen Einsatz gegenüber isothermer Exposition erhöhten Metallverlusten.

Die isothermen Untersuchungen bestätigen auch unter den gewählten dynamischen Bedingungen eines Hochdruckkreislaufes die hohe Beständigkeit kaltverformter, chromlegierter Überhitzermaterialien.

Abstract

Incoloy Alloy 800 - Steam Corrosion Experiments under Heat Transfer and Isothermal Steam Corrosion Testing of Various Superheat Materials in a High Pressure Loop (Final Report HKW)

For steam corrosion testing of superheat materials under high heat fluxes a high pressure steam loop was constructed and successfully operated during two years.

Indirect electrically heated Incoloy Alloy 800 thin wall tubing was tested at $450-700^{\circ}$ C, 150 at, 200 W/cm², 16-50 m/sec, while various superheat materials were isothermally exposed at 600° C, 150 at, 3,5 m/sec as coupons or tube sections.

The corrosion experiments under heat transfer showed that - under the applied conditions and in comparison to isothermally exposed tube sections - no corrosion increasing effect was exerted by loop exposure. Oxidation kinetics were governed by a parabolic rate law.

Only in case of long-time application pessimistic assumptions (as stressinduced spalling) can justify the extrapolation of increased metal losses.

Isothermal testing of various cold deformed superheat materials proved high corrosion resistance under the applied dynamic loop conditions and long-time exposures. Gliederung

1.	Einleitung	1
2.	Versuchsdurchführung	2
2.1	Der Heißdampf-Korrosionskreislauf für Versuche unter Wärmeübergang (HKW)	2
2.1.1	Kurze Beschreibung der Anlage	2
2.1.1.1	Auslegungskriterien	2
2.1.1.2	Dampferzeugungssystem	3
2.1.1.3	Teststrecken	3
2.1.2	Betriebsweise und allgemeine Bilanz	5
2.2	<u>Der Überhitzerstab</u>	7
2.2.1	Allgemeines	7
2.2.2	Herstellung, Prüfung, Konditionierung	8
23	Die isotherme Probenbeladung	11
2.7		
2.3.1	Materialien	11
2.3.2	Versuchsvorbereitungen	11
3.	Versuchsergebnisse	12
3.1	Korrosionsversuche unter Wärmeübergang	12
3.1.1	Einsatzzeiten und deren Begrenzung	12
3.1.2	Metallverluste	13
3.1.2.1	Oxidschichtdickenmessung durch β-Rückstreuung	13
3.1.2.2	Metallographisch-planimetrische Auswertung	14
3.1.2.3	Entzunderung	14
3.1.2.4	Gesamtschau der Metallverlust-Messungen	15
3.1.3	Oberflächenzusammensetzung und Struktur der Oxidschichten	17
3.1.4	Diskussion der Ergebnisse der Korrosions- versuche unter Wärmeübergang	18
3.2	Lsotherme_Korrosionsversuche	20
3.2.1	Werkstoff Nr. 1.7335	20
3.2.2	Werkstoff Nr. 1.4301	20
3.2.3	Werkstoff Nr. 1.4970	21
3.2.4	AGR 20/25 CrNi	21
3.2.5	Incoloy 800	21

3.2.6	Nickelbasislegierungen	22
3.2.7	Zusammenfassung der isothermen Ergebnisse	22
3.2.8	Schädigung von Oxidschichten	23
3.2.9	Diskussion der Ergebnisse der isothermen	24
	Heißdampf-Korrosion	
4.	Zusammentassung	25
4.1	Korrosionsversuche unter Wärmeübergang	25
4.2	<u>lsotherme_Korrosionsversuche</u>	26
5.	Danksagung	27
6.	Literatur	27

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die konventionelle Kraftwerkstechnik arbeitet weitgehend mit niedrig legierten ferritischen Stählen. Ihre Anwendungstemperatur ist aufgrund ihrer Festigkeits- und Korrosionseigenschaften auf etwa 570[°]C begrenzt.

Seit Beginn der 50er Jahre wurden Untersuchungen an höher legierten ferritischen und austenitischen Stählen zur Erzielung höherer Dampftemperaturen und eines verbesserten Wirkungsgrades der Anlagen durchgeführt. Sie betrafen im wesentlichen die Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit dieser Materialien in Dampf mit unterschiedlichen Verunreinigungsverhalten, die Natur und Beständigkeit der gebildeten Oxidschichten und die Gefügestabilität der Legierungen. Ihr erfolgreicher Abschluß ermöglichte seit Ende der 50er Jahre den Bau und Betrieb einiger Kraftwerke mit einem überkritischen Frischdampfzustand von etwa 600° C/300 at sowie die Realisierung der Leichtwasserreaktor-Technologie und der nuklearen Dampfüberhitzung.

Die dabei auftretenden speziellen Probleme wurden während der 60er Jahre vor allem von der General Electric Company und der AEG bearbeitet. Das wichtigste Ergebnis hinsichtlich der allgemeinen Heißdampf-Korrosion war die Beobachtung von unter den Bedingungen des Wärmeüberganges erhöhten Langzeit-Korrosionsgeschwindigkeiten von Brennelement-Hüllmaterialien (1,2), die jedoch bei etwa dreijährigem Einsatz zu weniger als 10% Wandstärkeverlust führten. Darüber hinaus wurde bei der Nachuntersuchung des Hüllmaterials von bestrahlten Brennstäben (3,4) kein korrosionsverstärkender Einfluß der Neutronenbestrahlung beobachtet.

Die Frage nach der Übertragbarkeit dieser Resultate auf das Konzept eines dampfgekühlten schnellen Brutreaktors (5) und die Erstellung quantitativer Auslegungswerte für dessen Brennelemente waren der Anlaß für zahlreiche Korrosionsuntersuchungen im Kernforschungszentrum Karlsruhe als Teil des Basisprogramms des Projektes Schneller Brüter (6). Sie orientierten sich im wesentlichen an den Auslegungswerten eines Referenzentwurfes für einen 1000 MW_e dampfgekühlten schnellen Brutreaktor. Bei Verwendung eines Incoloy 800-Stabes mit etwa 95 cm aktiver Länge, 7 mm äußerem Hüllrohrdurchmesser und etwa

-1-

0,4 mm Hüllwandstärke beträgt die maximale Heizflächenbelastung etwa 225 W/cm², die maximale Hüllrohrtemperatur (Wandmitte) an der Heißstelle 700[°]C. Der Dampfzustand am Reaktoreintritt liegt bei etwa 150 at und 345° C, der Dampfzustand am Reaktoraustritt bei etwa 135 at und 490° C und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit bei etwa 50 m/sec.

Im Mittelpunkt dieser Korrosionsuntersuchungen standen – neben Parametertests in Laborkreisläufen (7), Autoklaven (8,9,10) und Rohrprüfstrecken (11) – der Entwurf, Bau und Betrieb eines Heißdampf-Korrosionskreislaufes für Versuche unter Wärmeübergang (HKW).

Uber den Entwurf und Bau (12) sowie über erste Versuchsergebnisse (13,14) ist bereits publiziert worden. Im folgenden soll über die Betriebserfahrungen und korrosionschemischen Untersuchungsergebnisse des zweijährigen Kreislaufbetriebes abschließend berichtet werden.

2. Versuchsdurchführung

- 2.1 Der Heißdampf-Korrosionskreislauf für Versuche unter Wärmeübergang (HKW)
- 2.1.1 Kurze Beschreibung der Anlage
- 2.1.1.1 Auslegungskriterien

Korrosionsuntersuchungen liefern nur dann direkt anwendbare Ergebnisse, wenn die Versuchsführung unter anwendungsnahen Betriebsbedingungen erfolgt. Beim Entwurf des Versuchskreislaufes bestand daher primär die Aufgabe, die Brennstäbe dampfgekühlter Brutreaktoren sowie deren Betriebsverhältnisse möglichst weitgehend zu simulieren. – Darüber hinaus wurde der Kreislauf derart gestaltet, daß grundlegende Korrosionsuntersuchungen für den Reaktor- und Kraftwerksbau sowie die Verfahrenstechnik durchgeführt werden können. Im Hinblick auf den modernen konventionellen Kraftwerksbau wurde der Versuchskreislauf für einen maximalen Dampfdruck von 300 ata ausgelegt.

Der Versuchskreislauf ist ein geschlossenes Wärmekreislaufsystem, dem die Wärme mittels eines Dampferzeugers sowie elektrischer Beheizung der Teststäbe zugeführt und mittels eines Kondensators an die Umgebung abgeführt wird. Die Abb. 1 bis 3 zeigen das Funktionsschaltbild, den Rohrschaltplan und das Meß- und Regelschema des Korrosionskreislaufes.

2.1.1.2 Dampferzeugungssystem

Der Dampferzeuger ist ein ölgefeuerter Einrohr-Zwangsdurchlaufkessel. Er ist für eine maximale Dampfleistung von 3000 kg/h, einen Betriebsdruck von 300 atü und eine Heißdampftemperatur von 520[°]C ausgelegt. Die Speisewasserzufuhr erfolgt durch Dreiplunger-Hochdruckpumpen (Abb.4).

Die Aufbereitung des Speisewassers erfolgt in einer Vollentsalzungsanlage, die kontinuierliche Reinigung des gesamten Kondensates in einem Kiesfilter und einem nachgeschalteten Mischbettfilter. In der Vollentsalzungs- und in der Kondensatreinigungsanlage wird eine Leitfähigkeit von < 0,2 μ S/cm und ein Restkieselsäuregehalt von < 0,02 mg SiO₂/1 erzielt. Die Entgasung des Speisewassers erfolgt durch thermische Entgasung und eine zusätzliche chemische Sauerstoffbindung mittels Hydrazin (N₂H₄) auf einen Restsauerstoffgehalt von 0,02 mg/l.

Der im Dampfkessel erzeugte Heißdampf kann direkt oder über einen Mischverdampfer den Teststrecken zugeführt werden (Abb. 5). Der Mischverdampfer und seine Regelung sind derart ausgelegt, daß unterschiedliche Restfeuchte und Restüberhitzung des erzeugten Dampfes eingestellt werden können. – Die Kondensation des Abdampfes erfolgt in einerluftgekühlten Kondensationsanlage mit nachgeschaltetem Kondensatkühler auf eine Temperatur von 65[°]C.

Das Dampferzeugungssystem besteht weitgehend aus warmfesten ferritischen Werkstoffen, die Teststrecken und das dazugehörige Rohrleitungssystem sind ausschließlich aus hochwarmfesten austenitischen Werkstoffen hergestellt. Um eine Verunreinigung des austenitischen Systems auszuschließen, wird eine Filterung des Dampfes vor Eintritt in den Teststrecken in den Sintermetallfilter mit einem Rückhaltevermögen für Partikelgrößen bis unter 1 µm vorgenommen. (Tab. 1).

2.1.1.3 Teststrecken

Der Korrosionskreislauf ist mit 6 beheizten Teststrecken sowie zwei unbeheizten Teststrecken ausgerüstet (Abb. 6); die beheizten sind für

-3-

eine Temperatur von 540°C, die unbeheizten für 650°C ausgelegt.

-4-

Die Teststrecken unter Wärmeübergang sind so ausgebildet, daß sie einen einzelnen elektrisch beheizten Probestab oder auch ein hexagonal angeordnetes Heizstabbündel mit 19 Stäben aufnehmen können (Abb. 7). Bei den Versuchen wurden einzelne Probe stäbe in einem sie umgebenden konzentrischen Dampfführungsrohr eingesetzt. Abstandshalter sind kleine Madenschrauben mit Saphirspitzen, die wendelförmig mit einer Steigung von 100 mm in einem Abstand von 25 mm in das Dampfführungsrohr eingeschraubt sind. Zur Wärmeisolation des Dampfführungsrohres gegenüber dem einströmenden Sattdampf umhüllt ein zweites Rohr das Dampfführungsrohr. Die Isolationsschicht ist der im Ringraum stagnierende Dampf.

Der Dampf tritt seitlich in die Teststrecke ein, strömt nach unten, um dann im Dampfführungsrohr den Probestab zu kühlen. Der aufgeheizte Dampf tritt aus dem Flanschgehäuse aus. Durch diese Lösung werden vom Druckbehälter nur das Flanschgehäuse unmittelbar und die anliegenden Flansche mittelbar von dem Heißdampf beaufschlagt. Dies ist bei der Auslegung der Teststrecken berücksichtigt worden.

Die seitlichen Stutzen am Behältermantel und an der Austrittsbohrung im Flanschgehäuse dienen zur Druckmessung.

Die Flanschverbindungen für 650[°]C bei 300 at sind Linsendichtungen, die übrigen sind mit Nut und Feder ausgeführt. Im unteren Blindflansch ist ein Anschluß zur Entwässerung des Behälters angeordnet. Diese Teststrecken wurden aus Werkstoff Nr. 1.4571 hergestellt.

Die beiden unbeheizten Teststrecken (Abb. 8), in die mittels eines Probenhalters (Abb. 9) je 100 bis 150 Blechproben eingesetzt werden können, dienen der Untersuchung der isothermen Heißdampfkorrosion bei Dampftemperaturen bis max. 650°C. Die Teststrecken sind am Kreislauf so angeordnet, daß der Heißdampf sie sowohl hintereinander als auch parallel durchströmen kann. Meßstutzen für Temperatur- und Druckmessung sind am oberen Flansch bzw. am Mantel der Teststrecke vorhanden. Die Teststrecken wurden aus dem Werkstoff Nr. 1. 4401 hergestellt.

2.1.2 Betriebsweise und allgemeine Bilanz

Die Frischdampferzeugung und eigentliche Versuchseinrichtungen - Teststrecken unter Wärmeübergang und isotherme Teststrecken - mußten wegen baulicher Gegebenheiten getrennt untergebracht werden. So wurde die Bedienung und Überwachung des Dampferzeugungssystems einerseits und die Überwachung und der Bedienungsleitstand der Teststrecken andererseits in getrennten Schaltwarten vorgenommen. Beide Schaltwarten waren mit je einer Person besetzt und mit einer von den allgemeinen Anlagen unabhängigen Telefonleitung verbunden.

In den Schaltwarten wurden die Meßgrößen angezeigt und die für die Auswertung wichtigen Meßgrößen an Linienschreibern registriert. Elektronische Grenzwertmelder der einzelnen Meßkreise signalisierten das Erreichen der noch zulässigen Meßgrößen und schalteten bei unzulässig hohen Temperaturen die Feuerung des Kessels bzw. die Stromeinspeisung ab. Die weitgehend automatische Arbeitsweise der Prüfstandregelung erlaubte es dem Bedienungspersonal, daß sie die Schaltwarte für längere Zeit verlassen konnten, um die notwendigen Aufgaben – Austausch der Prüflinge, Regenerieren der Wasseraufbereitungsanlage – zu erledigen.

Die Sattdampferzeugung erfolgte mit Hilfe eines Löffler-Verdampfers direkt vor dem Teststreckeneintritt. Eine konstante Dampftemperatur wurde durch den kontinuierlich arbeitenden Wasserniveau-Regler sichergestellt.

Durch Regelventile wurden die im Versuchsprogramm vorgesehenen Dampfmengen und durchThyristorregler die notwendige elektrische Beheizung der Probestäbe eingestellt. Die Aufheizung des Dampfes zu den isothermen Teststrecken erfolgte durch elektrisch beheizte Stabbündel.

Wegen nur in beschränktem Umfang zur Verfügung stehendem Wechselschicht-Personal wurde die Betriebsführung von Anfang an so gewählt, daß die Versuche jeweils nach ca. 250 Betriebsstunden unterbrochen werden mußten. Außer diesen planmäßigen Unterbrechungen mußte der Prüfstand während der 26-monatigen Versuchszeit wegen verschiedener Störungen abgeschaltet werden. Abb. 10 zeigt die Betriebscharakteristik des HKW-Prüfstandes.

-5-

Wesentliche Gründe für die Abschaltung waren:

Am Anfang der Versuche traten oftFehler an den Probeständen auf. (Siehe auch 3.1.1 Einsatzzeiten und deren Begrenzung). Diese sind auf Veränderungen des inneren Stabaufbaues und Vibration der Stäbe im schnellen Dampfstrom zurückzuführen. Durch sorgfältigere Stabfertigung und Verwendung von neuen Abstandshaltern konnte die Fehlerhäufigkeit vermindert werden.

Anlagespezifische Fehler wie Schäden an der Speisewasserleitung, an der Speisewasserregelung, häufiger Ausfall der Speisewasserpumpen und Rohrreißer im Teststreckenbereich waren eine weitere Ursache notwendiger Abschaltungen.

Die Schäden an der Speisewasserleitung waren auf Herstellungsmängel zurückzuführen. Bei der Speisewassermengenregelung mußte nachträglich die Charakteristik des Speisewasserventils korrigiert werden.

Die meisten Schwierigkeiten traten durch die unsichere Arbeitsweise der Speisewasserpumpen auf. Die verhältnismäßig hohe Vorlauftemperatur von 104^OC hat die ursprünglich vorgesehenen Packungen nach kurzer Betriebszeit angegriffen. Dieser Fehler wurde mit Hilfe von Verwendung spezieller Packungen behoben. Ein weiteres Problem ergab sich dadurch, daß die in der Pumpe eingebauten Ventile nahe des Kavitationsbereiches arbeiteten und dadurch schnell verbraucht wurden. Mit dem Einbau einer Druckerhöhungspumpe in die Saugleitung wurde dieser Fehler beseitigt.

Vollentsalztes Wasser hat keine Schmierfähigkeit. Darunter litten die Pumpenkolben. Es wurden deshalb Kolben mit verschiedenen Beschichtungen erprobt: Union-Carbid LC-4-, Al_2O_3 - und Colmonoy-Schichten. Die nach der letztgenannten Methode beschichtete Version hat zusammen mit den Spezialpackungen schließlich die besten Betriebseigenschaften gewährleistet.

Die metallographische Prüfung von korrosionsbedingten Schäden in den dampfführenden Rohren (Werkst. Nr. 1.4571) zeigte, daß die schwere Rißbildung im Rohrleitungssystem in 80% der untersuchten Fälle von einer interkristallinen Schädigung mit Kornzerfall der inneren Rohroberfläche ausging. Gelegentlich traten Schäden auch ohne diese Ursache auf. In allen Fällen jedoch zerstörte die transkristalline Spannungsrißkorrosion den wesentlichen Teil der Wandstärke. Es liegt deshalb auf der Hand, vornehmlich den Zustand der inneren Oberfläche im Anlieferungszustand oder eine Vorschädigung für den negativen Beitrag zur Beständigkeit des Materials verantwortlich zu machen. Doch genügen die Fakten einer mäßigen Oberflächenvorbereitung oder -schädigung, verbunden mit einem lokalen interkristallinen Angriff dieser Bereiche allein nicht, um den transkristallinen Schaden des Gefüges auszulösen. Hierfür müssen, außer den hohen Zugspannungen im Betriebszustand, Dampfverunreinigungen in konzentrierter Form und Feuchtigkeit verantwortlich gemacht werden. Das Risiko solcher Schäden ist mit der Anwendung austenitischer CrNi-Stähle in technischen Dampfanlagen verbunden und kann durch reinste Fahrweise zwar vermindert, nicht aber vollständig ausgeschlossen werden.

2.2 Der Überhitzerstab

2.2.1 Allgemeines

Die im Reaktorbetrieb vorgesehene Heizflächenbelastung von etwa 225 W/cm² bei 700^OC Oberflächentemperatur überstieg die Heizflächenbelastung kommerziell verfügbarer Heizstäbe um fast eine Größenordnung. Die Entwicklung geeigneter Hochleistungsheizstäbe war daher eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Korrosionsversuche unter Wärmeübergang. Mit den neu entwickelten, mit Bornitrid isolierten Heizstäben können Stableistungen der Brennstäbe eines Brutreaktors erreicht bzw. übertroffen werden.

Der Heizstab besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren. Das innere Rohr diente als Heizleiter und das äußere als Hüllrohr und in unserem Fall gleichzeitig als Untersuchungsobjekt. Beide Rohre waren gegeneinander mit Bornitrid isoliert. An den unbeheizten Enden wurde die Wärmeflußdichte durch Kupferbolzen vermindert. Am unteren Ende des Stabes war der Kupferbolzen mit dem Hüllrohr elektrisch leitend verbunden. Der Stab war oben in einer Halteplatte eingelötet. Diese Halteplatte wurde gegen das Flanschgehäuse gepreßt. Über dem Heizstab war ein Dampfführungsrohr und für Wärmeisolation ein zweites Hüllrohr, das gleichzeitig auch als Stromrückführrohr benutzt wurde. Eine Membrane,die am Dampfführungsrohr befestigt war, wurde mit dem Flansch des Stromrückführungsrohres gegen das Flanschgehäuse geschraubt und durch zwei gewellte Bänder und eine Klemmverbindung mit dem Heizstab – elektrisch leitend – verbunden. Somit wurde verhindert, daß der elektrische Strom über das Hüllrohr zurückfloß und dort eine zusätzliche Wärmequelle entstand.

Die elektrische Zuführung wurde an dem Heizstab mit Kupferschellen angeschraubt. Der Anschluß wurde während des Betriebes mit Preßluft gekühlt. Die elektrische Rückführleitung war am Gehäuseflansch befestigt. Die Heizstäbe in den Teststrecken wurden mit Wechselstrom beheizt. Die elektrische Leistung – 75 kW je Teststrecke – wurde durch Thyristoren geregelt.

2.2.2 Herstellung, Prüfung, Konditionierung und Einsatzbedingungen

Zur Herstellung der Überhitzerstäbe wurden – abgesehen von einigen Versuchsfertigungen mit Hüllrohren anderer Zusammensetzung – Rohrmaterialien der Legierung Incoloy 800 im weichgeglühten, spannungsarmen Zustand (5 min, 1050°C in Schutzgas – gemäß DIN 17440) in den Abmessungen 9 x 0,5 mm verwendet. Diese Materialien wurden in den in Tab. 2 wiedergegebenen chemischen Zusammensetzungen, d.h. mit C-Gehalten von 0,025-0,04%, Al-, Ti- und Si-Gehalten von je etwa 0,3-0,5% sowie mit Cr-Gehalten von 20-21% und Ni-Gehalten von 32-35%, von der Firma Mannesmann angeliefert. Die metallographischen Querschliffe der einzelnen Chargen lassen in Abb. 11 folgende Korngrößenunterschiede erkennen:

Schmelzen Nr. 2863 und 70611 = ASTM 8Schmelze Nr. 2247 = ASTM 6

Zur Fertigung der Überhitzerstäbe (Abb. 12) wurde das Rohrmaterial auf Längen von 1,25 m zugeschnitten, sodann wurde ein dünneres Rohr etwa gleicher Länge aus Inconel 600 bzw. Incoloy 800 als Stromleiter zentrisch eingeführt (Abb. 13). Der Spalt zwischen Außenhülle und Heizleiter sowie das innere Heizleiter-Volumen wurden mit Bornitrid-Pulver (hohen elektrischen Widerstandes, jedoch guter Wärmeleitfähigkeit) gefüllt, die Füllung durch Stampfen auf etwa 70% vorverdichtet. Sodann wurde der Verbund durch Rundhämmern weiter verbessert, der Hüllrohr-Außendurchmesser dabei von 9 auf 6,5 mm und 0,45 mm Wandstärke vermindert. Nach dem Einschweißen der oberen und unteren Verschlußstopfen wurde die Konditionierung von Oberflächen und Gefüge der Überhitzerstäbe in folgenden Verfahrensschritten vorgenommen (Abb. 14).

-8-

- Herstellung von Stäben mit spannungsarmem, elektropolierten Hüllrohr. Dazu wurden die rundgehämmerten Stäbe gereinigt und einer Glühung von 15 Std. bei 900^oC in Wasserstoff unterworfen. Härtemessungen (Abb. 15) zeigten, daß danach die aufgetretene Härtesteigerung von ca. 240 kp/mm² auf etwa 150 kp/mm² abgebaut worden war. Danach erfolgte die Elektropolitur im Schwefelsäure/Phosphorsäure-Elektrolyt bis auf 20 µm Abtragtiefe, wobei ein den Stab umgebendes zylindrisches Metallrohr als Kathode, die Staboberfläche als Anode geschaltet wurde.
- 2. Herstellung von Stäben mit mäßig, homogen verformtem Gefüge und elektropolierter Oberfläche.

Die rundgehämmerten Stäbe wurden ausschließlich gereinigt und elektropoliert. Härtemessungen zeigten eine etwa 20%ige, über die Stablänge homogene Verformung von ca. 240 kp/mm² an.

 Herstellung von Stäben mit durch Sandstrahlen stark kaltverformter Hüllrohroberfläche.

Dazu wurden die rundgehämmerten Rohroberflächen mit 0,5-1 mm feinem SiC-Strahlgut einem Beschuß bei 4 atm auf 15 cm Distanz bis zum Auftreten einer gleichmäßig stumpf-grauen Oberflächenstruktur ausgesetzt und anschließend in Wasser gewaschen. Über die Stablänge wurden Härtewerte von ca. 280 kp/mm² – begleitet von lokal starken Schwankungen dieser Werte – gemessen.

Weitere Prüfungen an den gefertigten Stäben auf Integrität und Gleichmäßigkeit der Hüllrohroberfläche, des Gefüges sowie des Stabaufbaues wurden visuell, mikroskopisch und akustisch auf Risse in der Oberfläche, durch Röntgendurchstrahlung auf Heizleiterexzentrizität und durch elektrische Durchschlagsprüfung auf elektrischen Isolationswiderstand zwischen Heizleiter und Hülle durchgeführt.

Zur Feststellung des integralen Ausgangsgewichtes wurden die Überhitzerstäbe gewogen. Die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen (Abb. 33) wurden durch ein Profilometer abgetastet, Rauhigkeit und Welligkeit geschrieben. Beide Resultate wurden zu Vergleichszwecken mit den Messungen an Proben im korrodierten Zustand verwendet. Zum Einbau in die 6 Überhitzer-Teststrecken des Kreislaufes wurden die Stäbe zuerst in die Dampfführungsrohre eingeschoben und dort mit über den Umfang gleichmäßig verteilten Stiftschrauben, die an ihrer Spitze Saphirkristalle trugen, zentriert. Sodann wurde sie mittels ihres am oberen Stabende montierten Einspannkopfes in die Teststrecke eingebaut, durch Aufbringen des Hochdruckflansches verspannt und abgedichtet. Die Stäbe wurden sodann innerhalb von 1-2 Stunden im strömenden Sattdampf vorgewärmt. Darauf wurde die Überhitzerleistung durch kontinuierlich gesteigerte Zufuhr elektrischer Energie auf die beheizte Stablänge von etwa 100 cm eingebracht und die stationären Dampfbetriebsbedingungen eingestellt. Diese sind als Wertetabelle in Tab. 3 - als Beispiel für die unterschiedlichen Arbeitsbedingungen in 6 Teststrecken während eines 500 Stunden Laufes - wiedergegeben. Diese Werte sind im Prinzip thermohydraulisch berechnet worden; sie wurden jedoch im speziellen an einzelnen mit Thermoelementen bestückten Stäben überprüft und im allgemeinen durch die kontinuierliche Temperatur-, Druck- und Durchsatzmessungen in den vollinstrumentierten Teststrecken im Dampf und die Kontrolle der eingespeisten elektrischen Energie abgesichert.

Die Untersuchungen unter Wärmeübergang (Abb. 16) betrafen - bei Konstanthaltung des Wärmeflusses von 200 W/cm² und Dampfdruckes von 150 at im wesentlichen die Heißdampf-Korrosion in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur und der Dampfgeschwindigkeit, von der Korngröße und der durch Kaltverformung veränderten Oberflächen- und Gefügestruktur des zu untersuchenden Hüllmaterials. Die sich dabei unter den Standardbedingungen (500-700[°]C, 150 at, 16-24 m/sec) einstellende Temperaturverteilung ist für den Stabbereich maximaler Oberflächentemperatur in Abb. 17 wiedergegeben.

Die Dampfreinheit wurde dabei im Prinzip über die Speisewasservollstromreinigung und -entgasung sichergestellt. Die diskontinuierliche Zugabe von Hydrazin zum weiteren Sauerstoffabbau und zur Einstellung eines leicht alkalischen Milieus jedoch scheint in einigen Läufen auf die Korrosionsgeschwindigkeit nachteiligen Einfluß genommen zu haben.

Abschaltungen der Versuche erfolgten nach je 500 Vollast-Betriebsstunden in den folgenden insgesamt je 3-4 Stunden währenden Schritten:

-10-

Abschaltung der elektrischen Überhitzerleistung bei nicht unterbrochener Sattdampfzufuhr, Unterbrechung der Dampfzufuhr und Austrocknen der dampfführenden Anlageteile in Dampfatmosphäre.

2.3 Die isotherme Probenbeladung

2.3.1 Materialien

Zur Untersuchung kam das in seiner chemischen Zusammensetzung in Tab. 7 aufgeführte Spektrum von korrosionsbeständigen Überhitzermaterialien, d.h. von ferritischen und austenitischen Stählen sowie Nickelbasislegierungen. Das Ziel ihrer Untersuchung war vor allem die Prüfung des Korrosionsverhaltens in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Korngröße und Kaltverformung unter den dynamischen Bedingungen des Hochdruck-Dampfkreislaufes sowie ein Vergleich mit vorhergehenden statischen und semidynamischen Versuchen (1,2,7,8).

2.3.2 Versuchsvorbereitungen

Die in den Abmessungen 20 x 50 x 1 mm gestanzten Blechproben wurden entweder im angelieferten, elektropolierten oder im kurzzeitig resp. langzeitig lösungsgeglühten, elektropolierten Zustand eingesetzt. Der letztgenannte Zustand beinhaltet also sowohl feinkörniges wie grobkörniges Material. Bleche aller Materialien wurden aber auch durch Walzen in definierten Schritten kaltverformt, in den besagten Abmessungen ausgestanzt und elektropoliert zu Versuchszwecken eingesetzt.

Die Proben wurden mit abstandshaltenden Ringen auf Bolzen aufgefädelt und in dem Teststreckeneinsatz verstiftet. Die fertig gefüllten Einsätze wurden in die zwei autoklavenähnlichen, dampfdurchströmten Druckgefäße des Kreislaufes eingebracht, die Proben zur Korrosionsprüfung in 500-Stunden-Läufen dem auf 600[°]C überhitzten Dampf exponiert. Nach ihrer Entnahme wurden jeweils Zwischenwägungen gemacht. Nach Versuchsabschluß wurde die Auswertung durch gravimetrische und metallographische Methoden vorgenommen.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Korrosionsversuche unter Wärmeübergang

3.1.1 Einsatzzeiten und deren Begrenzungen

Die erzielten Expositionszeiten sind in Abb. 18 für die Überhitzerstäbe und die isothermen Proben gesondert ausgewiesen. Die maximalen Expositionszeiten beliefen sich auf etwa 1500 Stunden für die geglühten elektropolierten und sandgestrahlten Versionen, auf etwa 2150 Stunden für die durch Rundhämmern verformten-elektropolierten Stäbe, während isotherme Expositionen maximal 5000 Stunden erreichten.

Die Ursachen begrenzter Einsatzzeiten der Überhitzerstäbe waren im wesentlichen

- Veränderungen des inneren Stabaufbaues unter dem Einfluß der hohen eingebrachten und abgeführten Energiemengen bei hoher Oberflächentemperatur,
- geometrische Veränderungen der Stäbe im Kühlkanal und ungleichmäßige Energieabfuhr,
- Vibration der Stäbe in der schnellen Dampfströmung, Reibkorrosion der Stabhülle durch abstandshaltende Stiftschrauben mit nachfolgendem Heizleiter/Masse-Kontakt,
- Betriebsfehler durch nicht vollständig synchronisierte Regelung von Heizung und Kühlung.

In keinem Fall jedoch begrenzte die Korrosion des Hüllrohres die Einsatzzeit der Überhitzerstäbe.

Typische Schäden waren also

- innerer Kurzschluß ohne Beschädigung der äußeren Hülle,
- lokales Aufschmelzen (Durchbrennen) der Hülle,
- Reibkorrosionsangriff (Abb. 19) mit nachfolgendem Hüllrohrschaden.

Ihre Auswirkungen auf die Auswertung waren nicht gravierend, da in der Regel nur die durch andere Faktoren (Spannkopf, nicht beheizte Rohrlänge) beeinträchtigte integrale Rückwägung des Stabes nach Korrosion meist entfiel, alle übrigen Methoden jedoch unbeschadet ausgeführt werden konnten. Dennoch sollte nicht verschwiegen werden, daß die für eine langzeitige Beurteilung des Materialverhaltens minimal erforderlichen Testzeiten damit nur annähernd erreicht worden sind.

3.1.2 Metallverluste

Die Anwendung der im folgenden beschriebenen drei Verfahren zur quantitativen Messung des gesamten Metallverlustes setzte voraus, daß die durch Korrosion gebildete Oxidschicht über die gesamte Dauer der Exposition haftfest blieb, d.h. weder durch mechanische noch chemische Effekte in den Dampfstrom verloren ging, so daß wirklich die gemessene Oxidmenge dem Metallverlust entsprach. Die Bestätigung, daß die Oxidhaftfestigkeit durch mechanische Spannungen nicht beeinträchtigt wurde, erbrachte die Metallographie durch den Ausweis von nach allen Expositionen eindeutig integren haftfesten doppelphasigen Oxidschichten.

Der hohe Grad der Reinheit des Dampfes (0_2 -Gehalt $\leq 0,02$ ppm) schließt chemische Transporteffekte – wie sie in sauerstoffreichem Dampf (vor allem bei $Cr_2O_3 + O_2 \rightarrow CrO_3$) in vorangehenden Arbeiten (7) auftraten – aus.

3.1.2.1 Oxidschichtdickenmessung durch ß-Rückstreuung

Zur Oxidschichtdickenmessung macht man sich die Tatsache zunutze, daß die β -Strahlenrückstreuung im wesentlichen von den folgenden Parametern beeinflußt wird:

- Ordnungszahl, Dichte und Schichtdicke des rückstreuenden Materials,
- Energie der auffallenden β-Strahlung sowie
- geometrische Anordnung von Strahler, Detektor und zu messender Probe,
- und die Tatsache, daß ein Metall bei fortschreitender Oxidation (Verminderung der mittleren Ordnungszahl in der Oberfläche) eine Verminderung der β-Rückstreuintensität und eine Veränderung des energetischen Spektrums erfährt.

Unter Benutzung eines"Betascopes" der Firma H. Fischer, Maichingen, mit den Isotopen:

-13-

```
1. Promethium, Pm 147, \epsilon_{max} = 0,22 MeV, verwendbar bis maximal
15 µm Schichtdicke
2. Thallium, Tl 204, \epsilon_{max} = 0,76 MeV, verwendbar bis maximal
50 µm Schichtdicke
```

wurde zuerst eine experimentelle Bestimmung des funktionellen Zusammenhanges zwischen β -Rückstreuung und Oxidschichtdicke durch Erzeugung von Oxidschichten auf Incoloy 800-Blech- und Rohrproben bekannter Zusammensetzung und Dicke vorgenommen. Nach dieser Eichung war es möglich, die Dicken der unter Wärmeübergang gebildeten Oxidschichten (Abb. 20) über die Stablänge und den Stabumfang punktweise auszumessen. Die Abb. 21 und Tab. 4a zeigen beispielhaft eine Stabauswertung, bei der die Oxidschichtdicke resp. der entsprechende Metallverlust in den über den Stabumfang gemittelten, im Abstand von 10-20 cm über die Stablänge gemessenen Werten wiedergegeben wird. Die Gesamtheit der Meßwerte wird in den Tab. 5a-d aufgelistet und dabei den metallographisch-planimetrischen Resultaten zugeordnet.

3.1.2.2 Metallographisch-planimetrische Auswertung

Nachdem die integrale Rückwägung der Stäbe in den meisten Fällen schadensbedingt unterbleiben mußte, kam der metallographischen Auswertung besondere Bedeutung zu. Durch Zerschneiden der exponierten Überhitzerstäbe auf Längen von 10-25 cm, Herstellung von metallographischen Querschliffen und Reihenbildern (Abb. 22) über den Stabumfang sowie deren planimetrische Auswertung wurde die mittlere Oxidschichtdicke ausgemessen. Daraus wurde unter Annahme empirischer Faktoren (Metall in Oxid = 72,8%, spez. Gew. Oxid = 5,5 g.cm³) die korrodierte Metallmenge pro Flächeneinheit berechnet. Die mittleren Resultate werden beispielhaft für ei**n**e Stabauswertung in Tab. 4a und über die gesamten Stablängen in Tab. 5a-d wiedergegeben.

3.1.2.3 Entzunderung

Die Methode der Entzunderung zur Feststellung der korrodierten Metallmenge konnte – wegen der schlechten Löslichkeit der Oxidschichten hohen Eisengehaltes auf spannungsarmgeglühten Proben – mit Erfolg nur bei den nach Korrosion mit chromreichem Oxid bedeckten, verformten Überhitzerstäben angewendet werden.

Hierzu wurden die doppelseitig verschlossenen Rohrabschnitte von 7-8 cm Länge in einer 1%igen di-Ammoniumhydrogencitrat-Lösung bei ca. 85⁰ während 30 Minuten kathodisch polarisiert, der Strom rythmisch alle 30 Sekunden für ca. 5 Sekunden unterbrochen. Danach erfolgte eine zweistündige Behandlung in siedender 20%NaOH-3%KMnO₄-Lösung und eine solche in siedender 20%iger di-Ammoniumhydrogencitrat-Lösung für die Dauer von 2 Stunden. Zwischen den Verfahrensschritten wurde das lose Oxid durch sachte mechanische Behandlung mit feinem Scheuerpulver entfernt, der abschließenden Gewichtsbestimmung ging gründliche Reinigung und Trocknung voraus. Die Oxidverluste wurden - ähnlich wie bei den planimetrischen Messungen - in Verlust korrodierten Metalles umgerechnet und sind in Tab. 4b beispielhaft für eine Stabauswertung und in Tab. 5b+c in ihrer Gesamtheit für die durch Rundhämmern verformten und einige sandgestrahlte Stäbe wiedergegeben.

3.1.2.4 Gesamtschau der Ergebnisse der Metallverlust-Messungen

Die Resultate der unter Standardbedingungen (500-700[°]C, 16-24 m/sec) erprobten Stäbe in den Korngrößen ASTM 6 und 8 werden in den Tab. 5a-d und in Abb. 23 und 24 wiedergegeben:

- a) geglühte, elektropolierte Version
- b) durch Rundhämmern verformte, elektropolierte Version
- c) durch Sandstrahlen verformte Version.

Die erzielten Ergebnisse weisen über einen Zeitraum von etwa 1500 Stunden in der spannungsarm geglühten, elektropolierten Version einen mittleren Metallverlust von etwa $500\pm100 \text{ mg/cm}^2 = 6,3 \pm 1,2 \text{ }\mu\text{m}$ aus. In den kaltverformten Versionen hingegen traten dabei nur Metallverluste von < 200 mg/dm² = 2,5 μm auf.

In der Tab. 5d und Abb. 25 werden die wenigen Untersuchungsresultate an geglühten, elektropolierten Stäben von unterschiedlicher Korngröße bei 450-620[°]C, 32-50 m/sec wiedergegeben. Hierbei fällt das stark reduzierte Ausmaß des Korrosionsangriffs auf etwa ein Drittel im Vergleich zu der bei höheren Temperaturen untersuchten, geglühten Version auf. Ein Studium der Parametereinflüsse unter Benutzung dieser Kurven ergibt für den Versuchszeitraum folgendes Bild:

- relativ starke Temperaturabhängigkeit der Korrosion bei Vergleich der Ergebnisse zwischen 450-620°C und 500-700°C: fast Verdreifachung der Metallverluste bei einem Anstieg der mittleren Oberflächentemperatur um weniger als 100°C,
- relativ starke Abhängigkeit der Korrosion von der Kaltverformung beim Vergleich der Versionen geglüht/sandgestrahlt: Verminderung der Metallverluste auf 33-40%,
- schwache Abhängigkeit der Korrosion von der Korngröße ASTM 6-8: geringfügige Zunahme bei erhöhter Korngröße,
- nicht meßbare Abhängigkeit der Korrosion von der Geschwindigkeit des Dampfstromes bei Verdoppelung des Mittelwertes von 20 auf 40 m/sec.

Langzeitige Metallverluste wurden auf der Grundlage der folgenden parabolischen Funktionen extrapoliert (Abb. 26 u. 27):

$$W = k \sqrt{t} + W_0$$

(gültig für Reaktionszeiten > 500 Stunden)

 $W = Metallverlust (mg/dm^2)$

k = Reaktions-Geschwindigkeitskonstante (mg/dm² $h^{1/2}$)

t = Reaktionszeit (h)

 $W_{o} = Konstante (mg/dm^2)$

Die einzelnen Funktionen (Abb. 24) lauteten für das geglühte, elektropolierte Material:

$$W_1 = 6,3 \sqrt{t} + 270$$

 $W_2 = 6,7 \sqrt{t} + 215$

und für das verformte Material:

$$W_3 = 2,9 \sqrt{t} + 90$$

 $W_4 = 3,1 \sqrt{t} + 50$

Für einen dreijährigen Einsatz ergab sich daraus (Abb. 25):

- 1. für das geglühte, elektropolierte Rohrmaterial: etwa 1300 mg/dm² \simeq 16,5 µm,
- 2. für das verformte Rohrmaterial: etwa 560 mg/dm² \simeq 7 µm.

Vergleicht man die unter Standardbedingungen der Wärmeübergangsversuche gemessenen Korrosionsresultate mit denjenigen, die an Rohrproben der gleichen Chargen in der isothermen Versuchsanordung bei 600^oC, 3,5 m/sec gemessen wurden (Abb. 28 u. 29), so ergibt sich für die geglühten, elektropolierten Proben ein identischer Wert von 16,8 µm Wandstärkenverlust. Abweichungen zum Verhalten der isotherm exponierten, verformten Proben gegenüber dem der Stäbe, nämlich höhere Werte für das rundgehämmerte niedrigere Werte für das sandgestrahlte Material, könnten in der unterschiedlichen Verformung der nur behelfsmäßig zur Verformung gefüllten Rohre begründet sein.

Das Ausmaß des gleichmäßigen oxidativen Angriffs unter Wärmeübergang ließ also gegenüber isotherm exponiertem Rohrmaterial im Versuchszeitraum keinen korrosionsverstärkenden Einfluß der bei der technischen Hochdruck-Kreislauf-Exposition kombiniert wirksamen Parameter (thermische Transienten, Wärmeübergang, Druck, Strömungsgeschwindigkeit) erkennen. Der Korrosionsangriff nahm vielmehr – wie es bereits unter isothermen Bedingungen gezeigt werden konnte – bei erhöhten Temperaturen und Korngrößen zu und wurde durch Kaltverformung (Rundhämmern, Sandstrahlen) herabgesetzt. Eine trans- oder interkristalline korrosive Schädigung des eingesetzten Hüllmaterials wurde in keinem Fall festgestellt.

3.1.3 Oberflächenzusammensetzung und Struktur der Oxidschichten

Die Oberflächenstruktur der geglühten-elektropolierten Stäbe (Abb. 30) zeigte nach Aufwachsen der äußeren Magnetitschicht eine erhebliche Rauhigkeitssteigerung, die im Gegensatz zu statisch-isothermen und dynamisch-isothermen exponierten Proben (Abb. 31) auf ein weniger reguläres Kristallwachstum zurückzuführen war. Die verformende Vorbehandlung des Hüllrohres (Zustand 20% k.v. + elektropoliert) führte zur Einebnung und Homogenisierung des aufwachsenden Oxides, während im sandgestrahlten Zustand die starke Ausgangszerklüftung nunmehr oxidbedeckt erhalten blieb, resp. sich sogar noch verstärkte.

Die Oberflächenzusammensetzung der verschiedenen Oxidschichten wird in Abb. 32 wiedergegeben und zeigt einen mit zunehmender Verformung abnehmenden Eisen- und wachsenden Cr-Gehalt der gebildeten Oxide. Dieser Befund ist mit isothermen Untersuchungen an dickwandigerem Rohrmaterial im statischen und dynamischen Hochdruck-Heißdampf-Korrosionsversuch im Einklang (13). Diese zeigten, daß sich die Tendenz zu verstärkter Schutzwirkung durch dünne Deckschichten auf ihren wachsenden Cr-Gehalt zurückführen läßt. Die chemische Analyse der durch Auflösung des Metalles in Brom-Methanol-Lösung gewonnenen Oxide (Tab. 6) waren weder mit den oben aufgezeigten Tendenzen eindeutig konsistent noch vom Einzelergebnis besonders aufschlußreich, so daß eine dahingehende Deutung der Ergebnisse nicht vorgenommen werden konnte.

Die profilometrischen Messungen (Abb. 33) ergaben im Vergleich zu den Ausgangswerten in allen Fällen erhebliche Rauhigkeitssteigerungen der korrodierten Oberflächen um das 2-10fache, die vor allem auf das kornselektive Oxidschichtwachstum und weniger auf Erosionseffekte zurückzuführen waren. Die verstärkte Rauhigkeit verbesserte den Wärmeübergang und kompensierte damit zum Teil die Bedeckung des Metalles mit einer wärmeisolierenden oxidischen Schutzschicht.

3.1.4 Diskussion der Ergebnisse der Korrosionsversuche unter Wärmeübergang

Der Vergleich der erzielten Ergebnisse mit denen der General Electric und ihre Bewertung sollte unter dem Gesichtspunkt kurz-, mittel- und langfristigen Einsatz von Incoloy 800-Rohrmaterial unter Wärmeübergang vorgenommen werden. Pearl et al.(1)fanden in dem hier interessierenden Temperaturbereich im Vergleich zu isothermen Resultaten eine mehrfach erhöhte lineare Korrosionsgeschwindigkeit (k₁) bei relativ geringem Ausmaß der Korrosion in der Übergangszeit (ΔW_0). Daraus folgten für 600-700°C, 55 W/cm² bis 1000 Stunden zwar relativ niedrigere Metallverluste von 150-300 mg/dm², bis 4000 Stunden solche der isothermen Korrosion vergleichbaren Ausmaßes von 300-400 mg/dm² und bei linearer Extrapolation auf 3 Jahre bei 620°C ca. 1000 mg/dm² = 12,7 µm resp. bei 704° C ca. 3150 mg/dm² = 40 ± 16 µm.

Die von Pearl gemessenen Wandstärkenverluste stehen jedoch im Verdacht, stark durch die kaltverformende Überarbeitung des Rohrmaterials vor Versuchsbeginn und den hohen Sauerstoffgehalt des Dampfes beeinflußt worden zu sein. Dafür gibt es folgende Indizien:

- Einfluß der Kaltverformung: sehr niedrige Anfangskorrosion, dünne Oxidschichten, gute Entzunderbarkeit, starke Diffusionsrandschichten in den korrodierten Rohroberflächen.
- 2. Effekt des hohen 0_2 -Gehaltes:

Oxidverluste der chromreichen Oxidschichten (10-60%), vor allem als $CrO_3 \cdot H_2O$.

3. Unsere Resultate: bei Heißdampf-Korrosion unter Wärmeübergang von Rohrmaterialien in dem geglühten, elektropolierten Ausgangszustand trat nach einer relativ hohen Korrosion im Übergangsbereich eine niedrige Langzeit-Korrosionsgeschwindigkeit auf. Auf der Grundlage eines parabolischen Zeitgesetzes ergibt eine Extrapolation für 4000 Stunden etwa 650 mg/dm², für 3 Jahre etwa 1300 mg/dm² Metallverlust.

Dieses sind Werte wie sie gleichermaßen bei isothermer Korrosion im selben Versuchslauf bei 600[°]C und auch unabhängig in anderen Versuchseinrichtungen gemessen wurden, und die deshalb zeigen, daß unter den angewandten Bedingungen dem Wärmefluß kein verstärkender Einfluß auf das Korrosionsgeschehen zukam.

Die von Pearl (1) für 704^oC linear gegen die Zeit extrapolierten Metallverluste von 40 ± 16 µm liegen erheblich über denen, die aus dem Verlauf der eigenen Messungen im Bereich der maximalen Oberflächentemperatur von 700^oC gegen die Wurzel aus der Zeit extrapoliert werden könnten und sind nur bei Annahme einer linearen Zeitabhängigkeit des Metallverlustes zu erreichen. Für eine solche Annahme – nämlich eines linearen Zeitgesetzes der Korrosion unter Wärmeübergang – fehlt aus der Sicht des Expositionszeitraumes und der gewählten Einsatzbedingungen jedes Argument; jedoch müßte eine pessimistische Extrapolation auf sehr lange Einsatzzeiten mögliche Oxidverluste durch spannungsbedingtes Abplatzen dieser Schichten aufgrund einerseits zunehmender Oxidschichtdicke (Wachstumsspannungen), andererseits zyklischer Temperaturbeanspruchung in Rechnung stellen.

Im Gegenteil wurde auch für die Korrosionsversuche unter Wärmeübergang bei Anwendung von verformenden Oberflächenvorbehandlungen ein stark vermindertes Ausmaß der anfänglichen und langzeitigen Korrosion beobachtet, das nach dreijährigem Materialeinsatz zur Korrosion von nur etwa 7 µm metallischer Schichtdicke führen würde. Damit wurde in Analogie zu den isothermen Untersuchungen die hohe Beständigkeit kaltverformter Oberflächen in Heißdampf auch unter den verschärften Bedingungen einer Exposition im Hochdruck-Kreislauf unter Wärmeübergang nachgewiesen.

3.2 Isotherme Korrosionsversuche

3.2.1 Werkstoff Nr. 1.7335 (13CrMo44)

Mit geringfügigem Vorteil im Fall des verformten Materials folgt die Korrosion des ferritischen Stahles (Abb. 34) einem – nach Ablauf von 500 Stunden – linearem Zeitgesetz, das nach 5000 Stunden zu einem Verlust von über 60 µm Wandstärke führt. Das bedeutet, daß das Material bei dieser Temperatur eigentlich nicht mehr verwendet werden sollte, da doch bekanntermaßen die maximale Beanspruchungstemperatur bei etwa 550-570[°]C liegt.

In Abb. 35 wird ein Querschliff des korrodierten Werkstoffes gezeigt. Die Magnetit-(Fe₃0₄)-Schicht zeigt die etwas brüchige, epitaktische (äußere) und topotaktische (innere) Teilschichtstruktur, deren Grenze - wie zu sehen - im Bereich der Ausgangsmetalloberfläche liegt.

3.2.2 Werkstoff Nr. 1.4301

Die Resultate der Korrosionsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Kaltverformung (Abb. 36) bestätigen den in Autoklavenversuchen gemessenen und bereits mitgeteilten schrittweisen Gewinn an Korrosionsbeständigkeit unter den Bedingungen der isothermen Prüfung im Hochdruck-Kreislauf im vollen Umfang. Es wird deshalb auf die bereits publizierte, umfassende Darstellung (7,10) verwiesen und hier nur betont, daß das günstige Verhalten des verformten Werkstoffes offensichtlich auch unter dynamischen Hochdruck-Dampfbedingungen erhalten bleibt und sich durch kubische resp. logarithmische Zeitgesetze beschreiben läßt.

3.2.3 Werkstoff Nr. 1.4970

Die Korrosionsergebnisse dieses Werkstoffes (Abb. 37) im Anlieferungszustand entsprechen denen des Werkstoffes Nr. 1.4301. Weit höher hinsichtlich der Gewichtszunahme liegen jedoch die Resultate des grobkörnig geglühten (1 Std., 1150[°]C) Materials, aber auch die der beiden verformten Versionen. Die metallographische Auswertung zeigt in Abb. 38 eine Gegenüberstellung der korrosionsbeständigsten und unbeständigsten Versionen, wobei die hohe Matrixverformung im Anlieferungszustand der geschmirgelten Version – über die dünne verformte Oberflächenschicht hinaus – einen zusätzlich beständigkeitserhöhenden Einfluß ausübt. Dennoch erweisen alle Resultate der übrigen chromreichen, hochverformten austenitischen Stähle (>30%) eine höhere Korrosionsbeständigkeit.

3.2.4 Werkstoff AGR 20/25 CrNi

Die Korrosionsresultate dieser Legierung (Abb. 39) liegen im angelieferten elektropolierten Zustand aufgrund des mittleren Korndurchmessers von etwa 60 µm relativ hoch und werden bei weiterer Kornvergröberung noch erheblich größer. Die Kaltverformung vermindert die Korrosion in hohem Maße, so daß bei den höchsten Verformungsgraden mit vielen anderen Legierungen identisch niedrigere Werte erreicht werden.

Die metallographischen Abbildungen (Abb. 40 u. 41) bestätigen diesen Sachverhalt:

- einen mit zunehmender Korngröße wachsenden Korrosionsangriff,
- einen mit zunehmender Kaltverformung abnehmenden Korrosionsangriff.

3.2.5 Incoloy Alloy 800

Auch die Untersuchungsergebnisse dieser Legierung (Abb. 42) bestätigen diejenigen der Autoklavenuntersuchungen in überzeugender Form und erweisen im Zeitraum von 5000 Std. den hohen langzeitigen Gewinn an Korrodes verformten Materials sionsbeständigkeit/unter den erschwerten Bedingungen eines Einsatzes im Hochdruck-Dampfkreislauf. Auch hierbei soll auf die bisherige Berichterstattung verwiesen werden (7,8,9,13).

Gleiches gilt für die metallographische Dokumentation (Abb. 43). In einer Gegenüberstellung wird für drei verschiedene Labor-Korrosionsprüfeinrichtungen im Rahmen der für technische Legierungen üblichen Fehlergrenzen die Identität der Resultate über 1000 Stunden aufgezeigt (Tabelle 8). Eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse wurde bereits durchgeführt (13). Einen morphologischen Vergleich der in den verschiedenen Versuchseinrichtungen gebildeten Fe₃0₄-Deckschichten auf Blechproben und Rohrmaterial vermittelt die Abb. 4⁴. Nur die langfristig dynamisch exponierten Rohrabschnitte zeigen nicht das hübsche Gleichgewichtskristallwachstum sondern etwas gestörte Strukturen.

3.2.6 Nickelbasislegierungen

Auch die Resultate der Heißdampf-Korrosion der in Dampf sehr beständigen Nickelbasislegierungen (Abb. 45-47) lassen einen günstigen Einfluß der Kaltverformung erkennen. Dieser ist am stärksten ausgeprägt beim Inconel 625 und bewirkt einen Rückgang auf \sim 10% der am unverformten Material gemessenen Korrosion, mittelmäßig beim Hastelloy X mit 20% und am schwächsten beim Inconel 600 mit < 30%. Die Testzeiten erreichten maximal 2000 Stunden. Im Fall weniger Proben der Legierung Inconel 718 konnte kein definitives, aussagekräftiges Ergebnis erzielt werden.

Eine Gegenüberstellung der eigenen Werte mit den 1000 Stunden Resultaten der General Electric (620[°]C, 70 at, 6,5 m/sec) (15) zeigt für Hastelloy X 106 zu 105 mg/dm² der General Electric, für Inconel 625 98 zu 96 mg/dm² der General Electric und für Inconel 600 193 zu 334 mg/dm² der GE. Bis auf den letzten Wert ist eine gute Übereinstimmung gegeben.

3.2.7 Zusammenfassung der isothermen Ergebnisse

Die Abb. 48 zeigt die Ergebnisse der Blechprobenprüfung verschiedener Uberhitzermaterialien in einer Übersicht. Die untersuchten Legierungen sind mit zunehmendem Nickelgehalt aufgelistet. Der Überblick zeigt:

 die relativ hohe Unbeständigkeit des ferritischen Werkstoffes, die aufgrund des niedrigen Cr-Gehaltes der Legierung durch Kaltverformung nicht verbessert werden kann,

- die mit wachsendem Nickelgehalt zunehmende Korrosionsbeständigkeit der austenitischen CrNi-Legierungen, die sich darüberhinaus durch hohe Kaltverformung extrem gut und reproduzierbar auf mit Nickelbasislegierungen vergleichbare Korrosionsbeständigkeit verbessern läßt,
- bei den hochbeständigen Nickelbasislegierungen wird mit Inconel 625 (62% Ni) eine optimal beständige Legierungszusammensetzung durchlaufen, die sich im übrigen durch Kaltverformung noch geringfügig verbessern läßt. Bei steigendem Nickelgehalt wird dann im Fall des Inconel 600 eine leichte Verschlechterung des Verhaltens gemessen.

Eine Gegenüberstellung der Resultate (Abb. 49) von drei Werkstoffen mit niedrigen, mittleren und hohen Nickelgehaltes aus statischen und dynamischen Experimenten zeigt die quantitativen Unterschiede des Korrosionsverhaltens bei im Prinzip guter Übereinstimmung hinsichtlich der Unabhängigkeit von verschiedenen Untersuchungsbedingungen, aus denen also kein systematischer Einfluß irgend eines anderen Testparameters gefolgert werden kann.

Für Vergleiche und eingehende Kenntnisnahme des Heißdampf-Korrosionsverhaltens dieser Legierungen wird auf Literatur (1,2,6,7,15) verwiesen.

3.2.8 Schädigung von verschiedenen Oxidschichten durch dampfchemische Veränderungen

Durch dampfchemische Veränderungen kam es unter sprunghafter Gewichtszunahme (Abb. 50 u. 51), vor allembei den kaltverformten CrNi-Stählen und Nickelbasislegierungen aller Versionen, zu erheblicher Schädigung von Oxidschichten, die unter normalen Bedingungen hohe langzeitige Beständigkeit und schützende Eigenschaften besitzen. Nicht geschädigt wurden alle eisenoxidisch (Fe_30_4) bedeckten Oberflächen, d.h. die ferritischen und unverformten austenitischen Stähle.Über 100 solchermaßen geschädigter Proben mußten entnommen und verworfen werden. Der Verdacht fällt auf das Hydrazin als auslösende Substanz, das zur Abbindung des Restsauerstoffs diskontinuierlich eingespeist wurde und in Form des "Levoxin" bekanntermaßen Nickeloxid zu Nickel und Hämatit (Fe_20_3) zu Magnetit (Fe_30_4) reduziert und gelegentlich auch Oxidbeläge ablöst. Der Verdacht wird bestärkt durch die metallographischen Querschliffe (Abb. 52), die im periodischen Wechsel Nickelschichten und Chromoxidschichten erkennen lassen.

Als Mechanismus der Schädigung wird ein Wechsel zwischen neutral-oxidativer und alkalisch-reduktiver Dampfexposition angenommen, bei der das eben gebildete Oxidationsprodukt teilreduziert und sodann verstärkt oxidiert würde.

Semistatische Laborversuche bei 1 atm ergaben bei kräftiger Hydrazindosierung in das Speisewasser und somit in den überhitzten Dampf eine glatte Reduktion von NiO-Pulver und eine verhaltene von Fe₂O₃. Versuche stärker reduktiver und wechselnd oxidativ-reduktiver Art in den atmosphärischen Dampfkreisläufen ergaben für eine Vielzahl dieser Überhitzermaterialien erhöhte Korrosionsgeschwindigkeiten sowohl im metallischen wie im voroxidierten Oberflächenzustand (16). Eine mindestens teilweise Aufhebung der schützenden Eigenschaften des Ni-Cr-Spinells durch Reduktion und "Kurzschlußbildung" über metallische, ionenleitende Brücken ist die metallographisch zu erhärtende, mutmaßliche Ursache.

3.2.9 Diskussion der Ergebnisse der isothermen Heißdampf-Korrosion

Der Wert der isothermen Untersuchungen lag in der Demonstration des langzeitig hervorragenden Korrosionsverhaltens der verformten austenitischen CrNi-Stähle, eines Verhaltens, wie es unter schonenderen Bedingungen in statischen und semidynamischen Untersuchungen bis zu Versuchszeiten von 10 000 Stunden bereits erprobt worden war (7,8,9,10). Darüber hinaus wurden – in Übereinstimmung mit den Resultaten der General Electric – vergleichende Korrosionsresultate von unverformtem Material im elektropolierten, feinkörnigen Anlieferungszustand ermittelt und gelegentlich die korrosionsunbeständigen Versionen der grobkörnigen Gefüge mitgeprüft.

Die Ergebnisse zeigten, daß das wenig chromlegierte ferritische Material bei 600[°]C langzeitig als nicht hinreichend korrosionsbeständig anzusehen ist, daß aber alle übrigen Legierungen unter den angewandten Bedingungen im Prinzip dem Korrosionsangriff widerstanden. Das dürfte selbst für das Langzeitverhalten des nach 2000 Stunden durch abplatzendes Oxid teilgeschädigten Zunderaufbau des Werkstoffes Nr. 1.4301 gelten, auf jeden Fall aber für alle höher Ni-legierten austenitischen Materialien, deren Eigenschaften sich durch Verformung in erstaunlichem Ausmaß verbessern ließen.

Also umso unerfreulicher muß die Erfahrung bewertet werden, daß gerade die durch Verformung resp. durch höhere Nickelgehalte verbesserten korrosionsbeständigen Legierungen so schwer durch Störungen der Dampfchemie betroffen wurden. Der Technik blieb dieser Sachverhalt gewiß durch normalerweise mäßige, kontinuierliche Hydrazinzusätze bei Einsatz eisenreicher, unverformter Stähle, d.h. selten hochkaltverformter oder sehr nickelreicher Materialien, im Dampf-Kraftwerksbetrieb bislang verborgen.

Bei Einhaltung üblicher geringer Speisewasserzusätze steht der Verwendung der genannten Materialien von durch Konditionierung und chemische Zusammensetzung verbesserter Qualität jedoch nichts im Wege. Diese hat sich in Form von hochverformten CrNi-Stahlrohr-Oberflächen in konventionellen Kraftwerken im vieljährigen Betrieb auch bereits bestens **b**ewährt (17).

4. Zusammenfassung

4.1 Korrosionsversuche unter Wärmeübergang

Zur Untersuchung der Heißdampf-Korrosion von Überhitzermaterialien bei hohen Wärmeflüssen wurde ein Hochdruck-Dampfkreislauf erstellt und über zwei Jahre erfolgreich betrieben. Dabei wurde dünnwandiges Incoloy 800-Rohrmaterial im verdichteten Verbund mit isolierten Widerstandsheizern bei Temperaturen von 450-700[°]C und Wärmeflüssen von 200 W/cm² der Dampf-Korrosion unterworfen.

Die Ergebnisse zeigen, daß unter den gewählten Expositionszeiten und -bedingungen von der besonderen Situation eines thermisch hochbelasteten Hüllrohres in einer hochgespannten, schnellen Dampfströmung kein korrosionsverstärkender Effekt ausging. Die Resultate einer Vielzahl von Untersuchungen lassen sich durch – aus isothermen Versuchen bekannte – parabolische Zeitgesetze beschreiben und auf längere Einsatzzeiten extrapolieren. Hierbei muß jedoch die Unsicherheit wachsender Spannungen im System Metall/Oxid durch zunehmende Oxidschichtdicke und zyklische Beanspruchungen durch Zuschläge Rechnung getragen werden. Kaltverformende Oberflächenbearbeitung erhöhte die Korrosionsbeständigkeit der Hüllrohre beträchtlich.

4.2 Isotherme Korrosionsversuche

Die Heißdampf-Korrosion der isotherm exponierten Blechproben ließ kaum einen korrosionsverstärkenden Effekt der dynamischen Hochdruck-Dampfexposition erkennen und reproduzierte im Prinzip die bei gleicher Temperatur, aber unter anderen Dampfbedingungen erzielten Resultate vorhergehender Untersuchungen. So oxidierten gleichermaßen grobkörnige Blechproben austenitischer CrNi-Stähle erheblich stärker als feinkörnige, während kaltverformte Oberflächen resp. Gefüge eine außerordentliche Langzeitbeständigkeit zeigten. Und auch das sehr wesentliche Korrosionsverhalten der Materialien in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung fiel identisch aus. Übermäßige Hydrazinzusätze zum Speisewasser jedoch schädigten alle verformten CrNi-Stahlproben und alle Versionen der Nickelbasislegierungen durch Nickelreduktion unter Aufhebung des schützenden Charakters der sonst sehr stabilen Ni-Cr-Spinellschicht.

5. Danksagung

Die Autoren sagen Dank der Betriebsmannschaft des HKW - vertreten durch die Herren Ing. Just und Marten -, der die Stäbe fertigenden Gruppe von Herrn DI. Casal sowie den Metallographinnen,Frau Kammerichs und Frau Tiedau für unermüdliche Arbeit zum Gelingen der gestellten Aufgabe. 6. Literatur

- W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. G.P. Wozadlo Nucl. Appl. 1 (1965) 235-245
- (2) W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. S. Leistikow Nucl. Appl. 3 (1967) 418-432
- (3) G.J. Rittenmyer GEAP-5510 (1967)
- (4) S. A. Rabin GEAP-5481 (1967)
- (5) P. Engelmann, F. Erbacher, G. Karsten u. L. Ritz KFK-1370 (1970)
- (6) S. Leistikow Allianz-Berichte Nr. 16 (1971) 41-50; KFK-1463 (1971)
- (7) S. Leistikow, H. v. Berg u. E. Pott KFK-1301 (1971)
- (8) S. Leistikow u. E. Pott KFK-1476 (1971)
- (9) S. Leistikow u. E. Pott KFK-1681 (1972)
- (10) S. Leistikow, E. Pott u. W. Volz KFK- 1773 (1973)
- (11) S. Leistikow, R. Kraft, D. Jennert u. Ph. Berge
 Z. Werkstofftechnik 5, 34-41 (1974)
- (12) F. Erbacher u. S. Leistikow Mitt. VGB 52 (1972) 8-11
- (13) S. Leistikow u. R. Kraft Werkst. Korr. 25 (1974) 12-25
- (14) F.J. Erbacher, D. Jennert, S. Leistikow u. J. Vasarhelyi
 Proc. 5th Europ. Congr. Corr. Paris 1973, 395-397
 J. Nucl. Mat. 52 (1974) 204-214
- (15) W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. G.P. Wozadlo GEAP-4760 (1965)

- (16) S. Leistikow u. J. Dresel, GfK Karlsruhe (unveröffentlichte Resultate)
- (17) D.R. Holmes, CEGB Leatherhead
 (pers. Mitteilung)
| Stollo im Knoislauf | Ausle | egungsdaten | Werkstoff | | | |
|---|---------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Doerre im vleivigni | Druck
(at) | Temperatur
(^O C) | Bezeichnung
nach DIN 17006 | Werkstoffnummer
nach DIN 17007 | | |
| Speisewasserdruckleitung | 360 | 180 | 15 Mo 3 | 5415 | | |
| Speisewasservorwärmer | 360 | 250 | 15 Mo 3 | 5415 | | |
| Dampferzeuger | 300 | 520 | 13 CrMo 44
X 8 CrNiNb 16 13 | 7335
4961 | | |
| Heißdampfleitung | 300 | 520 | 10 CrMo 9 10 | 7380 | | |
| Mischverdampfer | 220 | 365 | X 10 CrNiMoTi 18 10 | 4571 | | |
| Sattdampfleitung zu den
beheizten Teststrecken | 300 | 350 | X 10 CrNiMoTi 18 10 | 4571 | | |
| Beheizte Teststrecken | 300 | 540 | X 10 CrNiMoTi 18 10 | 4571 | | |
| Heißdampfleitung hinter
den Teststrecken | 300 | 540 | X 10 CrNiMoTi 18 10 | 4571 | | |
| Isotherme Teststrecken | 300 | 650 | X 5 CrNiMo 18 10 | 4401 | | |
| Abdampfleitung | 130 | 329 | 35.8 III | 0305 | | |
| Kondensator | 1,1 | 102 | 35.8 III | 0305 | | |
| Kondensatleitung | 1,1 | 70 | 35.8 I | 0305 | | |

Tab. : Werkstoffe für das Rohrleitungssystem des Korrosionskreislaufes (HKW).

с	Chemische Analysen des Rohrmaterials der Legierung Incoloy 800 in Gewichtsprozent (gemäß Hersteller-Analysen)											
Schmelzen-Nr.:	С	ST	Mn	Fe	Cr	Nİ	Со	TI	AI	Cu	Р	S
MM ⁺⁾ 2863	0,04	0,32	0,85	43,48	21,63	32,36	0,03	0,49	0,38	0,40	0,016	0,007
MM 224 7	0,04	0,31	0,78	43,91	20,99	32,67	0,03	0,46	0,40	0,39	0,017	0,007
MM 70611	0,025	0,40	0,56	42,78	21,85	33,50	0,04	0,50	0,30	0,03	0,012	0,005
ST ⁺⁾ HH 3415	0,07	0,37	0,83	45,74	20,07	31,76	in Ni	0,42	0,41	0,30		0,007

*) Hersteller: MM = Mannesmann-Röhrenwerke AG

ST - Superior Tube Company

Tab. 2

Debainte Finnelatäbe		Teststrecke Nr.										
Beneizte Einzelstade		1	2	3	4	5	6					
Kennzeichnung,Nummer	-											
Hüllrohr: Werkstoff	_	Jncoloy 800	Jncoloy 800	Jncoloy 800	Jncoloy 800	Jncoloy 800	Jncoloy 800					
Oberflächengeometrie	-	glatt	glatt	glatt	glatt	glatt	glatt					
Oberflächenzustand		kalt verformt	kalt verformt	geglüht	geglüht	geglüht	geglüht					
Außendurchmesser	mm	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5					
Wandstärke	mm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4					
beheizte Länge	cm	100	100	100	100	100	100					
Oberflächenbelastung	W cm ²	200	200	200	200	200	200					
Heizleistung	kW	40,84	40.84	40.84	40.84	40.84 40.84						
Dampfführungsrohr – Innendurchmesser	mm	12	12	12	12	9	9					
Abstandshalter —		Stiftschraub.	Stiftschraub.	Stiftschraub.	Stiftschraub.	Stiftschraub.	Stiftschraub.					
Dampfzustand : Eintrittsdruck	ata	150	150	150 150		150	150					
Eintrittstemperatur	°C	341	341	341	341	341	341					
Austrittsdruck	ata	149	149	149	149	145,7	145,7					
Austrittstemperatur	°C	394	394	382	382	437	437					
Dampfdurchsatz	kg h	433	433	511	511	289,9	289,9					
Dampfgeschwingkeit: nach 1/5 der beheizt. Lg.	<u>m</u> sec	17	17	20,4	20,4	32,3	32,3					
am Ende der beheizt.Länge	<u>m</u> sec	24	24	26,68	26,68	50,05	50,05					
Hüllrohraußentemperatur: nach 1/5 der beheizt. Lg.	°C	511	511	484	484	446	446					
am Ende der beheizt.Länge	°C	700	700	623	623	622	622					
Hüllrohrinnentemperatur: nach 1/5 der beheizt. Lg.	°C	557	557	524	524	487	487					
am Ende der beheizt.Länge	°C	747	747	663	663	662	662					

Bemerkungen:

Versuchsreihe : ab 3.9.73

Daten der HKW-Teststrecken

Oxidschichtdickemessung durch planimetrische Auswertung metallografischer Aufnahmen.

Beispiel: Incoloy 800-Überhitzerstab A24R, sandgestrahlt, 1128 Std.

Photographische Wiedergabe in 500-facher Vergrößerung;

Auszumessende Bildlänge je 111 mm;

Mittelwert aus 5 resp. 7 verschiedenen Aufnahmen.

Meßstelle vom Einspannkopf / cm //	Bildfläche <u>/</u> mm ² _7	mittlere Höhe /_mm_7	mittlere Oxid- stärke µm7
8	274	2,47	4,9
40	240	2,16	4,3
97	236	2,12	4,2

Oxidschichtdickemessung durch B-Rückstreuung.

Beispiel: Incoloy 800-Überhitzerstab A24R, sandgestrahlt, 1128 Std. Schlitzblende: 1,0 mm; Strahler: Promethium 147; Zählzeit: 15 sec.

Meßstelle vom Elnspannkopf (cm)	gezählter u. normierter Anzeigewert (Zählrate x _n) n	Fischer [*] Diagramm ent- nommene Schichtdicke
10	48	4,7
	40	3,8
50	45	4,4
	38	3,6
90	40	3,8
	35	3,3

⁺ Diagramm der Fa. H. Fischer, Sindelfingen, erstellt auf der Grundlage von Messungen an unkorrod. (Basis) und korrodierten (Sättigung >25µ) incoloy 800-Rohr- bzw. Blechproben.

Teilstück Länge		Fläche	empirischer	Gewichtsdifferenz	bere	chnete	
Nr.	<u>/7</u>	<u>/_mm²_7</u>	Umrechnungsfaktor auf mg/dm ²	<u>/_mg_7</u>	Oxidmenge <u>/</u> mg/dm ² _7	Oxidstärke / µm _7	
1	67	1370	7,3	20,90	152,7	2,8	
3	80	1632	6,1	22,55	138,2	2,5	
4	77	1570	6,4	34,30	218,2	4,0	
5	73	1490	6,7	15,19	101,9	1,9	
6	80	1632	6,1	38,20	233,0	4,2	
7	83	1694	5,9	31,91	188,3	3,4	
8	79	1612	6,2	21,58	133,9	2,4	
9	82	1674	6,0	22,00	136,2	2,5	
10	80	1632	6,1	19,18	117,0	2,1	
11	71	1449	6,9	25,01	172,6	3,1	

1. Metallverlust

durch Heißdampf-Korrosion unter Wärmeübergang (500-700⁰C, 200 W/cm², 150 at, 16-24 m/sec) von geglühten (15 Std., 900⁰C) und elektropolierten Stäben

a) Lieferung Nr. 1, S	chmelze Nr. MM 2863, Korr	ngröße 8 (ASTM)	
Stab	Exp. Dauer	Metallve	ərlust (mg/dm²)
Nr.	(Std)	Betascope	Metallographie
A 4 R	125	69 - 73	76 - 100
A 13 R	145	90 - 145	80 - 155
A 12 R	158	155 - 245	165 - 255
A 1 R	357	129 - 230	304 - 432
A 3 R	370	137 - 226	228 - 412
b) Lieferung Nr. 2, S	chmelze Nr. MM 2247, Kor	ngröße 6 (ASTM)	
A 38 R	87	305 - 505	315 - 440
A 22 R	133	96 - 172	84 - 256
A 23 R	133	96 - 224	84 - 408
A 40 R	239	39 - 120	60 - 144
A 26 R	256	260 - 400	260 - 500
A 36 R	293	152 - 276	312 - 576
A 44 R	302	136 - 240	172 - 476
A 45 R	443	180 - 225	265 - 340
A 34 R	459	144 - 220	252 - 404
A 35 R	632	295 - 340	370 - 375
A 29 R	643	300 - 356	385 - 430
A 41 R	785	205 - 370	260 - 310
A 25 R	889	-	280 - 600
A 27 R	1325	-	475 - 550
A 28 R	1410	-	432 - 544

2. Metallverluste

durch Heißdampf-Korrosion unter Wärmeübergang (500-700⁰C, 200 W/cm², 150 at, 16-24 m/sec) von durch Rundhämmern etwa 20% kaltverformten und elektropolierten Stäben

a) Lieferung Nr. 1	, Schmelze Nr. MM 286	3, Korngröße 8 (ASTM)								
Stab	Exp. Dauer	Metallve	erlust (mg/dm ²)	Entzunderung						
A 8 R	845	100 - 150	125 - 165							
A 9 R	1216	110	165 - 180	113 - 120						
A 11 R	2000	120 - 145	64 - 288	90 - 200						
A 7 R	2130	116 - 124	131 - 160	135 - 164						
b) Lieferung Nr. 2	b) Lieferung Nr. 2, Schmelze Nr. MM 2247, Korngröße 6 (ASTM)									
A 21 R	1019	280 - 480	416 - 440							

3. Metallverluste

durch Heißdampf-Korrosion unter Wärmeübergang (500-700⁰C, 200 W/cm², 150 at, 16-24 m/sec) von durch Sandstrahlen kaltverformten Stäben

Lieferung Nr. 2, Schmelze Nr. MM 2247, Korngröße 6 (ASTM)											
Stab	Exp. Dauer	Metallver	lust (mg/dm ²)								
Nr.	(Std)	Betascope	Metallographie	Entzunderung							
A 46 R	367	125 - 155	40 - 140								
A 32 R	481	232+	268 - 288+								
A 47 R	624	150 - 300+	240 - 368+	140 - 232+							
A 31 R	837	180 - 240+	210 - 420+								
A 24 R	1128	140 - 180	170 - 195	110 - 120							
A 33 R	1330	97 - 114	160 - 212	137 - 184							

* erhöhte Metallverluste durch veränderte Dampfzusammensetzung

Tab. 5d

4. Metallverlust

durch Heißdampf-Korrosion unter Wärmeübergang (450-620 $^{\circ}$ C, 200 W/cm², 150 at, 32-50 m/sec) von geglühten (15 Std. 900 $^{\circ}$ C) und elektropolierten Stählen

a) Lieferung Nr. 2, Schmelze Nr. MM 2247, Korngröße 6 (ASTM)										
Stab	Exp. Dauer	Metallverlust (mg/dm²)								
Nr.	(Std)	Betascope	Metallographie							
A 53 R	383	72 - 148	72 - 160							
A 43 R	411	48 - 76	76 - 136							
A 42 R	1149	93 - 141	148 - 168							
b) Lieferung Nr. 3,	Schmelze Nr. MM 7061	1, Korngröße 7,5 (ASI	rm)							
A 58 R	322	108	104 - 108							
A 56 R	500	100 - 104	44 - 92							

Chemische Analysen der Oxidschicht aus der Stabmitte von korrodierten unterschiedlich vorbehandelten Incoloy 800-Überhitzerstäben nach Heißdampf-Korrosion (600⁰C, 150 at, 20 m/s, 200 W/cm²)

Vorbehandlung	Expositionszeit (Std)	С	Si	Mn	Fe	Cr	. Nî	Мо	Ti	0
geglüht 15 Std. 900 ⁰	889	0,4	1	6,5	27	19	17	-	1,5	27,5
kaltverformt	1019	1,4	4,5	1,1	28	24,8	2,8	0,7	2,4	27,8
sandgestrahlt	837	0,3	1	7,5	33	22,5	9	-	1,2	28,5

Legierung	С	Si	Mn	Fe	Cr	Ni	Со	Мо	W	Nb	Та	Τi	AI	Cu
Werkstoff 1.7335	0,12	0,33	0,57	-	0,87	0,05	-	0,46	-	_	-	_	-	-
Werkstoff 1.4301	0,05	0,55	1,54	70,14	17,70	9,50	0,17	0,20	-	-	-	0,05	0,03	0,07
Werkstoff 1.4970	0,05	0,46	1,28	68,30	16,20	13,00	-	-	-	0,80	-	-	-	-
AGR 20/25 CrNi	0,02	0,67	0,71	53,1	19,92	24,68	0,015	-	-	0,01		0,01	0,01	-
Incoloy 800	0,04	0,56	0,82	45,65	21,35	30,52	-	-	-	-	-	0,59	0,43	0,04
Hastelloy X 255	0,07	0,50	0,65	18,75	21,50	46,53	1,80	9,10	1,10	-	-	-	-	-
Inconel 718	0,05	0,15	0,13	19,50	18,80	51,80	0,04	3,10	-	4,95	0,05	0,90	0,44	0,06
Inconel 625	0,06	0,30	0,05	2,40	21,80	62,30	0,03	9,05	-	3,	70	0,20	0,10	0,02
Inconel 600	0,06	0,43	1,16	5,00	16,30	76,60	-	-	_	_	-	-	-	0,10

Chemische Zusammensetzung der Blechproben in Gewichtsprozent

Metallverlust (mg/dm²) von durch Walzen kaltverformten Incoloy 800-Blechproben nach 1000stündiger Heißdampf-Korrosion

Methode der Vorbehandlung	Korrosionsversuche						
	Laborkreislauf ⁺⁾ 620 ⁰ C, 1 at		Autoklav ⁺⁾		Hochdruckkreislauf 600 ⁰ C,		
	2-4 cm/sec., <1 ppm 0 ₂		600°C, 70 at		150 at, 3,5 m/sec		
geglüht, elektropoliert	332	351	348.	396		415	500
10% kv	228	236	287	321		343	430
30% kv	159	161	160	175		216	234
50% kv	133	138	109	122		154	160
60% kv	120	122	85	96		-	-
70% kv	58	58	64	69	-	64	66
90% kv	34	37	29	32		24	24
geschmirgelt	34	42	32	37		24	27

+) siehe KFK-1476(1971)



Funktionsschaltbild "Heißdampf-Korrosions-Kreislauf" Abb.1









<u> HKW – Speisewasser–Hochdruckpumpen</u>



<u>HKW – Dampfverteilung des Kreislaufes</u>



HKW – Teststrecken des Kreislaufes

Abb. 7



Beheizte Teststrecke mit Einzelstab





Isotherme Teststrecke

PROBENEINSATZ FÜR DIE ISOTHERMEN TESTSTRECKEN



Jahr Januar 1973 1972 1971 Einbau neuer Betriebsferien Proben Februar Ausfall der Speisewasserpumpen Rohrleitungsschäden März April **Betriebsferien** Betriebsferien Mai Ausfall der Speisewasserpumpen Leck <u>Einbau neuer Proben</u> am Verdampfer Juni Juli Kesselschaden und Betriebsferien August **Betriebsferien** September Oktober Rohrleitungsschäden Einbau neuer Proben November Rohrleitungsschäden Ausfall d. Sp.-Pumpen Schaden der Speisewasserleitng Schaden an der Speisewasserregelng er Betriebsferien und

Betriebscharakteristik

Abb. 11

ROHRMATERIAL DER LEGIERUNG INCOLOY 800 IM ANLIEFERUNGSZUSTAND

Schmelze Nr.

Lieferdatum

Juli 1971



2863

2247





November 1972



100 X

INCOLOY 800-ÜBERHITZERSTÄBE



Stablänge ab Einspannkopf = 125cm Durchmesser=0,65cm

Maßstab: 1:1

unkorrodiert korrodiert unkorrodiert korrodiert

QUERSCHLIFF EINES UNKORRODIERTEN INCOLOY 800 ÜBERHITZERSTABES mit eingebettetem thermo - element





VICKERSHÄRTE KALTGEWALZTER BLECHPROBEN VON VERSCHIEDENEN HEISSDAMPF-MATERIALIEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KALTVERFORMUNG



VERSUCHSBEDINGUNGEN DER HEISSDAMPF-KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN VON INCOLOY 800-ÜBERHITZERSTÄBEN UND -BLECHPROBEN



Abb. 16

Abb. 17

TEMPERATURVERTEILUNG IM HÜLLROHRBEREICH MAXIMALER OBERFLÄCHENTEMPERATUR

Abmessung des Überhitzerstabes: außen ^Ø= 6,5 mm,Wandst.=0,45mm Thermische Belastung: 200 W/cm² Dampfdruck: 150 at Dampfgeschwindigkeit: 24 m/sec





 a) KRATERFÖRMIGE KONTAKTSTELLE DES STIFTES AUF DER HÜLLROHROBERFLÄCHE
b) HÜLLROHRSCHADEN AUFGRUND DES KURZSCHLUSSES ZWISCHEN STIFT UND HEIZLEITER







b)

Heißdampf-Korrosion von Incoloy 800-Rohrmaterial unter Wärmeübergang (500°-700°C; 200 W/cm²; 150 at; 20 m/s)



geglüht, elektropoliert 1325 Std.



20% kaltverformt

1216 Std.



sandgestrahlt

1128 Std.



HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800 UNTER WÄRMEÜBERGANG IM SANDGESTRAHLTEN ZUSTAND (1128 Std, 500-700°C, 200 W/cm², 150 at, 20 m/sec) METALLVERLUSTE RESP. OXIDSCHICHTDICKE ÜBERDIE STABLÄNGE



Heißdampf-Korrosion von Incoloy 800 - Rohrmaterial unter Wärmeübergang im Hochdruckkreislauf (500°-700°C; 200 W/cm²; 150 at; 20 m/sec; <30 ppb O₂;)



geglüht, elektropoliert



20 % kaltverformt

1216 Std.



sandgestrahlt

1128 Std.

250 ×

HEISSDAMPF-KORROSION VON INCOLOY 800-ROHRMATERIAL UNTER WÄRMEÜBERGANG IM DYNAMISCHEN HOCHDRUCKKREISLAUF-VERSUCH AUSGANGSMATERIAL : FEINKÖRNIG (8 ASTM), DURCH RUNDHÄMMERN VERFORMT KORROSION:max. 2100 Std, 500-700°C 200W/cm²,150at,16-24m/sec,<30ppb 0₂



HEISSDAMPF-KORROSION VON INCOLOY 800-ROHRMATERIAL

UNTER WÄRMEÜBERGANG IM DYNAMISCHEN HOCHDRUCKKREISLAUF-VERSUCH

AUSGANGSMATERIAL: MITTELFEINKÖRNIG(6ASTM),DURCH RUNDHÄMMERN VERFORMT KORRÖSION: max.1400 Std,500-700°C,200W/cm²,150 at,16-24 m/sec,<30 ppb 02


HEISSDAMPF-KORROSION VON INCOLOY 800-ROHRMATERIAL

UNTER WÄRMEÜBERGANG IM DYNAMISCHEN HOCHDRUCKKREISLAUF-VERSUCH

AUSGANGSMATERIAL UNTERSCHIEDLICHER KORNGRÖSSE:DURCH RUNDHÄMMERN VERFORMT KORROSION: max.1150 Std, 450-620°C, 200 W/cm², 150at, 32-50 m/sec, <30 ppb 0₂



A b b. 25

HEISSDAMPF-KORROSION VON INCOLOY 800-ROHRMATERIAL UNTER WÄRMEÜBERGANG



HEISSDAMPF-KORROSION VON INCOLOY 800-ROHRMATERIAL

EXTRAPOLATION DER MITTLEREN METALLVERLUSTE AUF 3-JÄHRIGE EINSATZZEIT



АЪЬ. 27

ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800 (ROHRPROBEN) KORNGRÖSSE 6 (ASTM) (2500 STD, 600°C, 150 at , 3,5 m/s)



ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800

15 Std, 900°C

ROHRPROBEN, 2000 Std, 600° C, 150at, 3,5 m/sec





elektropoliert



20% kv elektropoliert





sandgestrahlt

FOOX

HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800

UNTER WÄRMEÜBERGANG (1200-1300 Std, 500-700°C, 150 at, 200 W/cm², 20 m/sec) IN ABHÄNGIGKEIT VERSCHIEDENER VORBEHANDLUNGSZUSTÄNDE

VORBEHANDLUNG

a) 20 % kv + 15 Std 900° C + el. poliert b) 20 % kv + el. poliert c) 20 % kv + sandgestrahlt



α







С

HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800

OXIDBILDUNG UNTER VERSCHIEDENEN EINSATZBEDINGUNGEN(=1000 Std, 600-700 °C)

AUTOKLAV

lsotherm statisch



lsotherm dynamisch



Unter Wärmeübergang dynamisch

HEISSDAMPF-KORROSIONS-KREISLAUF



HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800

1220-1330 Std, 600°C,150at,20 m/sec, 200 W/cm² ENERGIEDISPERSE RÖNTGENANALYSE (Kα) DER OBERFLÄCHENZUSAMMENSETZUNG (0,2x0,2mm) VON UNTER WÄRMEÜBERGANG KORRODIERTEN STÄBEN



Profilometrische Messungen an technisch vorbehandelten Incoloy 800-Rohroberflächen vor und nach Heißdampfkorrosion im Hochdruck-Kreislauf [600°C,150 at, 20 m/sec,200W/cm2]





ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES 1.7335 (13CrMo44)

BLECHPROBE IM EL. POLIERTEN ANLIEFERUNGSZUSTAND, 5000Std, 600°C, 150 at, 3,5 m/sec



500 X

ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES NR. 1.4301

(4000 Std , 600°C , 150 at , 3,5 m/s)



A bb. 36





A bb. 37

ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DES WERKSTOFFES 1.4970 (SANDVIK 12R72HV)

BLECHPROBEN DER AUSGANGSHÄRTE 3560 N/mm², 2500 Std, 600°C, 150 at, 3,5 m/sec

VORBEHANDLUNG

geschmirgelt







ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG AGR 20/25 CrNi

BLECHPROBEN, 2500 Std, 600°C, 150at, 3,5 m/sec



geglüht, wie angeliefert, el. poliert



5Std 1100°C,el.poliert



geschmirgelt

ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG AGR 20/25 Cr Ni

EL.POLIERTE BLECHPROBEN, 2500 Std, 600°C, 150at, 3,5m/sec















70 °/₀ k v

500 X

ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800

(5000 Std , 600°C , 150 at , 3,5 m/s)



ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCOLOY 800

BLECHPROBEN (2-4 verformt[kv],el.poliert) 2500Std,600°C,150at,3,5 m/sec 6 geschmirgelt



geglüht, wie angeliefert







30°/°kv







500 X



ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG HASTELLOY X 255 (2000 Std, 600°C, 150 at, 3,5 m/s)





ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCONEL 600 (2000 Std, 600°C, 150 at , 3,5 m/s)





ISOTHERME HEISSDAMPF-KORROSION VERSCHIEDENER ÜBERHITZERMATERIALIEN



BEISPIELE ERHÖHTER HEISSDAMPF-KORROSION VERSCHIEDENER GESCHMIRGELTER ÜBERHITZERMATERIALIEN UNTER DEM EINFLUSS VERÄNDERTER DAMPFREINHEIT 600°C,150at, 3.5 m/sec





ERHÖHTE HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCONEL 625

IMDURCH SCHMIRGELN VERFORMTEN ZUSTAND UNTER DEM EINFLUSS ZEIT-WEILIG VERÄNDERTER DAMPFREINHEIT, 2000 Std, 600°C, 150at, 3.5 m/sec



ungeätzt



geätzt