

KfK 5401
Oktober 1994

**Experimentelle Untersuchungen
zur Korrosion potentieller
Anlagen-Werkstoffe für die
oxidative Schadstoffzerersetzung
in überkritischem Wasser
bei 500 °C, 270 bar**

H. Glasbrenner, R. Kraft, S. Leistikow,
V. Casal, M. Gegenheimer, H. Schmidt
Institut für Materialforschung
Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Materialforschung
Institut für Angewandte Thermo- und Fluiddynamik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

KfK 5401

**Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion potentieller Anlagen-
Werkstoffe für die oxidative Schadstoffzersetzung in überkritischem
Wasser bei 500 °C, 270 bar**

**H. Glasbrenner, R. Kraft, S. Leistikow
V. Casal, M. Gegenheimer, H. Schmidt**

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Zum Zweck der Eignungsprüfung als Behälterwerkstoff für die oxidative Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser wurden verschiedene metallische Werkstoffe dem Korrosionsangriff von Druckwasser in einem Autoklavensystem mit kontinuierlichem Durchsatz von Wasser während 500 h bei 500 °C, 270 bar unterworfen. Dabei kamen siebzehn Blechproben aus austenitischen CrNi-Stählen, Nickelbasislegierungen und Sonderwerkstoffen sowie sechs beschichtete Inconel 600-Proben zur Untersuchung. Beste Korrosionsbeständigkeit zeigten die Nickelbasislegierungen und die im Tauch-Verfahren Aluminium-beschichteten Proben aus Inconel 600.

Abstract

Corrosion Experiments of Potential Construction Materials for the Supercritical Water Oxidation of Hazardous Waste at 500 °C, 270 bar

Different metallic materials were exposed in a refreshed autoclave system to oxygen containing supercritical water (500 h, 500°C, 270 bar) to evaluate basically their general corrosion behavior when applied as pressure tube material within an oxidation waste destruction process. Thus seventeen coupons consisting of CrNi steels, nickel base alloys, various reactive metals, and six differently coated Inconel 600 specimens were tested. The best behavior was shown by the nickel base alloys and the hot-dip aluminium coated Inconel 600 specimens.

Gliederung	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Verfahrenstechnische und werkstoffkundliche Aspekte	1
3. Experimentelle Durchführung	5
3.1 Autoklavenanlage und Versuchsbetrieb	5
3.2 Werkstoffproben - Auswahl und Vorbehandlung	8
3.2.1 Nicht beschichtete Werkstoffproben	8
3.2.2 Beschichtete Werkstoffproben	11
3.3 Versuchsauswertung	13
3.3.1 Betriebsdaten	13
3.3.2 Werkstoffproben	14
4. Ergebnisse	16
4.1 Werkstoffuntersuchungen	16
4.1.1 Nicht beschichtete Werkstoffproben	16
4.1.2 Beschichtete Werkstoffproben	19
5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	24
6. Danksagung	25
7. Literaturverzeichnis	25

Abbildungen 1 - 34

1. Einleitung

Schwer abbaubare, organische Problemstoffe können in überkritischem Wasser bei Anwesenheit von Sauerstoff in umweltverträgliche Substanzen zersetzt werden. Ein diesbezügliches, als "überkritische Naßoxidation" bezeichnetes Verfahren wurde 1982 vorgeschlagen [1].

Bei Bedingungen $p > 221,2$ bar und $T > 374,15$ °C zeichnet sich Wasser durch hohe Löslichkeit sowohl von organischen Stoffen als auch von Sauerstoff aus, und in Laborversuchen werden vollständige Stoffumsätze ohne Rückstände beobachtet [2,3,4]. Der Abbau von industriellen und kommunalen Abfällen verursacht jedoch Schwierigkeiten, weil anorganische Bestandteile in überkritischem Wasser als Reaktionsprodukte gebildet werden, die zusammen mit der reaktiven Wasserstoff-Sauerstoff-Atmosphäre für erhebliche Korrosionsprobleme sorgen [5,6].

Die allein auf Korrosionsbeständigkeit entwickelten Werkstoffe erfüllen bezüglich Festigkeit und Duktilität nicht die erforderlichen Materialeigenschaften für Hochdruckbehälter [7]. Somit stellt sich die Aufgabe, einen Werkstoff zu finden, der bei den oben genannten Bedingungen, d.h. Drücken bis zu 400 bar sowie Temperaturen bis etwa 700 °C, beständig ist.

2. Verfahrenstechnische und werkstoffkundliche Aspekte

Die einfachste Lösung, den verfahrenstechnischen Problemen Korrosion und Feststoffablagerung zu begegnen, ist eine intermittierende Betriebsweise [8]. Sie bietet beispielsweise die Möglichkeit, mit erneuerbaren Auskleidungen der Behälterwandung der Korrosion entgegenzuwirken. Aus verfahrenstechnischen und aus Kapazitätsgründen ist jedoch der kontinuierliche Betrieb anzustreben.

Die kontinuierliche Betriebsweise kann prinzipiell mit zwei Reaktorbauarten vorgenommen werden: dem Rohrreaktor oder dem Behälterreaktor. Für den Rohrreaktor sprechen seine einfache Austauschbarkeit als integriertes Teil einer Anlage, so daß leicht Änderungen bezüglich Material und Abmessungen durchgeführt werden können [9]. Dabei wird als Rohrmaterial - ebenso wie in [3] - Inconel 625 eingesetzt, während in [4] Hastelloy C-276 verwendet wird. Die Abmessungen liegen zwischen 2 - 5 mm Innendurchmesser bei etwa 2,5 - 15 m Rohrlänge, die in wendelförmigen Anordnungen untergebracht sind. In [10] werden für spiralför-

mig gewickelte Rohrreaktoren der Werkstoff Inconel 625, bei gerader Rohranordnung der Stahl AISI Type 316 ss verwendet.

Für die Zersetzung von Explosionsstoffen und Raketentreibstoffen wurde in [11] ein "linearer Durchflußreaktor" vorgeschlagen. Dabei handelte es sich um ein gerades, etwa 1,6 m langes Rohr mit 2 mm Innendurchmesser aus der Nickellegierung Hastelloy C-276. Die Experimente wurden bei 400 - 600 °C und Drücken zwischen 340 - 375 bar durchgeführt. Der Mechanismus der Korrosion wird als elektrochemischer Angriff gedeutet und die Bildung unlöslicher Salze im überkritischen Wasser wird beobachtet. Die stärkste Korrosion verursachte Ammoniumperchlorat, sowohl an Rohren aus Hastelloy C-276 als auch an Stahl-Typ 316. Die Verwendung einer Gold-Auskleidung der temperaturbeaufschlagten Teile des Reaktors führte zur Verzögerung der Korrosion auf ein "akzeptables Niveau".

Ein in [12] vorgestelltes Verfahrensschema teilt die überkritische Naßoxidation in zwei Stufen, wobei der erste Reaktor als Rohrreaktor, der zweite als Behälterreaktor ausgelegt ist. In weiterführenden, am industriellen Einsatz orientierten Arbeiten wird der Druckbehälter als Reaktortyp verfolgt [13], wobei auch spezielle Fragestellungen wie die Konversion menschlicher Abfallströme zu Trinkwasser im Weltraum [14] oder das Verhalten metallischer Bestandteile [15] untersucht werden. Lösungen zum Problem der Handhabung fester Reaktionsprodukte im Druckbehälter werden bezüglich der Abscheidung in [16], bezüglich des Austragens aus dem überkritischen Prozeß in [17] gegeben.

Ein Schlüsselproblem bei der Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser ist die Auswahl geeigneter Anlagenwerkstoffe. Diese müssen ausreichende Zeitstandfestigkeit unter thermischer, mechanischer und chemischer Belastung besitzen. Bei Systemdrücken von 250 - 400 bar, Prozeßtemperaturen von 400 - 600 °C, Wasser als Reaktionsmedium, Sauerstoff als Oxidationsmittel, Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die zusätzlich noch Sauerstoff oder anorganische Elemente enthalten können, als zu zersetzende Stoffe sowie Kohlendioxid, Wasser und gegebenenfalls Mineralsäuren als Zersetzungsprodukte, ist die Werkstoffauswahl überaus schwierig. Man kann prinzipiell folgern, daß Sonderwerkstoffe im niedrigen Temperaturbereich, FeCr-Stähle bei mittleren und FeCrNi-Stähle sowie NiCr(Mo)-Legierungen bei höheren Temperaturen den existierenden Bedarf im wässrigen Milieu abdecken.

Die an der Nickelbasislegierung Inconel 600 (W.Nr. 2.4816) in Reinstwasser weltweit, vor allem an DWR-Dampferzeugern, beobachteten interkristallinen Spannungsrißkorrosionsschäden sind auf NiCrFe-Legierungen mit sehr hohen Nickelgehalten beschränkt und deshalb als negative Ausnahmeerscheinung zu werten.

Enthält unter den genannten Prozeßbedingungen das überkritische, sauerstoffreiche Wasser zu zersetzende organische Verbindungen komplexer Natur, d.h. solche, die außer C, H, O noch andere Elemente wie Cl, S, P, B, N u.a.m. enthalten, so gelten die o.g. prinzipiellen Möglichkeiten der Verfügbarkeit korrosionsbeständiger Werkstoffe nicht mehr. Denn aufgrund der abtragenden Einwirkung der Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen unter Bildung flüchtiger resp. löslicher Verbindungen des Fe, Cr und Ni erweisen sich diese als allgemein aggressiv und vor allem unter Spannung resp. Kriechverformung als lokal korrosionsschadensträchtig. Bei tieferen Temperaturen scheinen Sonderwerkstoffe, bei höheren Temperaturen Edelmetalle und Keramik (als Beschichtungen) im Werkstoffverbund gewissen Korrosionsschutz zu verheißen. Im praktischen Fall industrieller Abfallstofflösungen beschränken Korrosionsschäden an konventionellen Rohrwerkstoffen des Chemieanlagenbaus die zulässige Betriebsdauer in überkritischem Wasser oftmals auf wenige Stunden. Mögliche Abhilfemaßnahmen - wie Oberflächenbehandlung oder Beschichtung der Werkstoffe, Neutralisation resp. Verdünnung des Prozeßmediums oder Absenkung der Prozeßtemperatur - sind in der experimentellen Erprobung, jedoch keine Allheilmittel, sodaß zur Zeit nur eine mediumspezifische Werkstoffwahl gewisse Erfolgchancen eröffnet.

Die in [12-17] berichteten Werkstoffverfahren und die Ergebnisse von Materialtests wurden in [6] zusammengefaßt. Dabei konzentrierte man sich auf Legierungen mit hohen Nickel- und Chromgehalten, wobei die Werkstoffe Inconel 625, Alloy 556, Hastelloy C-22 und C-276 sowie die Legierungen MC-3, G-30 und Allcorr, auch mit Bestandteilen von Titan, in verschiedenen vorbehandelten Proben untersucht wurden. Darüber hinaus wurden 12 unterschiedliche Proben aus Keramik und Opfermaterialien geprüft. Die Proben wurden solchen Betriebsbedingungen ausgesetzt, die bezüglich der Korrosion als am schadensträchtigsten anzusehen sind, nämlich der Zersetzung von chlor- und schwefelhaltigen Abfallstoffen bei in situ-Neutralisation der entstehenden Säuren und gleichzeitig ausfallenden Salzen. Über die Ergebnisse wird in [6] nichts Quantitatives mitgeteilt, vielmehr wird qualitativ diskutiert, wie dem "creep/fatigue" - Problem durch konstruktive Maßnahmen zu begegnen sei. Es wird herausgestellt, daß die Bedingungen im Reaktionsraum der überkritischen Wasseroxidation extrem korrosiv sind und alle

Strukturmaterialien angegriffen werden. Als einzige Materialien, die eine genügende Korrosionsbeständigkeit besitzen, werden die Edelmetalle angesehen. Deren möglicher Einsatz wird jedoch gleichzeitig verworfen, da das Auskleiden mit Edelmetall als apparatetechnisch zu aufwendig sowie die Betriebs- und Materialkosten als zu hoch beurteilt werden.

Für das eigene Vorgehen werden aus den vorliegenden Informationen die folgenden Schlüsse gezogen:

- Beim derzeitigen Kenntnisstand ist es sicher nicht möglich, mit einem Verfahrenstyp sämtliche anfallenden Problemstoffe zu entsorgen.
- Es müssen vielmehr für einzelne Problemstoffe oder Stoffgruppen spezielle Verfahrensvarianten angewendet werden.
- Diese, durch die jeweilige Zusammensetzung der Stoffströme in der Entstehung der Reaktionsprodukte begrenzte Verfahren werden zu unterschiedlichen verfahrensspezifischen Korrosionsproblemen führen.
- Für den Materialeinsatz bedeutet dies, daß die Wirkung einzelner Stoffe sowie von Stoffgruppen auf das Korrosionsverhalten unter den Bedingungen der überkritischen Wasseroxidation zu untersuchen sind.
- Bei der Auswahl der zu testenden Materialproben wird zunächst von den in dem Verzeichnis der VdTÜV-Werkstoffbehälter [18] aufgeführten, für überwachungsbedürftige Anlagen zugelassenen Werkstoffen ausgegangen.
- Grundsätzlich wäre deren Beständigkeit gegenüber dem prozeßspezifischen Milieu Wasser und Sauerstoff unter entsprechenden Arbeitsbedingungen (Temperatur, Druck) sicherzustellen.
- Diese Vorauswahl sollte zuerst an einigen verfügbaren Wasserdampfüberhitzerwerkstoffen wie austenitischen CrNi-Stählen, NiCr- (im unbeschichteten und Al-beschichteten Zustand) und NiCrMo-Legierungen, sowie - im Blick auf Anlageteile bei niedrigeren Prozeßtemperaturen - an einigen Sonderwerkstoffen auf Hf-, Ta-, Ti- und Zr-Basis durchgeführt werden.

3. Experimentelle Durchführung

Aus den bisher vorliegenden werkstoffkundlichen Ergebnissen in der überkritischen Wasseroxidation können folgende Schlüsse gezogen werden. In der Regel werden die zu entsorgenden Abfallstoffe als Vielstoffgemisch vorliegen. Der Zugang zu den die Korrosion verursachenden Medien und deren Wirkungsweise kann wohl am besten durch das Aufschlüsseln von im Korrosionsverhalten ähnlichen Stoffgruppen und deren zunächst getrennte experimentelle Untersuchung gefunden werden. Dabei ist auf ausreichend lange Expositionszeiten zu achten, um zu zuverlässig interpretierbaren Ergebnissen zu gelangen. Bei der Entscheidung für das Zweistoffsystem Wasser-Sauerstoff spielte der Gedanke eine Rolle, daß die beiden Stoffe die Lösungs- und Oxidationsmittel für die zu zersetzenden Stoffe darstellen und, da zur vollständigen Umsetzung ein gewisser Überschuß an Sauerstoff vorliegen sollte, auch nach der Stoffumwandlung immer Wasser und Sauerstoff anwesend sein werden.

Um zu einer einfachen Versuchsführung zu gelangen, wird von einem sauerstoffgesättigten wäßrigen Einspeisestrom ausgegangen. Die Sauerstoffsättigung wird durch Begasen einer vollentsalzten Wassermenge hergestellt, wodurch bei Raumtemperatur eine O₂-Beladung von etwa 41 mg O₂ pro Liter H₂O erzielt wird [19].

Der kritische Punkt des Zweistoffsystems H₂O-O₂ ist stark vom O₂-Gehalt abhängig, wobei eine erhebliche Verschiebung zu hohen Drücken beobachtet wird [20]. So verschiebt sich der kritische Punkt von Wasser: $p_K = 221,2 \text{ bar}$; $T_K = 374,15 \text{ °C}$ bei Anwesenheit von beispielsweise 6 mol% O₂ zu 300 bar und 273 °C.

Für das bei Raumtemperatur O₂-gesättigte Wasser liegt der Sauerstoffgehalt bei deutlich < 1 mol%. Um sicher im überkritischen Gebiet des Zweistoffsystems zu liegen und gleichzeitig in den mit der Literatur vergleichbaren Bereich zu gelangen, wurden die Betriebsdaten auf $p = 270 \text{ bar}$ und $T = 500 \text{ °C}$ sowie eine Expositionszeit von 500 Betriebsstunden festgesetzt.

3.1 Autoklavenanlage und Versuchsbetrieb

Die Versuchsanlage ist in allen druckführenden Teilen aus Edelstahl Werkstoff Nr. 1.4571 gefertigt und TÜV abgenommen. Vorlagebehälter und Probenahmebehälter bestehen aus Glas. Das Versuchsschema zeigt Abb. 1.

Aus einem kalibrierten Meßzylinder (1) wird das auf Raumtemperatur befindliche, sauerstoffgesättigte, vollentsalzte Wasser mittels einer regelbaren Dosierpumpe (2) auf Systemdruck gebracht und über ein Rückschlagventil (3) und ein Absperrventil (4) in den Druckbehälter (5) gefördert. Der austretende Volumenstrom wird zunächst in einem Kühler (6) auf Raumtemperatur gekühlt, über ein Drosselventil (7) auf Atmosphärendruck entspannt und in kalibrierten Glasgefäßen aufgefangen. Die Bilanzierung zwischen Einlauf und Auslauf erfolgt durch Messung der Volumenströme mittels Stoppuhren.

Der Betriebszustand im Innenraum des Druckbehälters wird durch das Messen von Druck (9) und Temperatur (10) bestimmt. Die Anlage ist durch ein federbelastetes Sicherheitsventil (11) gegen Drucküberlastung gesichert. Die Wärmezufuhr erfolgt durch eine geregelte elektrische Widerstandheizung über die zylindrische Außenwandung des Druckbehälters. Die Temperaturmeßstellen in der Behälterwand dienen zur Temperaturüberwachung, Temperaturregelung und im Falle der Überschreitung eines Grenzwertes zur Sicherheitsabschaltung. Der eintretende Förderstrom wird über eine ebenfalls regelbare, elektrische Widerstandsheizung vorgewärmt.

Der Druckbehälter ist in den beiden Betriebsgrößen Druck und Temperatur auf die Wertepaare $p_{\max} = 600$ bar bei $T = 400$ °C sowie $T_{\max} = 600$ °C bei $p = 400$ bar ausgelegt. Das Behältervolumen beträgt 424 ml. Die Behälterkonstruktion und die Anordnung der Materialproben ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Behälter und Deckelflansch sind aus zylindrischem Vollmaterial gefertigt. Die Dichtung besteht aus einem Edelmetall-Ovalring; die Dichtkräfte werden über Dehnschrauben aufgebracht. Der Deckelflansch verfügt über eine Zu- und eine Ableitung. Die Zuleitung wird durch den Behälterinnenraum geführt, sodaß der Speisestrom in Nähe des Behälterbodens eintritt. Die Ausleitung aus dem Behälter erfolgt in Nähe der Dichtung am Kopf des Reaktionsraumes. Die Temperatur im Reaktionsraum wird mit vier Thermoelementen gemessen; die Meßorte sind durch die ausgefüllten Kreissymbole in Abb. 2 gekennzeichnet.

Das Einleitungsrohr dient gleichzeitig als Probenhalter. An kleinen Edelstahl-Drahtaken hängen die mit einer Bohrung versehenen, bis auf sieben runde Proben, sonst rechteckigen Proben frei im Reaktionsraum. Eine Auflistung der eingesetzten Materialproben ist in Tab. 1 gegeben.

Unbeschichtete Proben			Beschichtete Inconel 600-Proben	
Handelsbezeichnung	Werkstoff Nr.	Probenplatz Nr.	Beschichtung	Probenplatz Nr.
Incoloy 800	1.4876	2	Al	15+17
Inconel 690	2.4642	16	Al(CVD)	25
Inconel 600	2.4816	18	TiN(CVD)	19
Cronifer 1925 h Mo	1.4529	26	Ti(C,N) (CVD)	21
Sanicro 28	1.4563	10	Ti(C,N)	23
Nicrofer 3127 h Mo	1.4562	3		
Incoloy 825	2.4858	8		
Inconel 718	2.4668	28		
Nicrofer 5923 h Mo	2.4605	20		
Inconel 625	2.4856	22		
Tikrutan 0.12% Pd		6		
Hafnium	2.6400	14		
Tantal		1		
Zirkonium (Zr 702)		30		
Zircaloy-4		32		
Cr Ni Stahl V4A	1.4571	7+11		

Tab. 1 Untersuchte Werkstoffe und Beschichtungen auf Inconel 600

Der 500 h-Betrieb wird bezüglich der Volumenströme bei intermittierender Betriebsweise durchgeführt. Im Tagbetrieb wird ein konstanter Volumenstrom O₂-beladenen Wassers in den Behälter eingespeist, von unten nach oben durch den Reaktionsraum gefördert und am Kopf des Innenraums aus dem Behälter ausge-
tragen. Der kontinuierliche Volumenstrom ist dabei so gewählt, daß bei einer Förderzeit von etwa 7 h das freie Behältervolumen etwa 10 mal ausgetauscht wird. Im Nachtbetrieb, genauer in den verbleibenden rund 17 h, ist die Zu- und Ableitung des Behälters versper-
rt, so daß ein geschlossenes System vorliegt.

Während es also über die Dauer des Versuchs zu einem periodischen Wechsel zwischen "offenem" und "geschlossenem" System kommt, werden die Betriebsparameter Druck und Temperatur über die gesamte Expositionszeit konstant gehalten.

3.2 Werkstoffproben-Auswahl und Vorbehandlung

3.2.1 Nicht beschichtete Werkstoffproben

Für die vorliegenden Untersuchungen zum Verhalten von korrosionsbeständigen Werkstoffen in strömendem, überkritischem Wasser (500 °C, 270 bar) wurden 17 verschiedene Werkstoffe ausgewählt. Hierbei handelt es sich um austenitische Cr-Ni-Stähle und Ni-Basislegierungen (beide Gruppen z.T. mit hohem Mo-Gehalt) sowie um Sonderwerkstoffe wie Hafnium, Tantal, Tikrutan, Zirkonium und Zircaloy-4. In Tab. 2 und 3 sind die chemischen Zusammensetzungen und Blechdicken dieser Werkstoffe wiedergegeben. Als Maß für die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe gegenüber Lochfraß wird in Tab. 2 auch die Wirksumme (WS) angegeben. Sie wird nach der Formel $WS = \text{Gew.}\% \text{ Cr} + 3,3 \times \text{Gew.}\% \text{ Mo} (+ 30 \times \text{Gew.}\% \text{ N})$ aus dem Cr- und dem Mo-Gehalt berechnet, neuerdings auch noch unter Hinzunahme des N₂-Gehaltes. Sie dient als ein Maß für die Korrosionsbeständigkeit gegen Lochfraß.

Die Proben der verschiedenen Blechmaterialien unterschiedlicher Dicke (Tab. 2, 3) wurden mit einem Scheibenfräser in den Abmessungen 10 x 15 mm und den gegebenen Blechdicken hergestellt. Zur Aufhängung im Autoklaven wurden sie mittig am äußeren Rand der Schmalseite mit einem Loch von 4 mm Ø versehen. Eine Ausnahme bildete der Werkstoff Nr. 1.4571, dessen scheibenförmige Proben aus Stangenmaterial in den Abmessungen 11,7 mm Ø x 2 mm hergestellt, überdreht und mit einem Loch (2,5 mm Ø) zur Aufhängung im Autoklav versehen wurden.

Tab. 2 Materialien für den Einsatz in überkritischem Wasser
(500°C, 270 bar, 500 h)

Handels- bezeichn.	Werkst. Nr.	Analyse von	Gew. %																Wirk- summe WS*	Charge Nr.	Dicke [mm]
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Cu	Nb	Ta	Sonst.			
-	1.4571	DIN	≤0,10	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,030	16,50- 18,50	10,50- 13,50		2,00- 2,50	5 x ≥ %C							23,1- 26,8		
Incoloy 800	1.4876	Werk eigen	0,05 0,034	0,50 0,46	0,71 0,67	0,06	0,003 0,003	20,5 20,4	31,6 31,5	0,13 0,1	0,20 <0,05	0,40 0,32	0,37 0,4	45,44 45,90	0,10 0,10				21,2 20,4	HTW 7603	1
Cronifer 1925 h Mo	1.4529	Werk	0,012	0,28	0,79	0,017	0,002	20,80	24,75		6,36			45,50	0,85	0,01			41,8	78631	1,4
Incoloy 825	2.4858	Werk eigen	0,009 0,010	0,22 0,24	0,13 0,11		0,008	22,18 22,00	39,40 39,48	0,63 0,67	3,28 3,29	0,80 0,98	0,16 0,12	31,0 31,1	1,98 2,00				33,0 32,9	BNJ 1921	1,0
Sanicro 28	1.4563	Werk eigen	0,011 0,013	0,61 0,65	1,67 1,30	0,019 0,019	0,003 0,0006	26,72 26,70	30,74 32,30		3,42 3,21			0,97 0,91					38,0 37,3	470062	4,0
Nicrofer 3127 h Mo	1.4562	Werk	0,008	0,04	1,51	0,010	0,005	26,65	31,05		6,34			Rest	1,16			0,207 N	47,6 (53,8)	77342	5,0
Inconel 600	2.4816	Werk	0,059	0,43	1,16	0,010	0,004	16,33	76,61					5,0	0,10				16,3	SL 1916	0,5
Hastelloy C4	2.4603	Werk eigen	0,003 0,006	0,02 0,03	0,13 0,12	0,011	0,003	15,68 15,30	67,97 67,75	0,10 0,03	15,31 15,40	0,24 0,25	0,54	0,53 0,57					66,2 66,1	2455	1,0
Inconel 718	2.4668	Werk eigen	0,04 0,05	0,30 0,15	0,19 0,13	0,004	0,007 0,004	18,63 18,80	51,92 51,80	0,070 0,037	3,14 3,10	0,86 0,90	0,45 0,44	19,19 19,53	0,06 0,06	5,05 4,95	0,07 0,05		29,0 29,0	HT 8006EV	0,5
Inconel 625	2.4856	Werk eigen	0,02 0,06	0,26 0,30	0,05 0,05	0,005	0,010 0,006	21,6 21,8	62,68 62,30	0,027	9,04 9,05	0,12 0,20	0,12 0,10	2,33 2,40	0,020 0,023	Σ	3,7		51,4 51,7	NX 4389A	1,2
Nicrofer 5923 h Mo	2.4605	Werk	0,007	0,04	0,15	0,002	0,003	22,50	60,90	0,02	15,50			0,34	0,01			0,15 V 0,01 W	73,7	77183	5,0
Inconel 690	2.4642	Werk eigen	0,01 0,012	0,30 0,31	0,42 0,38		0,003	29,10 28,10	59,40 60,04	0,05		0,29 0,30	0,22 0,21	10,26 10,60					29,1 28,1	NX 2999H	1,7

*) WS = Gew.% Cr + 3,3 x Gew.% Mo (+30xGew.%N)

Tab. 3 Sonderwerkstoffe für den Einsatz in überkritischem Wasser
(500°C, 270 bar, 500 h)

Handels- bezeichn.	Werkst. Nr.	Analyse von	Gew. %													ppm							Charge Nr.	Dicke [mm]		
			Zr	Hf	Ti	Fe+Cr	O	Fe	N	C	H	Pd	Sn	Cr	Al	C	Cu	Fe	Ti	Cr	Ni	H			N	
Hafnium	2.6400	Werk	5,4	94,6											10	25	<5	85	15	20	<5			209610	5,5	
Tantal	-	nicht vorhanden																							1	
Ti-kru- tan RT 12 Pd	3.7025	Werk			>99,5		0,10	≤0,20	0,05	0,08	0,013	0,15- 0,25												7155300	5,3	
Zirkonium (Zr 702)	-	Werk	≥98,2	≤1,0		0,10	0,13									83	<10					32	7	25	260917	2
Zircaloy-4	-	nominal	>97,8					0,18- 0,4						1,2- 1,7	0,07- 0,13										0,7	

Die übrigen austenitischen Werkstoffe und die Nickel-Basislegierungen wurden vor ihrem Einsatz in einem $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Bad elektropoliert, die Sonderwerkstoffe nach folgenden Verfahren gebeizt:

- Hafnium, Zirkonium, Zircaloy-4:
während 4 - 5 min bei Raumtemperatur unter Kühlung in einer Lösung aus:
4,5 Teilen HNO_3 65 %-ig
0,5 Teilen HF 40 %-ig
5 Teilen H_2O

- Tikrutan:
während 2 min bei Raumtemperatur unter Kühlung in einer Lösung aus:
3 Teilen HNO_3 65 %-ig
2 Teilen HF 40 %-ig
5 Teilen H_2O

- Tantal:
während 30 - 40 sec bei ca. 60 °C in einer Lösung aus:
1 Teil HNO_3 65 %-ig
1 Teil HF 40 %-ig
1 Teil H_2SO_4 96 %-ig

Nach dem Elektropolieren, Beizen oder Abdrehen wurden die Proben gewaschen, getrocknet, vermessen und gewogen. Die Ablesegenauigkeit der verwendeten elektronischen Halbmikrowaage 2004 MP 6 der Firma Sartorius beträgt 0,01 mg.

3.2.2 Beschichtete Werkstoffproben

Für den Einsatz bei hohen Temperaturen und Drücken sowie in korrosiven Medien steht bei der Auswahl beschichteter Werkstoffe eine größere Materialvielfalt zur Verfügung als bei den unbeschichteten. Beruhend auf dem Prinzip der Funktionstrennung wird ein optimaler Grundwerkstoff mit hoher mechanischer Festigkeit ausgewählt, der durch eine geeignete Beschichtung korrosionsbeständig gemacht wird. Dazu wurden verschiedene Techniken angewandt.

3.2.2.1 Hot-Dip-Verfahren

Das "Hot-Dip-Verfahren" ist eine schnelle und einfache Methode, um verhältnismäßig dicke Schichten auf einen Basiswerkstoff aufzubringen. Der zu beschichtende Werkstoff wird in eine aus dem Beschichtungsmaterial bestehende Schmelze getaucht. Die erforderliche Verweilzeit des Werkstoffes in der Schmelze sowie die Badtemperatur sind von der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Materialien abhängig und müssen für verschiedene Kombinationen gezielt optimiert werden. Für die Herstellung gleichmäßiger, gut haftender Schichten ist eine saubere, zunderfreie Oberfläche des Materials dringend erforderlich. In vielen Fällen ist nach dem Beschichten eine Wärmebehandlung zur Haftverbesserung zwischen der Schicht und dem Werkstoff notwendig. Auch hier richten sich die auszuwählenden Parameter Zeit und Temperatur nach der jeweiligen Kombination aus zu beschichtendem und Beschichtungs-Werkstoff.

In vorliegenden Fall wurde Inconel 600 als Basismaterial ausgewählt und mit reinem Aluminium (99.5 %) beschichtet. Die Legierungszusammensetzung des Inconel 600 ist in Tab. 2, die mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmte Zusammensetzung des Aluminiums in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Die chemische Zusammensetzung des zur Beschichtung eingesetzten Aluminiums [Gew. %]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
0.038	0.240	0.003	0.001	0.001	0.010	0.004
Ti	Ni	Bi	Sn	Pb	Cd	Al
0.009	0.008	0.006	0.001	0.008	0.005	Rest

Vor dem Beschichten mit Aluminium wurden die Inconel-Proben elektrolysiert, um eine möglichst saubere Oberfläche zu erhalten. Die anschließende Beschichtung der Proben wurde unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox durchgeführt. Hierfür wurde das in einen Sinterkorundtiegel eingebrachte Aluminium in einem Tiegelofen geschmolzen und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Mit einem Ni/Cr-Ni-Thermoelement wurde die Temperatur gemessen und über einen Regler gesteuert. Das Thermoelement steckte zum Schutz vor der Aluminiumschmelze in einem Korundrohr. Während des Dip-Prozesses wurde das zu beschichtende Werkstück in der Schmelze bewegt, um eine vollständige Benetzung

mit dem Aluminium zu erzielen. Nach dem Hot-Dip-Prozeß schloß sich eine Wärmebehandlung im Vakuum an, deren Ziel es ist, gut haftende Diffusionsschichten zu erzeugen. In Tab. 5 sind die ausgewählten Versuchsbedingungen zusammengestellt.

Tabelle 5: Versuchsbedingungen

Grundwerkstoff	Al-Temperatur [°C]	Zeit [min]	Nachbehandlung
Inconel 600	700	2	4 h bei 610 °C im Vakuum
Inconel 600	800	2	4 h bei 610 °C im Vakuum

3.2.2.2 CVD-Beschichtung

Beim zweiten Beschichtungsverfahren handelt es sich um einen Abscheidungsprozeß aus der Gasphase auf eine zu beschichtenden Oberfläche. Bei dem sogenannten "CVD-Verfahren" (chemical vapor deposition) findet bei sehr hohen Temperaturen eine chemische Reaktion der eingesetzten Arbeitsgase statt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich auf der Oberfläche ab. Typische Abscheideraten liegen bei ca. 1 µm/min.

Elektropolierte Inconel 600-Proben wurden bei der Fa. Berna, Schweiz mittels CVD mit TiN, Ti(C,N), Ti(C,N) + Al₂O₃ und Al beschichtet. Der mehrstündige Beschichtungsprozeß erfolgte in einem Temperaturbereich zwischen 1020 und 1040 °C. Am Ende der Beschichtung folgte eine gezielte Abkühlung: innerhalb der ersten Stunde wurde auf 500 °C, danach langsam weiter abgekühlt. Es wurden keine C-haltigen Gase eingesetzt. Weitere Angaben über die eingesetzten Reaktionsgase und deren Zusammensetzung liegen nicht vor.

3.3 Versuchsauswertung

3.3.1 Betriebsdaten

Während der Betriebszeit von 500 h befand sich das Medium im Versuchsbehälter zu jeder Zeit oberhalb des kritischen Punktes von Wasser. Die mittleren Betriebsdaten in diesem Zeitraum lagen dabei für den Druck bei $p = 268,2 \pm 19,85$ bar, für die Temperatur bei $T = 500 \pm 20,02$ °C. Der Gesamtdurchsatz betrug $V = 76,06$ Li-

ter mit einer mittleren O₂-Beladung des Förderstroms von $40,9 \pm 1,1 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Daraus ergibt sich eine insgesamt eingetragene Sauerstoffmenge von $M_{\text{O}_2} = 3,11 \text{ g}$.

Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der O₂-Konzentration des ausströmenden Wassers während der Phasen kontinuierlicher Wassereinspeisung im Tagbetrieb. Die Kurven zeigen anfänglich den im stationären Nachtbetrieb durch Korrosion abgereicherten O₂-Konzentrationen. Gleichzeitig mit dem Beginn des Austrags aus dem Behälter setzt der Eintrag von sauerstoffgesättigtem Frischwasser mit konstanter O₂-Konzentration in den Behälter ein. Infolge des konstanten Sauerstoffeintrages steigt die Konzentration im Behälter mit der Zeit an.

Das erste Diagramm der Abb. 3 zeigt den Zustand kurz nach dem Beginn der Expositionszeit der Materialproben. Man sieht, daß nach einer Einsatzdauer von etwa 40 h geringere O₂-Konzentrationen gemessen werden. Daraus ist auf eine starke Reaktion des Sauerstoffes mit den Werkstoffproben am Anfang der Expositionszeit zu schließen. Mit fortschreitender Versuchsdauer schwächt sich offensichtlich der Effekt der intensiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Materialoberfläche ab, was aus der stetigen Zunahme der Konzentrationen und der immer rascheren Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen auf den nachfolgenden Diagrammen abzulesen ist. Insofern zeigen die O₂-Profile die Tendenz einer Verlangsamung der Korrosionsraten mit fortschreitender Ausbildung der Oxidschichten auf den Materialproben.

3.3.2 Werkstoffproben

Abb. 4 gibt die prinzipiellen Möglichkeiten der Nachuntersuchung korrodierter Werkstoffproben wieder. Dabei kommt der Oxidschichtbildung im Fall der Korrosion von Eisen- und Nickelbasislegierungen in überkritischem Wasser eine zentrale Bedeutung zu. Da die schichtbildenden Korrosionsvorgänge oft elementspezifischer Natur sind, d.h. selektiv einzelne Legierungskomponenten wie Cr, Mn etc. betreffen, tritt in der metallischen Oberfläche eine sogenannte Diffusionsrandschicht auf, deren chemische Zusammensetzung hinsichtlich An- und Abreicherung mit umgekehrten Vorzeichen der des Oxids entspricht. Kommt es zu unwiederbringlichen Oxidabplatzungen, ist bei bekanntem Metallverlust die chemische Zusammensetzung der Oxidschicht aus der Analyse der Diffusionsrandschicht berechenbar [21].

Im einzelnen sind die gravimetrischen Anfangs-, Zwischen- und Enduntersuchungen des Ausgangszustands, Korrosionszustands und Zustands nach

Entzunderung von großer Wichtigkeit. Ihre Ergebnisse können - unter der hier gültigen Annahme eines gleichmäßigen Korrosionsangriffs - als flächenbezogene (r) Massenzunahme resp. Massenverlust (oftmals kurz Metallverlust genannt) nach DIN 50905 Teil 2 gemessen, berechnet und ausgewiesen werden.

Von gleicher Wichtigkeit ist die metallographische Untersuchung des Ausgangszustands des Probenmaterials und der Einzelproben im korrodierten Zustand. Diese gibt qualitativen Aufschluß über die korrosionsbedingten Veränderungen in Oberfläche, Diffusionsrandschicht und Gefüge, vor allem über die Morphologie der gebildeten Korrosionsprodukte (Oxidschicht). Kommt es zur Bildung einer Diffusionsrandschicht, so ist diese (z.B. bei selektiver Chrom-Oxidation) durch Auflösung von Chromkarbiden in einer diskreten Zone der Oberfläche oder durch eine gegenüber der Matrix unterschiedliche Anätzbarkeit erkennbar. Auch können Veränderungen im Gefüge der metallischen Matrix durch Ätzung des metallographischen Querschliffs der Proben sichtbar gemacht und - wie auch alle oben genannten Befunde - quantitativ vermessen werden.

Die zahlreichen Möglichkeiten, die Art und das Ausmaß der korrosiven Einwirkung auf die Metalloberfläche zu überprüfen, können durch Anwendung qualitativer und quantitativer mikroanalytischer Methoden noch ergänzt werden. Sie werden zur Nachuntersuchung der Oxidschicht, der metallischen Diffusionsrandschicht und Matrix eingesetzt und umfassen Methoden der Licht- und Elektronenmikroskopie, der chemischen und physikochemischen Analytik sowie der verfeinerten Werkstoffprüfung. Im einzelnen kann an dieser Stelle auf deren Anwendung nicht eingegangen werden.

Zur Auswertung der in überkritischem Wasser während 500 h bei 500 °C und 270 bar korrodierten, nicht beschichteten Werkstoffproben wurden diese zunächst getrocknet, gewogen und visuell geprüft; danach wurden die korrodierten Oberflächen mit dem Auflichtmikroskop in 200-facher Vergrößerung fotografiert. Es wurden metallografische Querschliffe hergestellt und deren fotografische Auswertung in 500-facher (ungeätzte Schliffe) und in 200-facher (geätzte Schliffe) Vergrößerung vorgenommen.

Zur quantitativen Erfassung der Korrosionsergebnisse wurde die Sauerstoffaufnahme pro Probenoberflächeneinheit in mg/dm^2 resp. die daraus abgeleitete metallische Schichtdicke des integralen flächenbezogenen Massenverlustes (Metallverlust) in μm berechnet. Hierzu wurden bei den Austeniten und Nickel-

Basislegierungen jeweils die aus der Legierungszusammensetzung berechnete, stöchiometrische Oxidzusammensetzung zugrundegelegt.

Die beschichteten Proben wurden sowohl gravimetrisch wie auch metallographisch sowie mit REM (Rasterelektronenmikroskop) und EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray) untersucht. Die mit CVD Al-beschichtete Probe wurde zusätzlich noch mit AES (Augerelektronenspektroskopie) analysiert.

4. Ergebnisse

4.1 Werkstoffuntersuchungen

Nach Beendigung des 500 h-Versuches waren beim Öffnen des Druckbehälters die Probenplätze 1 = Tantalprobe sowie 32 = Zircaloy-4-Probe unbesetzt, d.h. die Proben waren in ihrer ursprünglichen Form nicht mehr vorhanden. Statt dessen waren vornehmlich am Boden des Autoklaven pulverförmige Rückstände zu sehen.

Diese Rückstände wurden mit Wasser herausgespült, anschließend eingedampft und das Gewicht zu 1,71 g bestimmt. Das Betrachten unter dem Mikroskop zeigt ein feines, hellgraues bis beigebraunes Pulver durchsetzt mit glänzenden Plättchen. Beim Reiben hat das Pulver kreideartiges Verhalten.

Aus den gesammelten wässrigen Proben der Sauerstoffbestimmung wurde eine Stichprobe von $V = 800$ ml genommen und eingedampft. Es konnte ein Rückstand von 2,2 mg mit weißgrauem Aussehen gewonnen werden.

Mit dem EDAX-Verfahren wurden für die pulverförmigen Rückstände das Element Tantal, für die plättchenförmigen Rückstände das Element Zirkon analysiert.

4.1.1 Nicht beschichtete metallische Werkstoffproben

Im folgenden wird die unter den bekannten Einsatzbedingungen eingetretene oxidative Werkstoffschädigung beschrieben. Der Einfachheit halber wird eine Unterteilung in Werkstoffgruppen gleichen oder ähnlichen Korrosionsverhaltens vorgenommen.

4.1.1.1 Werkstoffe hoher Korrosionsbeständigkeit

In die Tabelle der Werkstoffe (Tab. 6) mit der höchsten Korrosionsbeständigkeit wurden solche mit einer Massenzunahme $< 10 \text{ mg/dm}^2$ aufgenommen. Dies entspricht einem Metallverlust von etwa $\leq 0,35 \text{ }\mu\text{m}$ während der Einsatzzeit von 500 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und 270 bar in überkritischem Wasser (Abb. 5, 6).

Tabelle 6: Werkstoffe hoher Korrosionsbeständigkeit

Werkstoff	Massenzunahme [mg/dm ²]	Metallverlust [μm]	Aussehen der Proben	Abb. Nr.
Inconel 625	4,4	0,17	helle Anlauffarben	7
Inconel 718	4,9	0,17	metallisch glänzend, leichte Flecken	8
Nicrofer 5923 h Mo	6,4	0,22	Anlauffarben, glänzend-matt	9
Inconel 690	9,7	0,35	grau-schwarz, glänzend	10
Hastelloy C4	10,0	0,35	grau, glänzend + Anlauffarbe	11

Bei mikroskopischer Betrachtung der korrodierten Oberfläche wurde eine beginnende Oxidbildung (Keimbildung bis zur teilweisen Bedeckung der Oberfläche) festgestellt (Abb. 7-11). Diese Oxidfilme sind jedoch noch so dünn, daß sich weder am ungeätzten Querschliff (bei 500-facher Vergrößerung) noch am geätzten Querschliff (bei 200-facher Vergrößerung) eine Oxidschichtbildung nachweisen läßt. Die Werkstoffe Inconel 625 (Abb. 7) und Hastelloy C4 (Abb. 11) zeigen einen leichten, lokal unterschiedlichen Angriff von max. $2 \text{ }\mu\text{m}$ Tiefe.

4.1.1.2 Werkstoffe mittlerer Korrosionsbeständigkeit

Die Tab. 7 zeigt die Werkstoffe mittlerer Korrosionsbeständigkeit, d.h. diejenigen mit Massenzunahmen zwischen 10 und 50 mg/dm^2 entsprechend einem Metallverlust von $0,4 - 1,4 \text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 5, 6).

Tabelle 7: Werkstoffe mittlerer Korrosionsbeständigkeit

Werkstoff	Massenzunahme [mg/dm ²]	Metallverlust [µm]	Aussehen der Proben	Abb. Nr.
Incoloy 825	11,0	0,38	grau-schwarz, glänzend	12
Sanicro 28	12,7	0,41	grau-schwarz, matt	13
Inconel 600	15,8	0,61	hellgrau, matt	14
Nicrofer 3127 h Mo	18,9	0,61	grau-schwarz, matt	15
Cronifer 1925 h Mo	28,1	0,89	dunkelgrau, matt	16
Incoloy 800	43,2	1,43	dunkelgrau, matt	17
1.4571	n.b.	n.b.	grau-schwarz, matt	18

Anhand der Oberflächenaufnahmen sind mit steigender Massenzunahme sowohl Oxidkeimbildung wie auch praktisch oberflächendeckende Oxidfilme nachweisbar (Abb. 12-18). Die Werkstoffe Incoloy 825, Sanicro 28, Inconel 600, Nicrofer 3127 h Mo und Werkstoff Nr. 1.4571 zeigen im Querschliff nur einen leichten lokalen Angriff von max. 2 µm (Abb. 12-15, 18), Incoloy 800 (Abb. 17) von max. 6 µm Tiefe. Dagegen ist auf Cronifer 1925 h Mo eine gleichmäßige, dünne Oxidschicht (ca. 1 µm) entstanden (Abb. 16).

Die Oberfläche der Blechprobe aus Nicrofer 3127 h Mo zeigt Verformungslinien, die vom Walzprozeß herrühren (Abb. 15). Dies gilt auch für die Werkstoff Nr. 1.4571-Probe, die bei der Probenfertigung durch Überdrehen oberflächlich stark kaltverformt worden war. (Abb. 18). Durch Kaltverformung können diese Werkstoffe bekanntermaßen eine beachtliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens erfahren.

4.1.1.3 Werkstoffe geringer Korrosionsbeständigkeit

Die untersuchten Sonderwerkstoffe (Tab. 8) sind in der Kategorie Werkstoffe geringer Korrosionsbeständigkeit einzuordnen, nachdem die unter den o.g. Versuchsbedingungen erzielten Ergebnisse hohe Gewichtszunahmen resp. den Zerfall der Proben erkennen lassen.

Tabelle 8: Werkstoffe geringer Korrosionsbeständigkeit

Werkstoff	Massen- zunahme [mg/dm ²]	Metallverlust [µm]	Aussehen der Proben	Abb. Nr.
Tikrutan	142	4,8	grau, matt	19
Hafnium	2515	102	weißer Belag mit hellbraunen Flecken	20
Zirkonium 702	2336	106	weißes Oxid, beim Sägen zerfallen	-
Zircaloy 4	n.b.	n.b.	im Autoklav zerfallen	-
Tantal	n.b.	n.b.	im Autoklav zerfallen	-

- Bei der Tikrutan-Probe konnte im metallographischen Querschliff gezeigt werden, daß eine gleichmäßige, graue Oxidschicht von ca. 6 µm Dicke gebildet worden war. Diese zeigte starke Rißbildung in der Oberfläche und eine weitgehende Ablösung von der Metallunterlage (Abb. 5, 6, 19).
- Die Hafnium-Probe wurde stark oxidiert (Abb. 5, 6). Es bildete sich eine ca. 250 µm dicke, lamellenartige, leicht abplatzende, weiße Oxidschicht mit hellbraunen Flecken (Abb. 20).
- Während die Zircaloy-4- und Tantal-Proben bereits im Autoklav zerfallen waren, konnte das Zirkonium 702 noch ausgewogen werden, bevor es wegen vollständiger Umwandlung in weißes Oxid bei der Präparation für die metallographischen Untersuchungen weitgehend zerfiel (Abb. 5, 6). Diese drei Materialien wurden nicht weiter untersucht.

Die Rückstände wurden somit als die Korrosionsprodukte der Proben aus Tantal und Zircaloy-4 identifiziert. Beide Materialien erwiesen sich damit für eine Verwendung als Anlagenwerkstoff (Reaktorwerkstoff) unter den gewählten Versuchsbedingungen als denkbar ungeeignet.

4.1.2 Beschichtete Werkstoffproben

Die Charakterisierung der beschichteten Inconel 600-Proben im Ausgangszustand und nach dem Korrosionsversuch wurde nach dem Korrosionsversuch durchgeführt, so daß vor dem Experiment die Qualität der Haftung der Schichten

auf den Proben noch nicht bekannt war. Dies erklärt den Einsatz von Proben mit weniger gut haftenden Schichten in die Auslagerungsversuche im überkritischen Wasser.

4.1.2.1 CVD-TiN-Schicht auf Inconel 600

Die 12 bis 14 μm dicke TiN-Schicht haftete gut auf dem Basismaterial Inconel (Abb. 21). Das mittels CVD abgeschiedene TiN lag in Form von stengelförmigen Kristallen an der Oberfläche vor (Abb. 21).

Nach der Auslagerung der Probe in überkritischem Wasser bei 500 °C konnte keine Gewichtsänderung registriert werden; das heißt, daß wahrscheinlich keine Reaktion der Schicht mit dem Medium stattgefunden hatte. Dieser Befund kann auch mit den Ergebnissen der metallographischen Untersuchungen belegt werden, bei denen keine Änderung der Schichtdicke zu beobachten war. Allerdings hatte sich die vor dem Experiment gute Haftung der Schicht auf dem Grundmaterial nach der Auslagerung erheblich verschlechtert (Abb. 22). Die Schicht war nur noch teilweise mit dem Basismaterial verbunden. Eine mögliche Ursache könnte sein, daß überkritisches Wasser unter die Schicht gekrochen ist und diese teilweise vom Inconel abgelöst hat. Ein Abplatzen der Schicht war dagegen nicht festzustellen. Die Morphologie hatte sich durch die Auslagerung verändert (Abb. 22). Die Oberfläche der TiN-Kristalle wies nach dem Korrosionsversuch eine extreme Rauheit auf.

Mit EDAX wurde die Konzentration der Metalle an der Oberfläche gemessen. Mit dieser Methode lassen sich nur Elemente mit der OZ > 12 nachweisen, deshalb können die Konzentrationen für N, O und C nicht angegeben werden. Die Ti-Konzentration an der Oberfläche lag vor dem Experiment bei 100 % und nach der Auslagerung bei 99.6 at.%. Zusätzlich wurde auch Nickel gefunden, das bei den gewählten Versuchsbedingungen aus dem Basismaterial Inconel 600 in die TiN-Schicht diffundierte.

4.1.2.2 CVD-Ti(C,N)-Schicht auf Inconel 600

Anhand der Schliffbilder (Abb. 23) sieht man, daß die 18 bis 28 μm dicke Ti(C,N)-Schicht bereits vor dem Experiment teilweise vom Inconel losgelöst war. Nach der Auslagerung war deren Dicke zwar unverändert (Abb. 24), aber als solche nur noch an wenigen Stellen mit dem Grundmaterial verbunden. Allerdings hat die

Schicht weder mit dem Medium reagiert noch ist sie an irgendeiner Stelle abgeplatzt. Diese Beobachtungen stehen auch mit der Gewichtskonstanz der Probe im Einklang. Es traten keine signifikanten Unterschiede der Oberflächenmorphologie durch die Auslagerung der Proben in überkritischem Wasser auf (vgl. Abb. 23 und 24).

Die mit EDAX gemessene Oberflächenkonzentration der Metalle änderte sich nur unwesentlich. Die Ausgangsprobe wies 100 % Ti auf, nach dem Experiment wurden neben 97 at.% Ti noch 2 at.% Fe und 1 at.% Ni an der Oberfläche nachgewiesen. Ni und Fe stammen aus dem Inconel und sind während der Versuchsdauer von 500 h bei 500 °C aus dem Grundmaterial heraus in die Schicht hineindiffundiert. Die Beschichtung wies vor und nach dem Experiment eine hohe Oberflächenrauheit auf.

4.1.2.3 CVD-Ti(C,N) + Al₂O₃-Schicht auf Inconel 600

Es wurde versucht, eine sogenannte Sandwichstruktur mittels CVD aufzubauen. Die Ti(C,N)-Schicht sollte zwischen dem Inconel und einer Al₂O₃-Deckschicht liegen. Leider ist dies aber nicht gelungen. Die Al₂O₃-Partikel haben sich nicht als Film auf der Oberfläche der Ti(C,N)-Schicht abgeschieden, sondern sind in die Schicht eingedrungen. Die mit EDAX gemessene Oberflächenkonzentration lag knapp über 1 at.% Al und bestätigt somit diesen Befund. Neben geringen Mengen von Nickel, Eisen, und Chrom war Titan mit 85 at.% der Hauptbestandteil der Oberfläche. Die metallographischen Schliffbilder zeigten die Al₂O₃-Partikel als helle Punkte in der auf dem Basismaterial nur 6 bis 10 µm dicken, schlecht haftenden Ti(C,N)-Schicht (Abb. 25).

Die Schichtdicke wurde durch den Korrosionsversuch in überkritischem Wasser nicht verändert, allerdings ist die Schicht an mehreren Stellen vom Inconel abgeplatzt (Abb. 26). Analysiert man einen solchen nicht mehr beschichteten Bereich, so findet man - neben 0.7 at.% Al und 2.8 at.% Ti - die Legierungsbestandteile des Inconels in der dazugehörigen Zusammensetzung. Die Deckschicht war also ohne eine Diffusionsschicht zurückzulassen nahezu vollständig vom Grundmaterial verschwunden. Infolgedessen war die Probe nach dem Versuch leichter als die nicht korrodierte Probe. In Abb. 26 ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche zu erkennen. Auf der linken Seite des Bildes ist die Deckschicht als dunkler Bereich zu erkennen, rechts ist das Basismaterial ohne die Schicht zu sehen.

4.1.2.4 CVD-Al-Schicht auf Inconel 600

In Abb. 27 ist die Morphologie der Oberfläche als wabenartige Struktur zu erkennen. Beim Beschichten des Inconels mit Al wurde die Bildung einer Nickelaluminidschicht angestrebt. Mit EDAX-Messungen an der Oberfläche konnte dies bestätigt werden. Die 18 bis 20 μm dicke Schicht besteht aus ca. 20 at.% Al und 65 at.% Ni sowie aus Fe und Cr. Metallographische Untersuchungen (Abb. 27) des Ausgangsmaterials zeigen allerdings, daß die intermetallische Deckschicht keine Bindung zum Grundwerkstoff hat. Um die Ursache für die ausbleibende Haftung zu klären, wurden Punktanalysen in bestimmten Bereichen an einem polierten Schliff mit AES aufgenommen. Die Deckschicht war homogen und wies kein Konzentrationsprofil auf. In das Grundmaterial war etwas Al hineindiffundiert (Abb. 28). Die im oberen Bereich des Basiswerkstoffs Inconel gemessene Elementverteilung von Cr und C zeigte, daß sich Chromkarbid abgeschieden hatte (Abb. 29). Diese sehr spröde Verbindung könnte die Ursache für die fehlende Haftung der Nickelaluminidschicht sein. Allerdings ist die Entstehung des Karbids noch nicht verstanden, da laut Hersteller keine C-haltigen Gase im CVD-Prozeß eingesetzt worden sind. Möglicherweise spielen C-haltige Verunreinigungen in einem der eingesetzten Gase eine entscheidende Rolle, so daß sich Karbide bilden konnten.

Eine andere Erklärung für die fehlende Haftung könnte das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Ni und Al sein. Nickel diffundiert schneller als Aluminium und hinterläßt als Folge dieses Verhaltens einen Spalt.

Mit dieser Interpretation können auch die Schliffbilder nach der Auslagerung erklärt werden. Die Deckschicht wächst mit dem Grundmaterial zusammen, ihre Schichtdicke steigt auf 28 bis 36 μm an und der Spalt verschwindet bis auf wenige Poren (Abb. 30). Die Temperatur von 500 °C reicht aus, um Diffusionsprozesse von Ni und Al in Gang zu setzen, die in 500 h das Wachsen der Schicht bewirkt haben könnten.

Die Gewichtszunahme der Probe, die nach der Auslagerung registriert wurde, beruht vermutlich auf der Bildung eines Oxids. Im Schliff ist ebenfalls ein 5 bis 10 μm dicker Belag auf der intermetallischen Deckschicht zu erkennen. Die wabenartige Struktur an der Oberfläche ist immer noch zu erkennen, auch wenn sie nicht mehr ganz so ausgeprägt vorliegt.

4.1.2.5 Hot-Dip-Al-Beschichtung auf Inconel 600

Alle getauchten Proben waren mit einer gleichmäßig ca. 150 μm dicken Schicht überzogen, die an mehreren Stellen nicht haftete (Abb. 31+32). Die Al-Konzentration nahm in dieser Schicht von der Oberfläche in Richtung Inconel ab,

die Ni-Konzentration wies den umgekehrten Verlauf auf. Durch eine anschließende Diffusionsglühung (610 °C, 4 h im Vakuum) wurde eine 15 bis 20 µm dicke, auf dem Grundmaterial sehr gut haftende Ni-Al-Schicht erzeugt (Abb. 31 + 32). Ni und Al lagen in etwa im Verhältnis 1 : 1 vor, was der sehr stabilen, hochschmelzenden Verbindung NiAl entspricht. Die Reste der dicken Deckschicht hafteten an einigen Bereichen auf der Diffusionsschicht oder lagen lose auf ihr.

Nach der Auslagerung der Proben in überkritischem Wasser war die Haftung zwischen der Diffusionsschicht und dem Inconel weiterhin sehr gut. Risse oder Poren waren in den metallographischen Schliffbildern (Abb. 33 + 34) nicht zu erkennen. Die Dicke der Diffusionsschicht lag zwischen 15 und 60 µm. An den Stellen, an denen die Deckschicht auf der Diffusionsschicht haftete, kam es zu einer Verbreiterung der Diffusionszone. In der Auslagerungszeit von 500 h bei 500 °C laufen also weitere Diffusionsprozesse ab. Die Gewichtszunahme von ca. 3 mg/cm² ist auf die Bildung einer Oxidschicht zurückzuführen. Dieser Wert entspricht in etwa einer Oxidschichtdicke von 8 µm. Unter der abgeplatzten Schicht lag immer noch die Diffusionsschicht mit einem Al-Anteil von ca. 50 at.% vor. In Abb. 33 ist eine abgeplatzte Region neben einer noch haftenden Schicht zu erkennen. Die Ausbildung stengelförmiger Al₂O₃-Kristalle auf der Diffusionsschicht ist bei der gewählten Vergrößerung sehr gut erkennbar (Abb. 34).

4.1.2.6 Bewertung

Alle ausgewählten Beschichtungsmaterialien sind in überkritischem Wasser, das mit Sauerstoff angereichert wurde, als solche beständig. Allerdings müßte in einigen Fällen die Haftung der Schicht auf dem Grundmaterial verbessert werden. Die mittels der Hot-Dip-Technik aufgebraachte Nickelaluminidschicht auf Inconel haftete im Vergleich zu den mit der CVD-Technik erzeugten Schichten am besten. Zwar müssen auch hier noch verschiedene Parameter optimiert werden, aber die ersten Ergebnisse sehen vielversprechend aus.

In Tabelle 9 sind alle Ergebnisse der untersuchten, beschichteten Proben vor und nach dem Experiment zusammengestellt.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse beschichteter Proben

Beschichtungs- methode	Schichtmaterial auf Inconel 600	<i>Vor dem Experiment</i>		<i>Nach dem Experiment</i>	
		Schicht- dicke [µm]	Haftung auf dem Inconel 600	Schicht- dicke [µm]	Haftung auf dem Inconel 600
CVD	TiN	12 - 14	gut	12 - 14	nur teilweise
CVD	Ti(C,N)	18 - 24	nur teilweise	18 - 28	keine
CVD	Ti(C,N) + Al ₂ O ₃	6 - 10	schlecht	6 - 10	schlecht
CVD	Al	18 - 20	schlecht	28 - 36	teilweise
Hot-Dip	Al	15 - 20	sehr gut	15 - 60	sehr gut

5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Prüfung von siebzehn metallischen, unbeschichteten Werkstoffen als Blechproben in sauerstoffhaltigem Druckwasser (500 h, 500 °C, 270 bar) ergab im wesentlichen zwei, nach Korrosionsbeständigkeit zu unterscheidende Werkstoffgruppen. Die erste war die der austenitischen CrNi-Stähle und Nickelbasislegierungen, die sich erwartungsgemäß als sehr beständig erwies und während der Versuchszeit nur Metallverluste von 0,17 - 1,43 µm erlitt. Erheblich unbeständiger verhielt sich die zweite Gruppe, die der Sonderwerkstoffe des chemischen Apparatebaus auf der Basis Ti, Hf, Zr und Ta, die - mit Ausnahme des Tikrutans (Metallverlust: 4,8 µm) - durch Sauerstoff- und Wasserstoff-Aufnahme übermäßig an Gewicht gewann und erkennen ließ, daß ihr technischer Anwendungstemperaturbereich deutlich tiefer liegt.

Die Versuche an den CVD-beschichteten Inconel 600-Blechproben wurden durch Haftungsprobleme vor resp. nach dem Experiment beeinträchtigt. Immerhin kann man davon ausgehen, daß die CVD-Beschichtungsmaterialien TiN, Ti(C,N), Ti(C,N) + Al₂O₃ und Al als solche druckwasserbeständig sind, jedoch ihre Haftfestigkeit auf Inconel 600-Blechproben das eigentliche Problem darstellt. Ein solches ist für die Al-Beschichtungen nach dem Hot-dip-Verfahren weder bezüglich Haftfestigkeit noch Korrosionsbeständigkeit gegeben.

6. Danksagung

Die Autoren danken Frau E.-M. Lessle (IATF), den Herren P. Graf, E. Nold und H. Zimmermann (IMF I) und Herrn E. Pott (IMF III) für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der hier mitgeteilten Untersuchungen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] M. Modell
Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water. United States Patent, Nr. 4, 338, 199, July 6, 1982
- [2] T.J. Wightman
Studies in Supercritical Wet Air Oxidation. M.S.-Thesis University of California, Berkeley, June 13, 1981
- [3] R.J. Helling, J.W. Tester
Oxidation of Simple Compounds and Mixtures in Supercritical Water: Carbon Monoxide, Ammonia, and Ethanol
Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 11, 1988
- [4] Th. D. Thornton, Ph. E. Savage
Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water. AIChE Journal, Vol. 38, No. 3, Seiten 321 - 327, 1992
- [5] T.T. Bramlette, B.E. Mills, K.R. Hencken, M.E. Brynildson, S.C. Johnston, J.M. Hruby, H.C. Feemster, B.C. Odegard, M. Modell
Destruction of DOE/DP Surrogate Wastes with Supercritical Water Oxidation Technology. Sandia National Laboratories, SAND 90-8229, 1990
- [6] H.E. Barner, C.Y. Huang, T. Johnson, G. Jacobs, M.A. Martch
Supercritical Water Oxidation: An Emerging Technology
Journal of Hazardous Materials, No. 31, 1 - 17, 1992
- [7] C.W. Wegst
Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel Wegst, Marbach 1989
- [8] C. K. Rofer, G. F. Streit:
Kinetics and Mechanism of Methane Oxidation in Supercritical Water, DOE/HWP 64; Sept. 1988
- [9] R.D. McFarland, G. Ray Brewer, Ch. K. Rofer
Design and Operational Parameters of Transportable Supercritical Water Oxidation Waste Destruction Unit, Los Alamos National Laboratory, LA-12216-MS, 1991
- [10] A. Shanableh, E.F. Gloyna
Supercritical Water Oxidation in Wastewaters and Sludges.
Wat. Sci. Techn., Vol. 23, 1991

- [11] R.B. Dyer, S.J. Buelow, D.M. Harradine, J.M. Robinson, B.R. Foy, J.H. Atencio, P.C. Dell'Orco, K.A. Funk, R.E. McJuroy, C.K. Rofer, D.A. Counce, P.E. Trujillo jr., J.D. Wander
Destruction of Explosives and Rocket Fuels by Supercritical Water Oxidation, 16. Annual Army Environmental R. Ampersand D Williamsburg, VA, USA, 23 - 25 June 1992, Seiten 1 - 10
- [12] C.N. Staszak, K.C. Malinowski, W.R. Killilea
The Pilot-Scale Demonstration of the MODAR Oxidation Process of the Destruction of Hazardous Organic Waste Materials, Environmental Progress, Vol. 6, No. 1, 1987
- [13] T.B. Thomason, G.T. Hong, K.C. Swallow, W.R. Killilea
The MODAR Supercritical Water Oxidation Process, Thermal Processes, Vol. 1, Seiten 31 - 42, 1990
- [14] G.T. Hong, P.K. Fowler, W.R. Killilea, K.C. Swallow
Supercritical Water Oxidation: Treatment of Human Waste and System Configuration Tradeoff Study, Society of Automotive Engineers, ISSN 0148-7191, 1987
- [15] K.C. Swallow, W.R. Killilea, G.T. Hong
Behavior of Metal Compounds in the Supercritical Water Oxidation Process, Society of Automotive Engineers, ISSN 0148-7191, 1990
- [16] W.R. Killilea, G.T. Hong, K.C. Swallow, T.B. Thomason
Supercritical Water Oxidation: Microgravity Solids Separation. Society of Automotive Engineers, ISSN 0148-7191, 1988
- [17] G.T. Hong, W.T. Killilea, T.B. Thomason
Method for Solids Separation in a Wet Oxidation Type Process. United States Patent, No. 4, 822, 497, April 18, 1989
- [18] Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e.V. in Essen,
Verzeichnis der VdTUV-Werkstoffblätter, geordnet nach Werkstoffnummern, Ausgabe 100/3, 12, 1992
- [19] R. Battino, Editor
Solubility Data Series, Vol. 7: Oxygen and Ozon, Pergamon Press, 1981
- [20] M.L. Japars, E.U. Franck
High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System including Water-Air to 673 K and 250 MPa. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Nr. 89, 1268-1275, 1985
- [21] S. Leistikow
Methoden der Untersuchung von Reaktormaterialien nach Heißdampf-Korrosion in Versuchskreisläufen und Kernreaktoren, Werkst. Korros. 19 938 - 943, (1968)

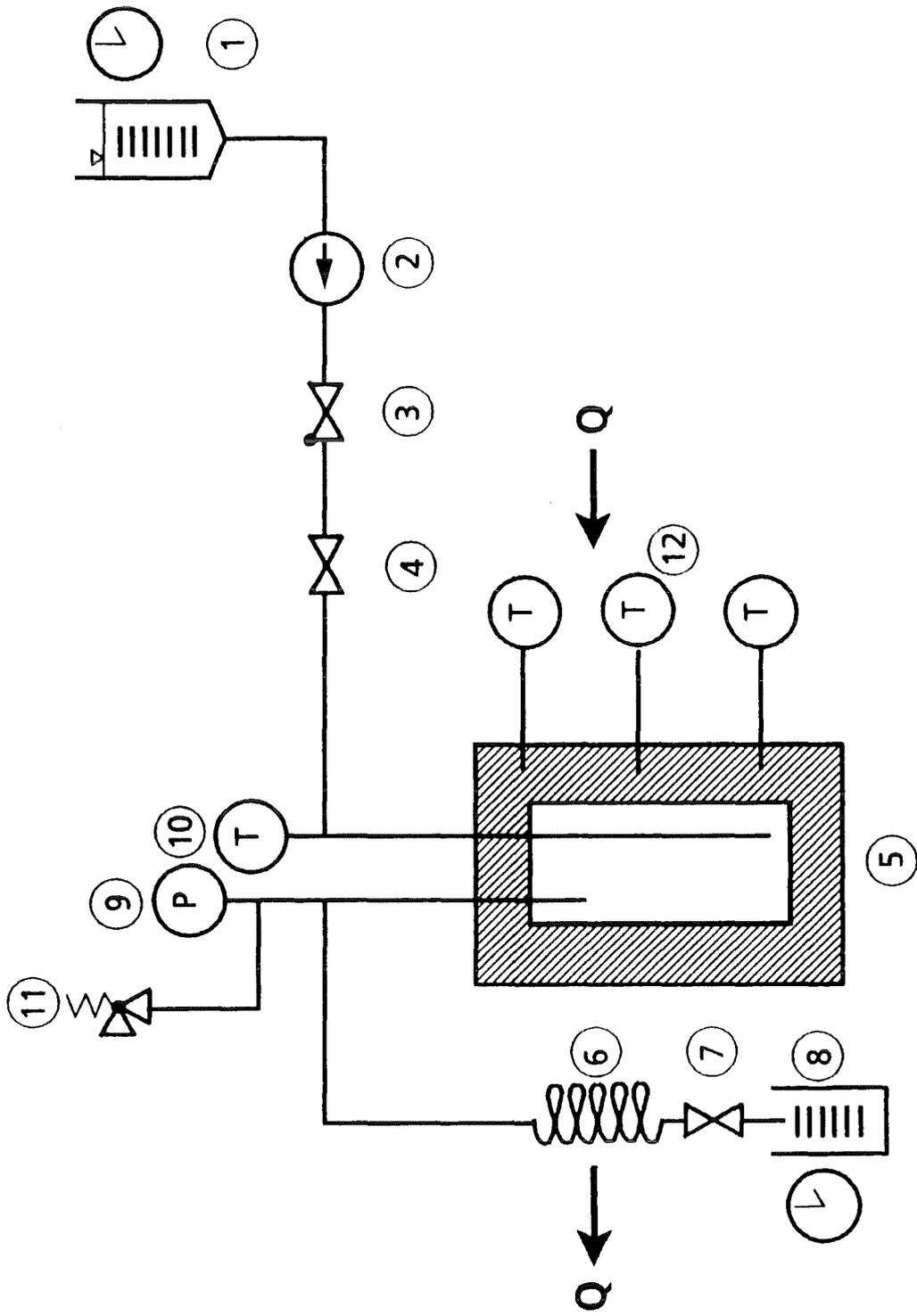


Abb. 1 Versuchsschema

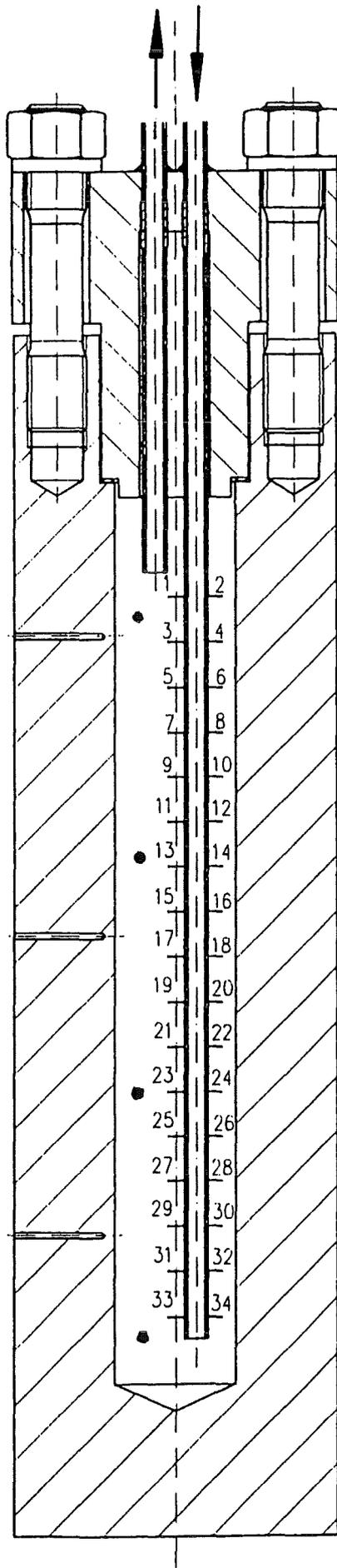


Abb. 2 Druckbehälter und Probenanordnung

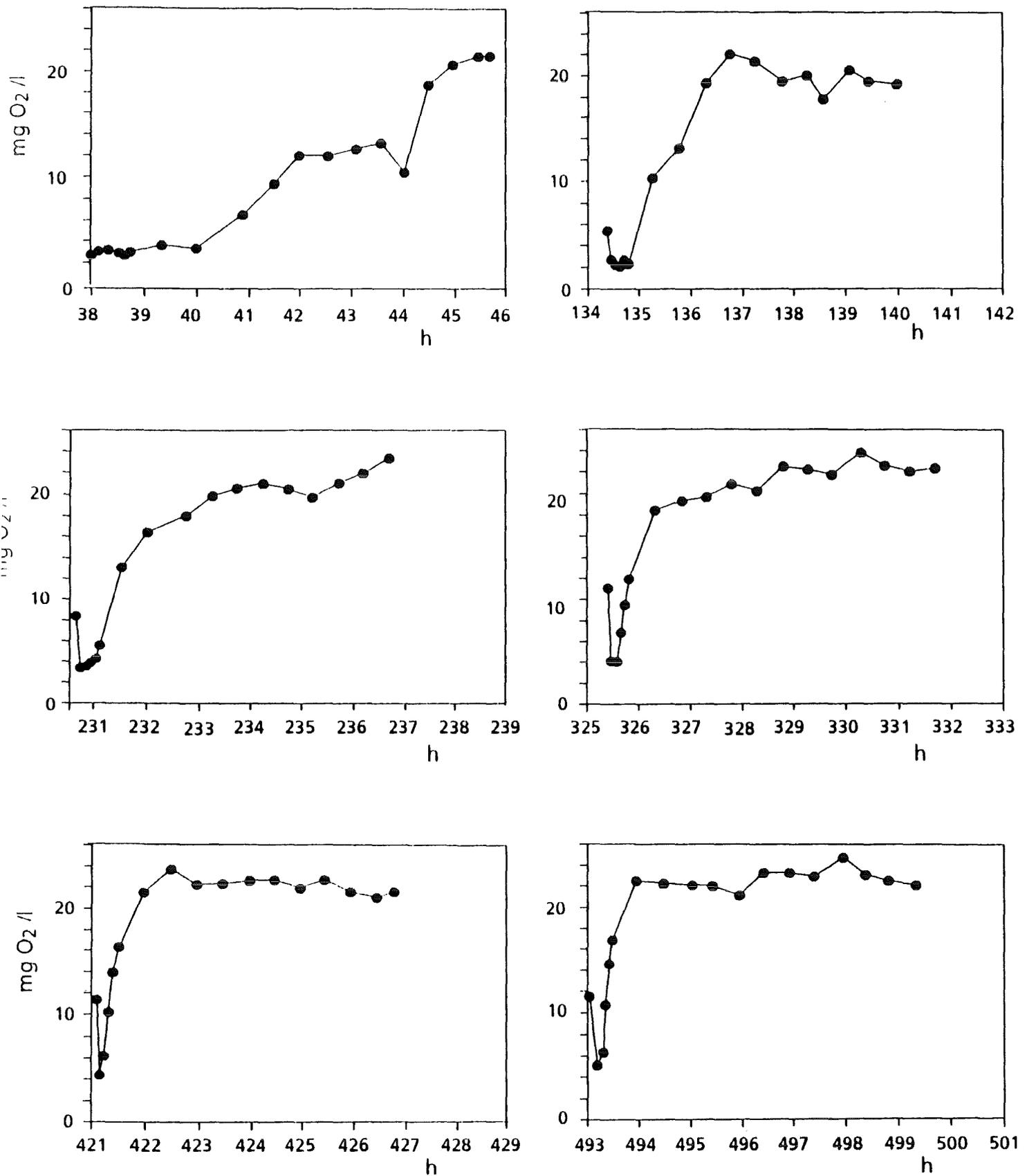


Abb. 3 O₂-Konzentration in Abhängigkeit von der Versuchszeit

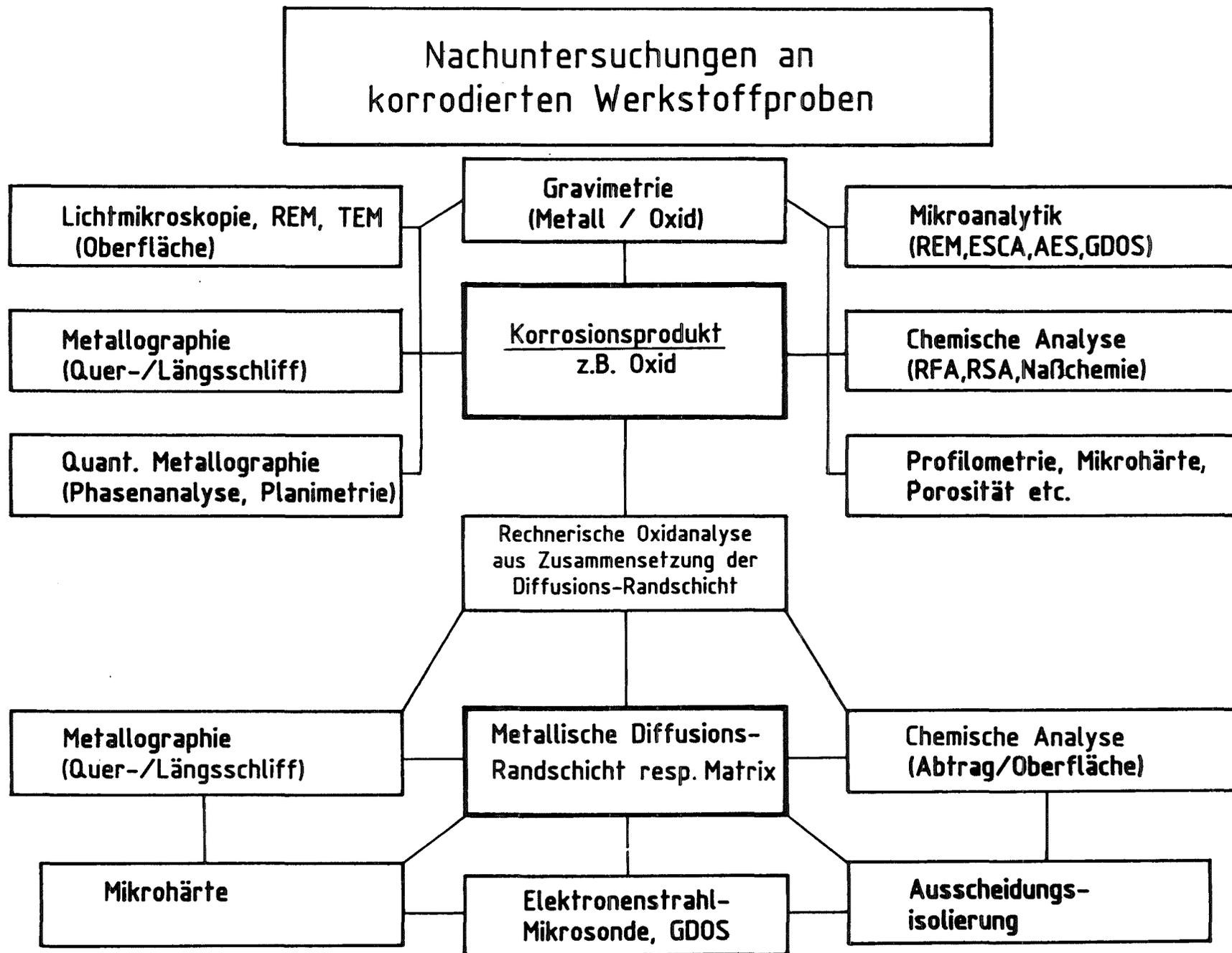


Abb. 4

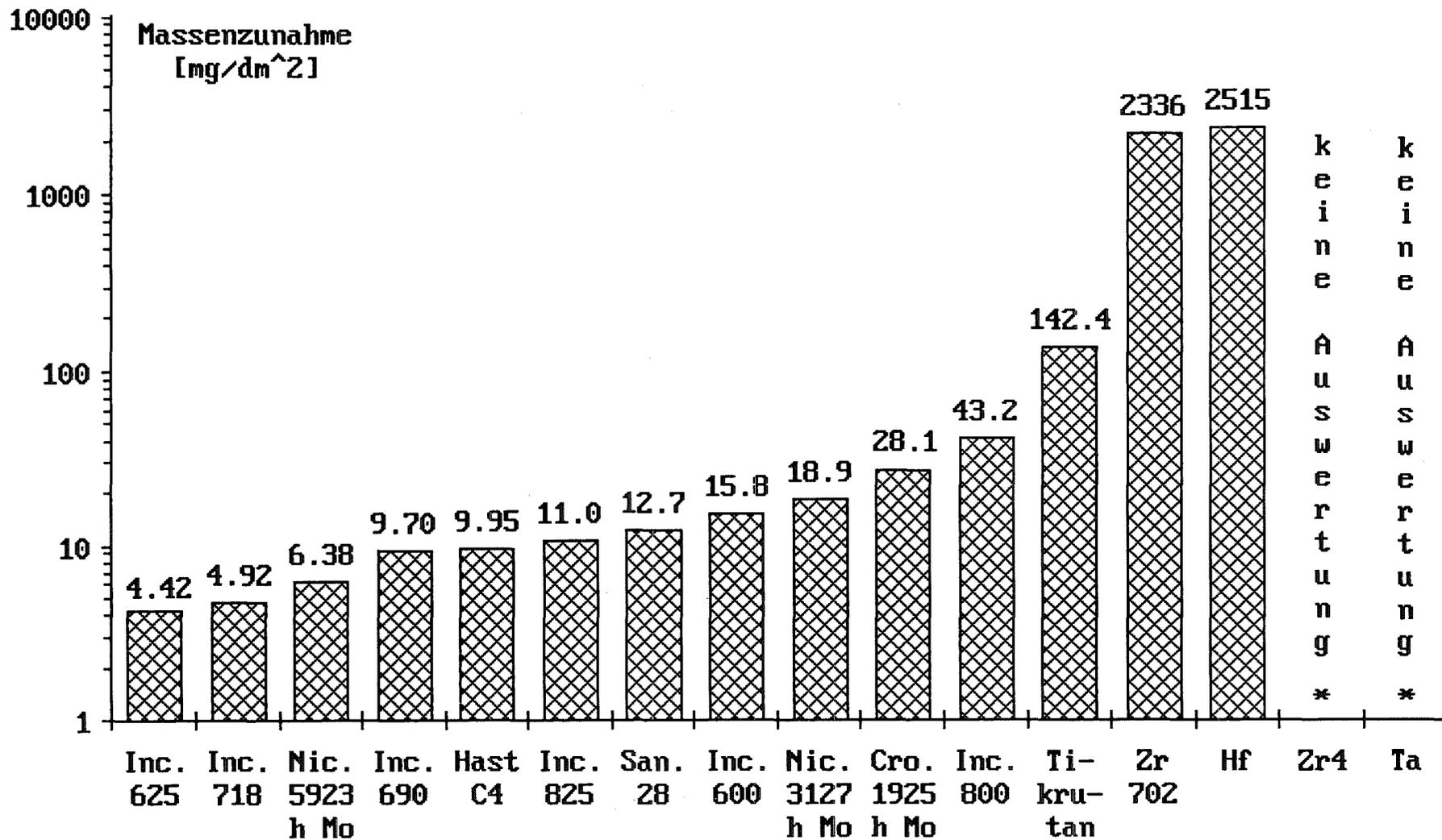


Abb. 5 Korrosion verschiedener Werkstoffe in überkritischem Wasser
500°C, 270 bar, 500 Std.

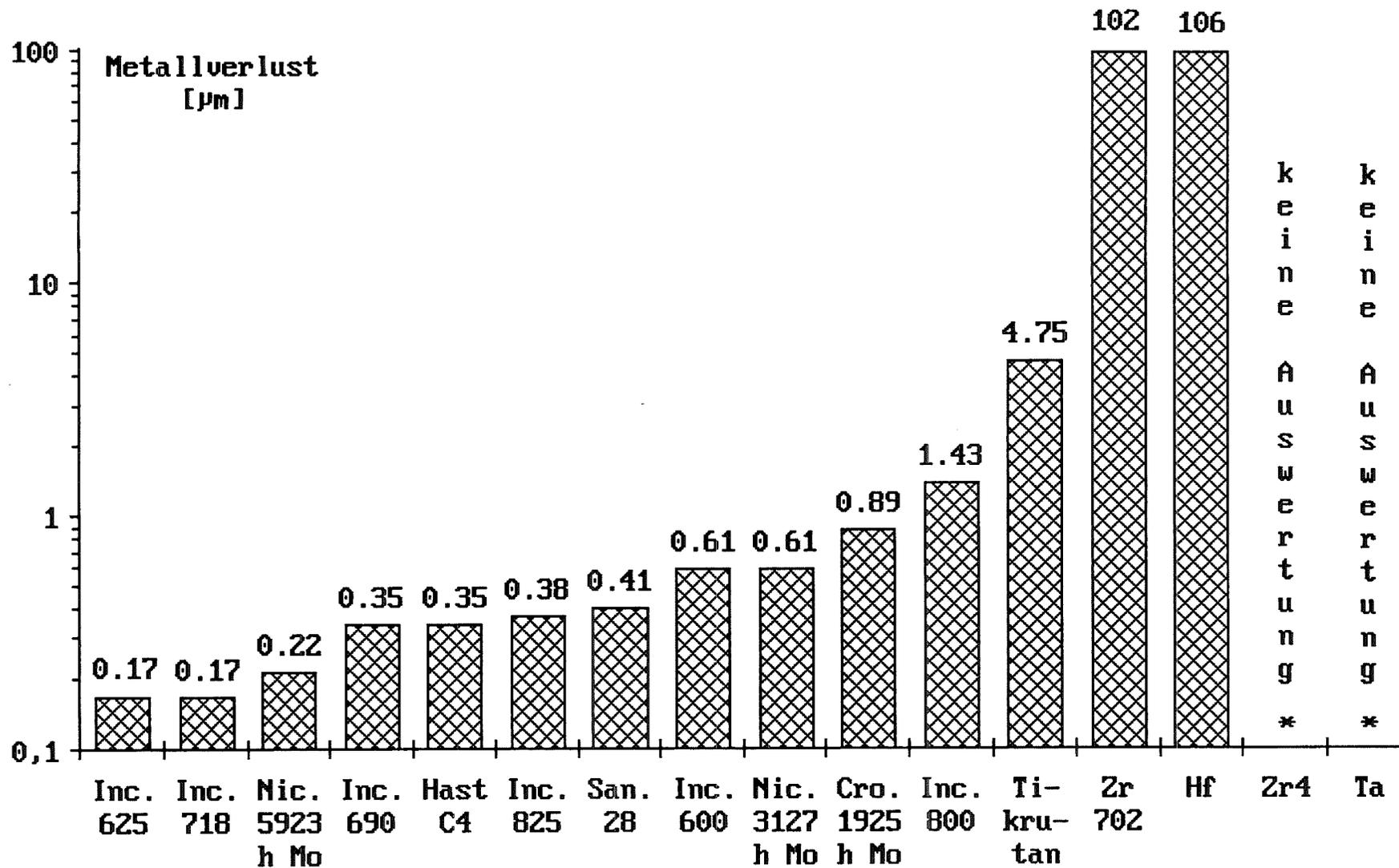


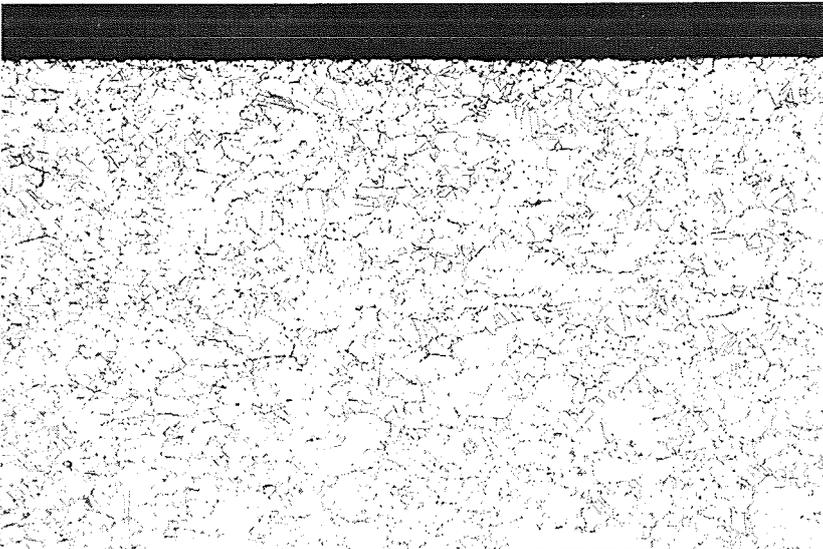
Abb. 6 Korrosion verschiedener Werkstoffe in überkritischem Wasser
500°C, 270 bar, 500 Std.

Inconel 625



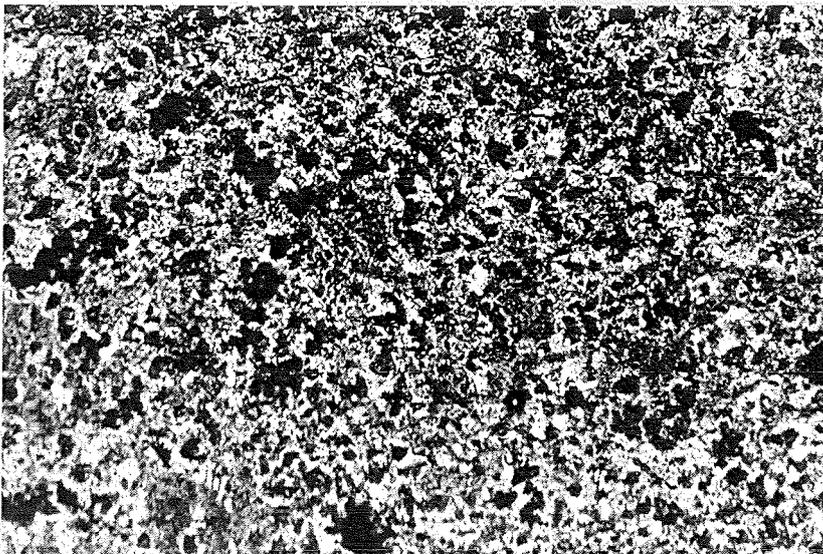
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



Oberfläche

—
50 μm

Abb. 7

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Inconel 625, Werkstoff Nr. 2.4856 (22Cr - 62Ni - 9Mo), Ch.Nr. MX4389A, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Inconel 718

Querschliff
ungeätzt

—
20 µm

Querschliff
geätzt

—
50 µm

Oberfläche

—
50 µm

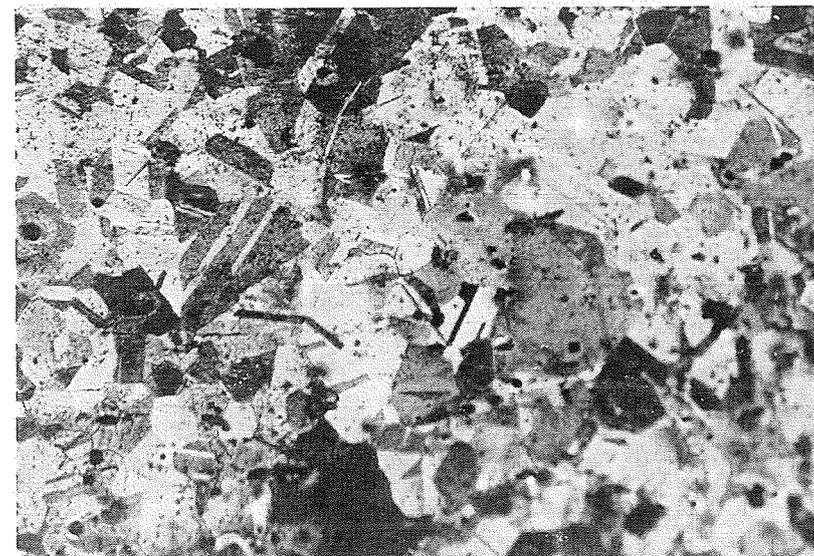
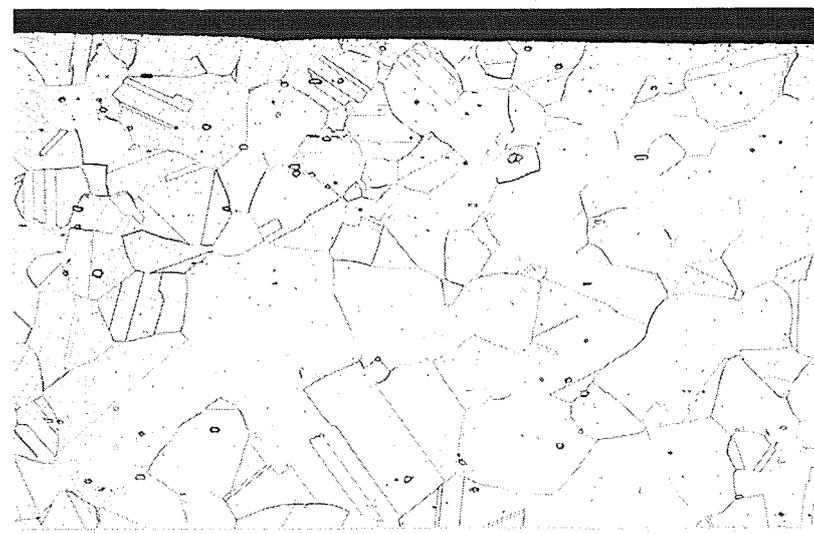
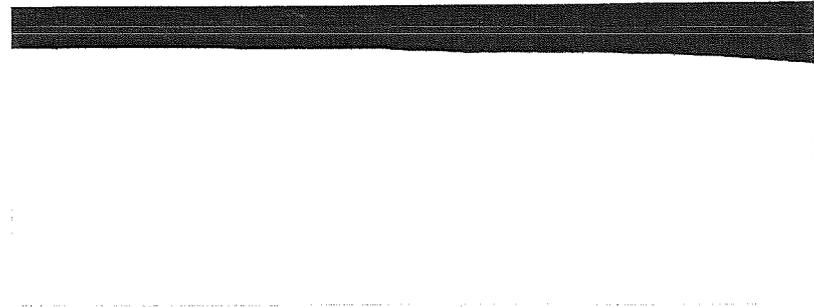


Abb. 8

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Inconel 718, Werkstoff Nr. 2.4668 (19Cr - 52Ni - 3Mo), Ch.Nr. HT8006EV, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Nicrofer 5923 h Mo



Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



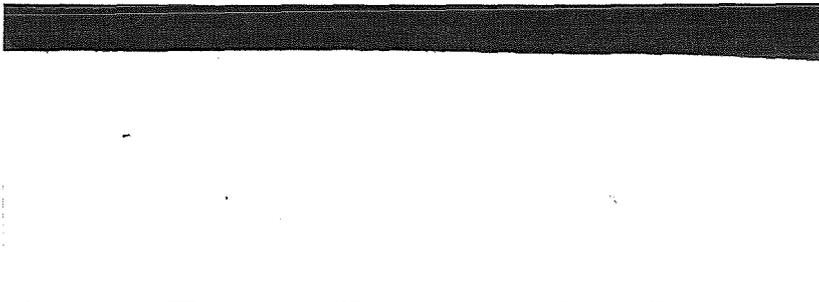
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 9

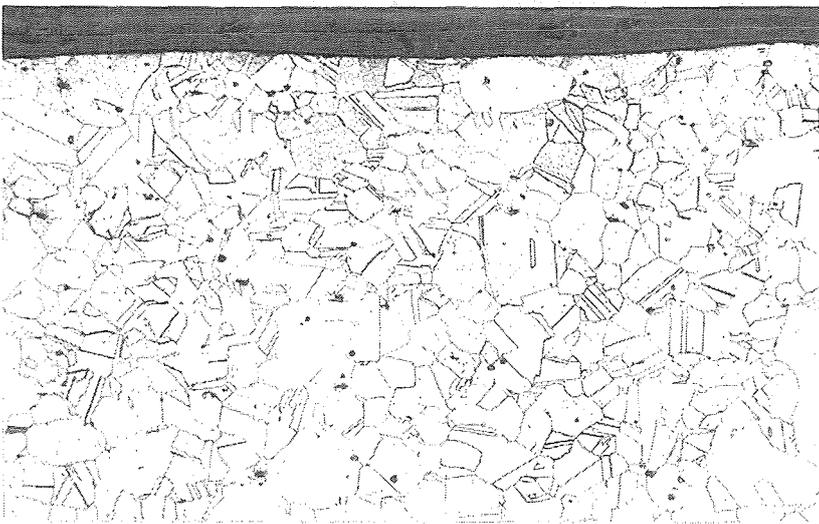
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Nicrofer 5923 h Mo,
Werkstoff Nr. 2.4605 (23Cr - 58Ni - 16Mo), Ch.Nr. 77183, im Autoklaven in
überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Inconel 690



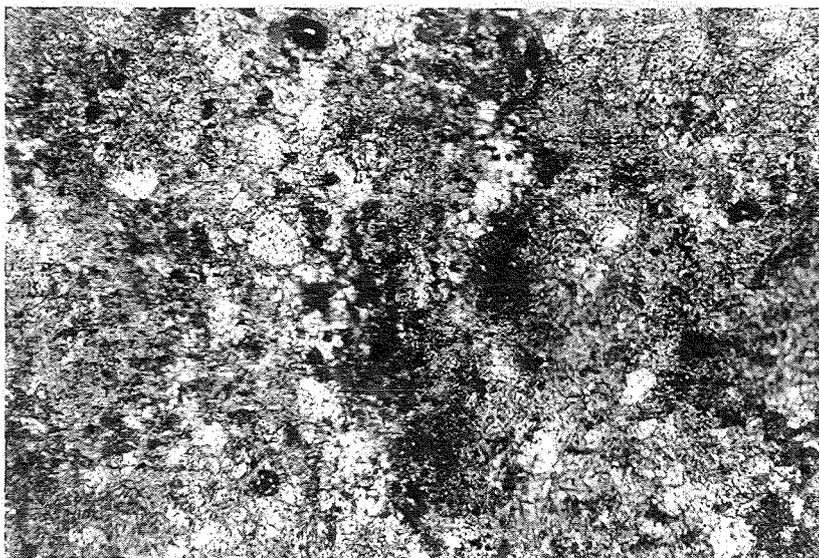
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



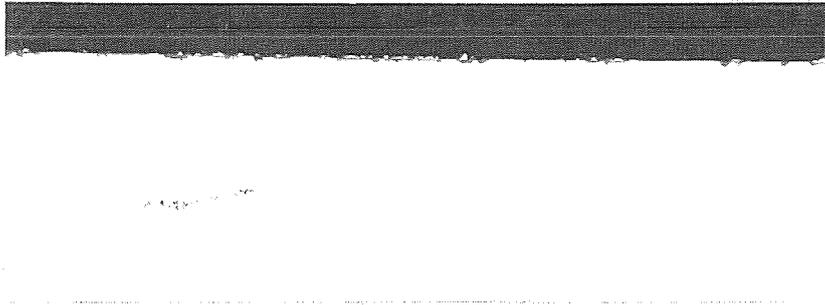
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 10

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Inconel 690, Werkstoff Nr. 2.4642 (29Cr - 60Ni), Ch.Nr. NX2999H, im Autoklav in überkritischen Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Hastelloy C4



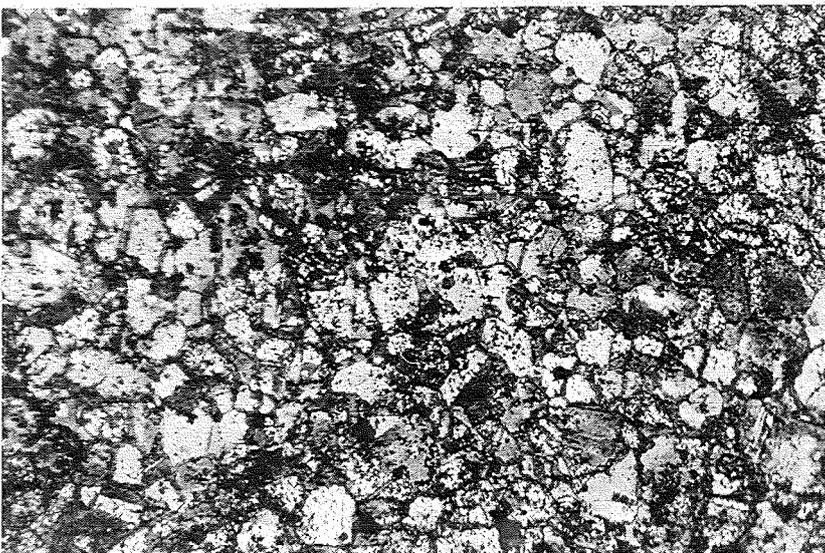
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



Oberfläche

—
50 μm

Abb. 11

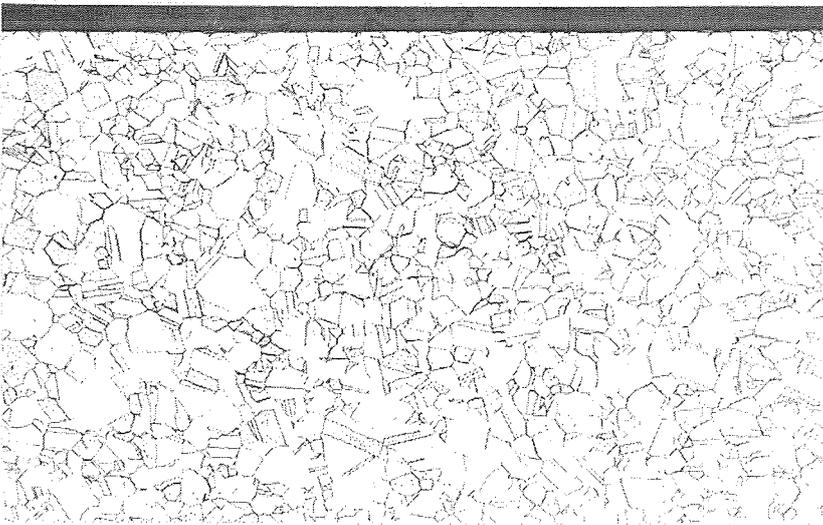
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Hastelloy C4, Werkstoff Nr. 2.4610 (16Cr - 60Ni - 16Mo), Ch.Nr. 2455, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Incoloy 825



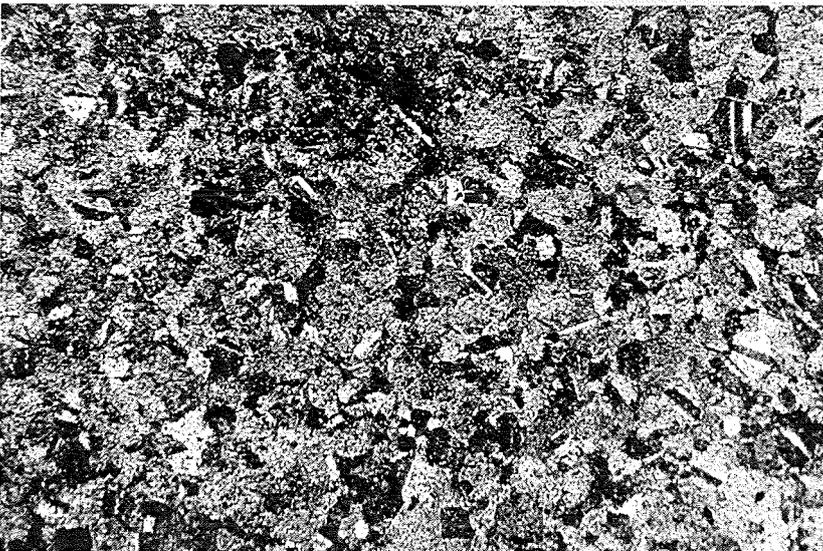
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



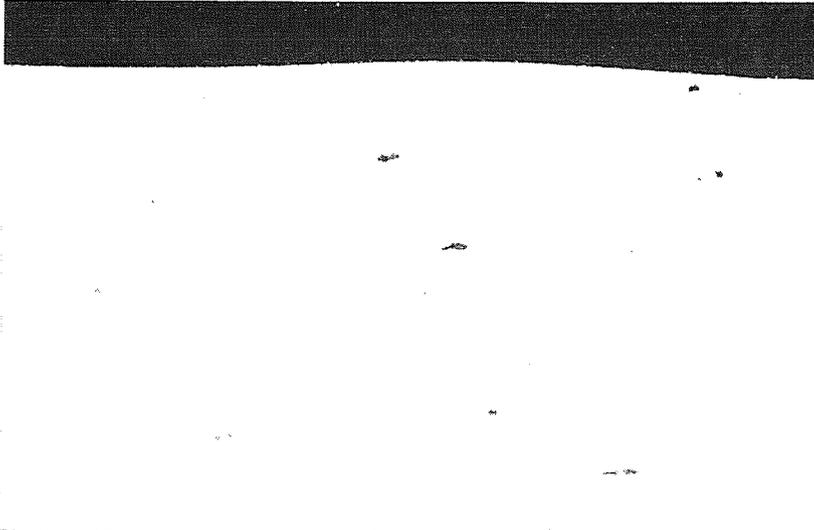
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 12

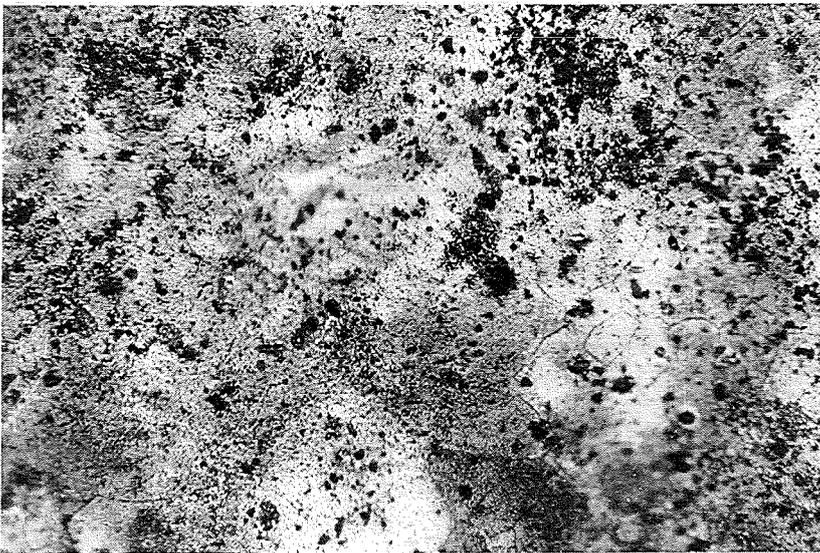
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Incoloy 825, Werkstoff Nr. 2.4858 (22Cr - 40Ni - 3Mo), Ch.Nr. BNJ1921, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Sanicro 28



Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



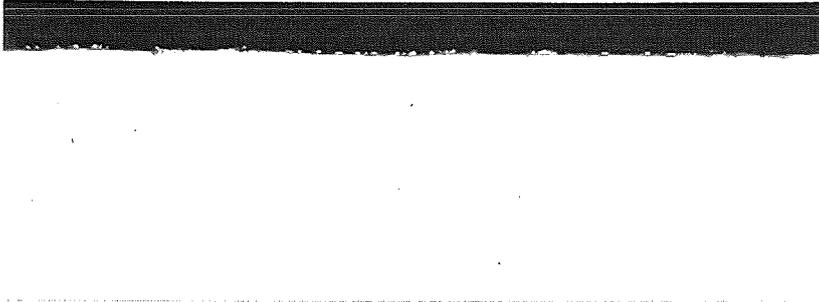
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 13

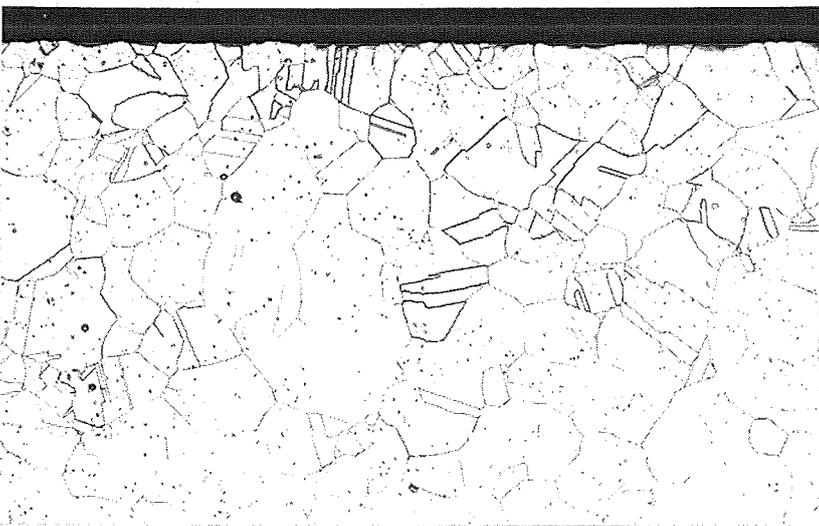
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Sanicro 28, Werkstoff Nr. 1.4563 (27Cr - 32Ni - 3Mo), Ch.Nr. 470062, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Inconel 600



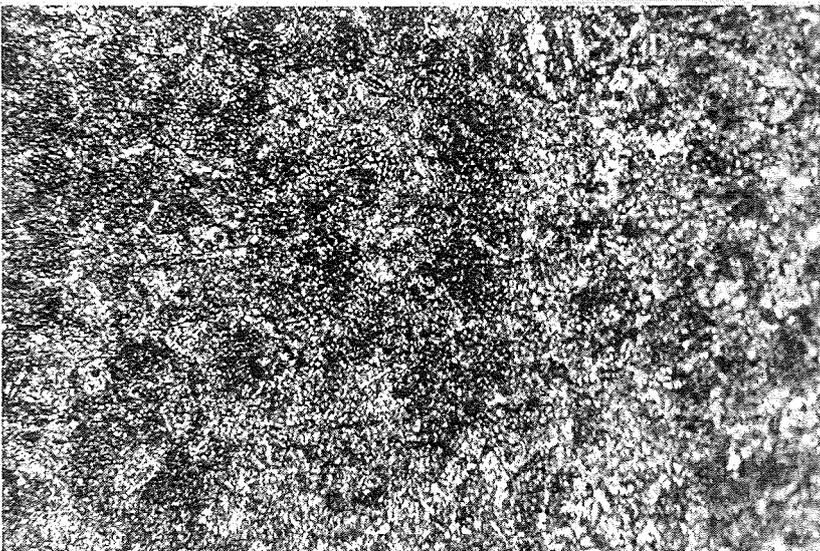
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



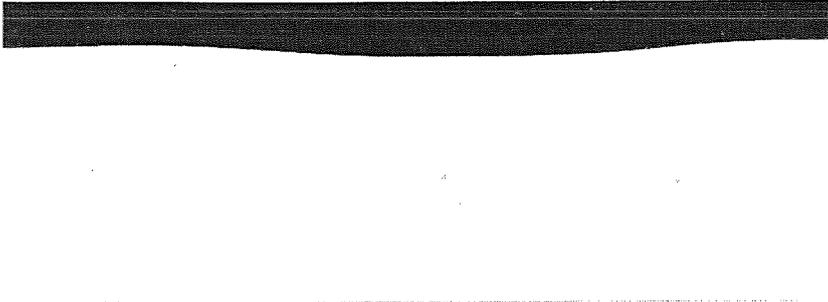
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 14

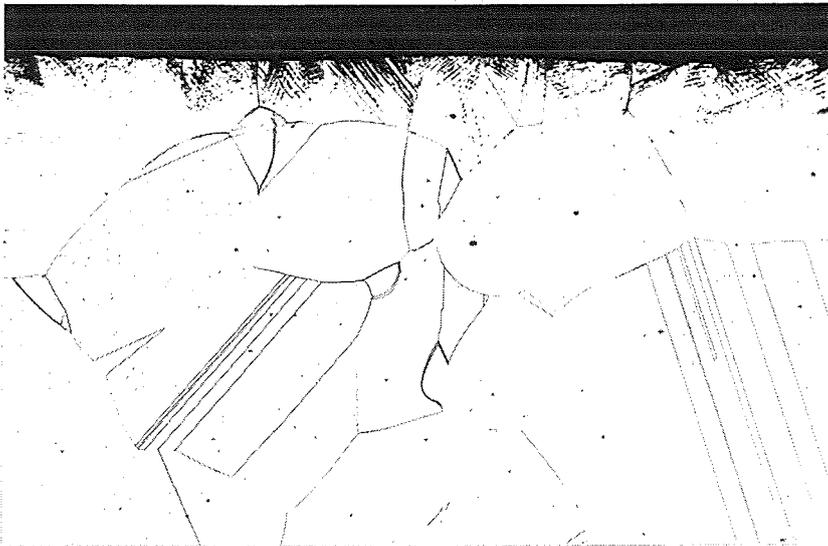
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Inconel 600, Werkstoff Nr. 2.4816 (16Cr - 77Ni), Ch.Nr. SL1916, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Nicrofer 3127 h Mo



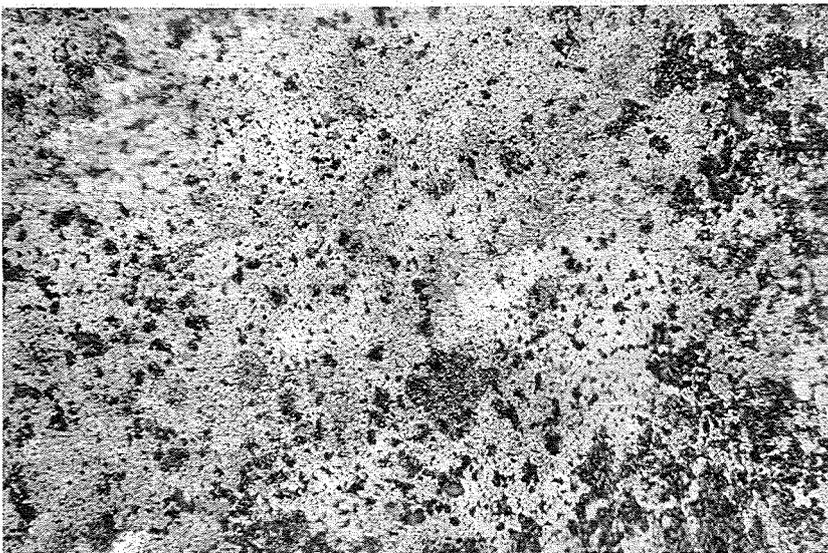
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



Oberfläche

—
50 μm

Abb. 15

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Nicrofer 3127 h Mo,
Werkstoff Nr. 1.4562 (27Cr - 31Ni - 7Mo), Ch.Nr. 77342, im Autoklav in
überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Cronifer 1925 h Mo



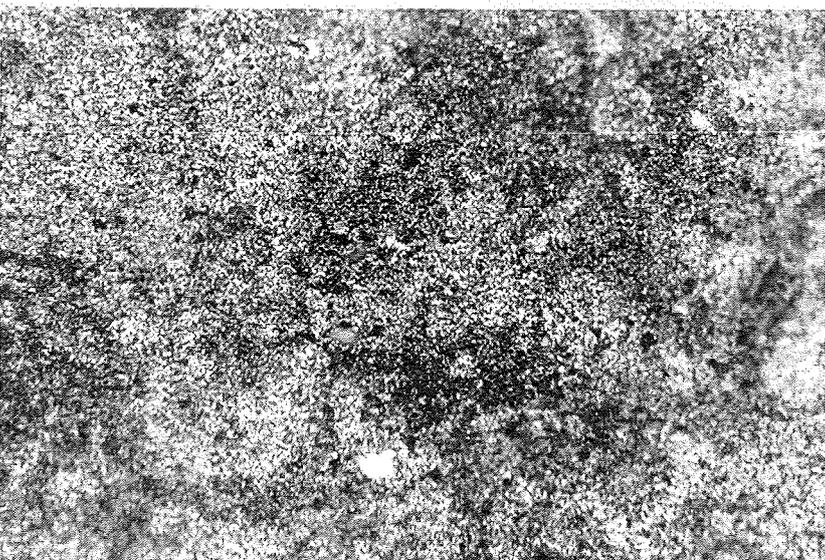
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



Oberfläche

—
50 μm

Abb. 16

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Cronifer 1925 h Mo,
Werkstoff Nr. 1.4529 (21Cr - 25Ni - 7Mo), Ch.Nr. 78806, im Autoklav in
überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Incoloy 800



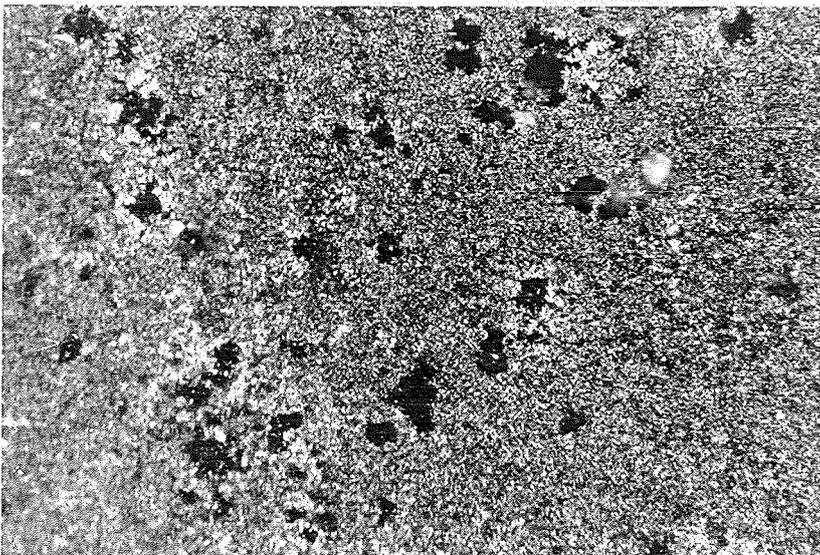
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



Oberfläche

—
50 μm

Abb. 17

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Incoloy 800, Werkstoff Nr.14876 (20Cr - 32Ni), Ch.Nr. HTW7603, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Werkstoff Nr. 1.4571

Querschliff
ungeätzt

—
20 µm

Querschliff
geätzt

—
50 µm

Oberfläche

—
50 µm



Abb. 18

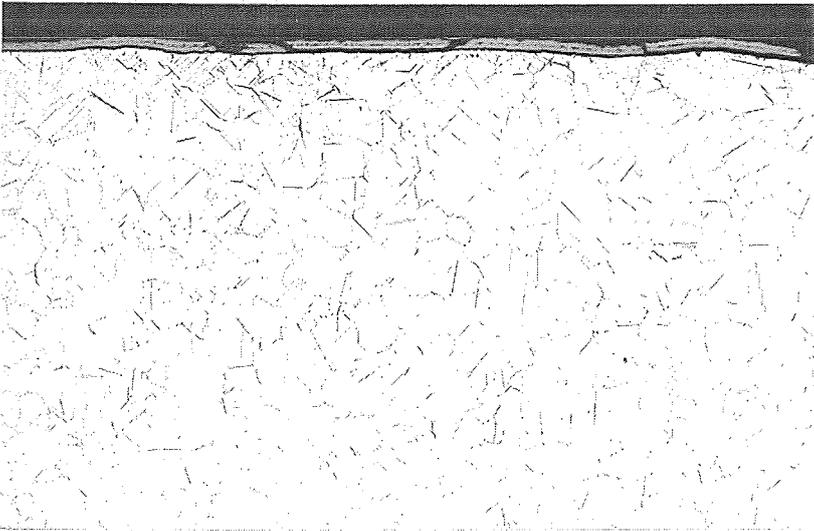
Korrosionsuntersuchungen an Rundmaterial aus Werkstoff Nr. 1.4571 (18Cr - 13Ni - 2.5Mo), Vers. X 4, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Tikrutan



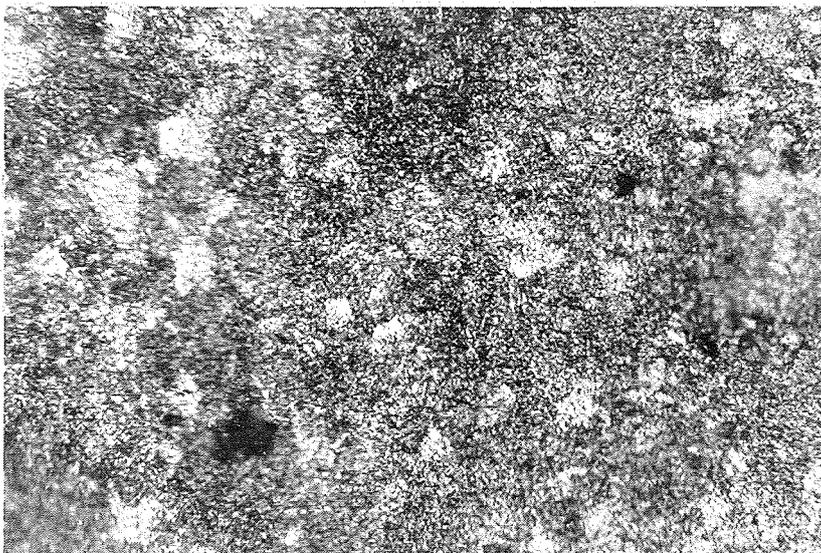
Querschliff
ungeätzt

—
20 μm



Querschliff
geätzt

—
50 μm



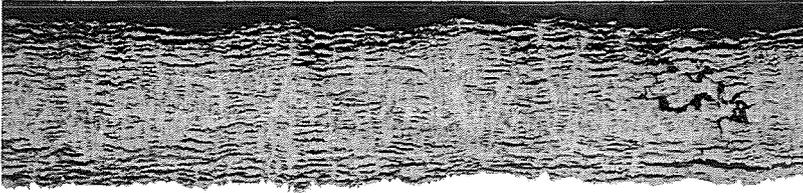
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 19

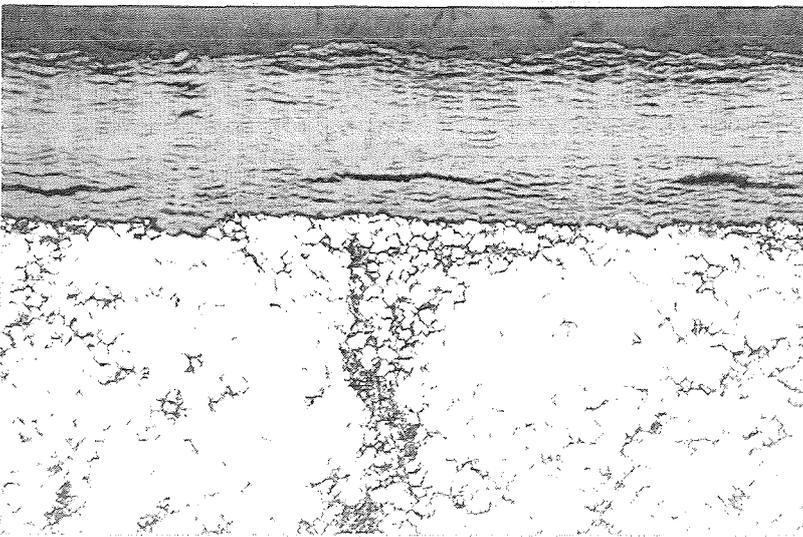
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Tikrutan, Werkstoff Nr. 3.7025 (Ti + 0.12Pd), Ch.Nr. 71553000, im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

Hafnium



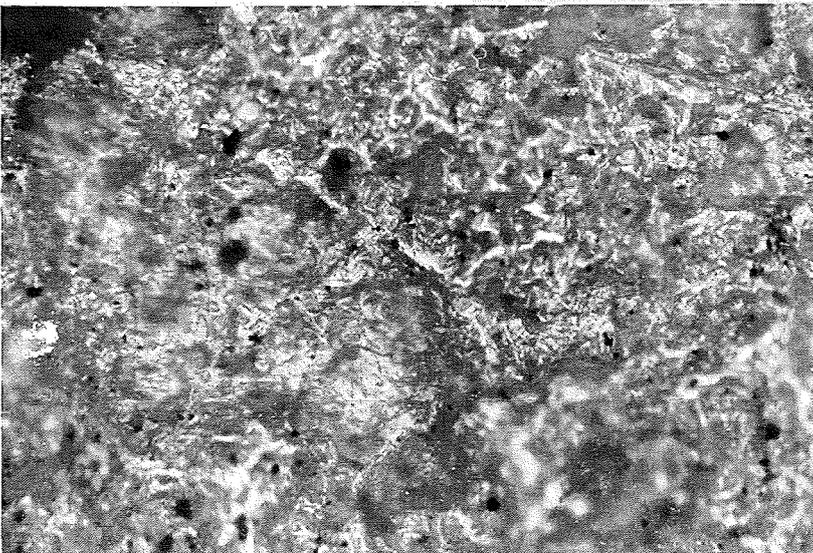
Querschliff
ungeätzt

—
100 μm



Querschliff
geätzt

—
100 μm



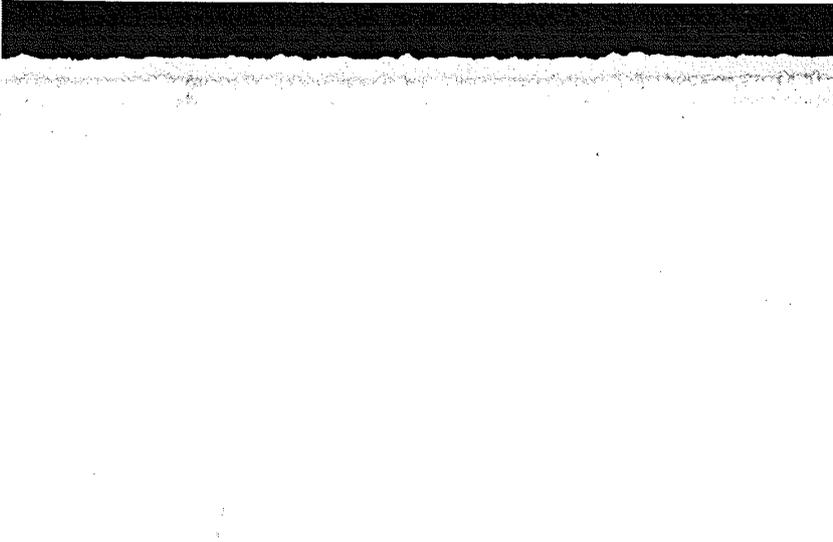
Oberfläche

—
50 μm

Abb. 20

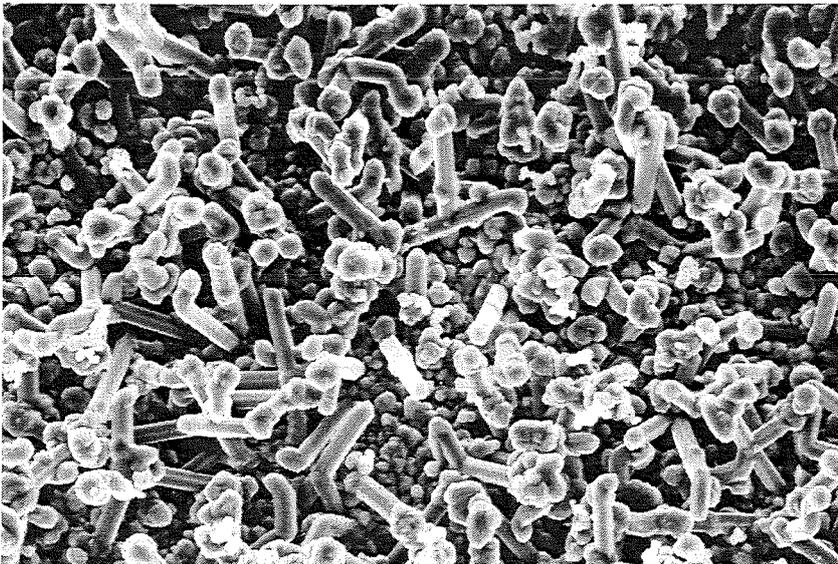
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial aus Hafnium, Werkstoff Nr. 2.6400
im Autoklav in überkritischem Wasser (500°C, 270 bar, 500 Std.)

TiN auf Inconel 600
Ausgangsmaterial



Querschliff

—
20 μm



Oberfläche

—
20 μm

Abb. 21

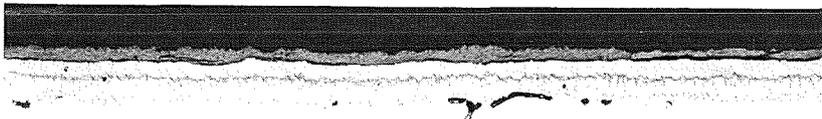
Die TiN-Schicht wurde mittels CVD auf dem Inconel 600 aufgebracht. Die 12 bis 14 μm dicke gut haftende Schicht weist an der Oberfläche stengel-förmige Kristalle auf.

TiN auf Inconel 600
nach der Auslagerung



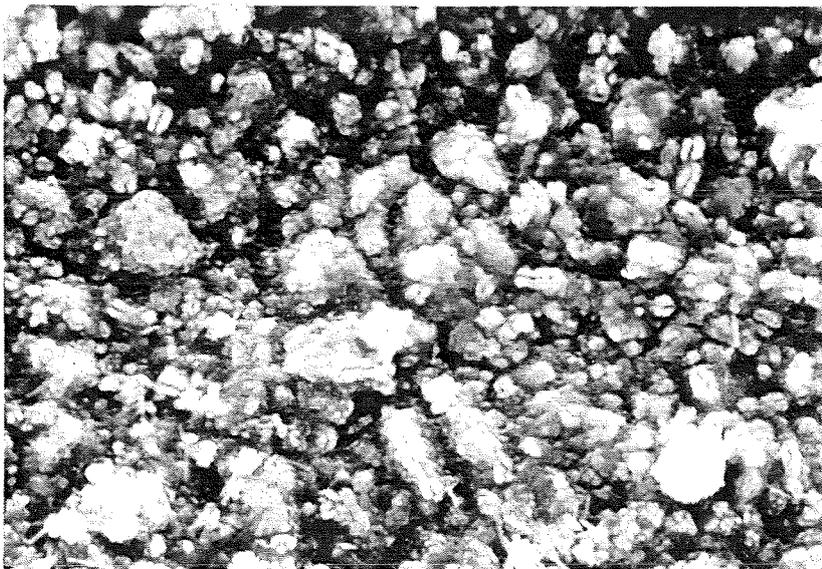
Querschliff

—
20 μm



Querschliff

—
20 μm



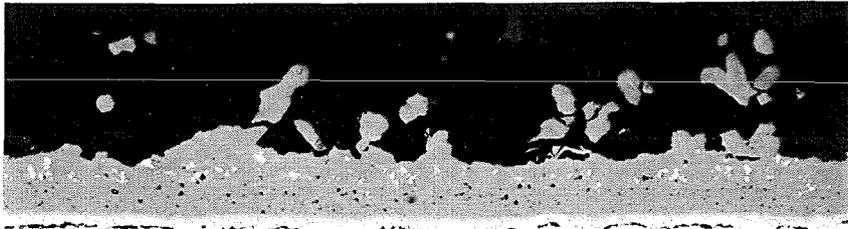
Oberfläche

—
20 μm

Abb. 22

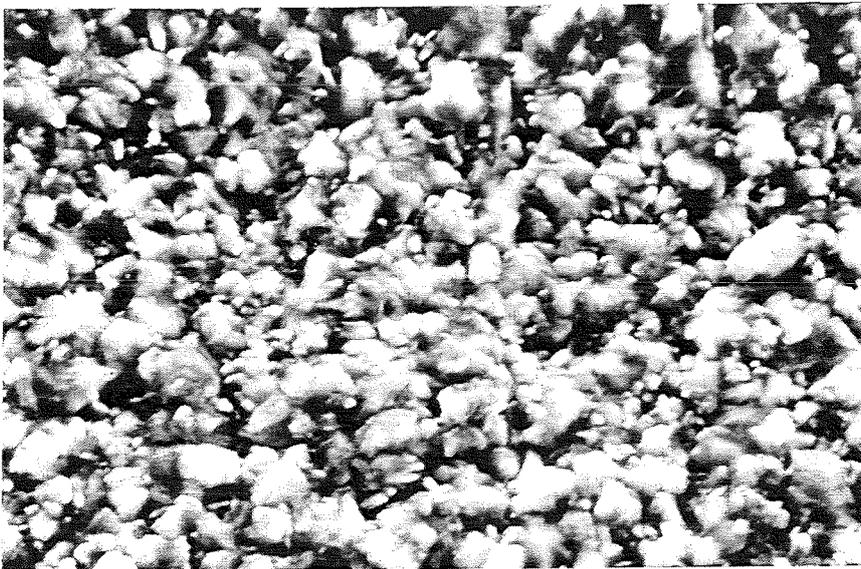
Nach der Auslagerung in überkritischem Wasser hat sich die Haftung der Schicht verschlechtert und die Oberfläche der TiN-Kristalle weist eine extreme Rauheit auf.

Ti(C,N) auf Inconel 600
Ausgangsmaterial



Querschliff

—
20 μm



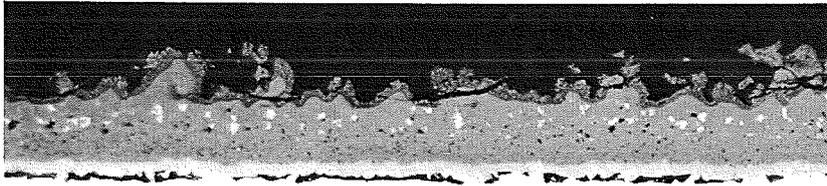
Oberfläche

—
20 μm

Abb. 23

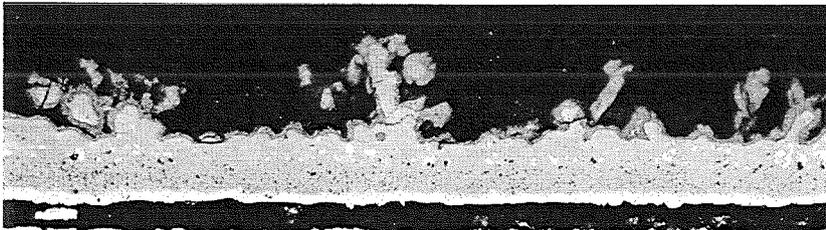
Die Haftung zwischen der Ti(C,N)-Schicht und dem Inconel ist nicht vollständig. Die Beschichtung weist eine hohe Oberflächenrauheit auf.

Ti(C,N) auf Inconel 600
nach der Auslagerung



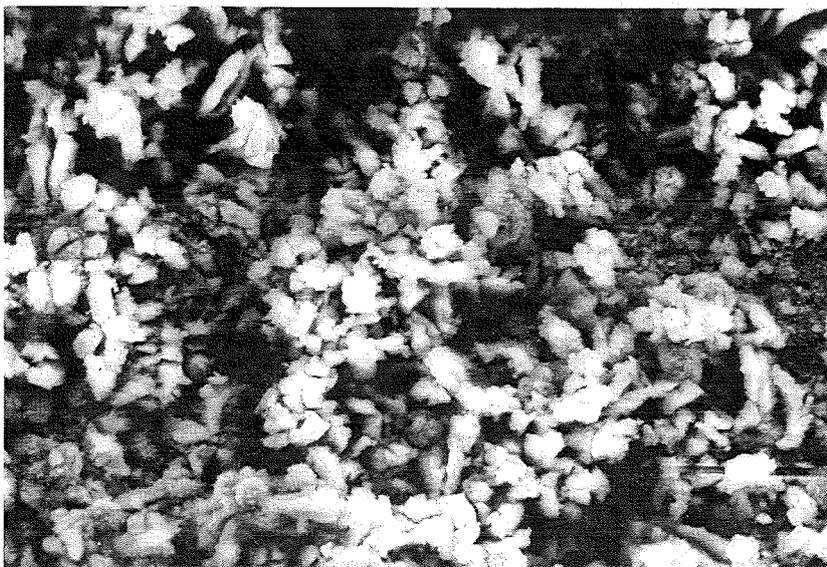
Querschliff

—
20 μm



Querschliff

—
20 μm



Oberfläche

—
20 μm

Abb. 24

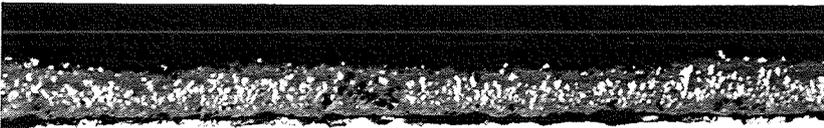
Die Schichtdicke bleibt unverändert, allerdings nimmt die Haftfestigkeit von Ti(C,N) auf dem Inconel weiter ab. Die Oberfläche der Schicht behält die Rauheit bei.

Ti(C,N) + Al₂O₃ auf Inconel 600
Ausgangsmaterial



Querschliff

20 μm



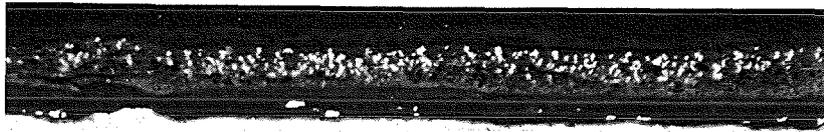
Querschliff

10 μm

Abb. 25

Die Al₂O₃-Partikel sind in die ca. 6 bis 10 μm dicke, schlecht haftende Schicht eingebettet.

Ti(C,N) + Al₂O₃ auf Inconel 600
nach der Auslagerung



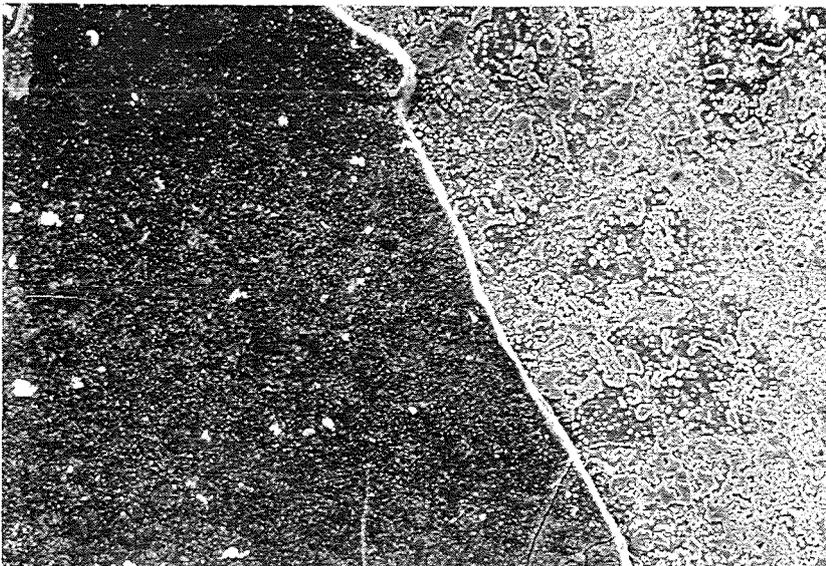
Querschliff

10 μm



Querschliff

10 μm



Oberfläche

50 μm

Abb. 26

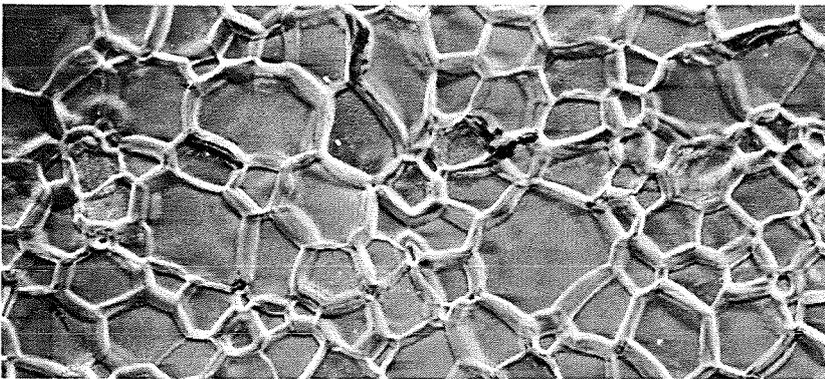
Das überkritische Wasser greift die Ti(C,N) + Al₂O₃-Schicht nicht an, aber an vielen Stellen ist die Schicht abgeplatzt. Eine REM-Aufnahme der Oberfläche zeigt einen Bereich, bei dem auf der einen Seite (links) die Schicht noch haftend und auf der anderen Seite (rechts) schon abgeplatzt ist.

Al auf Inconel 600
Ausgangsmaterial



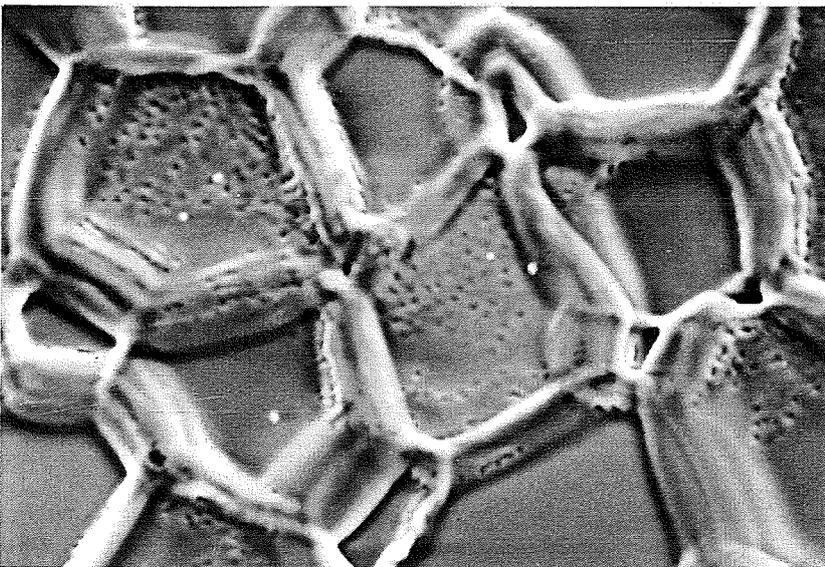
Querschliff

20 μm



Oberfläche

40 μm



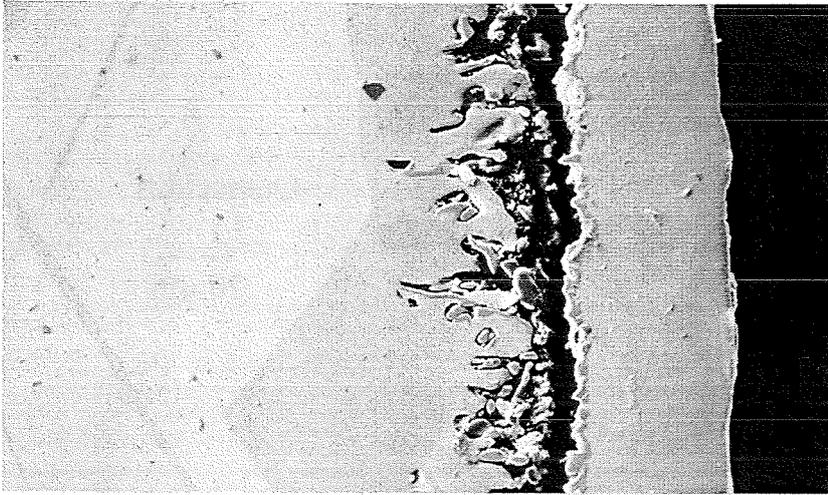
Oberfläche

10 μm

Abb. 27

Der Querschliff zeigt, daß ein breiter Spalt zwischen der Nickelaluminidschicht und dem Basismaterial existiert. Die Oberfläche der Probe weist eine wabenartige Struktur auf.

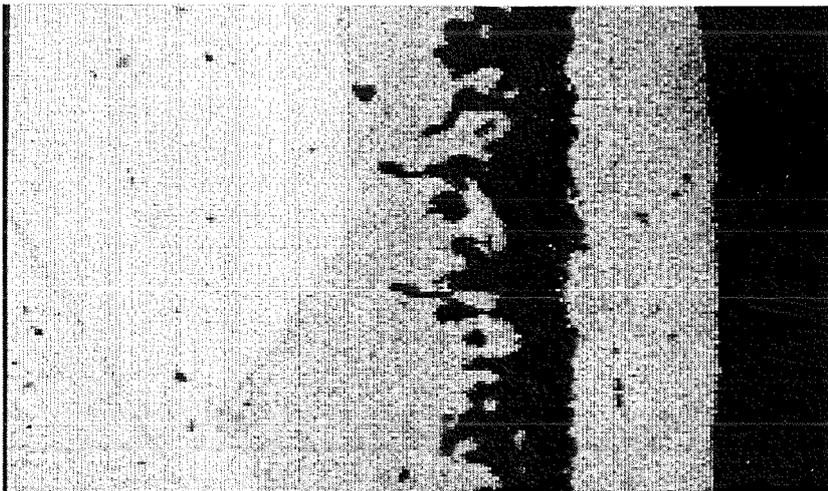
Al auf Inconel 600
Ausgangsmaterial



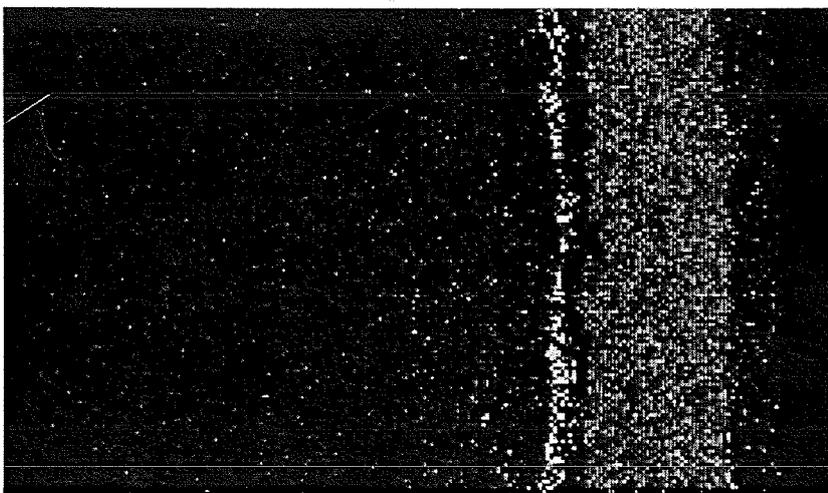
Querschliff

10 μm

Elementver-
teilungsbilder



Ni

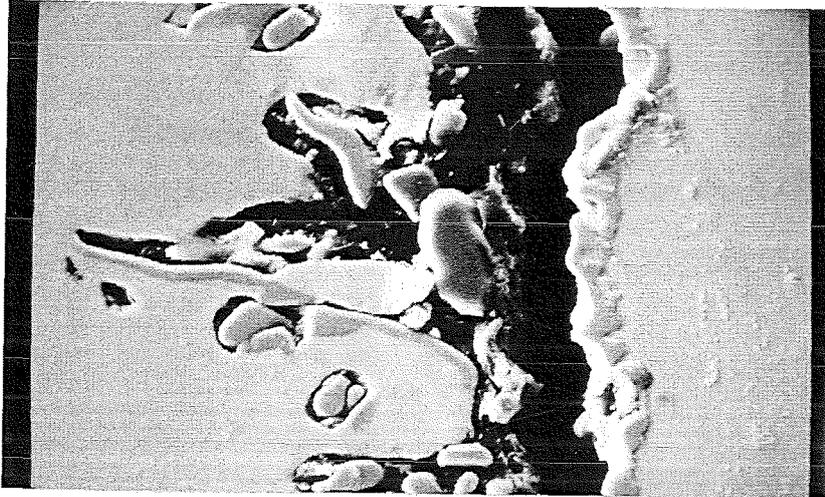


Al

Abb. 28

Die SE-Aufnahme zeigt ebenfalls, daß die Schicht nicht haftet. Die Elementverteilungsbilder von Al und Ni wurden zum besseren Vergleich an der gleichen Stelle wie die obere Aufnahme aufgenommen.

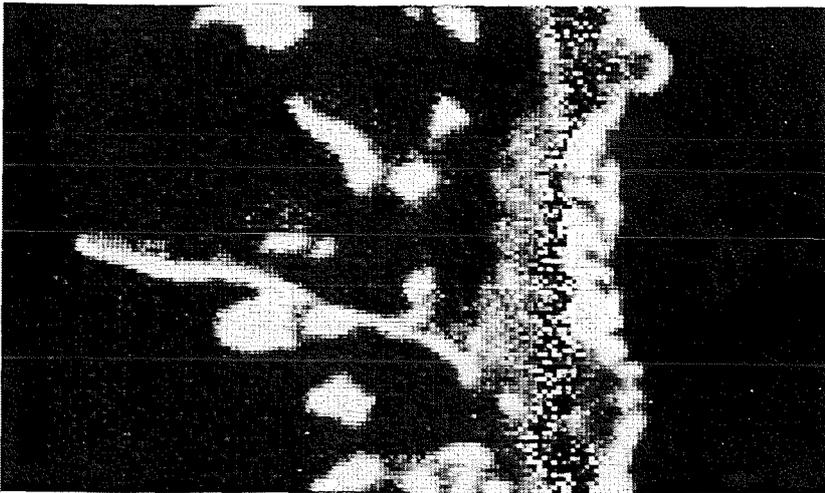
Al auf Inconel 600
Ausgangsmaterial



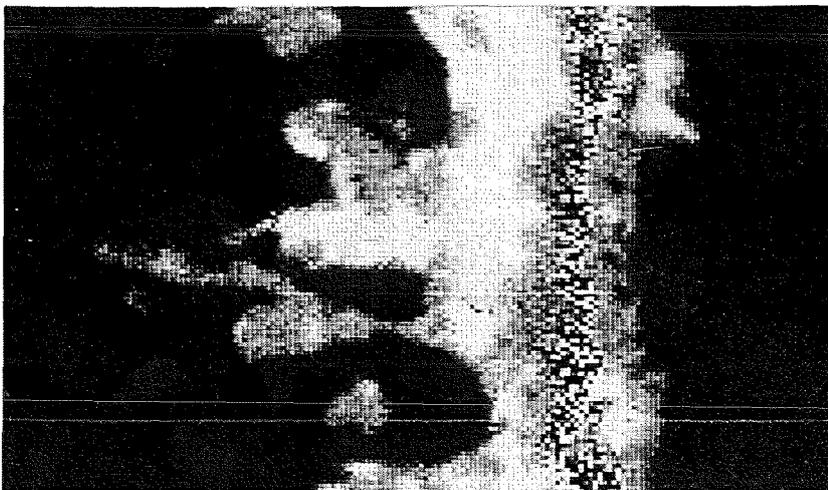
Querschliff

5 μm

Elementver-
teilungsbilder



Cr

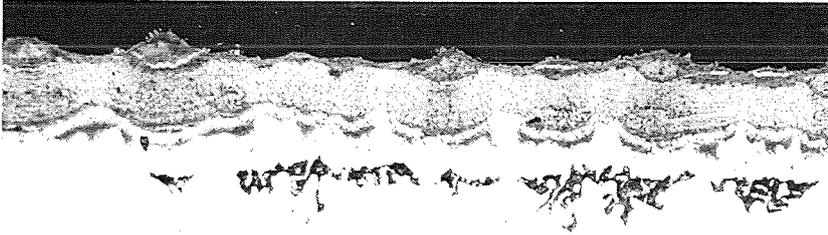


C

Abb. 29

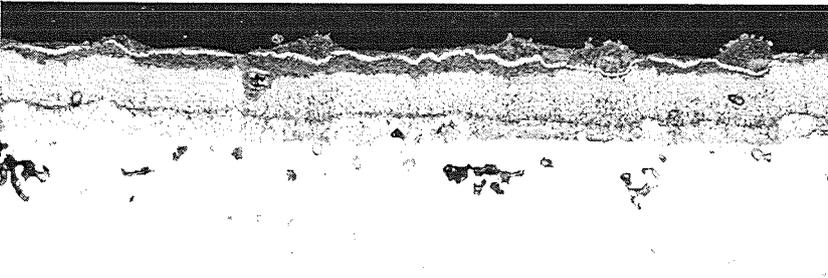
Anhand der Elementverteilungsbilder läßt sich eindeutig die Existenz von Chromkarbiden im Spalt bestätigen.

Al auf Inconel 600
nach der Auslagerung



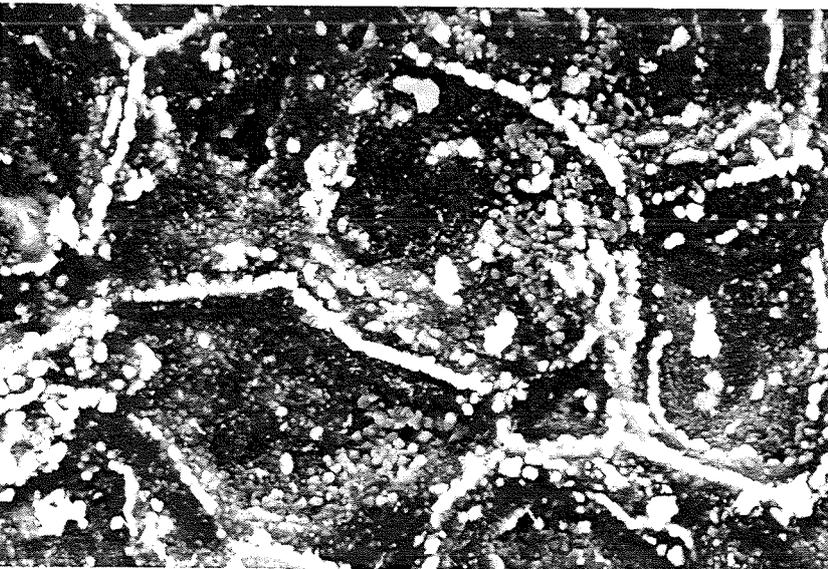
Querschliff

20 µm



Querschliff

20 µm



Oberfläche

10 µm

Abb. 30

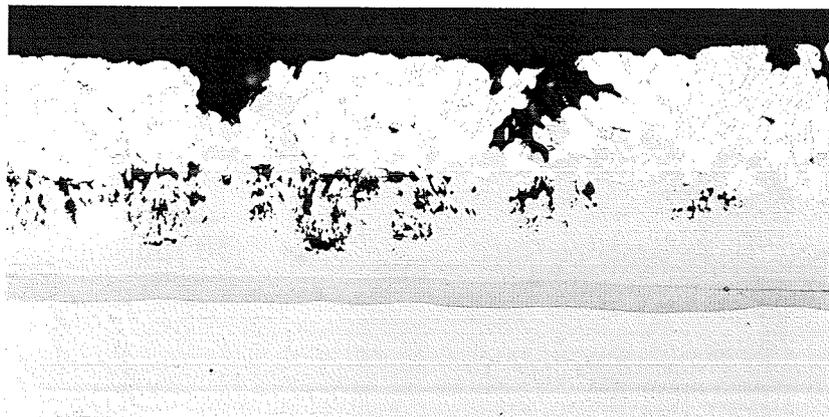
Der Querschliff zeigt, daß die Deckschicht mit dem Grundmaterial zusammengewachsen ist. Die wabenartige Struktur der Oberfläche liegt nach der Auslagerung weniger ausgeprägt vor.

Al auf Inconel 600 (Dippverfahren bei 700 °C)
Ausgangsmaterial



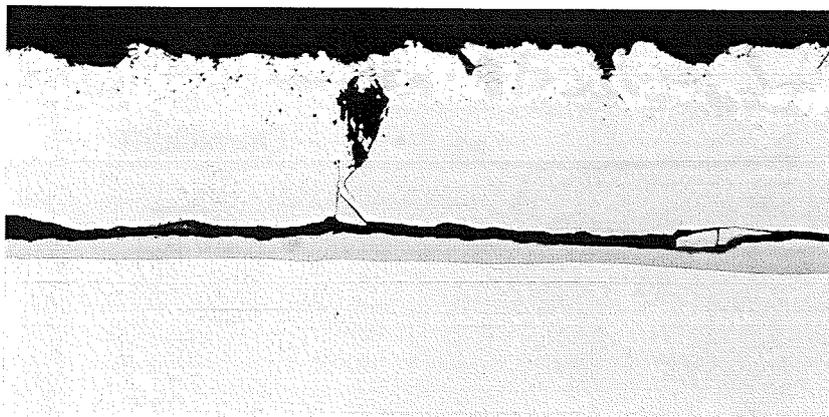
Querschliff

50 µm



Querschliff

50 µm



Querschliff

50 µm

Abb. 31

Die vor der Diffusionsglühung nur schlecht haftende Schicht weist danach eine gute Haftung auf dem Grundmaterial auf, wie in den beiden unteren Bildern gut zu erkennen ist.

Al auf Inconel 600 (Dippverfahren bei 800 °C)
Ausgangsmaterial



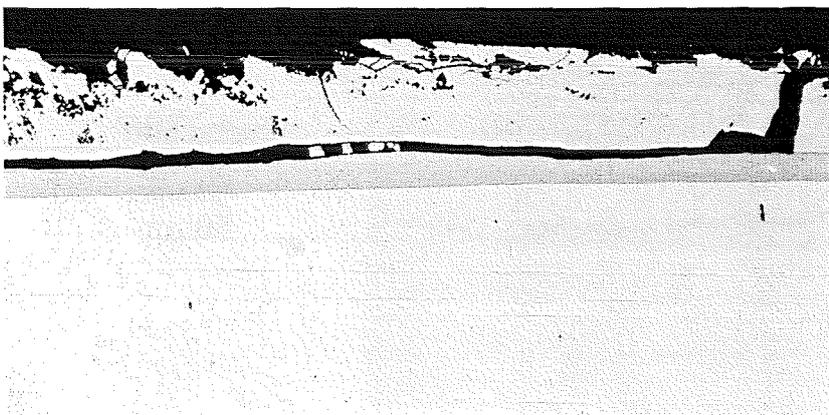
Querschliff

50 μm



Querschliff

50 μm



Querschliff

50 μm

Abb. 32

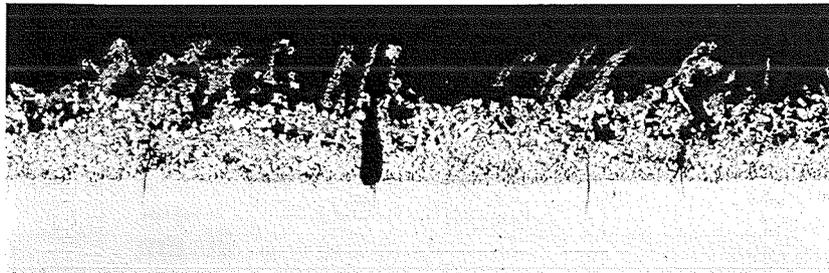
Die gut haftende Diffusionsschicht hat eine Dicke von ca. 15 bis 20 μm und entsteht erst bei der Wärmebehandlung nach dem Dippverfahren.

Al auf Inconel 600 (Dippverfahren bei 700 °C)
nach der Auslagerung



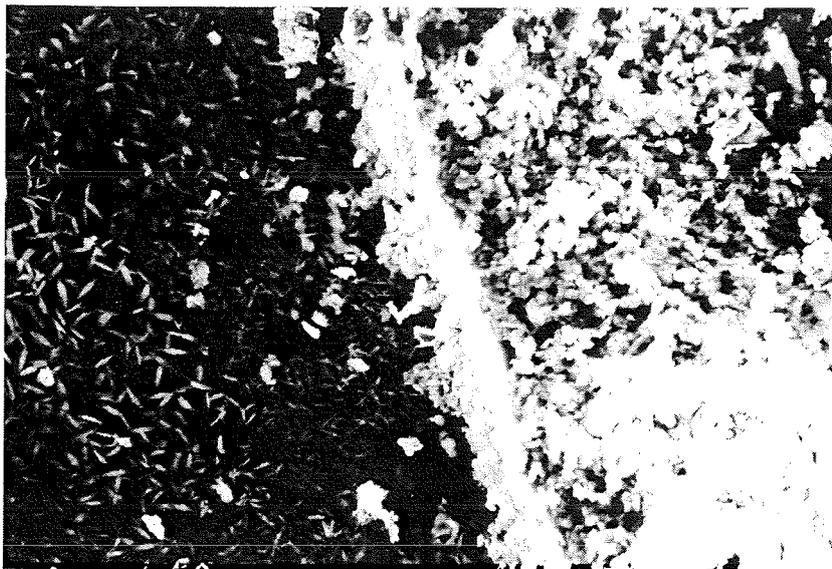
Querschliff

100 µm



Querschliff

50 µm



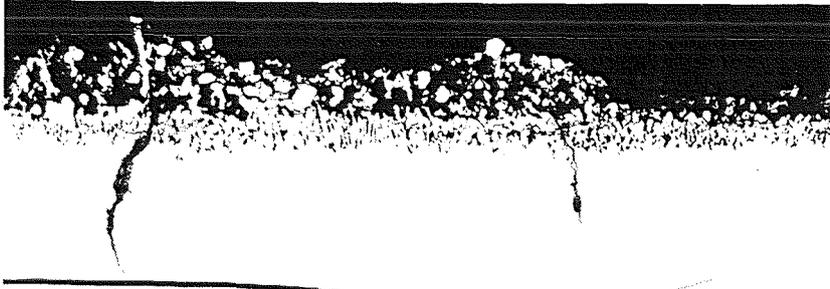
Oberfläche

25 µm

Abb. 33

Zum Teil nimmt die Dicke der Diffusionsschicht noch zu. Die hellere Seite des REM-Bildes zeigt die noch vorhandene Aluminiumschicht, die dunklere Seite ist der Diffusionsschicht zuzuordnen.

Al auf Inconel 600 (Dippverfahren bei 800 °C)
nach der Auslagerung



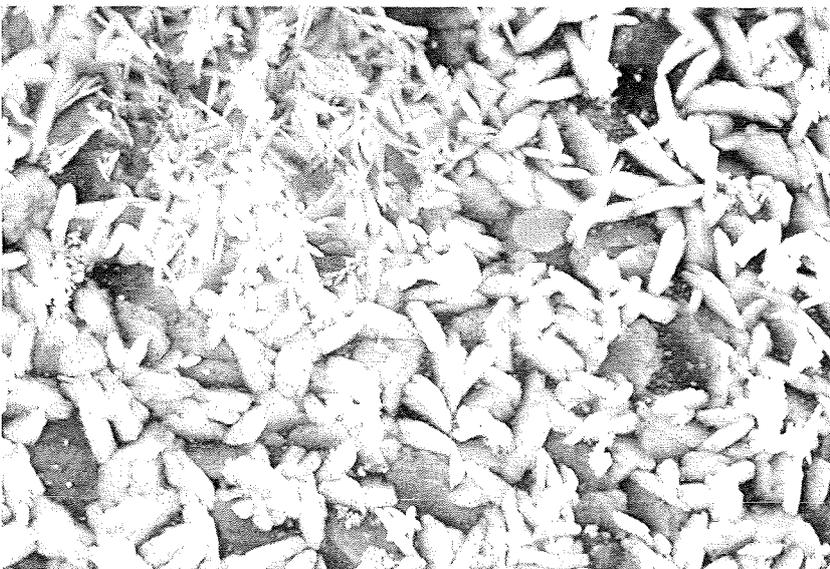
Querschliff

—
50 μm



Querschliff

—
20 μm



Oberfläche

—
10 μm

Abb. 34

Die Dicke der Diffusionsschicht liegt zwischen 15 und 60 μm . Auf der Diffusionsschicht sind Al_2O_3 -Kristalle zu erkennen.