

KfK 3230
Dezember 1981

16714

**Korrosionsuntersuchungen und
mechanische Prüfungen an
metallischen Werkstoffen zur
Auslegung von Behältern für
verglaste hochradioaktive Abfälle
als Barriere im Endlager**

E. Smailos, W. Stichel, R. Köster
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum 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

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 3230

Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an metallischen Werkstoffen zur Auslegung von Behältern für verglaste hochradioaktive Abfälle als Barriere im Endlager

von

E. Smailos, W. Stichel +), R. Köster

+) Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Zur Ermittlung geeigneter Materialien für die Auslegung von HAW-Behältern als Barriere im Endlager wurden selektierende Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an verschiedenen metallischen Werkstoffen durchgeführt. Neben den Cr-Ni-Stählen, die entsprechend dem bisherigen Konzept als Kokillenwerkstoff vorgesehen sind, wurden drei Nickelbasislegierungen und ein Baustahl sowie die Werkstoffe Ti 99,8 - Pd und der Stahl X 1Cr MoTi 182 (ELA-Ferrit) untersucht. Da im Rahmen von Störfallbetrachtungen für ein Endlager im Salinar als potentiell Korrosionsmedium Salzlösungen betrachtet werden, erfolgten die Korrosionsprüfungen unter selektierenden Bedingungen in einer quinären Salzlösung bei 170°C und 1 bar.

Die mechanischen Prüfungen zeigten, daß die Nickelbasislegierungen und die meisten Cr-Ni-Stähle durch Schweißen bzw. Wärmebehandlung geringe Änderungen ihrer mechanischen Eigenschaften erfahren. Damit wurde belegt, daß diese Materialien als Kokillenwerkstoff geeignet sind. Eine Barrierenfunktion kann von den Cr-Ni-Stählen wegen ihrer hohen Anfälligkeit gegen lokale Korrosionsangriffe, insbesondere gegen Spannungsrißkorrosion (SprK) nicht übernommen werden. Die Werkstoffe Inconel 625, Incoloy 825, ELA-Ferrit und Ti-Pd waren gegen SprK beständig, jedoch sind diese Materialien gegen Lochkorrosion anfällig.

Eine hohe Beständigkeit gegen lokale Korrosionsangriffe zeigten die Werkstoffe Hastelloy C 4 und der Feinkornbaustahl. Der Werkstoff Hastelloy C 4 zeigte nach einer Versuchszeit von 432 Tagen einen gleichmäßigen Korrosionsabtrag von weniger als 0,03 mm/a. Die Abtragungsrate bei dem Baustahl 1.0566 betrug weniger als 0,25 mm/a für den Ausgangswerkstoff und weniger als 0,5 mm/a für den wärmebehandelten Werkstoff.

Die vorliegenden Ergebnisse der selektierenden Untersuchungen zeigten, daß beispielsweise mit Hastelloy C 4 die Auslegung des HAW-Behälters als Barriere realisierbar ist und damit unter Beibehaltung des heutigen Borsilikatglases ein zusätzlicher Schutz gegen eine Mobilisierung von Radionukliden beim potentiellen Angriff von Salzlösungen erreicht werden kann.

Corrosion Studies and Mechanical Tests on Metallic Materials for the Design of Packagings for Vitrified High Level Wastes (HLW).

Abstract

Selective corrosion studies and mechanical tests were performed on various metallic materials in order to find out appropriate materials for the design of HLW packagings serving as a barrier in the repository. Besides the Cr-Ni steels to be used as the canister material according to the previous concept, three nickel-base alloys were investigated as well as a mild steel and the materials Ti 99.8-Pd and the steel X 1 CrMoTi 182 (ELA-ferrite). Since within the framework of accident studies for a repository in a rock salt, salt solutions are being considered as a potential corrosion medium, the corrosion tests were made under selecting conditions in a quinary salt solution at 170⁰ C and 1 bar.

The mechanical tests have shown that the nickel-base alloys and most of the Cr-Ni steels undergo slight changes of their mechanical properties as a result of welding and annealing treatment, respectively. This provided the evidence for the suitability of these materials as canister materials. Owing to their high susceptibility to local corrosion attacks, above all to stress corrosion, Cr-Ni steels cannot take over the function of a barrier against brines. The materials Inconel 625, Incoloy 825, ELA ferrite and Ti-Pd resisted stress corrosion, but these materials are susceptible to pitting corrosion.

High resistance to local corrosion attacks was exhibited by the materials Hastelloy C 4 and mild steel. After a period of testing of 432 days Hastelloy C 4 showed a uniform corrosion rate of less than 0.03 mm/a. The corrosion rate for mild steel 1.0566 was less than 0.25 mm/a in case of the initial material and less than 0.5 mm/a in case of the annealed material.

The results derived from the selective corrosion studies have shown that the barrier function of the HLW packaging against brines can be realized, e.g. with Hastelloy C 4. Thus an additional protection against the mobilization of radionuclides in a potential attack by salt solutions could be achieved while keeping to the borosilicate glass as used today.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Anforderungen an die Behältermaterialien	2
3. Grobkonzepte Endlagerbehälter	3
4. Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an ausgewählten Behältermaterialien	4
4.1 Probenvorbereitung und Materialprüfung	5
4.1.1 Schweißen der Proben	6
4.1.2 Metallographische Untersuchung der Schweißnähte	7
4.1.3 Heißrißuntersuchung der Schweißnähte	8
4.1.4 Glühbehandlung der Proben	9
4.2 Mechanische Prüfungen	10
4.2.1 Ergebnisse der Zugversuche und Härtemessungen	10
4.2.2 Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen	11
4.3 Korrosionsuntersuchungen	12
4.3.1 Probenform und Abmessungen	12
4.3.2 Prüflösung	14

	Seite
4.3.3 Versuchsaufbau	15
4.3.4 Methoden zur Untersuchung der Korrosions- beständigkeit der Werkstoffe	15
4.3.5 Ergebnisse	17
4.3.5.1 Massenverlusten	17
4.3.5.2 Loch- und Spaltkorrosion	19
4.3.5.3 Spannungsrißkorrosion	21
4.3.5.4 Interkristalline Korrosion	22
5. Schlußfolgerungen	24
6. Literatur	28
Tabellen	30
Abbildungen	43

1. Einleitung und Problemstellung

Die Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen Salzformationen basiert auf dem Konzept, die Abfälle durch Hintereinanderschaltung mehrerer Barrieren von der Biosphäre zu isolieren. Wesentliche Barrieren sind das Abfallprodukt selbst, die Salzformation und das umgebende Deckgebirge. Dem Abfallbehälter wird nach dem bisherigen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland keine Barrierenfunktion zugeordnet. Im Sinne einer Qualitätsverbesserung des Gebindes für hochaktive Abfälle (HAW) unter Beibehaltung des heutigen Borosilikatglasprodukts ließe sich durch Auslegung des Behälters als Barriere ein verbesserter Schutz gegen eine Radionuklid-Mobilisierung durch den potentiellen Angriff korrosiver Salzlösungen und deren Radiolyse- und Hydrolyseprodukte erreichen.

Diese mögliche Barrierenfunktion ist insbesondere für kurze Zeiträume bei der Endlagerung wichtig, d.h. für die Betriebsphase des Endlagers von 50 Jahren.

Darüber hinaus nehmen die Temperaturen im Lagerfeld und die Temperaturgradienten zwischen den Bohrlöchern nach Zeiträumen in der Größenordnung von 10^2 Jahren stark ab /1/. Kleinere Temperaturen bedeuten eine wesentliche Verminderung der Auslaugung und des Transports von Radionukliden aus dem Abfallprodukt /2/ bei betrachtetem Angriff von Salzlösungen.

Für ein konzeptgemäß verfülltes Endlager ist außerdem nach Zeiträumen von 50 - 100 Jahren eine weitgehende Versatzverdichtung zu erwarten, so daß praktisch keine freien Hohlräume für evtl. Transportprozesse zur Verfügung stehen.

Für die Auslegung von HAW-Behältern als Barriere im Endlager werden Materialien benötigt, die insbesondere eine hohe Korrosionsbeständigkeit bei den im "Störfall" im Endlager herrschenden aggressiven Bedingungen (Salzlösungen, $T \leq 200^{\circ}\text{C}$, $p \leq 130$ bar) aufweisen.

Zur Ermittlung geeigneter Behältermaterialien werden Korrosionsuntersuchungen an verschiedenen metallischen und nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen in zwei Programmteilen vorgenommen. Im ersten Teil werden selektierende Experimente in einer quinären Salzlösung (Q-Lauge) mit den Bestandteilen H_2O , MgCl_2 , KCl , MgSO_4 und NaCl durchgeführt, insbesondere um Werkstoffe mit lokalen Korrosionserscheinungen auszuschließen.

Im zweiten Teil werden die Korrosionsmechanismen näher untersucht, um eine zuverlässige Prognose der Standzeit einzelner Werkstoffe vornehmen zu können. Hierzu gehört auch die Untersuchung des Einflusses der Gamma-Strahlung und der Zusammensetzung von Salzlösungen auf den Korrosionsprozeß.

Es sei darauf hingewiesen, daß Korrosionsprozesse durch Verwendung geeigneter Versatzmaterialien, die die pH- bzw. Redoxbedingungen günstig beeinflussen, verringert werden können.

Hier wird über die selektierenden Korrosionsuntersuchungen und mechanischen Prüfungen an Nickelbasislegierungen, Cr-Ni-Stählen und einem Baustahl sowie an einer Ti-Pd-Legierung und einem Cr-Stahl (ELA-Ferrit = Extra-Low-Additions-Ferritic Steel) berichtet.

2. Anforderungen an die Behältermaterialien

Zur Erfüllung der Aufgaben aus Glasabfüllung, Zwischenlagerung und Transport sowie der von uns als Entwicklungsziel angestrebten Barrierenfunktion im Endlager werden an die Materialien für den HAW-Behälter folgende prinzipielle Anforderungen gestellt:

1.) Aus der Glasabfüllung

- gute Formbeständigkeit bei den auftretenden Temperaturen (ca. 1100°C) und während des Glastemperns von 1100°C auf 200°C innerhalb von ca. 100 Stunden.

2.) Aus der Zwischenlagerung

- gute Korrosionsbeständigkeit gegen Luft bis max. ca. 300°C über einen geforderten Zeitraum von 10 - 20 Jahren.

3.) Aus dem Transport

- ausreichende mechanische Festigkeit (dichte Umschließung des Produkts unter Typ B-Behälter Prüfbedingungen).

4.) Aus der Endlagerung (unter Zugrundelegung von Störfallbedingungen)

- Hohe Korrosionsbeständigkeit und damit Gewährleistung der Integrität des Behälters über einen längeren Zeitraum gegen korrosive Salzlösungen und deren Radiolyse- und Hydrolyse produkte bis max. 200°C und 130 bar.

Weitere Anforderungen sind gute Verarbeitbarkeit, Verfügbarkeit und günstige Kosten.

3. Grobkonzepte für Endlagerbehälter

Für die Auslegung des HAW-Behälters als Barriere im Endlager bieten sich prinzipiell folgende zwei Konzepte an:

- Auslegung der HAW-Kokille selbst als Behälter mit hoher Standzeit "Einfachbehälter". In diesem Falle müssen sämtliche Anforderungen aus Glasabfüllung, Endlagerung etc. vom Kokillenwerkstoff erfüllt werden.

- Verwendung eines "Mehrfachbehälters". Bei diesem Konzept kann die Kokille z.B. mit einem zusätzlichen Behälter aus einem korrosionsbeständigen Material umgeben werden. Alternativ hierzu kann das Glas in einen korrosionsbeständigen Einsatzbehälter (z.B. aus Keramik) abgefüllt werden, der dann in eine Stahlkokille gestellt wird. Der Vorteil eines solchen Konzeptes besteht darin, daß die komplexen Anforderungen aus Glasabfüllung, Zwischenlagerung, Transport und Endlagerung auf mehrere Werkstoffe verteilt werden. So braucht der Kokillenwerkstoff nur den Anforderungen der Glasabfüllung gerecht zu werden, während das Material für den zusätzlichen Behälter bzw. den Einsatzbehälter für die Barrierenfunktion im Endlager ausgelegt werden kann.

4. Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an ausgewählten Behältermaterialien

Es wurden selektierende Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an einer Reihe von Cr-Ni-Stählen und Nickelbasislegierungen sowie an den Werkstoffen Ti-Pd, ELA-Ferrit und dem Baustahl 1.0566 durchgeführt. Eine Zusammenstellung der untersuchten Werkstoffe zeigt Tab. 1. In Tabelle 2 ist die chemische Zusammensetzung der Materialien angegeben. Die Werkstoffe ELA-Ferrit und Ti-Pd (lfd. Nr. in der Tab. 1: 11 und 12) wurden erst später in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Deshalb war die Prüfzeit für diese Werkstoffe mit ca. 130 Tagen kürzer als bei den anderen Werkstoffen. Mit Ausnahme von ELA-Ferrit und Ti-Pd, die nur als Material für die Auslegung des korrosionsbeständigen zusätzlichen Behälters geprüft wurden, sind alle übrigen in der Tab. 1 aufgeführten Werkstoffe sowohl hinsichtlich ihrer Eignung als Kokillenmaterial als auch als Material für den zusätzlichen Behälter geprüft worden. Der Unterschied zwischen den Prüfungen als Material für den zusätzlichen Behälter und als Kokillenmaterial bestand darin, daß die Kokillenwerkstoffe einer zusätzlichen Wärmebehandlung gemäß dem Temperprogramm des HAW-Glases unterzogen wurden.

Da im Rahmen von Störfallbetrachtungen für ein Endlager im Salinar als potentiell Korrosionsmedium Salzlösungen betrachtet werden, erfolgten

die Korrosionsprüfungen unter selektierenden Bedingungen in einer Salzlösung (vgl. Abschn. 4.3.2) bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$. Die in Salzlösungen gegen lokale Korrosion, insbesondere Spannungsrißkorrosion anfälligen Cr-Ni-Stähle wurden betrachtet, um die Standzeit dieser für die Auslegung der Kokille vorgesehenen Materialien unter Störfallbedingungen zu studieren. Eine langfristige Barrierenfunktion der Cr-Ni-Stähle war von vornherein nicht zu erwarten.

Neben den Korrosionsuntersuchungen wurden mechanische Prüfungen (Zugversuche, Härteprüfungen) zur Ermittlung der Materialkennwerte durchgeführt.

Um den Einfluß von Schweißen und Wärmebehandlung auf das mechanische und Korrosionsverhalten der Werkstoffe zu ermitteln, wurden verschiedene Werkstoffzustände untersucht (vgl. Abschn. 4.1.1 und 4.2)

Das gesamte Untersuchungsprogramm setzt sich zusammen aus:

- a) dem Korrosionsprüfprogramm
- b) den mechanischen Prüfungen
- c) den begleitenden metallographischen Untersuchungen.

Zusätzlich sind die angefertigten Proben vor der eigentlichen mechanischen Prüfung und Korrosionsuntersuchung auf ihre Beständigkeit gegen "Heißrißbildung" in der Schweißnaht während des Schweißens untersucht worden.

4.1 Probenvorbereitung und Materialprüfung

Mit Ausnahme des Chrom-Stahls ELA-Ferrit sind alle übrigen Materialien als Bleche mit Dicken zwischen 3 mm und 5 mm angeliefert worden. Der ELA-Ferrit lag als 1,75 mm dickes Blech vor. Aus diesen Blechen wurden Streifen in den Abmessungen 50 cm x 10 cm herausgeschnitten und daraus geeignete Proben für die Untersuchungen gefertigt.

4.1.1 Schweißen der Proben

Um den Einfluß des Schweißens auf die mechanischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten der Werkstoffe zu untersuchen, sind Platten längsseitig zu Proben mit den Abmessungen 50 x 20 cm verschweißt worden. Hierbei wurden drei Materialzustände unterschieden:

1. "Zusatzbehälterschweißung" - Bezeichnung S
2. "Kokillenschweißung" - Bezeichnung SW
(Material geschweißt und anschließend wärmebehandelt)
3. "Kokillendichtschweißung" - Bezeichnung WS
(Wärmebehandlung des Materials und anschließendes Schweißen)

Diese Zustände entsprechen den unterschiedlichen Beanspruchungen, denen die Schweißnähte der Kokille und des zusätzlichen Behälters im späteren Einsatzfall ausgesetzt sind.

Im Falle der Kokille wird zunächst der Boden verschweißt. Zur Simulation dieses Vorgangs wurden die Werkstoffe im Ausgangszustand verschweißt (S-Zustand). Beim Abfüllen des flüssigen Glases und anschließendem Tempern wird die Schweißnaht thermisch beansprucht (SW-Zustand). Die Kokillendichtschweißung (Schweißen des Deckels) erfolgt erst nach der thermischen Beanspruchung (WS-Zustand) und nach teilweisem Abkühlen des Behälters. Deshalb sind diese Schweißnähte an wärmebehandelten Materialproben bei etwa 100°C geschweißt worden.

Die Schweißnähte des zusätzlichen Behälters werden naturgemäß keiner Wärmebehandlung unterzogen. Sie wurden deshalb mit dem Grundmaterial ausgeführt. Da aber der gemeinsame Einfluß des Schweißens und der Wärmebehandlung (vgl. Abschn. 4.1.4) mit dem im Ausgangszustand geschweißten Material als Standard verglichen werden muß, sind nicht nur die Materialien für den zusätzlichen Behälter, sondern alle Werkstoffe im Ausgangszustand geschweißt worden.

Als Ausgangswerkstoff für die "Kokillenschweißung" (Bezeichnung SW), also die spätere Werkstattschweißung, sind die Bleche im Anlieferungszu-

stand verwendet worden. Der unmittelbare Nahtbereich wurde geschliffen (Entfernung von Oxiden) und mit inhibiertem Trichlorethan gereinigt. Als Schweißverfahren wurde das WIG-Schweißen angewandt. Um die späteren Fertigungsbedingungen nicht zu stark einzuschränken, wurde mit Zusatzwerkstoff geschweißt, obwohl auch eine Schweißung ohne diesen möglich und gegebenenfalls empfehlenswert ist. Die Titan- und ELA-Ferrit-Bleche sind ohne Zusatzwerkstoff geschweißt worden.

Beim Schweißen der Wurzel (1. Lage) bzw. Wurzel und Decklage (1. und 2. Lage) bei dreilagigem Nahtaufbau wurde die Blechunterseite stets durch Argon geschützt. Bei der Gegenlage blieb die Nahtoberseite bewußt ungeschützt, da in der Praxis ein Schutz bei der Kokillenschweißung schwierig sein dürfte. Das geschweißte Material ist anschließend dem Wärmebehandlungsprozeß unterzogen worden.

Die Kokillendichtschweißung wurde ebenfalls mit dem WIG-Verfahren, jedoch ohne Zusatzwerkstoff an wärmebehandelten Blechen durchgeführt. Zunächst wurden hierbei die beim Wärmebehandeln entstandenen Oxidhäute nicht entfernt. Infolge der festen und zusammenhängenden Oxidschichten treten an den Werkstoffen mit der Nr. 2.4856, 2.4858 und 2.4610, also an den Nickelbasislegierungen, unzulässige Nahtfehler auf, wie sie in Abb.1 am Beispiel des Werkstoffs Nr. 2.4856 dokumentiert sind. Diese Werkstoffe wurden deshalb im Nahtbereich von den Oxidhäuten mechanisch befreit und erneut verschweißt.

4.1.2 Metallographische Untersuchung der Schweißnähte

Alle Schweißnähte sind anschließend als "Zusatzbehälterschweißung" - Bezeichnung S - und als "Kokillenschweißung" - Bezeichnung SW - metallographisch untersucht worden. Diese Untersuchungen ergaben, daß auch bei den wärmebehandelten Blechen der Werkstoffe mit der Nr. 1.4439 und 1.4539 die Oxidhäute vor dem Schweißen entfernt werden müßten. Wie die Abb. 2 und 3 zeigen, sind auch hier mehr oder weniger große Bindefehler durch Oxideinschlüsse zu erwarten.

Daß das Entzundern der Nahtbereiche sehr sorgfältig ausgeführt werden muß, beweist Abb. 4. Hier zeigt der Querschliff durch die Schweißnaht trotz Entfernens der Oxidhäute noch immer Oxideinschlüsse am Inconel 625, Werkstoff Nr. 2.4856. Dieser Hinweis gilt auch für die übrigen Nickelbasislegierungen. Abb. 5 und 6 zeigen Querschliffe ungestörter Schweißnähte an den Werkstoffen Nr. 2.4610 und 2.4856 nach vollständigem Entzundern. Die metallographische Untersuchung der übrigen Werkstoffe erbrachte keine weiteren beachtenswerten Besonderheiten.

4.1.3 Heißrißuntersuchung der Schweißnähte

Beim Schweißen von Metallen können innerhalb bestimmter Temperaturbereiche sog. Heißrisse auftreten. Wegen der besonderen Bedeutung dieser Erscheinung für die Dichtigkeit der Behälter sind die Materialien der lfd. Nr. 1 - 10 (vgl. Tab. 1) auf ihre Heißrißanfälligkeit beim Schweißen mit dem MVT-Test (Varestraint-Variante) /3, 4/ am Ausgangsmaterial untersucht worden. Die Standardprobengröße für Varestraint-Untersuchungen in dem MVT-Test beträgt 100 x 40 x 10 mm. Da die Blechdicken der angelieferten Werkstoffe lediglich zwischen 2,8 und 5 mm lagen, wurden 2 bzw. 3 Blechstreifen übereinandergelegt und seitlich mittels WIG-Verfahren verschweißt. Sie wurden auf der zu prüfenden Seite so überschliffen, daß die Schleifriefen in Probenlängsrichtung verliefen.

Diese Proben wurden dann mit dem WIG-Verfahren ohne Schweißzusatz (Anschmelzraupe) geschweißt. Vorher wurden die Proben im Glühofen auf 120°C vorgewärmt und unmittelbar nach dem Herausnehmen geschweißt, so daß die angestrebte Vorwärmtemperatur von 100°C mit Sicherheit während des gesamten Schweißprozesses erreicht wurde. Weitere Einzelheiten über die Versuchsdurchführung können der Literatur /3, 4/ entnommen werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß eine klare Differenzierung der Werkstoffe nach ihrer Heißrißanfälligkeit möglich ist. Tabelle 3 faßt die Ergebnisse der Untersuchung zusammen. Die Aussage zum Rißbefund wurde aufgrund von Erfahrungswerten getroffen.

Die Prüfungen der Proben wurden bei relativ geringer Wärmeeinbringung (Streckenenergie 6000 bis 6500 J/cm) ausgeführt. Für die Klassifizierung der Werkstoffe untereinander ist das unerheblich. Beim Schweißen der Werkstoffe mit höheren Streckenergien muß davon ausgegangen werden, daß die Heißrißanfälligkeit zunimmt. Wird jedoch im Bereich der untersuchten Blechdicken geschweißt, können die geringen Streckenergien als praxisgerecht angesehen werden, insbesondere wenn mit dem WIG-Verfahren geschweißt wird.

4.1.4 Glühbehandlung der Proben

Um die beim Glasabfüllen und anschließendem Tempern evtl. stattfindenden Werkstoffveränderungen bei der Korrosionsprüfung berücksichtigen zu können, ist ein Teil der im Ausgangszustand geschweißten und ungeschweißten Bleche einer Glühbehandlung unter Luftzutritt unterworfen worden. Letztere sind, wie bereits erwähnt, anschließend ohne und aus den beschriebenen Gründen teilweise auch mit Entzundern der Schweißnahtbereiche geschweißt worden.

Die Glühbehandlung erfolgte in einem mit einer über den gesamten Probenbereich ausgedehnten temperaturkonstanten Zone ausgestatteten Herdofen nach folgendem Programm:

1. Aufwärmen von Raumtemperatur auf 800°C in 0,5 h.
2. Haltezeit bei 800°C 1 h.
3. Aufwärmen von 800°C auf 1100°C in 0,5 h.
4. Abkühlen von 1100°C auf 650°C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 40 K/h.
5. Abkühlen von 650°C auf 250°C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/h.
6. Ab 250°C freie Abkühlung.

4.2 Mechanische Prüfungen

Um den Einfluß der Wärmebehandlung und des Schweißens auf die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe zu untersuchen, sind mit den Materialien Nr. 1 - 10 (Tab. 1) Zugversuche in folgenden Werkstoffzuständen durchgeführt worden:

A = Anlieferungszustand

S = geschweißte Proben

W = wärmebehandelt

SW = geschweißt und anschließend wärmebehandelt

WS = wärmebehandelt und geschweißt.

An den Werkstoffzuständen - A - und - W - sind zusätzlich vergleichende Härtemessungen sowie metallographische Untersuchungen vorgenommen worden.

4.2.1 Ergebnisse der Zugversuche und Härtemessungen

Die mechanischen Kennwerte der Werkstoffe wurden aus Zugversuchen nach DIN 50 145 (Probenvorbereitung nach DIN 50 125) im 100 KN-Bereich einer 100 KN-Universalprüfmaschine ermittelt. Der Bestimmung der 0,2-Dehngrenze diente ein Feindehnmeßgerät mit 1/100-Teilung. Die Ergebnisse sind in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Der Vergleich der Ergebnisse der Ausgangsmaterialien mit denen der wärmebehandelten zeigt, daß die Werkstoffe mit der Nr. 1.4417 und 1.4462 eine deutliche Versprödung, erkennbar an der starken Abnahme der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung, aufweisen. Bei den Werkstoffen mit der Nr. 1.0566, 1.4306 und 2.4858 (Incoloy 825) senkt die Wärmebehandlung die Dehngrenze merklich, ohne jedoch ihre Verwendbarkeit als Behältermaterial auszuschließen.

Die geschweißten Proben zeigen gegenüber den Proben im Ausgangszustand eine Änderung der mechanischen Werte zum Teil in beide Richtungen. Der Vergleich der Werte (Tab. 4 und 5) zeigt jedoch, daß die Änderungen nicht so gravierend sind, als daß die Anwendbarkeit eines Werkstoffes

als Behältermaterial aus Schweißgründen in Frage gestellt werden könnte. Die Ergebnisse der Zugversuche im SW-Zustand - geschweißt und wärmebehandelt - bestätigen im wesentlichen die Versprödungsneigung der Werkstoffe Nr. 1.4417 und 1.4462.

Die Auswirkung der auf das Nichtentfernen der Oxideinflüsse zurückzuführenden Bindefehler in der Schweißnaht demonstrieren die Ergebnisse der Zugversuche im WS-Zustand - wärmebehandelt und geschweißt - nur zum Teil. So ist auf den meisten der durch solche Fehler gefährdeten Werkstoffe der Bruch an der Schweißnaht erfolgt. Lediglich bei dem Werkstoff Nr. 2.4858 (Incoloy 825) ist auch eine beachtenswerte Abnahme der Dehngrenze und Zugfestigkeit zu beobachten. Da nicht jede Zugprobe auch einen Bindefehler enthalten muß, kann jedoch aus diesen Ergebnissen nicht der Schluß gezogen werden, daß diese die mechanischen Kennwerte nicht beeinträchtigen. Daß drei von vier durch Bindefehler bedrohte Werkstoffe in der Schweißnaht gebrochen sind, beweist deren schädigenden Einfluß.

Die Ergebnisse der Härteprüfungen im Ausgangs- und wärmebehandelten Zustand der Werkstoffe zeigt Tab. 6.

4.2.2 Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen

Von den Ausgangsmaterialien und den wärmebehandelten Werkstoffproben der lfd. Nr. 1 - 10 (Tab. 1) sind zu Vergleichszwecken Querschliffe präpariert worden. An den polierten und geätzten Proben wurde der Phasenaufbau vor und nach der Glühung untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Sie liefern die Erklärung für die erhebliche Änderung der mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe Nr. 1.0566, 1.4417 und 1.4462. Beim Feinkornbaustahl (Nr. 1.0566) nimmt die Korngröße um 4 ASTM-Klassen zu, was offensichtlich zu der starken Verringerung der Dehngrenze bei diesem Werkstoff geführt hat. Ferner wurde eine Randentkohlung bis zu einer Tiefe von 350 µm beobachtet.

Eine starke Phasenbildung durch die Wärmebehandlung wiesen die ferritisch-austenitischen Werkstoffe der Nr. 1.4462 und 1.4417 auf. Nach Mikrosondenuntersuchungen handelt es sich bei dem Stahl 1.4462 um eine

vorwiegend aus Chrom, Eisen und Molybdän bestehende intermetallische Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $Fe_6 Cr_{2,5} Mo$. Sie entsteht an der Phasengrenze Austenit/Ferrit und breitet sich innerhalb des Ferrits aus. Diese neue Phase ist offensichtlich für die starke Versprödung dieses Materials nach der Glühung verantwortlich. Bei dem Stahl 1.4417 bildet sich eine intermetallische Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, die sich ebenfalls vorzugsweise an der Phasengrenze Austenit/Ferrit ausbreitet. Der Anteil dieser Phase am Gefüge ist jedoch geringer. Aus diesem Grunde zeigt dieses Material eine weit geringere Versprödung. In den Abb. 7 - 12 sind die Gefügestände der Werkstoffe 1.0566, 1.4417 und 1.4462 gegenübergestellt.

Auch an mehreren der austenitischen Werkstoffe sind nach der Wärmebehandlung teilweise Ausscheidungen entstanden. Eine Identifizierung erfolgte hier wegen des geringen Einflusses jedoch nicht. Sehr geringe Gefügeänderungen wiesen die Nickelbasislegierung 2.4610 (Hastelloy C 4) und der Stahl 1.4306 auf.

Die Mehrzahl der Proben wies nach der Wärmebehandlung Oxidbeläge mit einer Stärke zwischen 20 und 60 μm auf, wobei die Dicke mit steigendem Nickelgehalt geringfügig abnimmt. Beim Feinkornbaustahl sind Schichtdicken bis 100 μm gemessen worden.

4.3 Korrosionsuntersuchungen

4.3.1 Probenform und Abmessungen

Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Werkstoffe gegenüber Massenverlust, Spannungsrißkorrosion (SprK), Lochfraß, Spaltkorrosion und interkristalline Korrosion (IK) sind zwei unterschiedliche Probentypen gefertigt worden. Für die Messung des Massenverlustes sind Blechproben mit den Abmessungen 50 x 10 mm in den jeweils vorliegenden Blechdicken herausgesägt worden. Der Massenverlust wurde lediglich an Proben im Ausgangszustand und im wärmebehandelten Zustand ohne Entfernen der hierbei entstandenen Oxidschichten bestimmt. Infolge der Inhomogenität der Oberfläche bei ge-

geschweißten Proben und der hierdurch bedingten Schwierigkeiten beim Errechnen von Massenverlusten aus den gemessenen Gewichtsabnahmen sind bei Prüfungen in der quinären Salzlösung keine geschweißten Proben verwendet worden. An diesen Proben konnte auch die Lochfraßanfälligkeit sowie unter den PTFE⁺-Aufhängungen die Anfälligkeit gegenüber Spaltkorrosion bewertet werden.

Zur Untersuchung der SpRK-Anfälligkeit und der interkristallinen Korrosion der Werkstoffe sind aus den geschweißten Platten Streifen von 20 x 200 mm für die SpRK-Prüfung und 10 x 200 mm für die IK-Untersuchungen gesägt worden. Die Schweißnaht lag jeweils in der Mitte der Probe senkrecht zur Längsrichtung angeordnet. Für die SpRK-Prüfung sind in Anlehnung an ASTM Designation G 30 - 72 /5/ aus den Streifen U-Proben mit einem Schenkelabstand von 30 mm hergestellt worden. Die Proben sind anfänglich mit Titan-Schrauben gespannt worden, die mit einer Hülle aus PTFE vollständig umgeben waren. Diese Hülle sollte einmal als Korrosionsschutz, zum anderen als Isolierung zwischen Schraube und Probe dienen. Unter Schraubenkopf- und Mutter diente die Hülle auch zur Prüfung auf Spaltkorrosionsanfälligkeit.

Nach einigen Wochen Versuchszeit zeigte sich, daß die Titanschrauben auch unter der Hülle mehr oder weniger stark korrodiert wurden. Sie mußten daher regelmäßig ausgewechselt werden. Bei den Langzeitversuchen mit dem Werkstoff Nr. 2.4610 (Hastelloy C 4) sind die Schrauben gegen Spannstifte aus dem gleichen Werkstoff ausgetauscht worden. Für Proben der später in das Programm aufgenommenen Werkstoffe ELA-Ferrit und Ti-Pd wurden von Beginn an artgleiche Spannstifte verwendet. Alle nicht durch SpRK zerstörten Proben federten nach der Probenahme und dem Entfernen der Schrauben zurück. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Proben tatsächlich ganzzeitlich unter Spannung standen und diese nicht durch Kriechen während der Versuchszeit abgebaut wurde.

⁺) PTFE = Polytetrafluorethylen

Es ist bekannt, daß Oberflächenverformungen, z.B. durch Schleifen, SpRK-Angriffe initiieren können. Aus diesem Grund ist auf einem Schenkel der U-Probe ein ca. 2 cm breiter Streifen mit einer groben Schleifscheibe, Korn 24, beschliffen worden. Diese Prüfung lehnt sich an Untersuchungen von Risch /6/ an und erlaubt gleichzeitig, den Einfluß von groben Oberflächenverletzungen auf die SpRK-Beständigkeit zu untersuchen. Bei den wärmebehandelten Proben ist das Schleifen nach dem Glühen erfolgt.

Bei allen Untersuchungen sind jeweils drei Vergleichsproben vorgesehen worden.

4.3.2 Prüflösung

Die Korrosionsuntersuchungen an den Werkstoffen wurden in quinärer Salzlösung (Q-Lauge) bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar durchgeführt.

Eine exakte Simulation der beim Störfall in einem Endlager auftretenden Bedingungen im Labor ist nicht möglich, da die Zusammensetzung und Konzentration der beim Ersaufen eines Salzbergwerks auftretenden Salzlösungen von den örtlichen Gegebenheiten und dem Störfallablauf abhängen. Die wichtigsten Einflußgrößen sind die Art und das Mengenverhältnis der im Grubengebäude anstehenden Salzminerale, die zulaufenden Wasser- bzw. Lauge-mengen, die Temperatur und die Kontaktzeit der Salzlösungen mit den Salzmineralien. Infolgedessen ist beim Störfall das Auftreten von Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung möglich. Der für die Korrosionsuntersuchungen wegen der Hydrolyse von MgCl_2 zu HCl hauptsächlich interessierende MgCl_2 -Gehalt der Lösungen liegt nach dem bisherigen Kenntnisstand zwischen 25 und 35 Gew.-%.

Um bei diesen selektierenden Korrosionsuntersuchungen harte Prüfbedingungen zu haben, wurde als Korrosionsmedium eine gesättigte Salzlösung mit einem sehr hohen MgCl_2 -Gehalt gewählt. Diese Lösung hat beim Siedepunkt einen Bodenkörper mit sämtlichen Komponenten (MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl , KCl). Die Zusammensetzung der Salzlösung bei 170°C wurde in Vorversuchen

ermittelt. Es ergab sich (Gew.-%):

MgCl_2 : 45%, KCl : 3,8%, MgSO_4 : 3,4%, NaCl : 1,1%, H_2O : 47,1%.

4.3.3 Versuchsaufbau

Die Korrosionsversuche wurden in zylindrischen Glasgefäßen mit einem Volumen von ca. 3,5 l unter einem Rückflußkühler durchgeführt. Das Gefäß stand in einer Heizhaube.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Prüftemperatur in der quinären Salzlösung mittels Kontaktthermometer geregelt. Hierbei ergaben sich jedoch Schwierigkeiten durch explosionsartige Verpuffungen infolge gefrierender Prüflösung. Aus diesem Grunde wurde später die Temperaturregelung durch eine regelmäßige Temperaturkontrolle ersetzt. Die Materialproben sind nach Herstellung der Prüflösung in diese eingeführt worden. Sie wurden mit PTFE-Fäden an zweietagig angeordneten Siebböden aus Keramik aufgehängt. Diese Böden sind an Stäben aus glasverstärktem PTFE befestigt und wurden mit den Werkstoffproben in das erwärmte Prüfmedium versenkt. Abb. 13 zeigt eine Übersicht über den Versuchsstand, Abb. 14 den einzelnen Prüfstand.

4.3.4 Methoden zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe

Die Werkstoffe wurden sowohl auf allgemeine Korrosion als auch auf lokale Korrosionsangriffe in der quinären Salzlösung untersucht. Die Massenverluste der Proben sind gravimetrisch ermittelt worden. Die Prüfung auf Lochkorrosion, Spaltkorrosion und Spannungsrißkorrosion (SprK) erfolgte mittels mikroskopischer Auswertung mit der Stereolupe und mit Hilfe metallographischer Schliffe. Aussagen über die Art des Korrosionsabtrags (gleichmäßig, ungleichmäßig) wurden mit Hilfe von Oberflächendiagrammen gewonnen. Hierzu wurden die charakteristischen Oberflächenprofile der Massenverlustproben mit einem Conturographen aufgenommen.

Zur Prüfung der Anfälligkeit der Werkstoffe gegen interkristalline Korrosion (IK) infolge von Wärmebehandlung und Schweißen sind verschiedene Prüfverfahren entwickelt worden. Die gebräuchlichste Untersuchungsmethode für rostfreie Stähle ist die in DIN 50 914-70 "Prüfung nichtrostender Stähle auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion" beschriebene Prüfung in der Strauß'schen Lösung, einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung, die Kupferspäne als Bodenkörper enthält. Diese Prüfung ist eine "ja-nein" Aussage, d.h. sie unterscheidet nur zwischen anfällig und beständig. Nach diesem Verfahren sind die Werkstoff Nr. 1.4439 und 1.4306 geprüft worden. Für Chrom-Nickelstähle mit Chromgehalten über 18 bis 25% hat sich eine abgewandelte Strauß'sche Lösung als Prüfmedium bewährt /7/. Mit dieser Lösung sind die Werkstoffe mit der Nr. 1.4417, 1.4462 und 1.4539 untersucht worden. Im folgenden wird die Zusammensetzung der beiden Lösungen gegenübergestellt:

	DIN 50 914	Strauß'sche Lösung abgewandelt
H ₂ O	1000 ml	1000 ml
H ₂ SO ₄ (d: 1,84 g/cm ³)	100 ml	320 ml
CuSO ₄ -5H ₂ O	110 g	130 g
Kupferspäne als Bodenkörper	55 g	55 g

Für die Prüfung von Nickel-Chrom-Legierungen wird nach ASTM Designation G 28 - 72 /8/ eine Lösung nach Streicher verwendet, die

200 ml H₂O
236 ml konz. H₂SO₄ und
25 g Fe₂(SO₄)₃

enthält. Die Prüfzeiten für die einzelnen Legierungen sind festgelegt, sie betragen zwischen 24 und 120 h. Diese Prüfung erlaubt eine quantitative Beurteilung durch den Vergleich der Abtragungsgeschwindigkeit vor und

nach der Wärmebehandlung. Nach diesem Prüfverfahren sind die Legierungen mit den Werkstoff-Nr. 2.4610, 2.4856, 1.4558 und 2.4858 untersucht worden.

Alle Prüfverfahren sind in Glasgefäßen unter Rückflußintensivkühlern in siedender Lösung durchgeführt worden. Untersucht wurden die Zustände:

Ausgangszustand geschweißt	- S -
geschweißt und wärmebehandelt	- SW -
wärmebehandelt und geschweißt	- WS -

Nach den Prüfungen in den Strauß'schen Lösungen werden die Proben um einen Dorn gebogen und unter der Lupe hinsichtlich des Auftretens von Rissen untersucht. Bei der Prüfung nach Streicher dient der ermittelte Massenverlust nach erfolgter Prüfung als Meßgröße für die Beurteilung der Sensibilisierung der Werkstoffe nach der Wärmebehandlung.

4.3.5 Ergebnisse

4.3.5.1 Massenverlustraten

Die Massenverlustwerte sind an Proben ermittelt worden, die nach /9/ mit geeigneten Beizen von den Korrosionsprodukten befreit worden sind.

Die ermittelten Massenverluste der Werkstoffe mit der lfd. Nr. 1 - 10 (Tab. 1) im Ausgangs- und wärmebehandelten Zustand nach verschiedenen Versuchszeiten in quinärer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ sind in den Abb. 15 - 17 angegeben. Die Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Proben.

Bei dem Werkstoff ELA-Ferrit (Werkstoff Nr. 1.4591) lag die integrale, flächenbezogene Massenverlustrate im Anlieferungszustand nach der ersten Probenahme (40 Tage Versuchsdauer) mit $7,84 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ sehr hoch. Mit zunehmender Versuchszeit nahm sie jedoch stark ab. Zum Zeitpunkt der Be-

endigung des Versuchs (135 Tage) betrug die Massenverlustrate des ELA-Ferrits nur noch $2,7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Bei Ti-Pd wurden im Anlieferungszustand folgende integrale Massenverlustraten gemessen:

Nach 33 Tagen Versuchszeit: ca. $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Nach 130 Tagen (Versuchsende: $0,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$).

Die bei Ti-Pd mit zunehmender Versuchsdauer beobachtete Erhöhung der integralen Massenverlustrate war durch das Auftreten von Lochkorrosion bedingt (vgl. Abschn. 4.3.5.2).

Die Abb. 15 - 17 zeigen, daß die differentiellen Massenverlustraten bei den meisten Werkstoffen mit zunehmender Versuchszeit abnehmen. Unterschiedliche Wirkung geht von der Wärmebehandlung aus. Zum Teil wirkt die sich dabei bildende Oxidschicht korrosionsbeschleunigend, z.B. Werkstoffe 1.0566, 1.4417. Bei Hastelloy C 4, Werkstoff-Nr. 2.4610 und Inconel 625, Werkstoff-Nr. 2.4856 hingegen ist eine stark hemmende Wirkung der Oxidschicht auf die Korrosion zu beobachten. Ferner ist aus Abb. 17 zu entnehmen, daß die differentiellen Massenverlustraten bei der Nickelbasislegierung 2.4858 (Incoloy 825) mit zunehmender Versuchszeit nahezu konstant bleiben.

Eine Umrechnung der Massenverlustraten auf Abtragungsraten ist nur für diese Materialien sinnvoll, die keine lokale Korrosion aufweisen. Solche Werkstoffe waren Hastelloy C 4, und der Feinkornbaustahl. Die aus den integralen Massenverlustraten nach der letzten Probenahme und der jeweiligen Dichte /9/ berechneten Abtragungsraten für Hastelloy C 4 und den Feinkornbaustahl betragen:

Hastelloy C 4 nach 348 Tagen:

Zustand A : $0,032 \text{ mm/a}$

Zustand W : $0,017 \text{ mm/a}$

Feinkornbaustahl 1.0566 nach 201 Tagen:

Zustand A : ca. 0,25 mm/a

Zustand W : ca. 0,5 mm/a

Da Hastelloy C 4 einen sehr gleichmäßigen Korrosionsabtrag zeigte (vgl. Oberflächendiagramm Abb. 18), ist der angegebene Wert für die Abtragungsratenrate ziemlich exakt. Wie aus Abb. 17 zu erkennen ist, wird die lineare Abtragungsratenrate noch etwas niedriger liegen als die integrale. Über längere Zeiträume gesehen wird bei diesem Material mit einer linearen Abtragungsratenrate bei wärmebehandelten Behältern von weniger als 0,02 mm/a in quinäarer Salzlösung zu rechnen sein. Im Falle des Feinkornbaustahls 1.0566 wird hingegen wegen seines nicht gleichmäßigen Korrosionsabtrags die maximale Korrosionsrate höher liegen als der hier angegebene mittlere Wert.

Die Angabe von Korrosionsabtragungsraten für die Cr-Ni-Stähle ist wenig sinnvoll, da diese Werkstoffe durch Lochkorrosion und/oder Spaltkorrosion angegriffen werden. Die jeweilige maximale Eindringtiefe und Eindringrate von Loch- und Spaltkorrosion wird wesentlich höher liegen als die integrale oder die lineare Abtragungsratenrate /10, 11/.

4.3.5.2 Loch- und Spaltkorrosion

Loch- und Spaltkorrosionserscheinungen sind an den Massenverlustproben und den U-Proben ausgewertet worden. Tab. 8 faßt die an den Massenverlustproben ermittelten Ergebnisse zusammen. Die Zusammenstellung zeigt, daß mit Ausnahme von Hastelloy C 4 und dem Feinkornbaustahl alle anderen Werkstoffe Loch- und vielfach Spaltkorrosion aufweisen. Da die rostfreien Stähle wegen ihrer SpRK-Anfälligkeit sowieso keine Barrierenfunktion im Endlager übernehmen können, wurden die örtlich begrenzt auftretenden Korrosionserscheinungen dieser Werkstoffe nicht detaillierter behandelt. Die aufgenommenen Oberflächendiagramme beweisen jedoch, daß alle Cr-Ni-Stähle typischen Lochfraß aufweisen.

Spaltkorrosion unter den Fäden, an denen die Blechproben aufgehängt wurden, konnte nicht an allen Stählen nachgewiesen werden. Dies ist jedoch kein Beweis für deren Beständigkeit gegenüber dieser Korrosionsart. Hier wird lediglich die Fadenbreite nicht kritisch genug für die Aktivierung einer Spaltkorrosion gewesen sein. Es ist zu erwarten, daß alle Stähle, die Lochkorrosion erleiden, wegen der gleichartigen Korrosionsmechanismen auch anfällig für Spaltkorrosion sind.

Aus den aufgenommenen Oberflächendiagrammen von Hastelloy C 4 (Abb. 18) und dem Feinkornbaustahl 1.0566 (Abb. 19) kann entnommen werden, daß Hastelloy C 4 eine gleichmäßige Flächenkorrosion aufweist. Im Falle des Feinkornbaustahls 1.0566 ist die Flächenkorrosion etwas ungleichmäßig.

In Tab. 9 sind die Ergebnisse der Untersuchungen auf Loch- und Spaltkorrosion an den nicht durch Spannungsrißkorrosion zerstörten U-Proben (Nickelbasislegierungen, ELA-Ferrit, Ti-Pd) zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß Hastelloy C 4 frei von Loch- und Spaltkorrosion geblieben ist. Wie die Oberflächendiagramme (Abb. 18) von Hastelloy C 4 und seine Beständigkeit gegenüber örtlichen Korrosionserscheinungen zeigen, scheint Hastelloy C 4 in der quinären Salzlösung aktiv vorzuliegen. Aktiv-Passiv-Korrosionselemente, die Loch- und Spaltkorrosion fördern, können sich offensichtlich bei diesem Material nicht bilden.

Während Hastelloy C 4 nur gleichmäßige Flächenkorrosion aufweist, liegen die aus den Oberflächendiagrammen (Abb. 20 und 21) und mittels mikroskopischer Auswertung gemessenen maximalen Eindringtiefen der Lochkorrosion für Inconel 625

bei ca. 0,4 mm nach 248 Tagen im Zustand - A -

bei ca. 1,2 mm nach 248 Tagen im Zustand - W -

und für Incoloy 825

bei ca. 0,7 mm nach 235 Tagen im Zustand - A -

bei ca. 0,4 mm nach 235 Tagen im Zustand - W -.

Der Vergleich mit den nach 136 bzw. 149 Tagen aufgenommenen Oberflächen-
diagrammen zeigt, daß die Löcher in Inconel 625 und Incoloy 825 nicht re-
passiviert werden, sondern die Eindringtiefe mit der Auslagerungsdauer
zunimmt.

Starken Lochfraß weist auch der ELA-Ferrit schon nach ca. sieben Tagen
Prüfzeit auf. Nach den Beobachtungen über 135 Tagen scheint sich die Ver-
tiefung der Löcher jedoch zu verlangsamen. Bei Ti-Pd traten nach siebzig
Tagen Versuchszeit einzelne tiefe lochfraßartige Korrosionserscheinungen
auf. Abb. 22 zeigt diesen Korrosionsangriff am Beispiel der U-Proben
nach einer Versuchszeit von 130 Tagen.

4.3.5.3 Spannungsrißkorrosion (SprK)

An den für die Ermittlung der SprK-Anfälligkeit verwendeten U-Proben
konnten keine exakten Standzeiten ermittelt werden. Da sich die Prüflö-
sung im Laufe der Versuchszeit stark eintrübte, konnte auch durch Beob-
achtung von außen nicht festgestellt werden, ob eine Probe innerhalb die-
ses Zeitraumes gerissen war oder nicht. Die in der Tab. 10 angeführten
Standzeiten der Werkstoffe sind zumindest bei den im Laufe der Versuchs-
dauer gerissenen Proben nur Anhaltspunkte. Sie zeigen jedoch, daß ein
großer Teil der Cr-Ni-Stähle schon innerhalb eines Zeitraumes von 1 Tag
gerissen ist. Längere Standzeiten weisen die nickelreichen Stähle der
Werkstoff-Nr. 1.4539 und 1.4558 auf. Die Nickelbasislegierungen Hastel-
loy C 4 (2.4610), Inconel 625 (2.4856) und Incoloy 825 (2.4858) zeigten
innerhalb der Versuchszeit (maximal für Hastelloy C 4: 432 Tage) keine
Risse. Die Werkstoffe ELA-Ferrit und Ti-Pd zeigten ebenfalls nach 135 Ta-
gen bzw. 130 Tagen keine Rißbildung in der quinären Salzlösung.

Zur Beschreibung des Erscheinungsbildes und des Entstehungsortes von
Spannungsrissen wurden an den U-Proben metallographische Untersuchungen
durchgeführt. Auch die mit der Schleifspur versehenen Schenkel der früh
gerissenen Stahlproben sind nach dem Bruch wieder der quinären Salzlö-
sung ausgesetzt worden, so daß auch bei diesen Proben die Wirkung von

Oberflächenverformungen auf die SprK-Beständigkeit untersucht werden konnte. Tab. 11 faßt zusammen, wo an den verschiedenen Werkstoffen Risse entstanden sind. Als Versuchsende für die U-Proben gilt die in Tab. 10 angegebene maximale Standzeit. Bei der Beurteilung des Risch-Schliffes ist in etwa die Versuchsdauer der letzten Probenahme nach Tab. 8 anzusetzen.

In den Abb. 23 - 25 sind einige charakteristische Rißerscheinungen als Beispiel für alle übrigen Werkstoffe gezeigt. Die Bilder 26 und 27 zeigen beispielhaft gerissene U-Proben der Cr-Ni-Stähle mit der Werkstoff-Nr. 1.4439 und 1.4558.

4.3.5.4 Interkristalline Korrosion (IK)

Wie in Abschn. 4.3.4 beschrieben, sind die Werkstoffe nach verschiedenen Prüfverfahren auf ihre Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion geprüft worden. Tabelle 12 enthält die Ergebnisse dieser Prüfungen. Sie zeigen, daß alle nach DIN 50 914 oder in der abgewandelten Strauß'schen Lösung geprüften Stähle sowohl nach dem Schweißen als auch nach dem zusätzlichen Wärmebehandeln gegen IK beständig waren. Lediglich der Werkstoff Nr. 1.4417 zeigt an der Schweißnaht eine unter dem Mikroskop als Korngrenzenanätzung erkennbare geringfügige Anfälligkeit.

Die metallographische Untersuchung aller Massenverlustproben aus der letzten Probenahme zeigt jedoch, daß die Werkstoffe Nr. 1.4439 und 1.4417 deutliche Anzeichen für interkristalline Korrosion zeigen. Die Abb. 28 und 29 zeigen die metallographischen Schliffbilder dieser Erscheinungen, die den Werkstoff Nr. 1.4439 derart geschwächt haben, daß er bei geringer mechanischer Beanspruchung zerbrach. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das Redoxpotential der Prüflösungen offensichtlich in einem für das Material unkritischeren Bereich liegt, als das in der quinären Salzlösung. Die Strauß'sche Lösung eignet sich daher nicht als Prüflösung für dieses Einsatzgebiet.

Für die Prüfung nach DIN 50 914 ist das nach dem Biegen durch visuelle und mikroskopische Beurteilung beobachtete Auftreten von Rissen das Beurteilungskriterium für die IK-Beständigkeit. Bei der Prüfung nach Streicher gibt, wie bereits erwähnt, ein Vergleich der Massenverlustraten eine quantitative Aussage über eine eventuelle Sensibilisierung gegen IK. Die Auswertungsergebnisse der visuellen, mikroskopischen und gravimetrischen Beurteilung (Tab. 12) wurden ergänzt durch zusätzliche ASTM-Prüfungen ("Streicher-Test") an Proben im Ausgangszustand und im wärmebehandelten Zustand. Die daraus ermittelten Ergebnisse (Tab. 13) zeigen, daß alle Nickelbasislegierungen und der nickelreiche Stahl Incoloy 800 H nach Streicher-Test eine Anfälligkeit gegen IK aufweisen. Der Vergleich der Massenverlustraten (Tab. 13) läßt erkennen, daß die Sensibilisierung nach der Wärmebehandlung bei Hastelloy C 4 am niedrigsten (Erhöhung der IK-Anfälligkeit um den Faktor ca. 1,5) und bei Incoloy 800 H an stärksten ist. Die Abb. 30 und 31 charakterisieren den IK-Angriff der Proben des Werkstoffs Nr. 1.4558 nach dem Streicher-Test. Abb. 32 zeigt die Korngrenzenätzung der Schweißnaht des Werkstoffs Nr. 1.4417 nach dem abgewandelten Strauß-Test.

Zur Überprüfung der Ergebnisse des Streicher-Tests sind die Massenverlustproben nach der jeweils letzten Probenahme metallographisch hinsichtlich des Auftretens von IK untersucht worden. Der Vergleich von Schliffbildern der drei Nickelbasislegierungen im Anlieferungszustand und im wärmebehandelten Zustand (Abb. 33 - 38) zeigt keine Anzeichen von IK an den wärmebehandelten Proben nach langer Beanspruchung durch die quinäre Salzlösung. Das gleiche gilt für den nickelreicheren Stahl Incoloy 800 H. Im Gegensatz zum Strauß-Test bei den rostfreien Stählen ist der Streicher-Test also offenbar zu scharf für die Korrosionsprüfung der Nickelbasislegierungen und der nickelreicheren Stähle gegen IK. Die ASTM-Prüflösung ist mit ihrem Redoxpotential also nicht repräsentativ für das in der quinären Salzlösung vorliegende freie Korrosionspotential.

5. Schlußfolgerungen

Bei der Beurteilung der Lebensdauer von technischen Bauteilen - hier von Behältermaterialien - macht die Abschätzung der Geschwindigkeit von örtlich begrenzt auftretenden Korrosionsangriffen wie SpRK, Lochfraß, Spaltkorrosion oder interkristalline Korrosion die meisten Schwierigkeiten. In diesem Falle ist es kaum möglich vorherzusagen, welche Eindringgeschwindigkeiten unter den vorliegenden Korrosionsbedingungen erreicht werden. Lediglich im Falle von Lochkorrosion mit begrenzter Lochdichte könnte eine gewisse Barrierenwirkung gegeben sein. Relativ zuverlässige Abschätzungen über die zu erwartende Lebensdauer von Behältern können bei bekannter Abtragsrate und Wanddichte des Materials nur dann gemacht werden, wenn der Werkstoff lediglich eine gleichmäßige Flächenkorrosion zeigt.

Unter diesem Gesichtspunkt fallen alle die Materialien aus dem Kreis der in Betracht zu ziehenden Behälterwerkstoffe heraus, die eine hohe Empfindlichkeit gegen lokale Korrosion, insbesondere gegen SpRK im Korrosionsmedium aufweisen. Aufgrund der hier ermittelten kurzen Standzeiten der rostfreien Cr-Ni-Stähle in quinärer Salzlösung scheiden diese Werkstoffe für die Auslegung des HAW-Behälters als Barriere aus. Die Abschwächung der SpRK-relevanten Korrosivität durch z.B. niedrigere Temperaturen führt bei den Cr-Ni-Stählen lediglich zu einer Verlängerung der Inkubationszeit, nicht aber zu einer dauernden Beständigkeit in Salzlösung. Selbstverständlich sind die Stähle nur dann SpRK-anfällig, wenn sie unter Zugspannung stehen. Bekanntermaßen liegen jedoch die unteren Grenzspannungen sehr niedrig. Man kann also davon ausgehen, daß durch Innendruck, Verformung beim Abkühlen und Schweißen, Transportschäden oder äußere Einwirkungen durch Gebirgsdruck etc. Zugspannungen in der Behälterwand entstehen, die ausreichen, um SpRK in chloridhaltiger Umgebung zu induzieren. Die bei den Cr-Ni-Stählen neben SpRK auftretenden weiteren lokalen Korrosionsangriffe, wie z.B. Lochfraß- und Spaltkorrosion spielen wegen der überragenden Bedeutung der SpRK-Anfälligkeit eine untergeordnete Rolle.

Die Untersuchungen haben jedoch bewiesen, daß eine Reihe von Cr-Ni-Stählen (z.B. 1.4306, 1.4439, 1.4539 und 1.4558) aufgrund der geringen Änderungen ihrer mechanischen Eigenschaften beim Schweißen und Tempern als Kokillenwerkstoff zur Aufnahme des HAW-Glases ohne weiteres verwendet werden können.

Die Nickelbasislegierungen (Hastelloy C 4, Inconel 625 und Incoloy 825) waren über eine Versuchsdauer von minimal 235 Tagen unempfindlich gegen SpRK. Auch die später in das Versuchsprogramm aufgenommenen Werkstoffe Ti-Pd und ELA-Ferrit haben eine SpRK-Beständigkeit in der chloridhaltigen Lösung bei der bisherigen Versuchsdauer von ca. 130 Tagen gezeigt.

Unter dem Gesichtspunkt der Beständigkeit gegenüber SpRK sind demnach alle drei Nickelbasislegierungen als Behältermaterial erheblich besser geeignet als rostfreie Chrom-Nickel-Stähle. Auch gegenüber Angriffen durch interkristalline Korrosion sind diese Legierungen im Laufe der Versuchszeit immun geblieben. Die Untersuchungen haben aber auch gezeigt, daß die Materialien Incoloy 825 und Inconel 625 in der quinären Salzlösung durch Spalt- und Lochkorrosion angegriffen werden. Wegen der ungleichförmigen Verteilung der Löcher auf der Probe konnten Lochdichten nicht ermittelt werden. Wie aber die Oberflächendiagramme gezeigt haben, war die Zahl der Löcher auf den untersuchten Proben jedoch gering.

Lochfraß bei Inconel 625 und Incoloy 825 verläuft nach dem Mechanismus des Aktiv-Passiv-Korrosionselementes. Je kleiner die aktive Fläche im Lochgrund im Verhältnis zum passiven Flächenanteil ist, desto höher ist die Eindringrate der Löcher in das Material. Wenige Löcher bedeuten demnach höhere Eindringraten pro Loch. Daraus folgt, daß Behälter aus den o.g. Legierungen zwar nicht durch gleichmäßige Abtragung oder SpRK, wohl aber durch Lochkorrosion ihre Funktion als dauerhafte Barriere einbüßen könnten. Nach den Untersuchungen muß bei Incoloy 825 und Inconel 625 mit max. Eindringraten zwischen ca. 0,5 und 1,5 mm/Jahr für die Lochkorrosion gerechnet werden. Lochkorrosion wurde auch bei Ti-Pd und dem ELA-Ferrit festgestellt.

Als bester Behälterwerkstoff von den untersuchten Materialien, der auch langfristig ein kalkulierbares Korrosionsverhalten bei geringem Korrosionsangriff zeigt, hat sich Hastelloy C 4 erwiesen. Diese Legierung ist unter den Prüfbedingungen nur gleichmäßig mit einer Abtragungsrate von weniger als 0,03 mm/a abgezehrt worden. Die Gefahr für die Zerstörung eines Behälters aus Hastelloy C 4 infolge von Elementkorrosion ist nach den Untersuchungsergebnissen nicht gegeben.

Der untersuchte Feinkornbaustahl mit der Werkstoff Nr. 1.0566 erleidet in der quinären Salzlösung weder SprK noch IK. Auch Lochfraß im Sinne eines Aktiv-Passiv-Elementes ist bei diesem Stahl nicht zu erwarten. Wie die Oberflächenuntersuchungen jedoch ergeben haben, ist der Abtrag bei diesem Material nicht ganz gleichmäßig. Bei der zu erwartenden Abtragungsrate von weniger als 0,25 mm/a für den Ausgangswerkstoff und weniger als 0,5 mm/a für den wärmebehandelten verzünderten Werkstoff handelt es sich also nur um mittlere Abtragungsraten. Nach dem Oberflächendiagramm zu urteilen, liegt jedoch die maximale Eindringrate tieferer Korrosionsbereiche nicht wesentlich höher. Auch bei diesem Werkstoff ist also das Korrosionsverhalten bei relativ hoher Abtragsrate im Falle des Angriffs von Salzlösungen kalkulierbar. Bei entsprechend großer Dimensionierung könnte der Feinkornbaustahl als Material für den zusätzlichen Behälter verwendet werden und damit eine Barrierenfunktion im Endlager übernehmen.

Allgemein kann aus den bisherigen Ergebnissen festgestellt werden, daß beispielsweise mit Hastelloy C 4 ein Material mit hoher Korrosionsbeständigkeit für die Realisierung des HAW-Behälters als Barriere im Endlager zur Verfügung steht.

Endgültige Aussagen über die Eignung der hier positiv zu bewertenden Materialien Hastelloy C 4 und Feinkornbaustahl 1.0566 als Barriere im Endlager können erst nach weitergehenden Untersuchungen gemacht werden. Hierzu ist insbesondere die Ermittlung des Korrosionsmechanismus und des

Einflusses der Gammastrahlung auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe erforderlich. Darüber hinaus muß der Einfluß der Zusammensetzung und der Verunreinigungen in den Salzlösungen auf die Korrosion der Werkstoffe geprüft werden. Derartige Untersuchungen sind im Gange.

6. Literatur

- /1/ E. Korthaus in K.D. Cloß
"Vergleiche der verschiedenen Entsorgungsalternativen und Beurteilung ihrer Realisierbarkeit"
KfK-3000 (1980), Abschn. 5, S. 74
- /2/ B. Kienzler, R. Köster, E. Korthaus
"Berechnungen und Sensitivitätsbetrachtungen zur Aktivitätsfreisetzung aus einem ersoffenen Endlager für radioaktive Abfälle anhand eines einfachen Störfallmodells"
KfK-3013 (1980)
- /3/ K. Wilken
"Universelle Heißrißprüfung mit dem modifizierten Varestraint-Transvarestrainttest"
DVS-Berichte Bd. 52 (1978), Schweißen in der Kerntechnik
- /4/ K. Wilken
"Maßnahmen zum Vermeiden von Heißrissen in höherlegierten Stählen und Sonderwerkstoffen"
Forschung in der Kraftwerkstechnik 1980,
VGB-Konferenz 21/22.05.1980 in Essen
- /5/ ASTM-Designation G 30 - 72
"Standard Recommended Practice for Making and Using U-Bend Stress Corrosion Test Specimen", Annual Book of ASTM Standards (1974), Part 10, P. 566
- /6/ K. Risch
"Einfluß der Oberflächenbehandlung nichtrostender Stähle auf deren chemische Beständigkeit, insbesondere gegen Spannungsris-korrosion".
Werkstoffe und Korrosion 24 (1973) S. 106-112

- /7/ Prüfung und Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von Stählen"
Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1973
- /8/ ASTM-Designation G 28 - 72
"Standard Method of Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Wrought Nickelrich-Chromium bearing Alloys"
Annual Book of ASTM Standards (1974), Part 10, P. 560
- /9/ ASTM G 1 - 72
"Recommended Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens"
Annual Book of ASTM Standards (1974), Part 10, P. 489
- /10/ DIN 50 905, Chemische Korrosionsuntersuchungen
Blatt 1 - 3, Januar 1975
- /11/ DIN 50 900, Korrosion der Metalle, Begriffe,
Juni 1975

Tab. 1: Untersuchte Werkstoffe für die Verwendung als Material für die Kokille und den zusätzlichen Behälter

Lfd. Nr.	Handelsname	Werkstoff-Nr.	DIN-Bezeichnung
1	-	1.4306 ¹⁾	X 2 CrNi 189
2	-	1.4417 ²⁾	X 2 CrNiMoSi 195
3	-	1.4439 ¹⁾	X 3 CrMiMoN 17135
4	-	1.4462 ¹⁾	X 2 CrMiMoN 225
5	-	1.4539 ²⁾	X 2 NiCrMoCu 25205
6	Incoloy 800 H	1.4558 ³⁾	X 2 NiCrAlTi 3220
7	Inconel 625	2.4856 ³⁾	NiCr22Mo9Nb
8	Incoloy 825	2.4858 ¹⁾	NiCr21Mo
9	Hastelloy C 4	2.4610 ⁴⁾	NiMo16Cr16Ti
10	Feinkornbaustahl	1.0566 ⁵⁾	FStE 355
11	ELA-Ferrit ^{+))}	1.4591 ⁶⁾	X 1 CrMoTi 182
12	TIKRUTAN RT 12 ^{+))}	3.7025.10 ⁷⁾	Ti99,7-Pd

+) Diese Werkstoffe wurden nur als Material für den zusätzlichen Behälter geprüft

1) Hersteller: Krupp Stahlwerke Südwestfalen AG, Siegen

2) Hersteller: Vereinigte Deutsche Metallwerke AG,
Werdohl (Westfalen)

3) Hersteller: Henry Wiggin and Company Limited, Hereford, England

4) Hersteller: Fa. Zapp, Düsseldorf

5) Hersteller: RMS-Stahl-Gesellschaft, Duisburg

6) Hersteller: Edelstahlwerke Witten AG

7) Hersteller: Krupp, Essen

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe

Werkstoff- Nr.	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	S	P	Pd
	(Gew.-%)										
1.4306 ¹⁾	0,019	0,69	1,18	17,8	-	10,4	-	-	0,007	0,035	-
1.4417 ¹⁾	0,015	1,85	1,6	19	2,7	4,8	0,02	-	0,005	0,02	-
1.4439 ²⁾	≤ 0,04	≤ 1,0	≤ 2,0	16,5-18,5	4-5	12,5-14,5	-	-	≤ 0,03	≤ 0,045	-
1.4462 ²⁾	≤ 0,03	≤ 1,0	≤ 2,0	21-23	2,5-3,5	4,5-6,5	-	-	≤ 0,02	≤ 0,03	-
1.4539 ¹⁾	0,016	0,4	1,3	20,7	4,7	24,8	-	-	0,004	0,02	-
1.4558 ¹⁾	0,075	0,55	0,64	20	-	31,2	-	0,36	0,005	-	-
2.4856 ¹⁾	0,03	0,3	0,09	21,8	8,5	61,9	-	-	0,001	-	-
2.4858 ¹⁾	0,014	0,4	0,59	21,3	2,9	43,3	-	-	0,004	0,006	-
2.4610 ¹⁾	0,004	0,04	0,13	15,4	15,2	68	-	0,24	0,002	0,008	-
1.0566 ¹⁾	0,15	0,32	1,34	-	-	-	-	-	0,01	0,017	-
1.4591 ¹⁾	0,013	0,25	0,21	18,7	2,1	0,17	-	0,48	0,011	0,018	-
3.7025.10 ¹⁾	0,01	-	-	-	-	-	-	~99,8	-	-	0,18

1) aus Werkstoffzeugnis

2) aus Stahlschlüssel

- = nicht vorhanden bzw. vernachlässigbar klein

Tab. 3: Ergebnisse der Untersuchungen auf Heißrißanfälligkeit

Werkstoff-Nr.	Werkstoff-Norm- bezeichnung	Heißrißbefund
1.0566	FStE 355	keine Heißrisse
1.4306	X 2 CrNi 189	kaum Heißrisse
2.4610 (Hastelloy C 4)	NiMo16Cr16Ti	merkl. Heißrißbildung
1.4462	X 2 CrNiMoN 225	merkl. Heißrißbildung
2.4856 (Inconel 625)	NiCr22Mo9Nb	merkl. Heißrißbildung
1.4417	X 2 CrNiMoSi 195	erhebliche Heißrißbildung
1.4439	X 3 CrNiMoN 17135	starke Heißrißbildung
1.4539	X 2 CrNiMoCu 25205	starke Heißrißbildung
2.4858 (Incoloy 825)	NiCr21Mo	starke Heißrißbildung
1.4558	X 3 CrNiAlTi 3220	sehr starke Heißrißbildung

Tab. 4: Ermittelte mechanische Kennwerte der Cr-Ni-Stähle und des Baustahl 1.0566 in den verschiedenen Werkstoffzuständen

Werkstoff	Werkstoff- zustand	$R_{p0,2}$	R_m	A_5	Z
		(Nmm ⁻²)	(Nmm ⁻²)	(%)	(%)
1.4306	A	214	545	60	55
	S	145	567	47	56
	W	140	512	66	61
	SW	147	530	54	56
	WS	200	531	62	58
1.4417	A	550	739	30	52
	S	500	758	17,5	51
	W	527	762	20	18
	SW	360	750	21,5	26
	WS	500	748	25	40
1.4439	A	366	668	47,5	52
	S	286	681	36	56
	W	315	660	50	54
	SW	286	650	43,5	51
	WS	310	625	Bruch	Bruch
1.4462	A	543	750	32	52
	S	464	765	21	50
	W	506	833	5	2
	SW	Bruch	725	2	1
	WS	538	825	4	3
1.4539	A	229	566	45	49
	S	256	584	33	51
	W	172	581	46	43
	SW	201	580	38	44
	WS	254	593	40	44
1.4558	A	221	538	49,5	56
	S	193	553	34	60
	W	190	555	43	51
	SW	240	554	31	49
	WS	233	551	40	49
1.0566	A	393	555	28	51
	S	355	589	21	51
	W	212	422	29	57
	SW	228	428	27,5	57
	WS	233	425	24	59

$R_{p0,2}$ = Dehngrenze, R_m = Zugfestigkeit, A_5 = Bruchdehnung

Z = Brucheinschnürung

A = Anlieferungszustand, S = geschweißt, W = wärmebehandelt,

SW = geschweißt und wärmebehandelt, WS = wärmebehandelt und geschweißt

Tab. 5: Ermittelte mechanische Kennwerte der Nickelbasislegierungen in den verschiedenen Werkstoffzuständen

Werkstoff	Werkstoffzustand	$R_{p0,2}$	R_m	A_5	Z
		(Nmm ⁻²)	(Nmm ⁻²)	(%)	(%)
2.4856 (Inconel 625)	A	537	967	47	43
	S	535	935	Bruch	Bruch
	W	537	943	49	46
	SW	391	901	Bruch	Bruch
	WS	367	616	Bruch	Bruch
2.4858 (Incoloy 825)	A	290	626	49	53
	S	263	655	34	54
	W	197	703	51	47
	SW	267	698	40	46
	WS	175	312	Bruch	Bruch
2.4610 (Hastelloy C 4)	A	410	794	59	55
	S	333	805	49	58
	W	325	787	66	57
	SW	269	788	53	58
	WS	236	789	60	58

$R_{p0,2}$ = Dehngrenze; R_m = Zugfestigkeit; A_5 = Bruchdehnung

Z = Brucheinschnürung

A = Anlieferungszustand; S = geschweißt; W = wärmebehandelt;

SW = geschweißt und wärmebehandelt, WS = wärmebehandelt und geschweißt

Tab. 6: Ergebnisse der Härteprüfung (Vickershärte HV 50) an Proben im "Anlieferungszustand" (A) und im "wärmebehandelten Zustand" (W)

Werkstoff	A - Zustand			W - Zustand				
	Eindrücke			Eindrücke				
	1	2	3	1	2	3	4	5
1.4306	143	146	145	130	128	128	129	128
1.4417	266	266	266	270	268	264	268	270
1.4439	195	189	194	174	176	178	176	175
1.4462	255	249	253	330	340	334	335	331
1.4539	156	159	158	150	152	152	150	152
1.4558	133	136	137	147	147	147	148	146
1.0566	188	180	181	123	125	122	122	124
2.4856	265	259	263	248	249	253	252	248
2.4858	195	188	217	160	159	163	161	162
2.4610	220	215	213	189	190	189	191	189

Tab. 7: Übersicht über Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen

Werkstoff Nr.	Hauptgefüge- bestandteile	Phasenneubildung durch Wärmebehandlung	Korngröße nach ASTM-Klasseneinteilung		Oberflächenbereich nach Wärmebehandlung
			Anlieferungszustand	nach Wärmebehandlung	
1.4439	Austenit	an Korngrenzen und in Seigerungslagen	6	5	vereinzelt Oxidbelag bis 30 µm stark
2.4610	Austenit	keine neue Phase	5/6	4/5	Oxidbelag bis 40 µm stark
2.4856	Austenit	an Korngrenzen	9 und 11	9	Korngrenzenoxidation bis 10 µm tief
1.4558	Austenit	an Korngrenzen	2 und 5	2 und 4	vereinzelt Oxidbelag bis 20 µm stark
1.4462	Austenit+ Ferrit	an α/γ -Grenzen	langgestreckte Körner parallel zur Walzebene		Oxidbelag bis 40 µm stark
1.4539	Austenit	an Korngrenzen und in Seigerungslagen	3/4	3/4	Oxidbelag bis 20 µm stark
2.4858	Austenit	an Korngrenzen und in Seigerungslagen	4/5	4/5	Oxidbelag bis 20 µm stark
1.0566	Perlit + Ferrit	keine neue Phase	11	7	Randentkohlung bis 350 µm, Oxidbelag bis 100 µm stark
1.4417	Austenit + Ferrit	an α/γ -Grenzen	langgestreckte Körner parallel zur Walzebene		Oxidbelag bis 60 µm stark
1.4306	Austenit	keine neue Phase	5/6	6	Oxidbelag bis 40 µm stark

Tab. 8: Ergebnisse der Loch- und Spaltkorrosion an Massenverlustproben
(ebene Proben) nach der letzten Probenahme
(quinäre Salzlösung, 170°C, 1 bar)

Werkstoff	Zustand	maximale Versuchsdauer (d)	Lochfraß	Spaltkorrosion am Faden
1.4306	A W	246	x x	x x
1.4417	A W	243	x x	- -
1.4439	A W	251	x x	x x
1.4462	A	236	x	x
1.4539	A W	247	x x	x x
1.4558	A W	248	x x	- -
1.0566	A W	201	- -	- -
2.4856 (Inconel 625)	A W	248	x x	x x
2.4858 (Incoloy 825)	A W	235	x x	x x
2.4610 (Hastelloy C4)	A W	432	- -	- -
1.4591 (ELA-Ferrit)	A	135	x	x
3.7025.10 (Ti-Pd)	A	130	x	-

- = keine Korrosion; x = Auftreten von Korrosion

A = Anlieferungszustand; W = wärmebehandelt

Tab. 9: Ergebnisse der Loch- und Spaltkorrosion an U-Proben von Nickelbasislegierungen und Ti-Pd (quinäre Salzlösung, T = 170°C, p = 1 bar)

Werkstoff	Zustand	max. Prüfzeit (d)	Lochkorrosion	Spaltkorrosion
2.4856 (Inconel 625)	S	248	stark, Schweißnaht und Fläche	stark
	SW	248	geringfügig auf Fläche	mäßig
	WS	167	mäßig bei Risch in WEZ++) und Kanten	mäßig
2.4858 (Incoloy 825)	S	235	stark an Schweißnaht, mäßig in WEZ, an Kanten und auf Fläche	stark
	SW	235	stark an Schweißnaht, an Kanten und auf Fläche	stark
	WS	153	mäßig an Schweißnaht, stark an Kanten und Risch	mäßig
2.4610 (Hastelloy C4)	S	348	WEZ geringfügig	keine
	SW	348	keine	keine
	WS	348	keine	keine
3.7025.10 +) (Ti-Pd)	A	130	vereinzelt	keine
	S	130	an Kanten und Fläche	
1.4591 (ELA-Ferrit)	A	135	stark an Schweißnaht und Fläche	mäßig
	S	135		

S = geschweißt; SW = geschweißt und wärmebehandelt

WS = wärmebehandelt und geschweißt

A = Anlieferungszustand

+) Keine Untersuchung im SW- und WS-Zustand

++) WEZ = Wärmeeinflußzone

Tab. 10: Ergebnisse der Spannungsrißkorrosionsprüfung an U-Proben in quinärer Salzlösung bei T = 170°C und p = 1 bar

Werkstoff-Nr.	Werkstoff-zustand	Standzeit (d)		
		Probe 1	Probe 2	Probe 3
1.4306	S	< 1	< 1	< 1
	SW	< 1	< 1	< 1
	WS	< 1	< 1	< 1
1.4417	S	< 1	< 1	< 1
	SW	beim Biegen gebrochen		< 1
	WS	< 1	< 1	< 1
1.4439	S	< 1	< 1	< 1
	SW	< 1	< 1	< 1
	WS	< 1	< 1	< 1
1.4462	S	< 1	< 1	< 1
	SW	beim Biegen gebrochen		
	WS	beim Biegen gebrochen		
1.4539	S	< 11	< 11	< 14
	SW	< 11	< 14	< 18
	WS	< 11	< 11	< 14
1.4558	S	< 25	< 25	< 54
	SW	< 11	< 11	< 11
	WS	< 11	< 18	< 18
2.4856 (Inconel 625)	S	> 248	> 248	> 248
	SW	> 248	> 248	> 248
	WS	> 248	> 248	> 248
2.4858 (Incoloy 825)	S	> 235	> 235	> 235
	SW	> 235	> 235	> 235
	WS	> 235	> 235	> 235
2.4610 (Hastelloy C 4)	S	> 432	> 432	> 432
	SW	> 432	> 432	> 432
	WS	> 432	> 432	> 432
1.4539 (ELA-Ferrit)	A	> 135	> 135	> 135
	S	> 135	> 135	> 135
3.7025 (Ti-Pd)	A	> 130	> 130	> 130
	S	> 130	> 130	> 130

S = geschweißt; SW = geschweißt und wärmebehandelt

WS = wärmebehandelt und geschweißt

A = Anlieferungszustand

Tab. 11: Beschreibung der SpRK-Erscheinungen an U-Proben nach Versuchsende
(quinäre Salzlösung, T = 170°C, p = 1 bar)

Werkstoff-Nr.	Werkstoff-zustand	Rißbildung im Bereich			
		Fläche	Risch	Schweißnaht	^{+) WEZ}
1.4306	S	x	x	x	x
	SW	x	x	x	x
	WS	x	x	x	x
1.4417	S	x	x	x	x
	SW	Kornzerfall			x
	WS	beim Biegen gebrochen			x
1.4439	S	x	x	o.B.	o.B.
	SW	x	x	o.B.	o.B.
	WS	x	o.B.	o.B.	o.B.
1.4462	S	x	x	o.B.	o.B.
	SW	beim Biegen gebrochen			
	WS	beim Biegen gebrochen			
1.4539	S	x	x	o.B.	o.B.
	SW	x	x	x	x
	WS	x	-	x	x
1.4558	S	o.B.	o.B.	o.B.	x
	SW	o.B.	o.B.	x	o.B.
	WS	o.B.	o.B.	x	o.B.
2.4856 (Inconel 625)	S	o.B.	o.B.	o.B.	o.B.
	SW	o.B.	o.B.	o.B.	o.B.
	WS	o.B.	o.B.	o.B.	o.B.
2.4858 (Incoloy 825)	S	Anrisse	o.B.	o.B.	o.B.
	SW	o.B.	o.B.	o.B.	o.B.
	WS	Anrisse		o.B.	o.B.
2.4610 (Hastelloy C 4)	S SW WS	keine Rißbildung nach 432 Tagen			
1.4591 (ELA - Ferrit)	A	keine Risse nach 135 Tagen			
3.7025 (Ti-Pd)	A	keine Risse nach 130 Tagen			

x = Spannungsrißkorrosion;

o.B. = ohne Befund; ^{+) WEZ} = Wärmeeinflußzone

Tab. 12: Ergebnisse der interkristallinen Korrosionsprüfung (IK) nach mikroskopischer, visueller und gravimetrischer Auswertung

Werkstoff-Nr.	Werkstoff-zustand	Strauß-Lösung		Streicher Prüfzeit (Stunden)	Ergebnis	
		DIN 50 914	abgewandelt		Strauß	Streicher
1.4306	S, WS, SW	x	-	-	keine IK	-
1.4417	S, WS, SW	-	x	-	keine IK	-
1.4439	S, WS, SW	x	-	-	keine IK	-
1.4462 +)	S	-	x	-	keine IK im S-Zustand	-
1.4539	S, WS, SW	-	x	-	keine IK	-
1.4558	S, WS, SW	-	-	90 h (S) 42 h (WS) 70 h (SW)	-	IK
2.4610 (Hastelloy C 4)	S, WS, SW	-	-	24 h	-	geringe IK
2.4856 (Inconel 625)	S, WS, SW	-	-	120 h	-	IK
2.4858 (Incoloy 825)	S, WS, SW	-	-	120 h	-	keine IK im S-Zustand, sonst IK

x = durchgeführte Prüfungsart, S = geschweißter Zustand, WS = wärmebehandelt und geschweißt

SW = geschweißt und anschließend wärmebehandelt

+) keine Prüfung der Zustände WS und SW, da Proben gebrochen

Tab. 13: Ergebnisse der IK-Prüfung nach ASTM Designation G28-72
(Streicher-Test)

Werkstoff Nr.	Zustand	Versuchsdauer	Massenverlust ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
2.4610	A +)	24 h	103,0
	W ++)	24 h	153,7
2.4856	A	120 h	11,2
	W	120 h	36,4
1.4558	A	48 h	23,0
		72 h	26,7
		120 h	39,5
	W	48 h	63,3
		72 h	149,2
		120 h	1252,0
2.4858	A	120 h	6,5
	W	120 h	17,8

+) A = Anlieferungszustand

++) W = wärmebehandelt

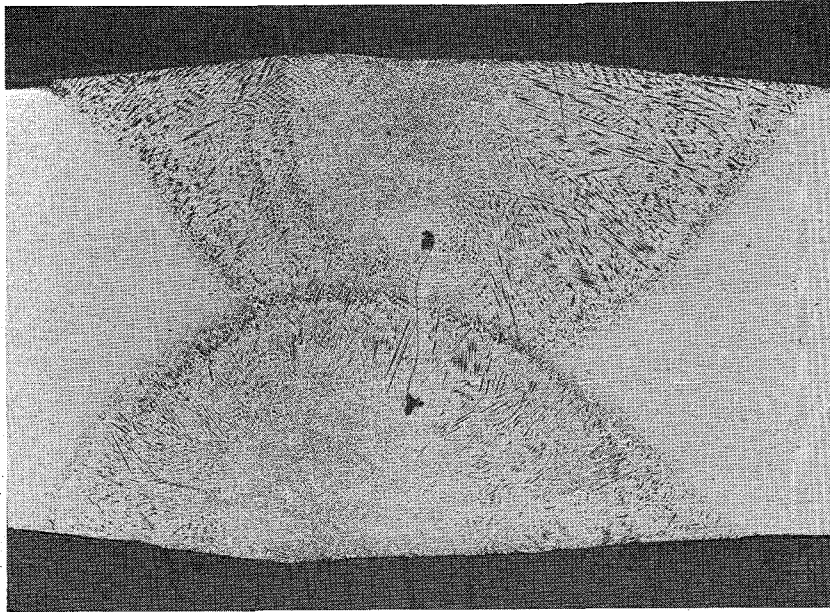


Abb.1 Makroaufnahme vom Querschliff der Schweißnaht bei Inconel 625 im WS-Zustand (Bindefehler aufgrund nicht entfernter Zunderschichten nach der Wärmebehandlung) $V = 16:1$

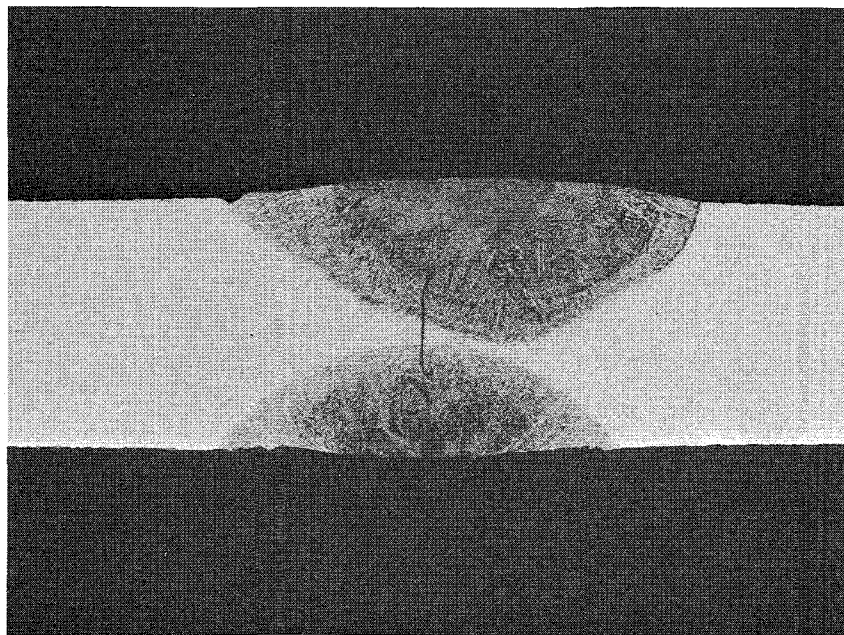


Abb.2 Makroaufnahme vom Querschliff der Schweißnaht bei dem Cr-Ni-Stahl 1.4439 im WS-Zustand (Bindefehler aufgrund nicht entfernter Zunderschichten nach Wärmebehandlung) $V = 10:1$

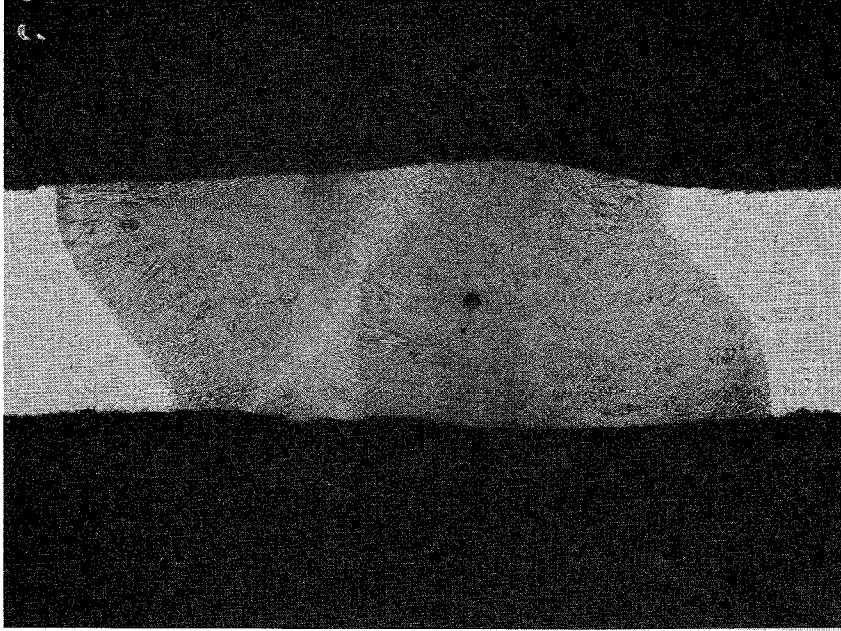


Abb.3 Makroaufnahme vom Querschliff der Schweißnaht bei dem Cr-Ni-Stahl 1.4539 im WS-Zustand (Bindefehler aufgrund nicht entfernter Zunderschichten nach der Wärmebehandlung) $V = 10:1$

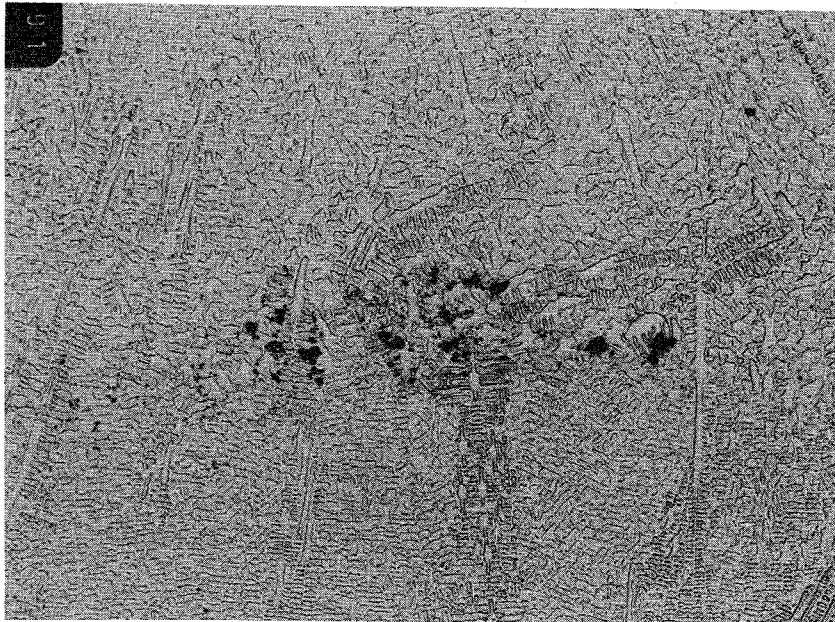


Abb.4 Querschliff der Schweißnaht bei Inconel 625 im WS-Zustand (Oxideinschlüsse aufgrund ungenügender Entzunderung nach der Wärmebehandlung) $V = 112:1$

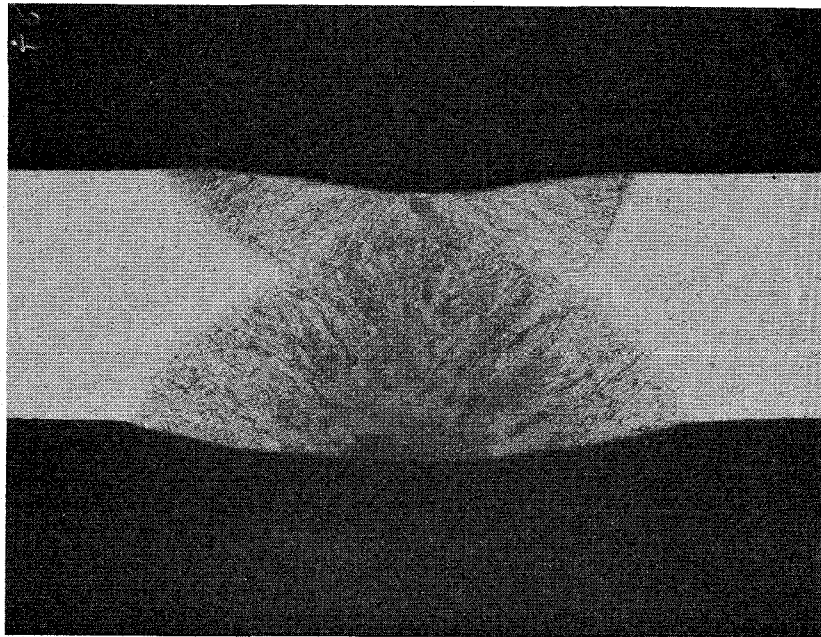


Abb.5 Makroaufnahme vom Querschliff der Schweißnaht bei Inconel 625 (Nr. 2.4856) im WS-Zustand nach vollständiger Entzunderung vor dem Schweißen (ungestörte Schweißnaht) $V = 10:1$

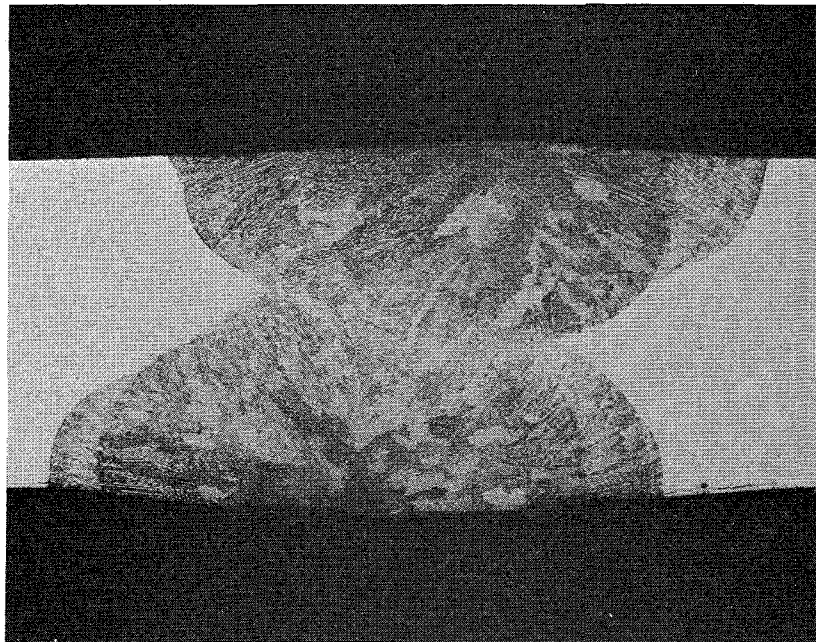


Abb.6 Makroaufnahme vom Querschliff der Schweißnaht bei Hastelloy C4 (Nr. 2.4610) im WS-Zustand nach vollständiger Entzunderung vor dem Schweißen (ungestörte Schweißnaht) $V = 10:1$

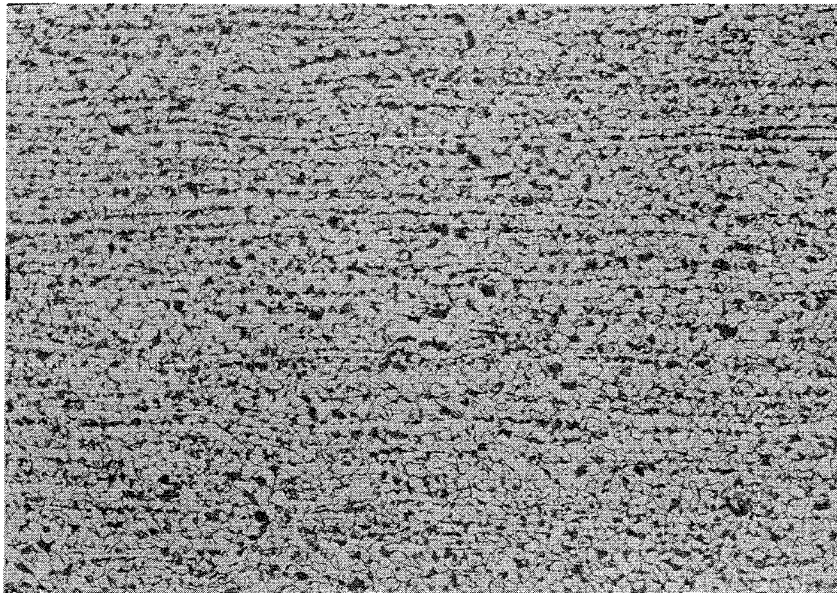


Abb.7 Querschliff des Feinkornbaustahls 1.0566 im Anlieferungszustand (V = 200:1, geätzt mit Nital) Nital = 2% alkoholische HNO_3

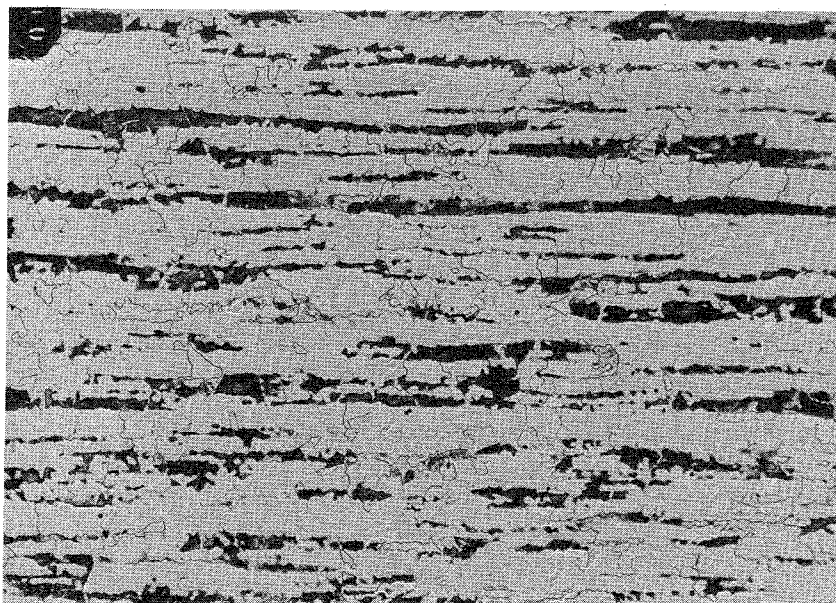


Abb.8 Querschliff des Feinkornbaustahls 1.0566 nach der Wärmebehandlung (Kornvergrößerung) (V = 100:1, geätzt mit Nital)

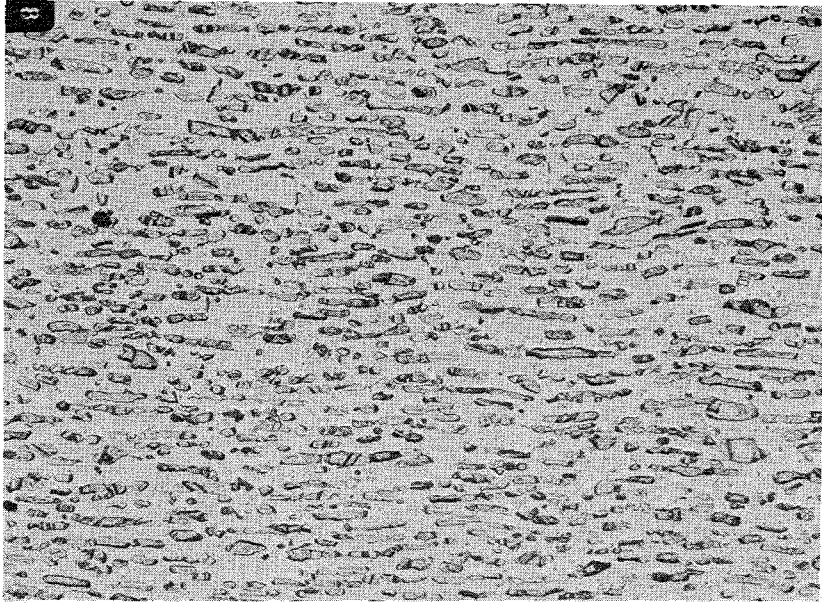


Abb.9 Querschliff des Cr-Ni-Stahls 1.4417
im Anlieferungszustand
(V = 200:1, geätzt mit Nital)

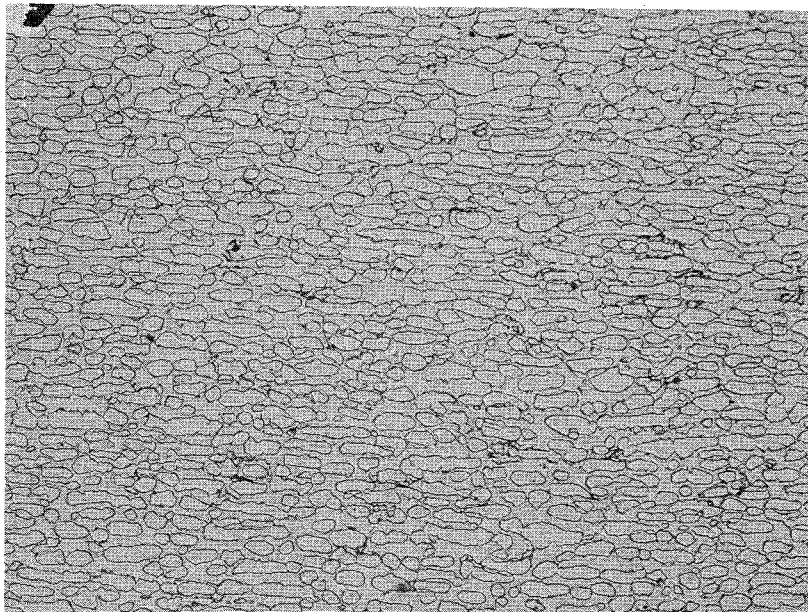


Abb.10 Querschliff des Cr-Ni-Stahls 1.4417
nach der Wärmebehandlung (Phasen-
neubildung)
(V = 200:1, geätzt mit Nital)

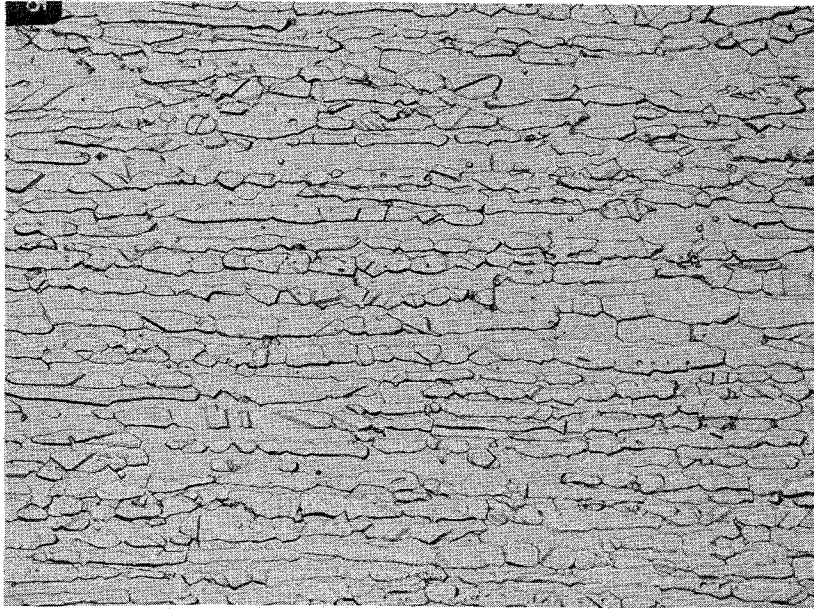


Abb.11 Querschliff des Cr-Ni-Stahls 1.4462
im Anlieferungszustand
(V = 500:1, geätzt mit Nital)



Abb.12 Querschliff des Cr-Ni-Stahls 1.4462
nach der Wärmebehandlung (Phasen-
neubildung)
(V = 500:1, geätzt mit Nital)

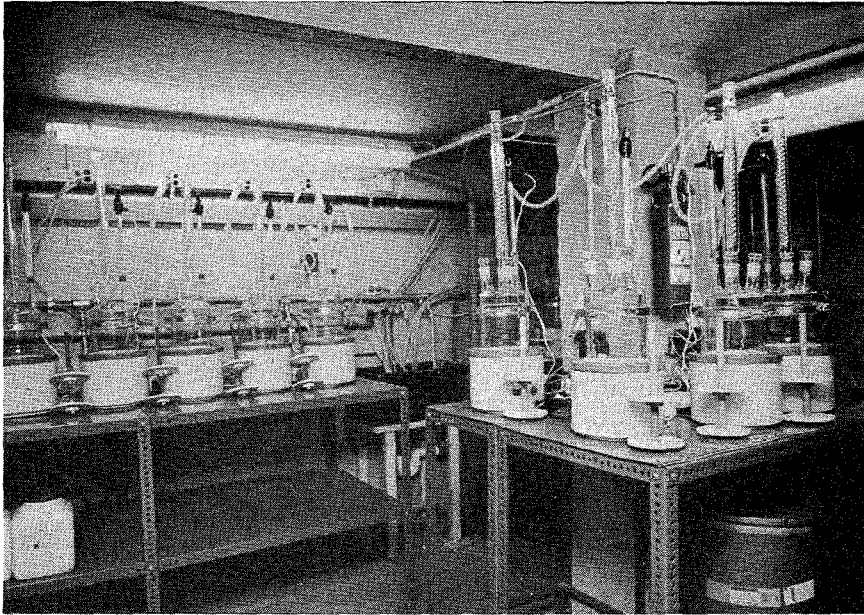


Abb.13 Teil des Versuchsstandes für die Korrosionsuntersuchungen in quinärer Salzlösung

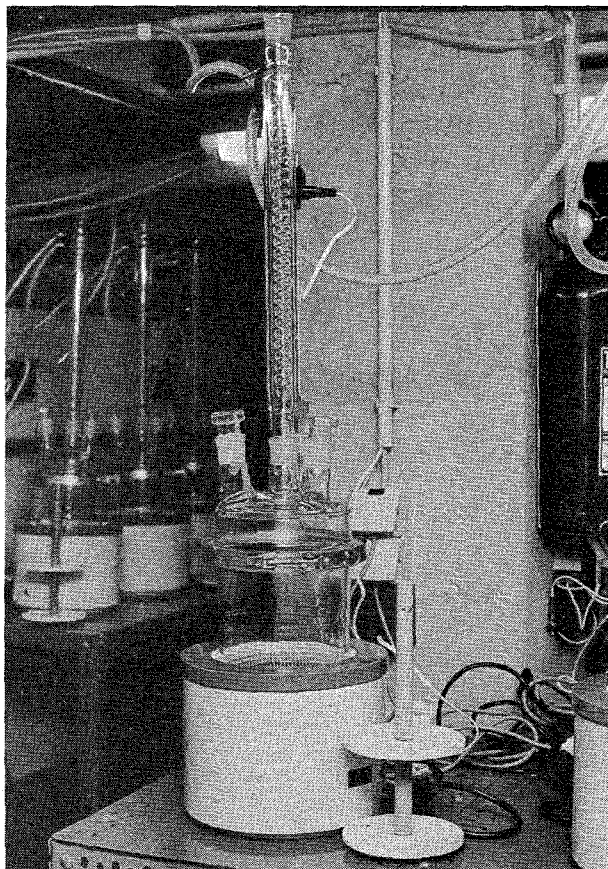


Abb.14 Prüfgefäß für die Korrosionsuntersuchungen mit Heizhaube, Rückflußkühler, Kontaktthermometer und Probenhalterung

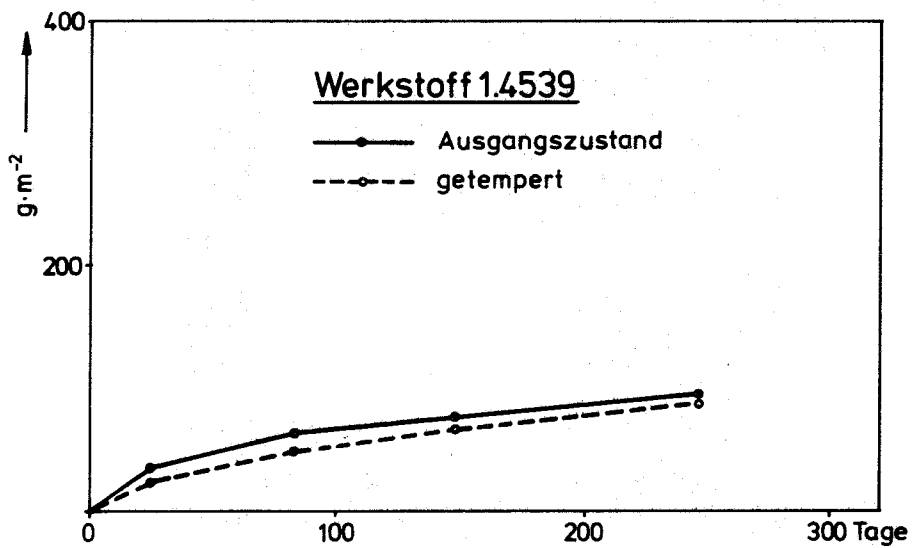
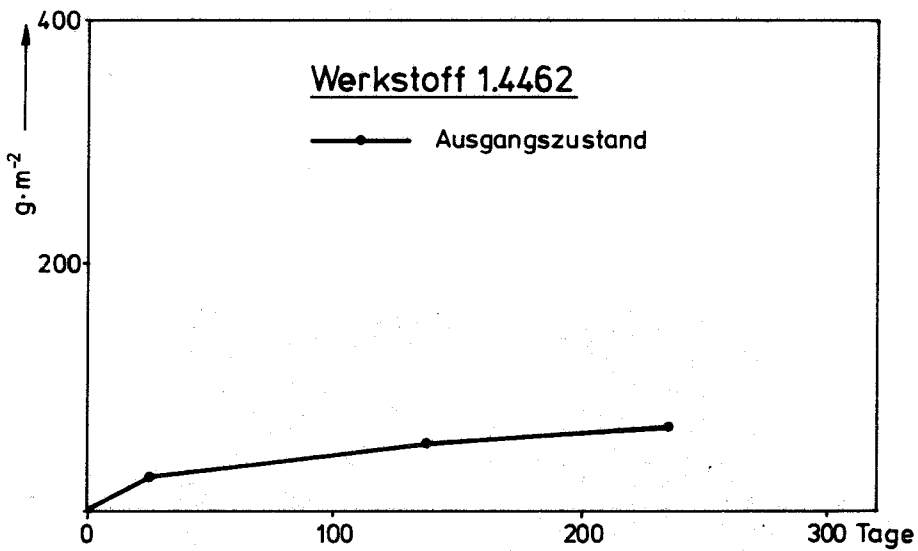
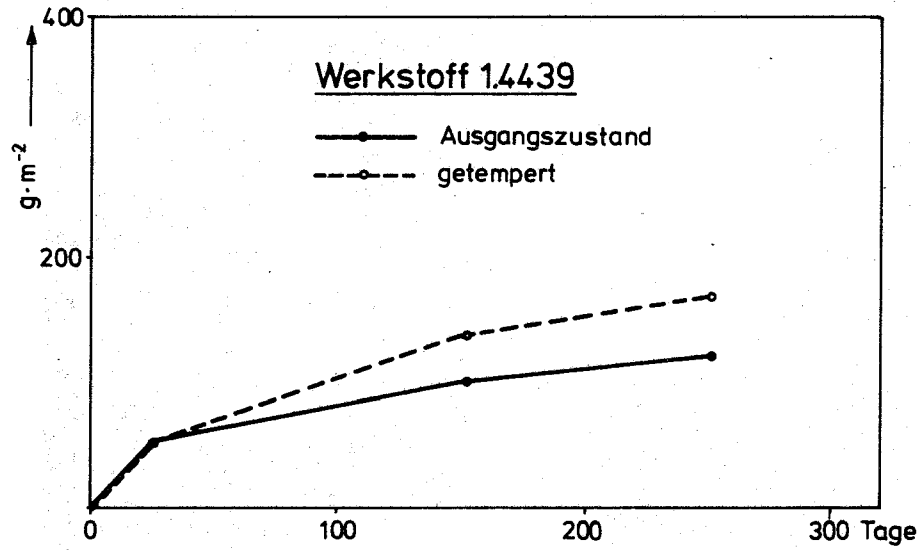


Abb.15 Massenverluste der Werkstoffe
Nr. 1.4439, 1.4462 und 1.4539
in quinärer Salzlösung bei
T = 170°C und p = 1 bar

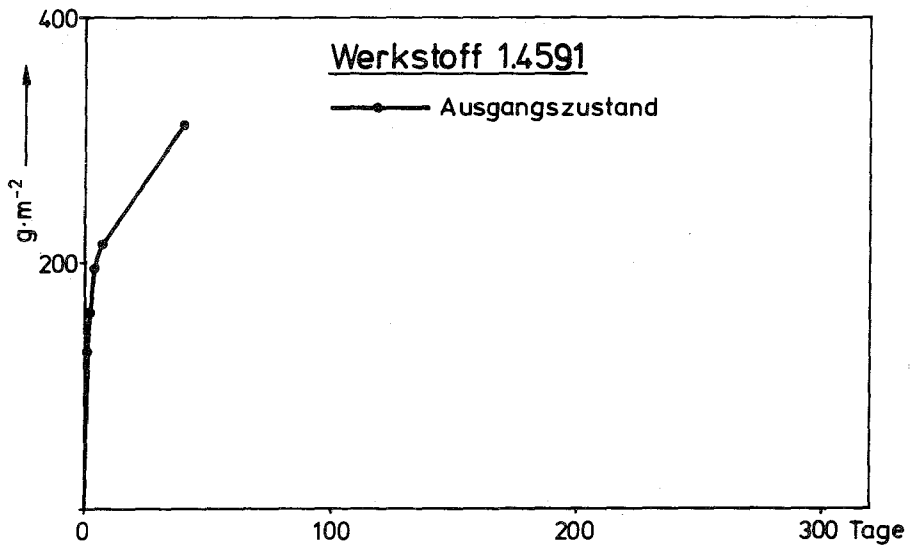
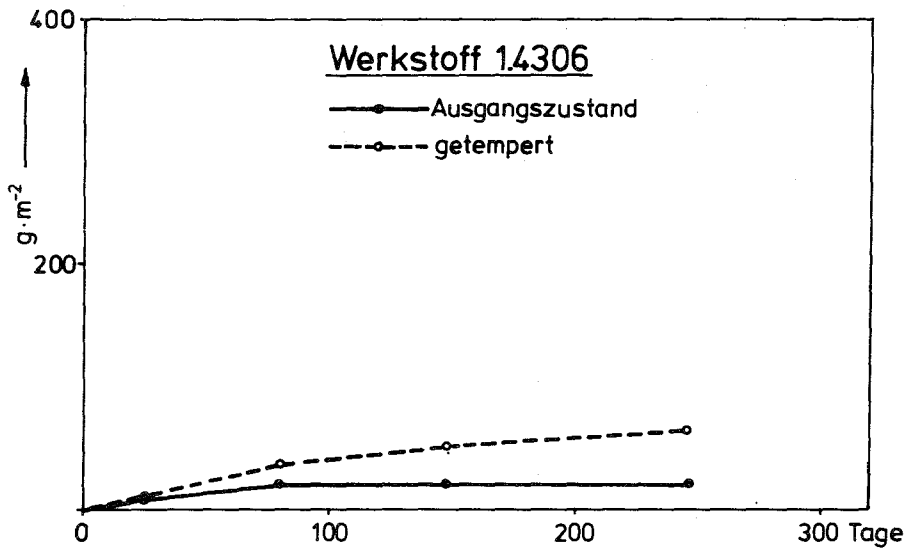
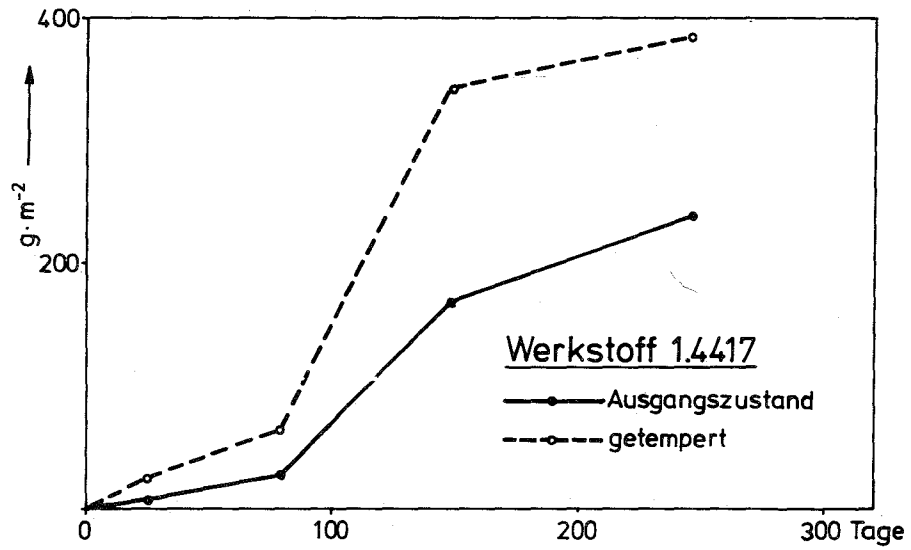


Abb.16 Massenverluste der Werkstoffe
Nr. 1.4417, 1.4306 und 1.4591
in quinärer Salzlösung bei
 $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$

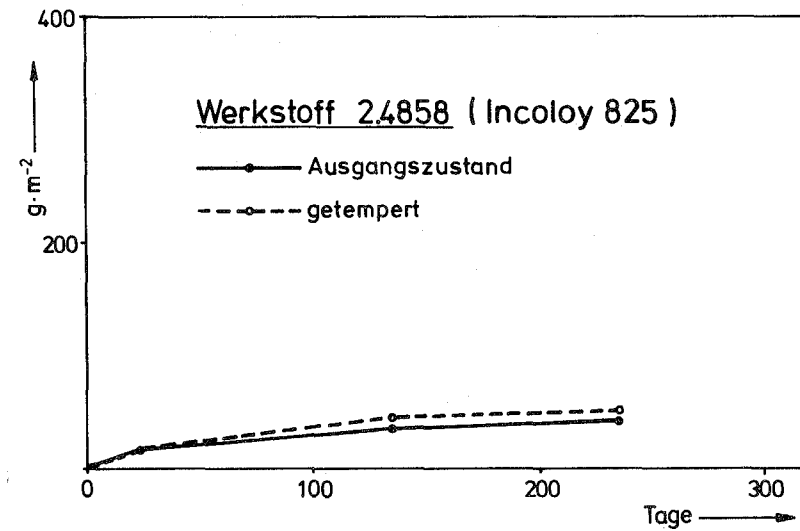
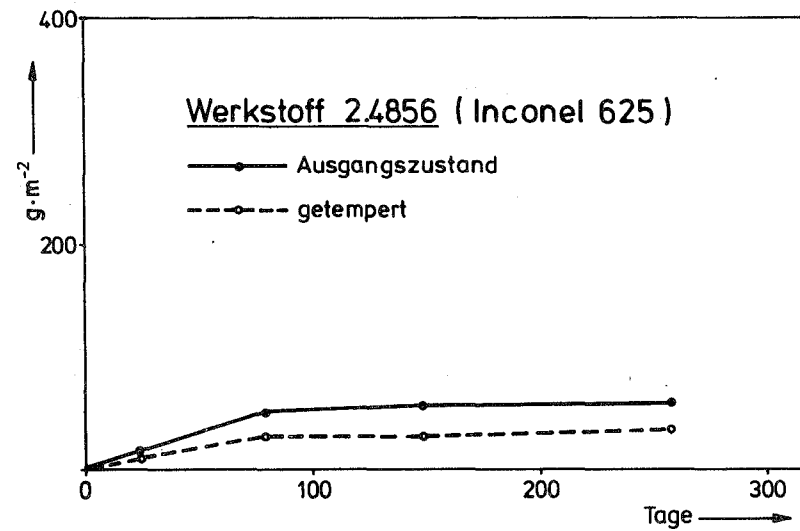
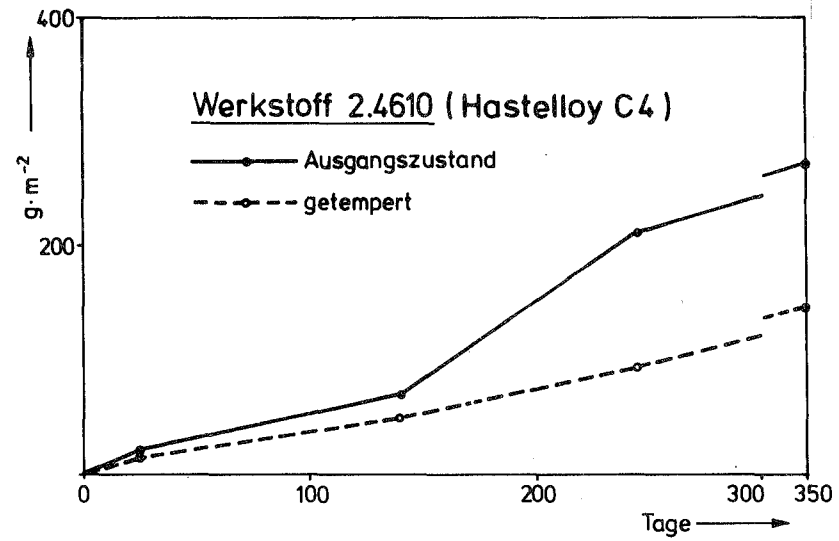
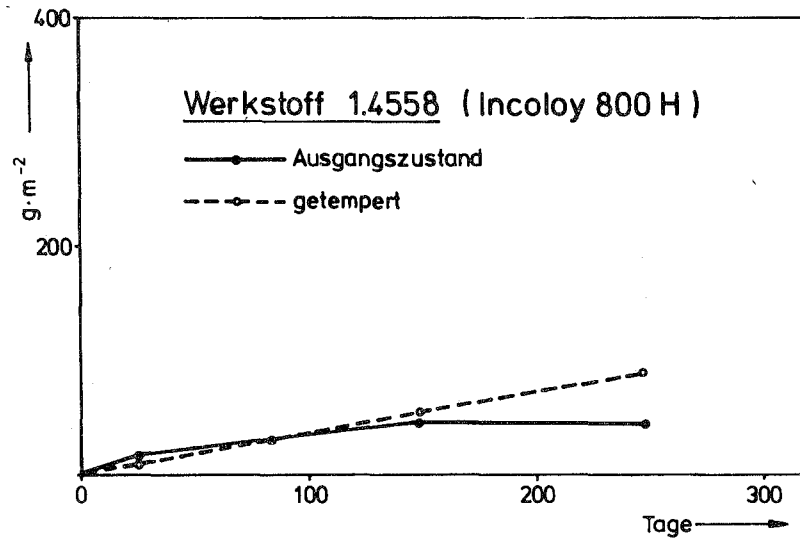


Abb.17 Massenverluste der Werkstoffe Nr. 1.4558, 2.4610, 2.4856 und 2.4858 in quinärer Salzlösung ($T = 170^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$)



Werkstoff Nr. 2.4610 unbehandelt
244 Tage in Q-Lauge (T=170 °C, p=1 bar)

0,1mm
1,0mm



Werkstoff Nr. 2.4610 getempert
244 Tage in Q-Lauge (T=170 °C, p=1 bar)

0,1mm
1,0mm

Abb.18 Oberflächenprofile der Massenverlustproben des
Werkstoffs Nr. 2.4610, NiMo16Cr16Ti, Hastelloy C4

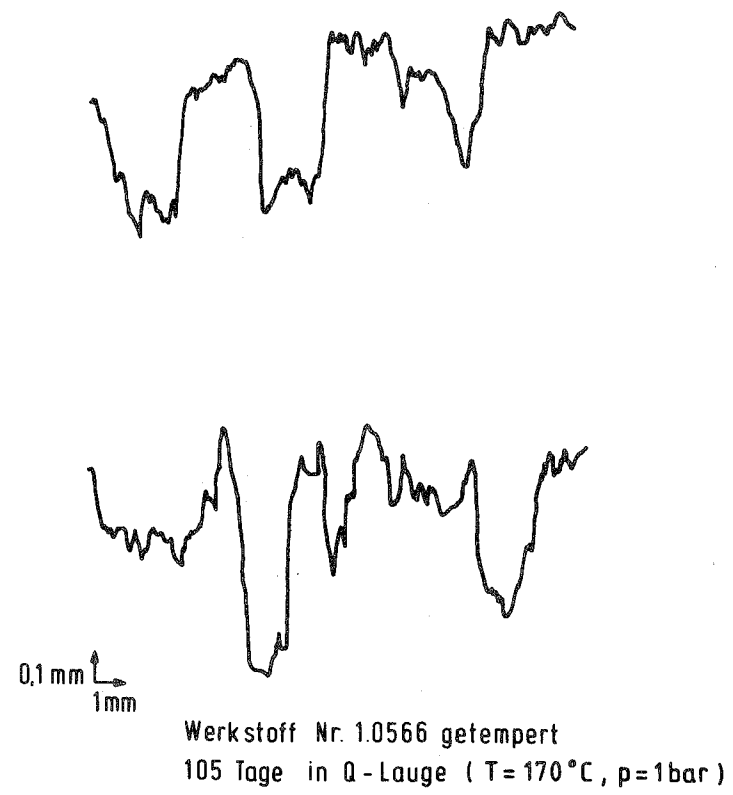
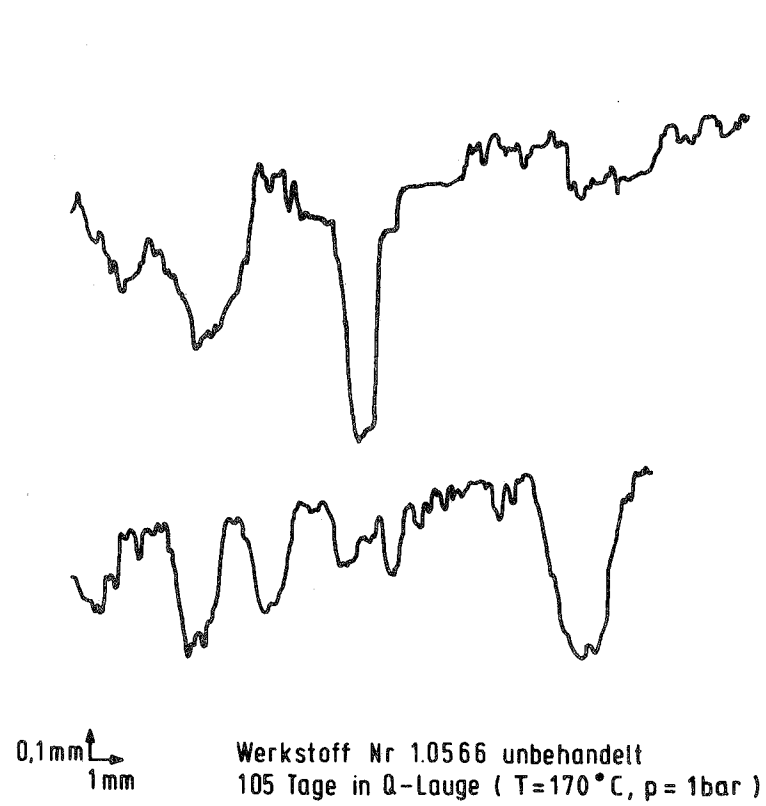
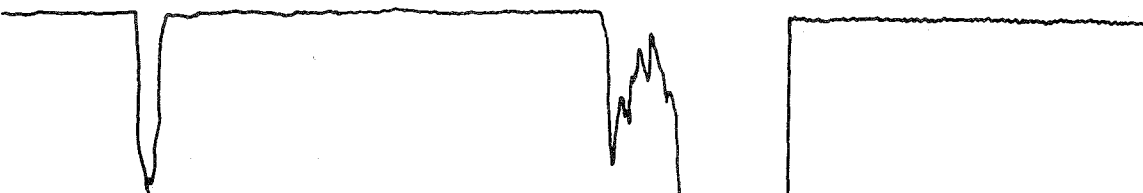


Abb.19 Oberflächenprofile der Massenverlustproben des Feinkornbaustahls 1.0566



0,1 mm
1,0 mm

Werkstoff Nr. 2.4856 unbehandelt
248 Tage in Q-Lauge
(T = 170 °C, p = 1 bar)



0,1 mm
1,0 mm

Werkstoff Nr. 2.4856 getempert
248 Tage in Q-Lauge
(T = 170 °C, p = 1 bar)

Abb.20 Oberflächenprofile der Massenverlustproben des
Werkstoffs Nr. 2.4856, NiCr22Mo9Nb, Inconel 625

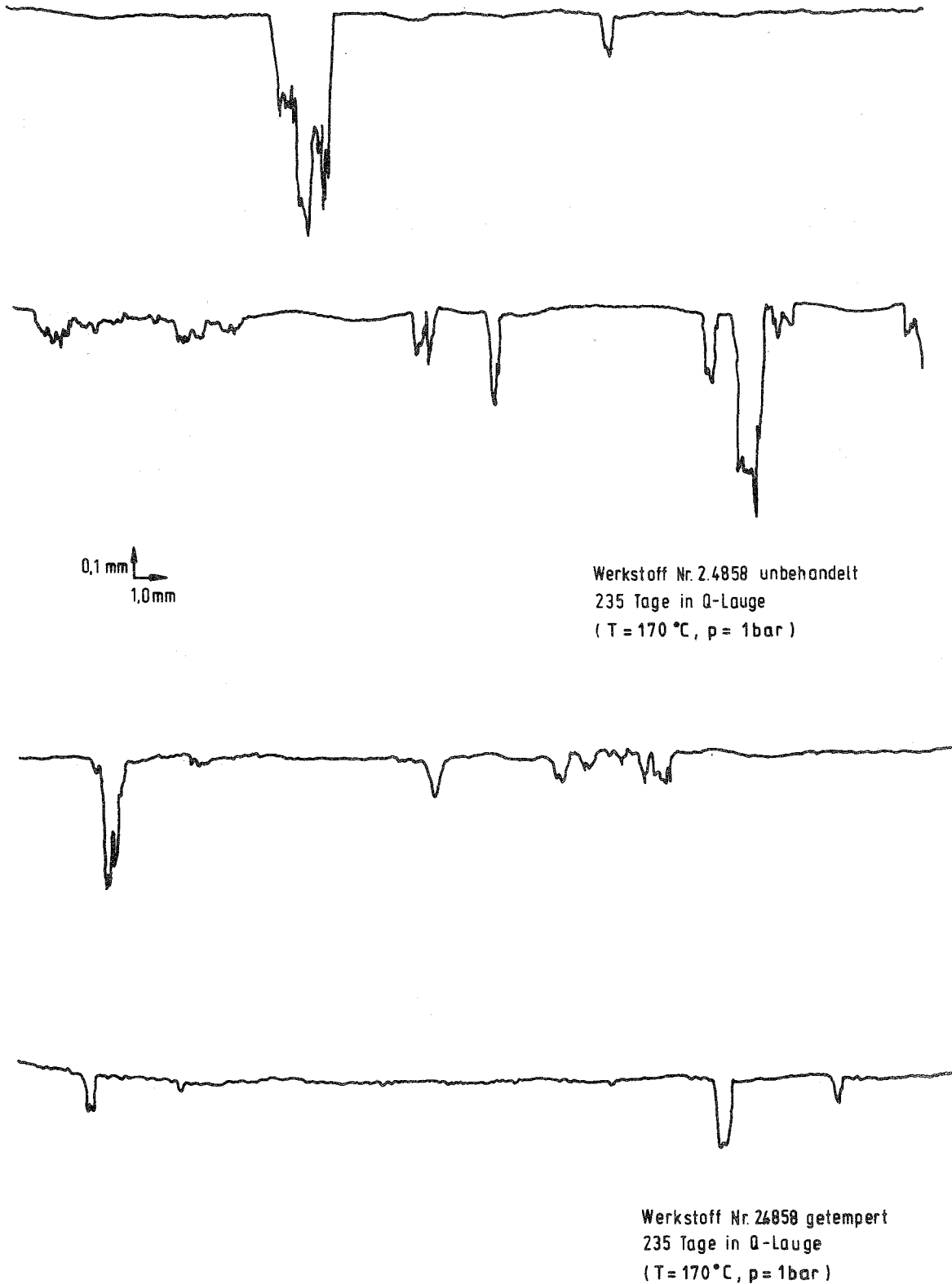


Abb. 21 Oberflächenprofile der Massenverlustproben des Werkstoffs Nr. 2.4858, NiCr21Mo, Incoloy 825

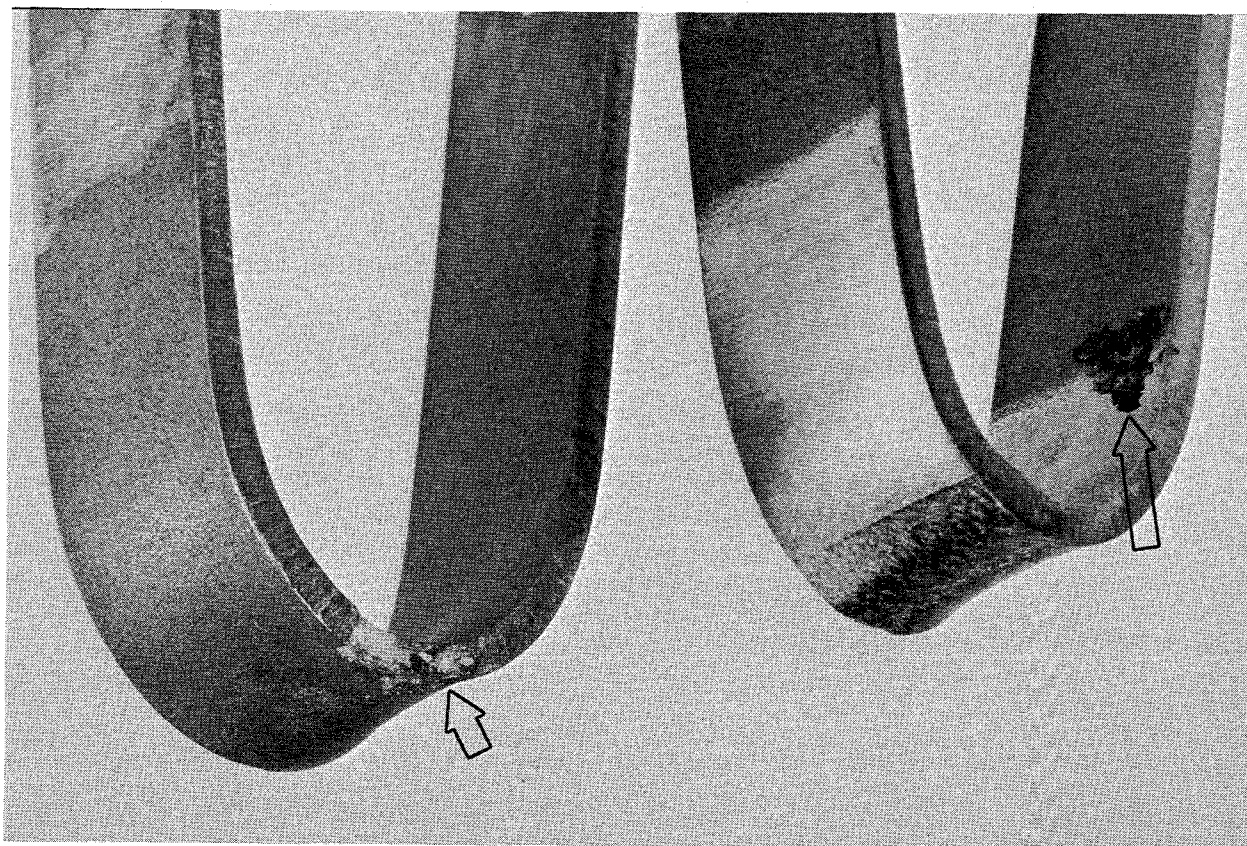


Abb.22 Lochfraßkorrosion an U-Proben der
Ti-Pd Legierung nach 130 Tagen
Auslagerung in quinärer Salzlösung
bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$
(Übersichtsaufnahme $V = 1,5:1$)

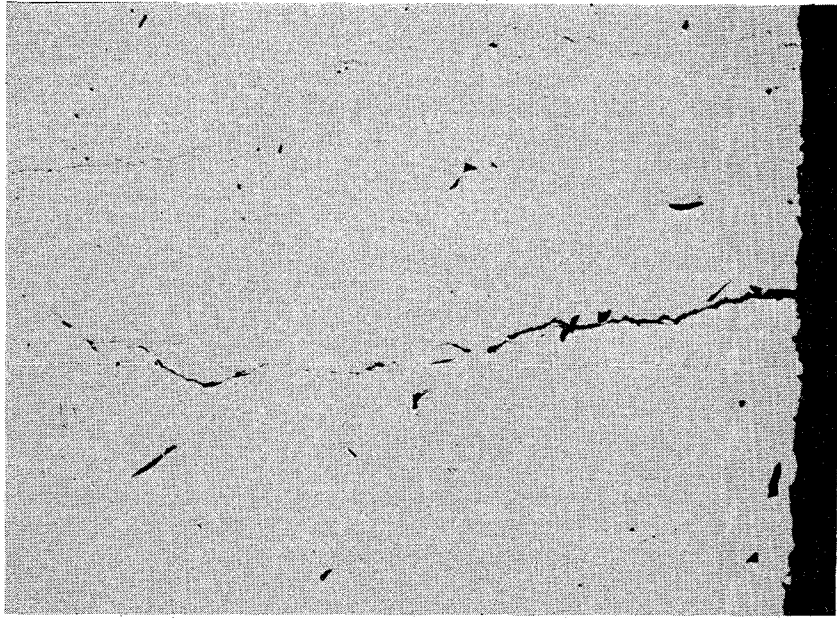


Abb.23 Transkristalline SpRK bei dem Cr-Ni-Stahl 1.4439 im geschweißten Zustand nach <1 Tag in quinäerer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar (Querschliff, $V = 63:1$)

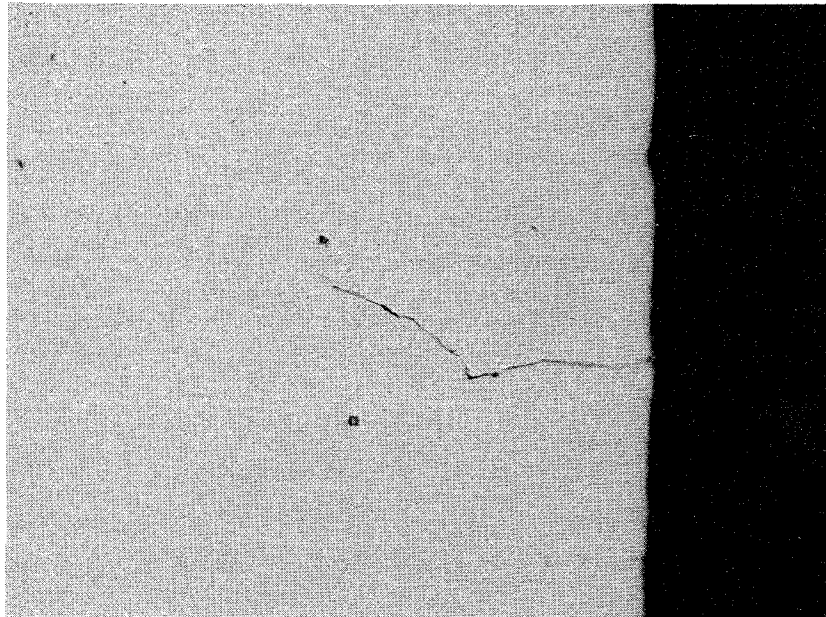


Abb.24 Transkristalline SpRK bei dem Cr-Ni-Stahl 1.4439 (Risch-Test) nach <200 Tagen in quinäerer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar (Querschliff, $V = 237:1$)

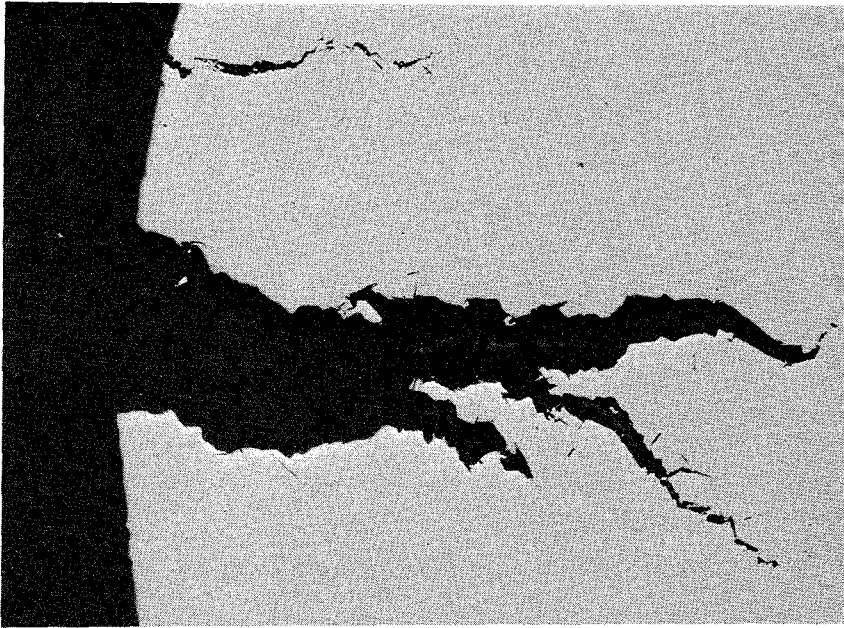


Abb.25 SpRK bei dem nickelreichen Werkstoff
1.4558 im geschweißten Zustand nach
<54 Tagen in quinäerer Salzlösung bei
 $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$
(Querschliff, $V = 23:1$)

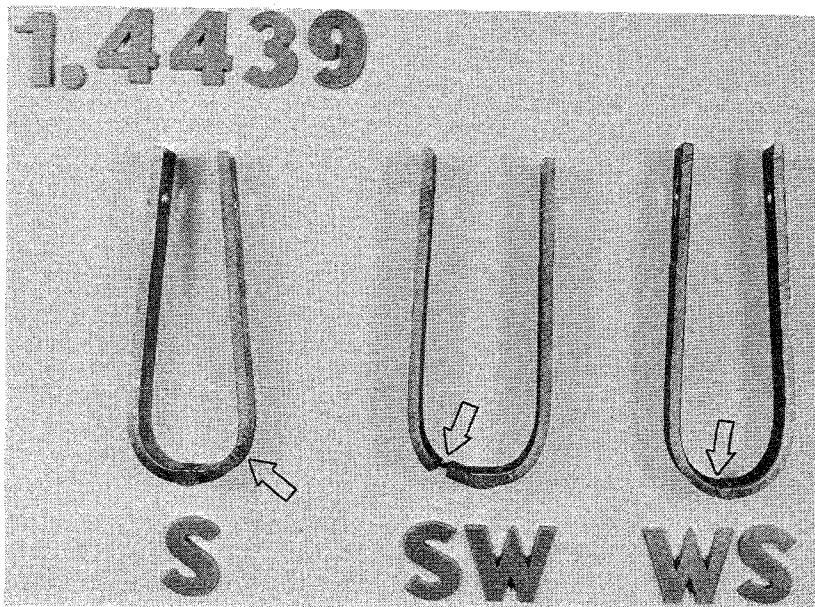


Abb. 26

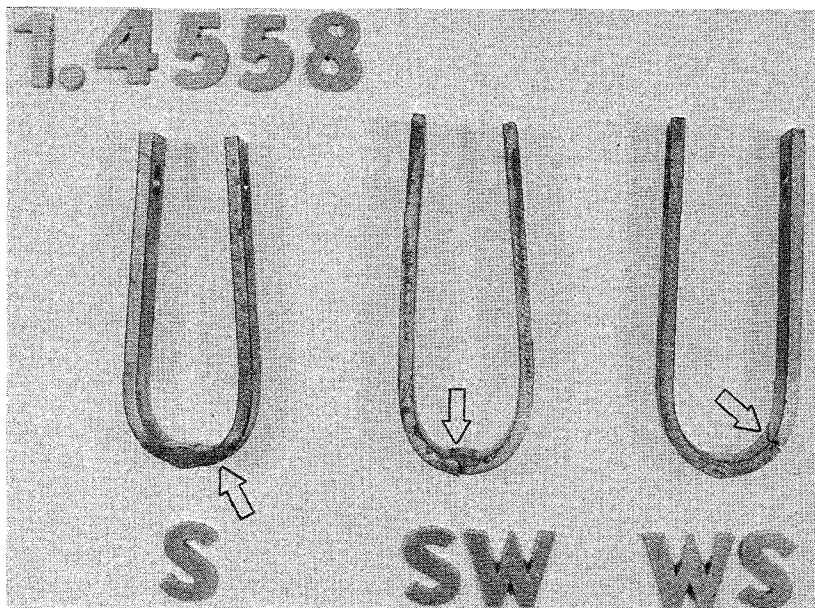


Abb. 27

Abb.26-27 SprK-Risse an U-Proben der Werkstoffe 1.4439 und 1.4558 (verschiedene Werkstoffzustände) nach Auslagerung in quinärer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ (Übersichtsaufnahmen, $V = 1:2$)

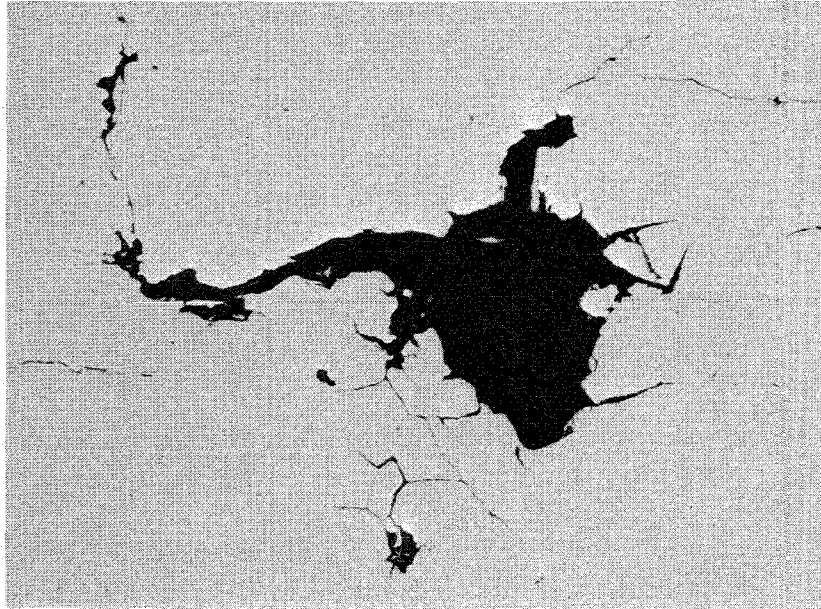


Abb.28 Interkristalline Korrosion am Werkstoff 1.4439 im wärmebehandelten Zustand nach 251 Tagen in quinärer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar (Querschliff, $V = 250:1$)

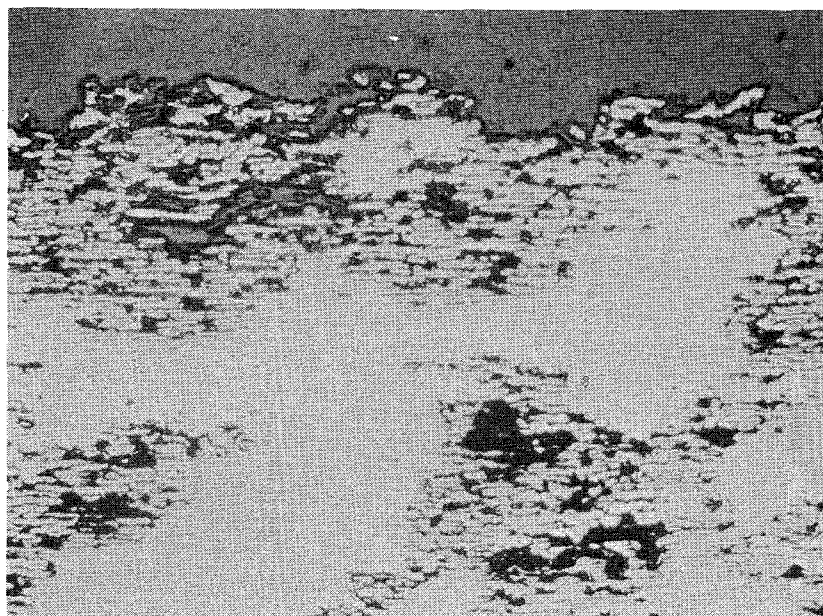


Abb.29 Interkristalline Korrosion am Werkstoff 1.4417 im wärmebehandelten Zustand nach 243 Tagen in quinärer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1$ bar (Querschliff, $V = 63:1$)

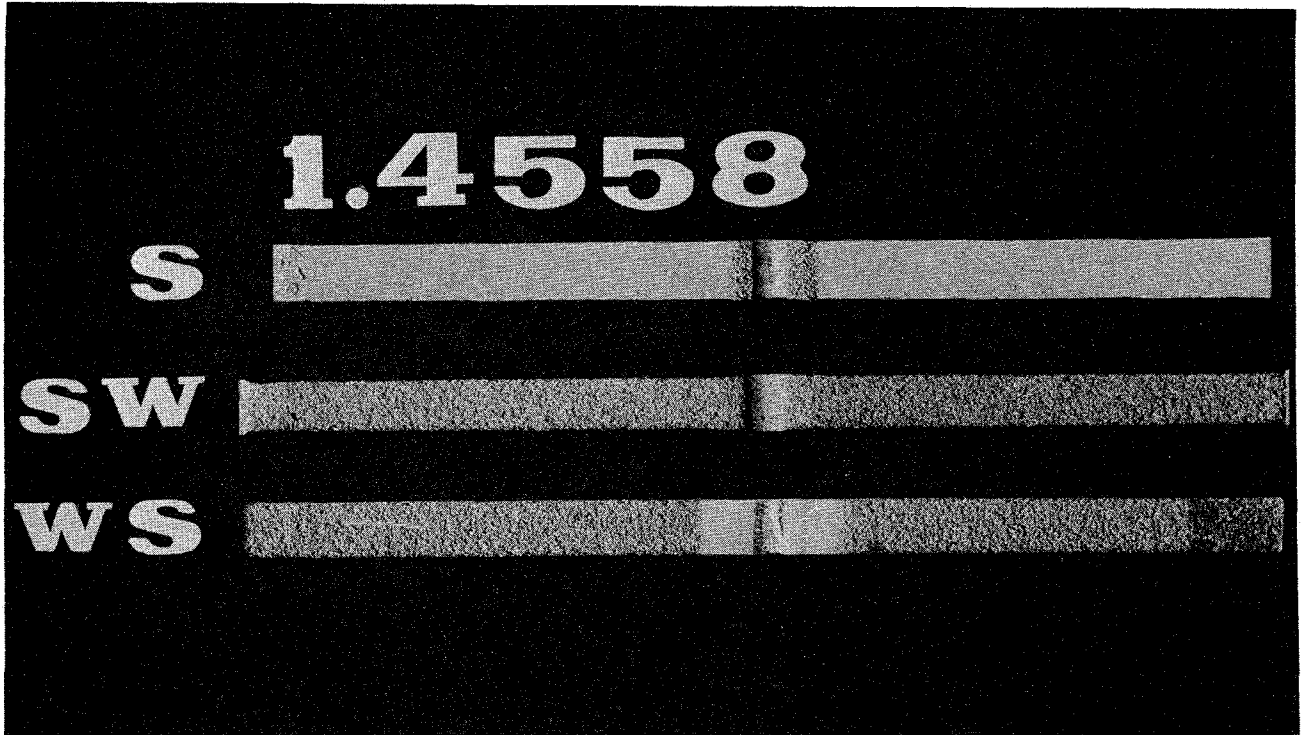


Abb.30 Interkristalliner Korrosionsangriff des Werkstoffs 1.4558 in den verschiedenen Werkstoffzuständen nach der Prüfung gemäß ASTM Designation G 28-72, Streicher Test (Übersichtsaufnahme, V = 1:1,5)

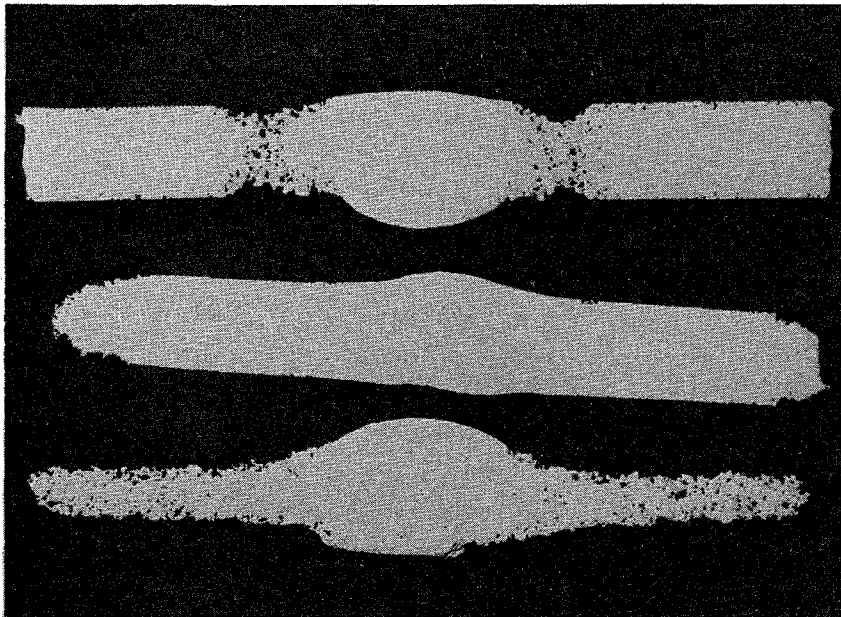


Abb.31 Detailvergrößerung (Seitenansicht) der Probe aus Abb.30. Reihenfolge der Werkstoffzustände von oben nach unten: S,WS,SW (V = 3:1)

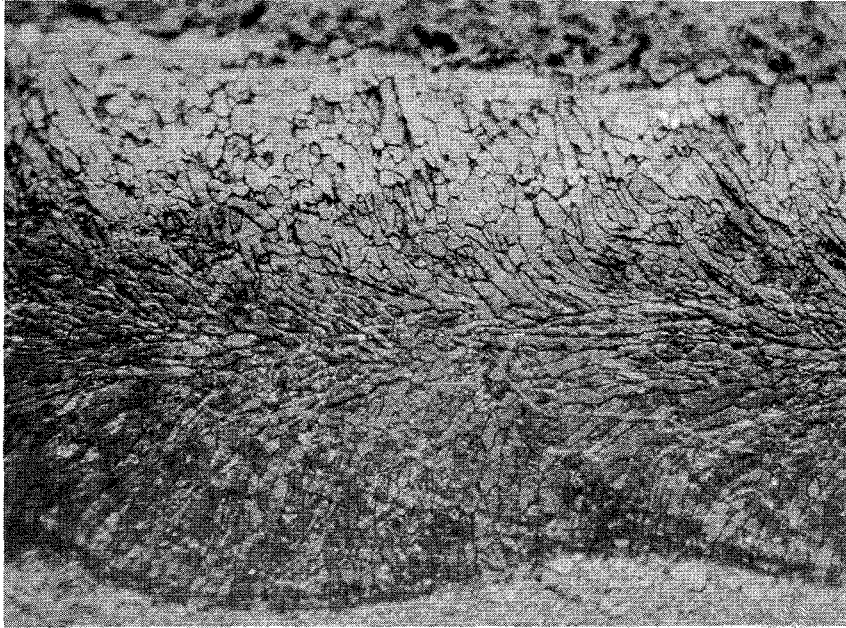


Abb.32 Korngrenzenangriff an der Schweißnaht
des Werkstoffs 1.4417 (WS-Zustand)
nach Prüfung DIN 50914 (Strauß-Test)
abgewandelt (Makroaufnahme, V = 16:1)

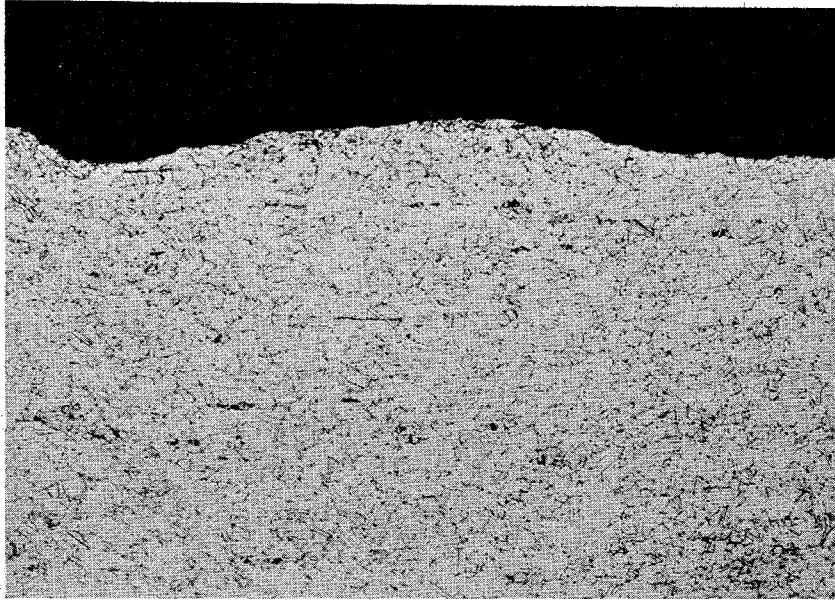


Abb.33 Querschliff des Werkstoffs 2.4856 (Inconel 625) im A-Zustand nach 248 Tagen Auslagerung in quinärer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ ($V = 200:1$)

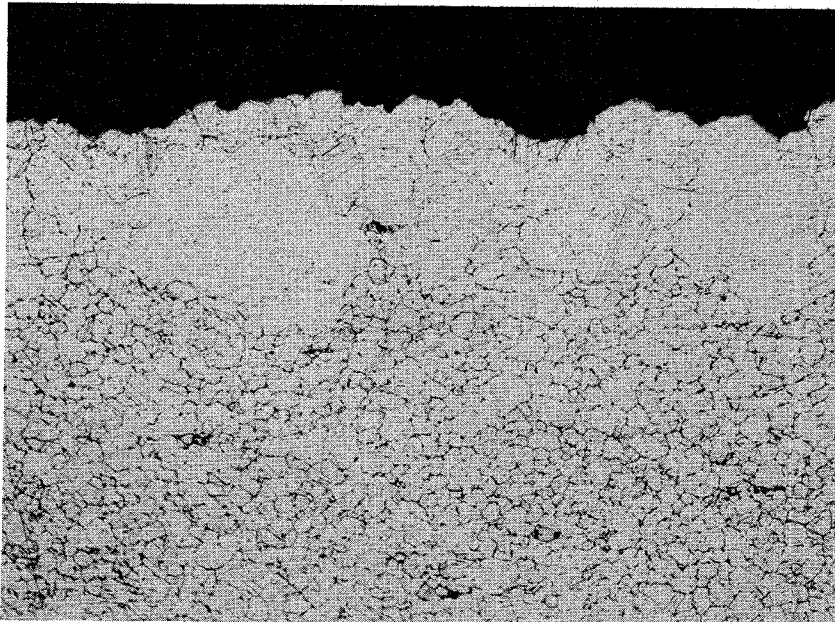


Abb.34 Wie Abb.33 nach der Wärmebehandlung (keine IK) ($V = 200:1$)

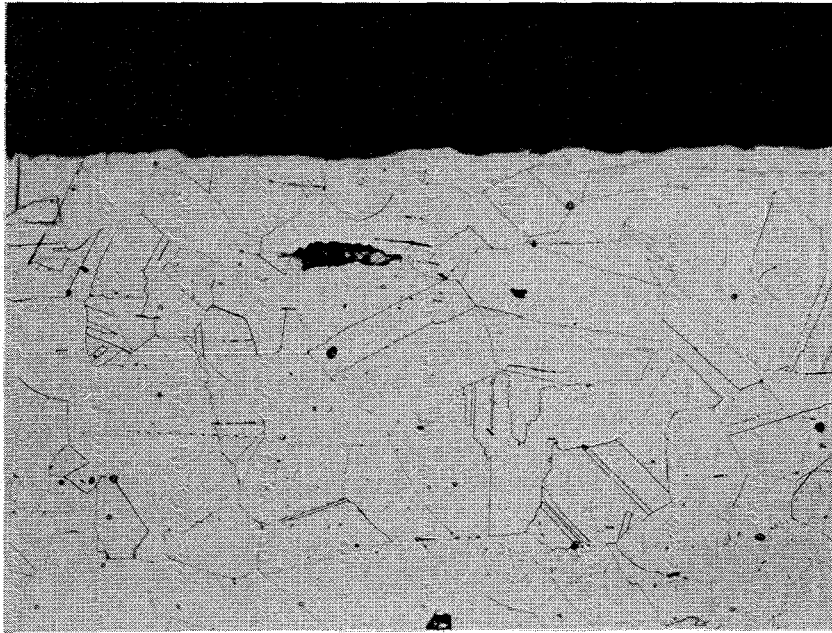


Abb.35 Querschliff des Werkstoffs 2.4858 (Incoloy 825) im A-Zustand nach 235 Tagen Auslagerung in quinäer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ ($V = 200:1$)

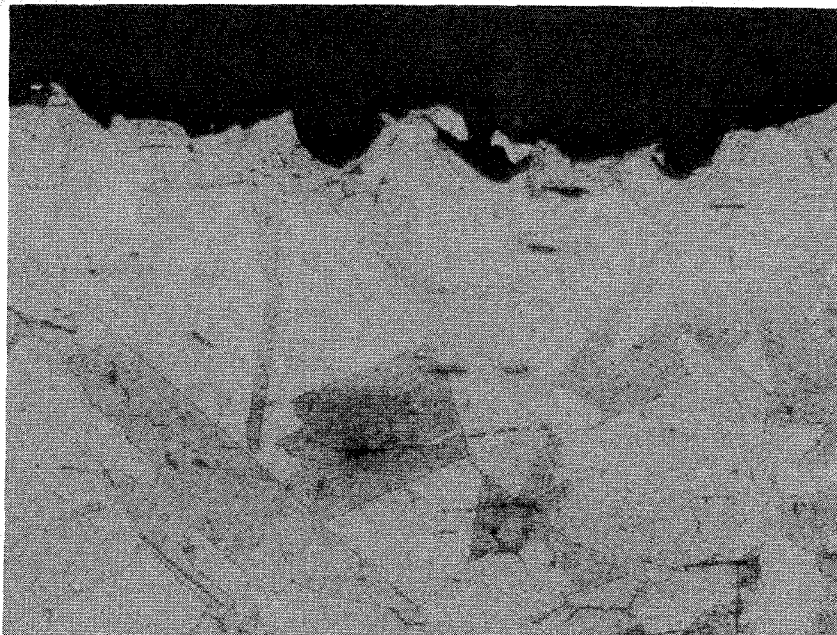


Abb.36 Wie Abb.35 nach der Wärmebehandlung (keine IK) ($V = 200:1$)

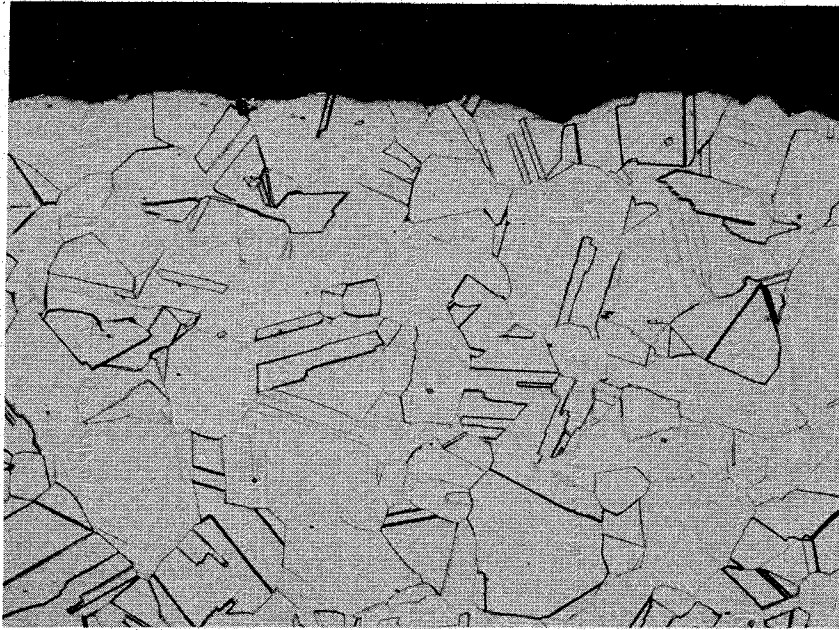


Abb.37 Querschliff des Werkstoffs 2.4610 (Hastelloy C4) im A-Zustand nach 370 Tagen Auslagerung in quaternärer Salzlösung bei $T = 170^{\circ}\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$ ($V = 200:1$)

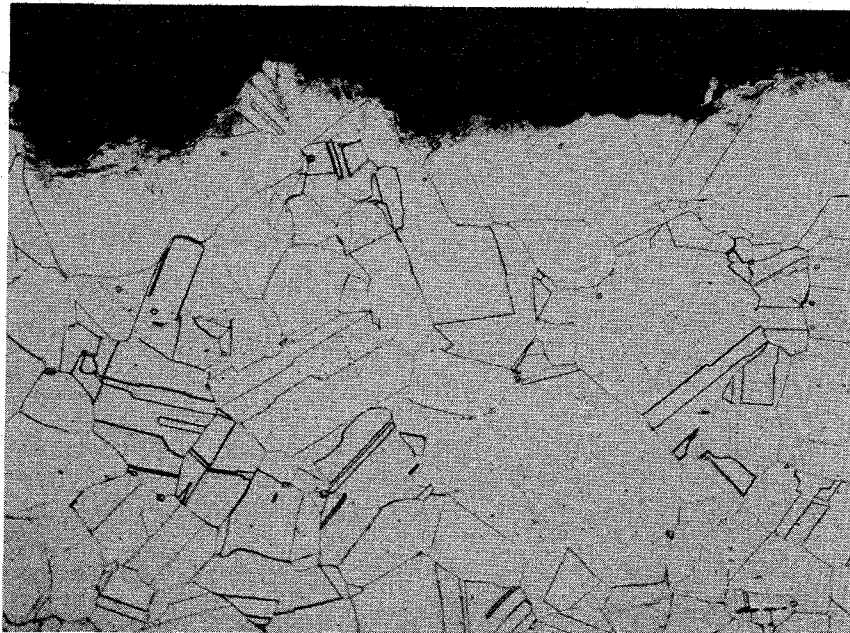


Abb.38 Wie Abb.37 nach der Wärmebehandlung (keine IK) ($V = 200:1$)