

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

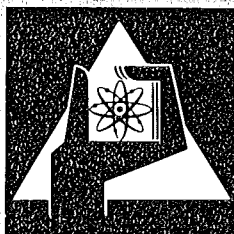
September 1974

KFK 2051

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen zur Frage der
interkristallinen Oxidation der Legierung Inconel 600
nach thermischer und thermisch-mechanischer Vorbehandlung**

S. Leistikow, W. Wurster



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

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE

KFK-2051

Institut für Material- und Festkörperforschung

"Heißdampf-Korrosionsuntersuchungen zur Frage der interkristallinen
Oxidation der Legierung Inconel 600 nach thermischer und thermisch-
mechanischer Vorbehandlung"

Siegfried Leistikow

Werner Wurster ⁺⁾

⁺⁾ Teile dieser Publikation wurden von W. Wurster im Oktober 1972
als Ingenieur-Prüfungsarbeit der Naturwissenschaftlich-Technischen
Akademie Isny /Allgäu vorgelegt.

Übersicht

Mit dem Ziel, die Gefügeanfälligkeit der Legierung Inconel 600 gegen interkristalline Oxidation in Heißdampf zu ermitteln, wurden Korrosionsversuche (1000 Std, 600 °C, 70 at) an elektro-pollierten, fein- und grobkörnigen Blechproben in folgenden Gefügezuständen ausgeführt:

1. Anlieferungszustand (feinkörnig, spannungsarm gegläht),
2. Lösungsgeglüht (0,1 Std, 1050 °C u. 1,5 Std, 1150 °C),
3. Lösungsgeglüht und kurzzeitig ausscheidungsgeglüht (3Std, 800 °C),
4. Lösungsgeglüht und langfristig ausscheidungsgeglüht (48 Std, 750 °C),
5. Lösungsgeglüht und kurzzeitig ausscheidungsgeglüht und kaltverformt (50 u. 70 %) und rekristallisationsgeglüht (1 Std, 900 °C).

Im Versuchszeitraum zeigte keiner der so vorbereiteten und korrodierten Gefügezustände der Legierung Inconel 600 - neben der allgemeinen Oberflächenkorrosion - eine interkristalline Oxidation, die eine Ribbildung auslösen oder Ribausbreitung in absehbarer Zeit begünstigen könnte. Vielmehr wurden Einflüsse von Ausscheidungszustand und Ausscheidungsverteilung sowie von der Korngröße festgestellt, die mit der Wirkungsweise von Korngrenzen als freie Diffusionswege des Chroms, als Orte bevorzugter Ausscheidungsbildung und dadurch chromveramter Säume - verbunden mit verstärkter Korrosionsanfälligkeit - zu erklären sind.

Erst die Prüfung eines thermisch-mechanisch vorbehandelten Rohrmaterials unter Bruchspannung im Langzeit-Korrosionsversuch (1000 u. 2000 Std, 650 °C, 162 at, $9,6 \text{ kp/mm}^2 = 94 \% \sigma_B 1000$) ergab einen leichten interkristallinen Angriff der Oberfläche, dem anscheinend keine ins Gefügeinnere fortschreitende Tendenz noch eine direkt schadenerzeugende Wirkung zuzuschreiben war, so daß eine Verkürzung der Standzeit als Folge tiefwirksamer, interkristalliner Oxidation nicht eintrat.

Intergranular Corrosion Experiments of Inconel Alloy 600 in Superheated Steam after Different Thermal and Thermo-Mechanical Pretreatments

Abstract

For testing the sensibility of Inconel Alloy 600 against intergranular corrosion, experiments (1000 hrs, 600 °C, 70 at) were performed in superheated steam using electropolished sheet specimens of different grain sizes as well as of different thermal and thermo-mechanical pretreatments:

1. as received condition (fine grain structure, annealed),
2. solution annealed (0,1 hrs, 1050 °C and 1.5 hrs 1150 °C),
3. solution annealed + short-time precipitation annealed (3 hrs, 800 °C),
4. solution annealed + long-time precipitation annealed (48 hrs, 750 °C),
5. solution annealed + short-time precipitation annealed + cold deformed (50 and 70%) + recrystallization annealed (1 hr, 900 °C).

After steam corrosion of Inconel 600 in all special pretreated conditions - besides general surface oxidation - no intergranular oxidation could be detected. The extent of general corrosion was rather influenced by structural conditions of the bulk of the metal as size and distribution of precipitations and grain size. These findings could be explained on the basis of easy diffusion of chromium along the grain boundaries, as effects of favored precipitation and formation of corrosion sensitive chromium depleted seams at the grain boundaries.

Only the exposure of thermo-mechanically pretreated tube material to steam corrosion under superimposed tensile stresses (1000 and 2000 hrs, 650 °C, 162 at, $9.6 \text{ kp/mm}^2 = 94\% \sigma_{B1000}$) resulted in a insignificant intergranular surface attack with which apparently no tendency to further penetration in depth or damage producing action is combined. Thus it was shown that rupture-life was not reduced by steam oxidation.

| <u>Gliederung</u> | <u>Seite Nr.</u> |
|--|------------------|
| 1. <u>Einleitung</u> | 1 |
| 2. <u>Experimentelle Durchführung</u> | 2 |
| 2.1 Versuchsmaterial | 2 |
| 2.2 Vorbehandlungen | 2 |
| 2.3 Versuchsdurchführung | 4 |
| 2.4 Nachuntersuchungen | 4 |
| 3. <u>Versuchsergebnisse</u> | 5 |
| 3.1 Blechproben im ungespannten isothermen Heißdampf- Korrosionsversuch | 5 |
| 3.2 Rohrproben im Zeitstandversuch unter überlagerter Heißdampf-Korrosion | 6 |
| 4. <u>Diskussion</u> | 7 |
| 5. <u>Zusammenfassung</u> | 9 |
| 6. <u>Danksagung</u> | 11 |
| 7. <u>Literatur</u> | 12 |
| 8. <u>Tabellen</u> | 13 |
| 9. <u>Abbildungen</u> | 17 |

1. Einleitung

Schäden an Dampferzeugern von nuklearen Kraftwerken [1] mit dem Rohrwerkstoff Inconel 600 gaben Anlaß zu zahlreichen Untersuchungen der interkristallinen Korrosion von austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen im wässrigen und dampfförmigen Milieu [2], die 1970 durch einer Arbeit von Ph. Berge [3] bereichert wurden. Diese zeigten, daß je nach Ausscheidungszustand eine unterschiedliche Anfälligkeit der Legierung Inconel 600 gegen interkristalline Oberflächenoxidation im ungespannten, isothermen Heißdampfkorrosionsversuch (500 Std, 600 °C, 70 at) nachgewiesen werden konnte.

Diese Untersuchungen ergaben für die lösungsgeglühten Zustände (1,5 Std, 1150 °C) und solche, die nach Lösungsglühung eine langzeitige Ausscheidungsbehandlung bei mittlerer Temperatur (200 Std, 550 °C) erfuhren, keine interkristalline Korrosion. Nach Lösungsglühung und kurzzeitiger Ausscheidungsglühung bei hoher Temperatur (3 Std, 800 °C) trat eine mäßige interkristalline Oxidation auf. Eine stärkere interkristalline Korrosion (20 µm innere Oxidschicht, 50 µm oxidative Durchdringung entlang den Korngrenzen) trat in dem Gefügestand mit ausscheidungsreichen Körnern und ausscheidungsfreien Korngrenzen auf, der durch Lösungsglühung, Ausscheidungsglühung (3 Std, 800 °C), Verformung (50 %) und schließlich Rekristallisationsglüfung (1 Std, 800 °C) hergestellt wurde. Die Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion wurde erklärt durch Bildung chromabgereicherter Oberflächenzonen in den Korngrenzen.

Am Ende der Arbeit von Berge wird darauf hingewiesen, daß ergänzende Untersuchungen an gezielt auf Anfälligkeit vorbehandelten Proben im Kernforschungszentrum Karlsruhe unter den Bedingungen einer durch mechanische Zugspannungen überlagerten isothermen Heißdampf-Korrosion (korrosionschemische Zeitstandprüfung) durchgeführt werden. Diese sollten das Ziel verfolgen zu prüfen, ob die Spannungskorrosion nur der beschleunigte Ausdruck der oben beschriebenen interkristallinen Korrosion ist, und ob sich durch geeignete Wahl des Gefügestandes das Risiko der interkristallinen Korrosion vermindern läßt.

Diese Untersuchungen beinhalten in ihrem ersten Teil den Versuch, unter Benutzung von Blechmaterial verschiedener Vorbehandlung im isothermen Heißdampf-Autoklaven-Experiment die von Berge beschriebenen Resultate breiter zu fundieren und zu reproduzieren, im zweiten Teil bei Benutzung von thermisch-mechanisch

vorbehandelten Rohrkapseln unter Innendruck den Heißdampf-Korrosionsan-
griff durch überlagerte Zugspannungen zu verschärfen. Über ihre Ergebnisse
soll hier berichtet werden.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Versuchsmaterial

2.1.1 Bleche

Die Legierung Inconel 600 wurde in Form von gestanzten Blechproben der Ab-
messung 50 x 20 x 1 mm verwendet. Ihre chemische Zusammensetzung ist aus
Tab. 1 zu entnehmen.

2.1.2 Rohre

Rohrproben der Abmessung 12,5 x 10,5 x 50 mm wurden aus angelieferten Rohr-
längen von mehreren Meter (Lieferung der Firma Superior Tube) abgeschnitten.
Das Rohrmaterial hatte die aus Tab. 1 ersichtliche chemische Zusammensetzung.

2.2 Vorbehandlungen

2.2.1 Blechproben

Die Vorbehandlung der Blechproben verfolgte das Ziel, diese in den folgenden
Gefügeständen (Abb. 1)

- in einem durch Elektropolitur gereinigten Anlieferungszustand,
- in einem kurzfristig (6 min, 1050 °C) und einem längerfristig (1,5 Std, 1150 °C) lösungsgelühten und elektropolierten Zustand,
- in zwei definierten Ausscheidungszuständen: kurzzeitige Hochtemperaturbe-
handlung (3 Std, 800 °) zur Erzeugung eines groben Ausscheidungszustandes
und langzeitige Mitteltemperaturbehandlung (48 Std, 750 °) zur Erzeugung
eines feinkörnigen Ausscheidungszustandes,
- sowie in einem speziellen Gefügestand kontrollierter Karbidausscheidung,
erzeugt durch Lösungsglühung, kurzfristige Hochtemperatur-Ausscheidungs-
behandlung, 50 - 70 % Kaltverformung und Rekristallisationsbehandlung
(1 Std, 900 °C),

herzustellen und der Korrosion zu unterwerfen.

2.2.1.1 Thermische Vorbehandlungen

Die thermische Vorbehandlung der Proben erfolgte in einem Rohrofen mit Quarzrohreinsatz. Um beim Glühen eine Verzunderung zu vermeiden, wurde in einer Argon-Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Am Ende der Glühzeit wurde die Probe rotglühend entnommen und sofort in Wasser abgeschreckt.

2.2.1.2 Mechanische Vorbehandlungen

Zur mechanischen Vorbehandlung wurden die Proben auf einem Walzwerk durch stufenweises Herunterwalzen bei Zimmertemperatur auf die geforderte Dicke gebracht. Die Endverformung betrug 50 - 70 %.

2.2.1.3 Elektropolitur

Um für den Korrosionseinsatz eine Zusammensetzung der Oberfläche zu erreichen, die der Zusammensetzung des Probeninneren entspricht, wurden die Proben zuerst mit 400er Papier naß geschliffen und dann elektropoliert. Die Elektropolitur erfolgte in einem Bad folgender Zusammensetzung: 60 % H_3PO_4 , 20 % H_2SO_4 , 20 % H_2O . Es wurde mit einer Stromstärke von 4,5 A bei einer Spannung von 5,5 V über eine Zeitdauer von 10 Minuten elektropoliert. Unter diesen Bedingungen erfolgte ein Abtrag von ca. 17 μm Schichtdicke.

2.2.2 Rohrproben

Die Vorbehandlung der Rohrproben verfolgte das Ziel, durch mechanische und thermische Vorbehandlung ein Gefüge ausscheidungsfreier Korngrenzen und ausscheidungsreicher Körner herzustellen.

Im Prinzip wurden die thermischen Vorbehandlungen identisch mit denen des Blechmaterials in der Schutzgasatmosphäre eines Rohrofens ausgeführt. Die mechanische Verformung wurde durch Rundhämmern des auf einen Dorn gespannten Rohrmaterials bis auf die gewünschte Wandstärkenreduzierung von 50 % vorgenommen.

Die Reinigung der inneren Rohroberflächen erfolgte durch Überdrehen sowie durch Elektropolitur mittels einer zentrisch eingeführten Kathode in demselben Elektrolyt und unter vergleichbaren elektrischen Bedingungen wie bei

Behandlung der Blechproben. Auf diese Weise konnten dem Blechmaterial äquivalente Gefügestrukturen eingestellt werden.

Aus den solchermaßen vorbehandelten Rohrabschnitten wurden durch Elektronenstrahlverschweißung mit Edelstahl-Ansatzrohren und Endstopfen Rohrkapseln (Abb. 8) gefertigt.

2.3 Versuchsdurchführung

2.3.1 Autoklaven-Einsatz von Blechproben

Der Korrosionseinsatz der Blechproben erfolgte in einem 1-l-Autoklaven der Firma A. Hofer. Die Proben wurden nach Bestimmung des Ausgangsgewichts an einem vorkorrodieren Probenhalter gehängt, der dann in den Autoklaven eingesetzt wurde. Dieser wurde daraufhin mit einer ungefähr vorausberechneten Menge ausgekochten, bidestillierten Wassers gefüllt und verschlossen. Nach mehrmaligem Spülen mit Argon wurde auf 600 °C angeheizt und der Druck auf 70 at eingestellt. Die Versuchsdauer betrug 1000 Stunden, nach 500 Stunden erfolgte eine Versuchsunterbrechung zur Zwischenwägung.

2.3.2 Rohrinneindruck-Prüfstandsversuche an Rohrkapseln

Die Rohrkapseln wurden in einem speziellen Prüfstand zur Zeitstandprüfung bei überlagerter Heißdampf-Korrosion (Abb. 9), die in [4] ausführlich beschrieben ist, eingesetzt. Äußerlich auf 650 °C beheizt und im Kapselinneren durch Heißdampf von 162 at druckbeaufschlagt, wurde eine langzeitige Korrosionsreaktion unter etwa 94 % der 650 °C - 1000 Std Bruchspannung während 1000 und 2000 Stunden vollzogen. Diese Versuche wurden nicht unterbrochen, der Druck mit einem Fehler von etwa ± 5 % konstant gehalten.

2.4 Nachuntersuchungen

Die Nachuntersuchung von Blechen geschah durch Wägung auf einer Mikrowaage (Abb. 2), die von Blechen und Rohren durch Metallographie (Abb. 5-7, 10, 11) im geätzten Querschliff. Entsprechend erfolgt die Interpretation der Ergebnisse in Ausschließlichkeit auf der Basis dieser kombinierten Auswertung.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Isotherme Heißdampf-Korrosion im Autoklaven

Die Abb. 2 zeigt die Gesamtheit der mittleren Gewichtszunahmen in Abhängigkeit vom Vorbehandlungszustand, die Abb. 4 gibt eine Übersicht über die Gewichtszunahme durch Korrosion in Abhängigkeit von der Korngröße. Die Abb. 5 - 7 geben das metallographische Erscheinungsbild der drei Gefügegruppen nach Heißdampf-Korrosion: feinkörnig, grobkörnig und feinkörnig-ausscheidungsreich im Korn wieder.

3.1.1 Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Die Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der mittleren Gewichtszunahme der untersuchten Gefügearten der Legierung Inconel 600, der sich bereits nach 500 Stunden für die vornehmlich in den Korngrenzen ausgeschiedenen Zustände durch ein erhöhtes Ausmaß der Korrosion deutlich von den anderen Gefügeständen unterscheidet. Dieser Unterschied erfährt durch verlangsamte Korrosionsgeschwindigkeit des feinkörnig-ausgeschiedenen Zustandes, sowie unveränderter Reaktionsgeschwindigkeit des grobkörnig-ausgeschiedenen Zustandes eine leichte Verminderung, d.h. eine erhebliche Aufspaltung der gesamten Einzelwerte auf eine Bandbreite von 17 bis 48 mg/dm².

3.1.2 Abhängigkeit vom Ausscheidungszustand

Die Tab. 2.1 zeigt den Vergleich des Korrosionsverhaltens der verschiedenen Ausscheidungszustände mit grobkörnigem und feinkörnigem Gefüge und erweist daher die vergleichsweise starke Gewichtszunahme der feinkörnig-ausgeschiedenen Zustände, aber auch den bemerkenswerten Effekt für das grobkörnige Material nach den langzeitigen Mitteltemperatur- und kurzzeitigen Hochtemperatur-Behandlungen. Während im direkten Vergleich der Ausscheidungsmethoden Dauer und Temperatur keinenentscheidenden Einfluß auf das Korrosionsverhalten im nachfolgenden Versuch nehmen, ist die Ausgangskorngröße, d.h. die Zahl der Korngrenzen in der Oberfläche, vor Anwendung der thermischen Vorbehandlung offensichtlich dafür ausschlaggebend (Abb. 5 u. 6).

3.1.3 Abhängigkeit von der Korngröße

Der paarweise Vergleich der lösungsgeglühten, der im wesentlichen auf den Körngrenzen ausgeschiedenen und im Korninnern ausgeschiedenen Strukturen in Tab. 2.2 ergibt im ersten Fall deutlich unterschiedliche Gewichtszunahmen, gleichbedeutend mit höherer Korrosionsbeständigkeit des feinkörnigen Gefüges. Diese Unterschiede vermindern sich für die auf den Korngrenzen ausgeschiedenen Strukturen und egalisieren sich im Zustand kontrollierter Karbidausscheidung durch die mit der Ausscheidung kombinierten Kaltverformung und Rekristallisationsbehandlung (Abb. 5 - 7).

3.1.4 Abhängigkeit von ausscheidungsreicher Konstruktion infolge kontrollierter Karbidausscheidung

Der Vergleich der Korrosion der in den Korngrenzen ausgeschiedenen Zustände mit denen von ausscheidungsreicher Konstruktion nach thermisch-mechanischer Vorbehandlung (Tab. 2.3) zeigt den klaren Vorteil einer solchen Behandlung auf die Korrosionsbeständigkeit ohne den Nachteil von interkristalliner oxidativer Durchdringung (Abb. 7).

3.2 Zeitstandprüfung unter überlagerter isothermer Heißdampf-Korrosion

Die metallographischen Untersuchungen (Abb. 10. u. 11) der ungeborsten entnommenen Rohrkapseln zeigen die Bildung von etwa $\leq 10 \mu\text{m}$ dicken Oxidschichten im Fall des während 2000 Std exponierten Rohrmaterials verbunden mit einer etwa $\leq 10 \mu\text{m}$ tiefen interkristallinen Oxidation des Gefüges. Diese ist als relativ harmlos zu erachten und hat offensichtlich zu keiner Verkürzung der Standzeit Anlaß gegeben.

4. Diskussion

Die bisherigen experimentellen Erfahrungen bei der Heißdampf-Korrosion von austenitischen CrNi-Stählen und Nickelbasislegierungen (5, 6) zeigen, daß der oxidative Angriff einer ebenen, sauberen Oberfläche von Legierungszusammensetzungen unter weitgehender Aussparung der Korngrenzen, also kornspezifisch, erfolgt, da sich die Korngrenzen durch selektive Oxidation von Chrom an ihren Durchstoßpunkten in die Oberfläche schützen.

Eine der Reaktionsfront auf beschränkte Distanz interkristalline voraueilende oxidative Durchdringung des Gefüges konnte nur in folgenden Fällen festgestellt werden:

- bei Korrosion eines durch Ätzen in der Oberfläche tiefgreifend kornzengeschädigten unstabilisierten, ausgeschiedenen Gefüges,
- bei Korrosion eines bei hohen Temperaturen im Vakuum unter oberflächlichen Cr-Verlusten behandelten Materials,
- bei erneuter Korrosion eines voroxidierten, entzundertten Materials,
- bei Korrosion eines zugspannungsbeanspruchten, einer Kriechdehnung unterworfenen Materials im Zeitstandversuch (tertiärer Bereich der Kriechkurve).

In den meisten Fällen geht der substanzielle Verlust von Chrom aus den die Oberfläche durchstoßenden Korngrenzen einer, den Sachverhalt der Chromabreicherung markierenden, teilweise interkristallinen Korrosion voraus.

Unter diesem Aspekt ist es erstaunlich, daß Berge (3) ohne Chromverluste seiner Proben und je nach Ausscheidungszustand eine mehr oder weniger starke Sensibilität auf interkristalline Korrosion bei der Heißdampf-Oxidation der Legierung Inconel 600 nachweisen konnte. Gegen seine theoretischen Überlegungen muß jedoch eingewandt werden, daß - selbst bei einer längsfristigen Existenz von unterhalb einer intakten Oxidbedeckung gelegenen streckenweisen Cr-Verarmung der Korngrenzen - bei unseren Versuchen nie ein selektiv interkristalliner Angriff dieser Bereiche beobachtet wurde. Offensichtlich verhinderte die Bildung von chromreichen Oxidpfropfen die Eindiffusion von Sauerstoff in die chromdefekten Korngrenzen. Für die Bedingungen, unter denen dieser Schutz aufgehoben wird, gelten die obigen Ausführungen.

Die Versuchsergebnisse, über die hier berichtet wurde, modifizieren das von Berge gezeichnete Bild des Korrosionsgeschehens dahingehend, daß es zwar einerseits nicht möglich war, als Ergebnis der Korrosionsuntersuchungen des Blechmaterials irgend eine Form der Oberflächenoxidation mit vorwiegend interkristalliner Tendenz metallographisch zu identifizieren, daß aber gravimetrische Unterschiede in den Gewichtszunahmen der korrodierenden Proben auftraten, die offensichtlich auf eine systematische Abhängigkeit der Korrosion vom Gefügestand schließen lassen.

So wurde reproduziert, was aus zahlreichen Untersuchungen austenitischer CrNi-Stähle in Abhängigkeit von der Korngröße bereits bekannt war (5, 6), daß grobkörnige Gefüge stärker als feinkörnige korrodieren. Diese Erscheinung wird auf das durch Kornwachstum in der Oberfläche eintretende Defizit an Korngrenzen, d.h. freien Diffusionswegen des Chroms, verminderte Chromselektivität und dadurch erhöhte Oberflächenoxidation erklärt.

Es wurde festgestellt, daß sowohl fein- als auch grobkörnige, lösungsgeglühte Gefüge nach Ausscheidungsbehandlungen im Vergleich zu nur lösungsgeglühtem Material deutlich stärker korrodieren, und zwar feinkörniges Gefüge erheblich stärker als grobkörniges. Diese Erscheinung kann nur durch ein korrosionsempfindliches Verhalten der Korngrenzensäume und ihre quantitative Einbeziehung im Bereich der Angriffsfront gedeutet werden. Vielleicht tritt ein solcher Effekt auch durch verzögerte Chromnachlieferung in die Reaktionsfront ein.

Im Gegensatz zu der Arbeit von Berge (3) wurde das thermisch-mechanisch vorbehandelte Blechmaterial mit kontrollierter Karbidausscheidung als sehr korrosionsbeständig befunden. Alle Gewichtszunahmen nach 1000 Stunden lagen $< 28 \text{ mg/dm}^2$; sie entsprachen damit etwa dem Korrosionsverhalten des Materials im spannungsgeglühten, feinkörnigen Anlieferungszustand. Diese Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß die Kornverfeinerung, Vorausscheidung von Chromcarbiden und Wanderung der Korngrenzen hinweg von den Ausscheidungen sowie deren Einformung zu einem Gefügestand führen, der keine ausscheidungsbedingte Korngrenzenempfindlichkeit durch Inhomogenität der Cr-Verteilung, jedoch über die ausscheidungsfreien Korngrenzen hohe Cr-Beweglichkeit zeigt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der von Schnabel (7) nachgewiesenen elektrochemischen Beständigkeit des solchermaßen vorbehand-

delten Gefüges der Legierung Incoloy 800 in interkristallin korrosivem Milieu.

Selbst bei erheblicher Kriechdehnung im hochgespannten Gefüge von Rohrkapseln in kontrollierter Karbidausscheidung im Korn wurden nach 1000 resp. 2000 Stunden nur Andeutungen interkristalliner Oxidation beobachtet, die keinen zeitstandverkürzenden Einfluß ausübten.

So wurde zwar eine Gefügeabhängigkeit der allgemeinen Heißdampf-Korrosion mit ebenmäßigem Korrosionsangriff festgestellt, konkrete Hinweise auf tiefgreifende, strukturspezifische interkristalline Oxidation blieben jedoch aus und konnten nur im Zeitstandversuch unter Kriechdehnung (tertiärer Bereich der Kriechkurve) ohne Einfluß auf die Standzeit qualitativ nachvollzogen werden.

5. Zusammenfassung

Im Vergleich zu den von Berge aufgezeigten Resultaten des sehr korrosions-sensiblen Gefüges der Legierung Inconel 600, das nach thermisch-mechanischer Vorbehandlung sogar im Verdacht steht, eine tiefe interkristalline, oxidative Durchdringung des Gefüges bei Dampf-Korrosion zu begünstigen, erwiesen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ein besseres Heißdampf-Korrosionsverhalten dieser Legierung. Denn nur im Fall von Zeitstandversuchen unter hohen, dem Korrosionsangriff überlagerten Zugspannungen trat eine leichte interkristalline Vertiefung des sonst gleichmäßigen Oberflächenangriffs ein.

Vielmehr als den Ansatz zu interkristalliner Korrosion erlaubten die Untersuchungen, den Einfluß einiger, durch die Materialvorbehandlung variiertes Gefügeparameter zu studieren.

1. Oberflächen-Oxidation unterschiedlichen Ausmaßes trat bei der Korrosion von Gefügen verschiedener Korngröße auf. Bei lösungsgeglühten Materialien unterschiedlicher Korngröße wurde eine gegenüber feinkörnigem, lösungsgeglühten Gefüge um 77 % vermehrte Gewichtszunahme des grobkörnigen Materials gemessen, das sich auch in den ausgeschiedenen Zuständen um 18 - 26 % korrosionsbeständiger erwies. Erst die thermisch-mechanische Vorbehandlung, die neben gezielter Ausscheidung im Korn zu einer stark

verfeinerten, rekristallisierten Struktur führte, hob die Korngrößenunterschiede und damit die unterschiedliche Korrosion praktisch auf.

Eine Deutung trägt der schützenden Wirkung der Korngrenzen als freie Diffusionswege des Chroms zur bevorzugten Oberflächenoxidation und Schutzschichtbildung Rechnung. Diese liegen bei feinkörnigem Gefüge in größerer, bei grobkörnigem in verminderter Anzahl vor und üben entsprechend differenziert einen korrosionsbehindernden Einfluß aus.

2. Ein anderer korrosionsverstärkender Effekt trat durch zwei Ausscheidungsbehandlungen an lösungsgeglühten Materialien unterschiedlicher Korngröße auf. Die beiden Gefügearten erfuhren - unabhängig von den angewandten Ausscheidungsbedingungen - durch Korrosion verstärkte Gewichtszunahmen: um etwa 130 % im Fall des feinkörnigen Materials, um etwa 60 % im Fall des grobkörnigen. Eine Deutung dieses Effektes ist auf der Grundlage erhöhter Korrosion im Bereich der Korngrenzen (Einbeziehung in die Angriffsfront) möglich.
3. Die Gefüge mit kontrollierter Karbidausscheidung, d.h. ausscheidungsarmen und ausscheidungsreichem Korninneren (als Produkte der thermisch-mechanischen Vorbehandlung), zeigten gegenüber den auf den Korngrenzen stark ausgeschiedenen Strukturen (als Produkte der thermischen Vorbehandlung) bei Korrosion einen Rückgang der Gewichtsänderung um 50 % - ohne Angriff im interkristallinen Bereich. Die starke, die Korngrößenunterschiede egalisierende Verformung, die Vorwegnahme der Ausscheidung von Chromcarbiden und Verlagerung der Korngrenzen von den Ausscheidungen erbrachten also ein verbessertes Korrosionsverhalten.

Auch bei Zeitstandprüfung von kontrolliert karbidausgeschiedenen, dampf-innendruckbeaufschlagten Rohrproben unter Bruchspannung (1000 Std) ergab sich - neben der allgemeinen Oberflächenkorrosion - nur ein begrenzter interkristalliner Korrosionsangriff, jedoch keine der Reaktionsfront tief vorausschreitende Durchdringung des Gefüges, die eine Verkürzung der Standzeit aufgrund oxidativer Einflüsse nach sich zog.

Zusammenfassend kann also gefolgert werden, daß zwar das unterschiedlich vorbehandelte Gefüge der Legierung Inconel 600 unterschiedlich stark korrodierte,

jedoch für alle untersuchten Gefügestände im ungespannten Zustand der ebenmäßige Korrosionsangriff typisch war. Die im Verdacht vornehmlich interkristalliner Oxidation stehenden kontrolliert im Korninneren ausgeschiedenen Gefügestände erwiesen sich selbst bei hohen, der Korrosion überlagerten Zugspannungen als nur wenig empfindlich und nur in einem beschränkten Bereich der Oberfläche der interkristallinen Korrosion unterworfen. Dies aber keinesfalls in einem die Standzeit des Materials verkürzenden Ausmaß.

6. Danksagung

Wir danken Frau B. Kammerichs und Frau A. Tiedau für die metallographischen Untersuchungen, Herrn D. Jennert für die Durchführung der Rohrendruck-Zeitstand-Experimente.

7. Literatur

[1_] P.D. Stevens-Guille
AECL-4449 (1973)

[2_] R.L. Cowan u. C.S. Tedmon
"Advances in Corrosion Science and Technology", Vol 3, Plenum Press
New York-London (1973) 293

[3_] Ph. Berge
Corr. Sc. 10 (1970) 185

[4_] S. Leistikow, R. Kraft, D. Jennert u. Ph. Berge
Z.f. Werkstofftechnik 5 (1974) 34

[5_] S. Leistikow u. E. Pott
KFK - 1476 (1971)
KFK - 1681 (1972)

[6_] S. Leistikow, E. Pott u. W. Volz
KFK - 1773 (1973)

[7_] E. Schnabel
Mitt. Mannesmann Forsch. Inst. 1972, 39

Tab. 1

Chemische Analyse des Inconel 600 Probematerials

| | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| <u>Bleche</u> | C | P | S | N | Mn | Si | Fe | Mo |
| | 0.068 | 0.005 | 0.001 | 0.014 | 0.39 | 0.20 | 8.14 | 0.54 |
| | Ti | Al | Cu | Nb | Cr | Ni | | |
| | 0.39 | 0.43 | 0.47 | 0.06 | 15.6 | 73.8 | | |
| <u>Rohre</u> | C | S | Mn | Si | Fe | Cu | Cr | Ni |
| | 0.05 | 0.007 | 0.21 | 0.23 | 6.67 | 0.05 | 15.44 | 77.32 |

Tab. 2 Isotherme Heißdampf-Korrosion der Legierung Inconel 600 in Abhängigkeit vom Gefügestand
(1000 Std, 600 °C, 70 at)

1. Einfluß der Ausscheidungs-Wärmebehandlung

1.1 lösungsgeglühtes, feinkörniges Material

| | Wärmebehandlung (h/°C) | Gewichtszunahme* (mg/dm ² 1000 h) | rel. Zunahme (mg/dm ² 1000 h) | (%) |
|-------|---------------------------|---|---|-------|
| 1.1.1 | 0,1/1050 | 17 | - | |
| 1.1.2 | 0,1/1050 + 3/800 | 40 | + 23 | + 135 |
| 1.1.3 | 0,1/1050 + 48/750 | 39 | + 22 | + 130 |

1.2 lösungsgeglühtes, grobkörniges Material

| | | | | |
|-------|-------------------|----|------|------|
| 1.2.1 | 1,5/1150 | 30 | - | |
| 1.2.2 | 1,5/1150 + 3/800 | 47 | + 17 | + 57 |
| 1.2.3 | 1,5/1150 + 48/750 | 49 | + 19 | + 63 |

* Zur Berechnung des der Gewichtszunahme entsprechenden Metallverlustes (mg/dm²) ist mit dem theoretischen Faktor $f = 3,27$ zu multiplizieren.

2. Einfluß der Korngröße

2.1 Material ohne Ausscheidungsbehandlung

| | Thermische resp. mechanische Vorbehandlung (h/°C) | Gewichtszunahme (mg/dm ² 1000 h) | rel. Zunahme (mg/dm ² 1000 h) (%) | |
|---|--|--|---|------|
| 2.1.1 | 0,1/1050 | 17 | - | |
| 2.1.2 | 1,5/1150 | 30 | + 13 | + 77 |
| 2.2 Material mit kurzzeitiger Ausscheidungsbehandlung | | | | |
| 2.2.1 | 0,1/1050 + 3/800 | 40 | - | |
| 2.2.2 | 1,5/1150 + 3/800 | 47 | + 7 | + 18 |
| 2.3 Material mit langzeitiger Ausscheidungsbehandlung | | | | |
| 2.3.1 | 0,1/1050 + 48/750 | 39 | - | |
| 2.3.2 | 1,5/1150 + 48/750 | 49 | + 10 | + 26 |
| 2.4 Material mit thermisch-mechanischer Vorbehandlung | | | | |
| 2.4.1 | 0,1/1050 + 3/800 + 70 % kv + 1/900 | 21 | | |
| 2.4.2 | 1,5/1150 + 3/800 + 70 % kv + 1/900 | 22 | 1 | 5 |

3. Einfluß thermisch-mechanischer Vorbehandlung

3.1 feinkörniges Material mit kurzzeitiger Ausscheidungsbehandlung

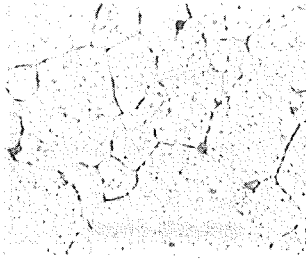
| | Thermische resp. mechanische Vorbehandlung (h/°C) | Gewichtszunahme (mg/dm ² 1000 h) | rel. Zunahme (mg/dm ² 1000 h) | (%) |
|-------|---|--|---|-------|
| 3.1.1 | 0,1/1050 + 3/800 | 40 | - | |
| 3.1.2 | 0,1/1050 + 3/800 + 70% kv + 1/900 | 21 | - 19 | - 47 |

3.2 grobkörniges Material mit kurzzeitiger Ausscheidungsbehandlung

| | | | | |
|-------|-----------------------------------|----|------|------|
| 3.2.1 | 1,5/1150 + 3/800 | 47 | - | |
| 3.2.2 | 1,5/1150 + 3/800 + 70% kv + 1/900 | 22 | --25 | - 47 |

250 x
geätzt

Abb. 1



Anlieferung

Wärmebehandlung

Wärmebehandlung u. Kaltverformung

Ausscheidung von Carbiden in der gesamten Struktur

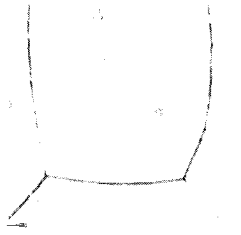
Ausscheidung von Carbiden im Korn

grobkörniger Zustand

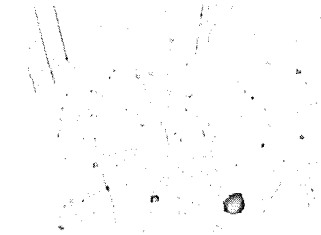
feinkörniger Zustand

grobkörniger Zustand

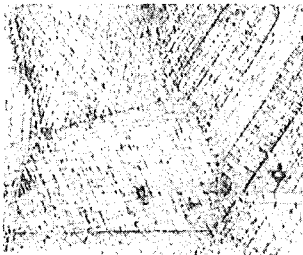
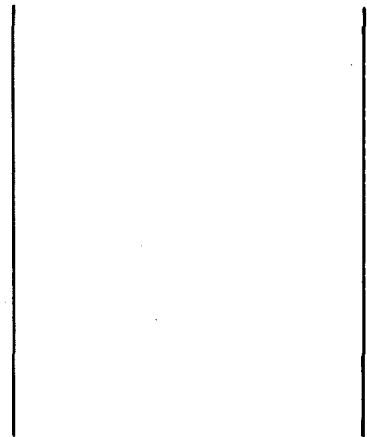
feinkörniger Zustand



1,5 h 1150°/Wasser



6 min 1050°/Wasser



1,5 h 1150°/Wasser

3 h 800°



6 min 1050°/Wasser

3 h 800°

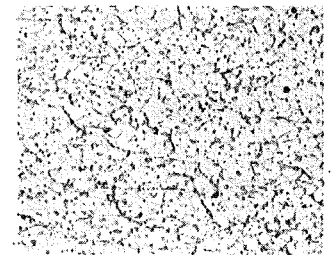


1,5 h 1150°/Wasser

3 h 800°

50 % kv

1 h 800°

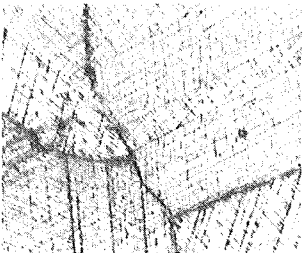


6 min 1050°/Wasser

3 h 800°

70 % kv

1 h 900°



1,5 h 1150°/Wasser

48 h 750°

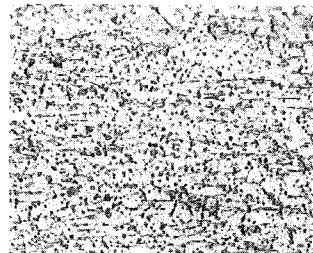
entspricht

200 h 550°



6 min 1050°/Wasser

48 h 750°



1,5 h 1150°/Wasser

3 h 800°

70 % kv

1 h 900°



6 min 1050°/Wasser

70 % kv

1 h 900°

Abb. 2

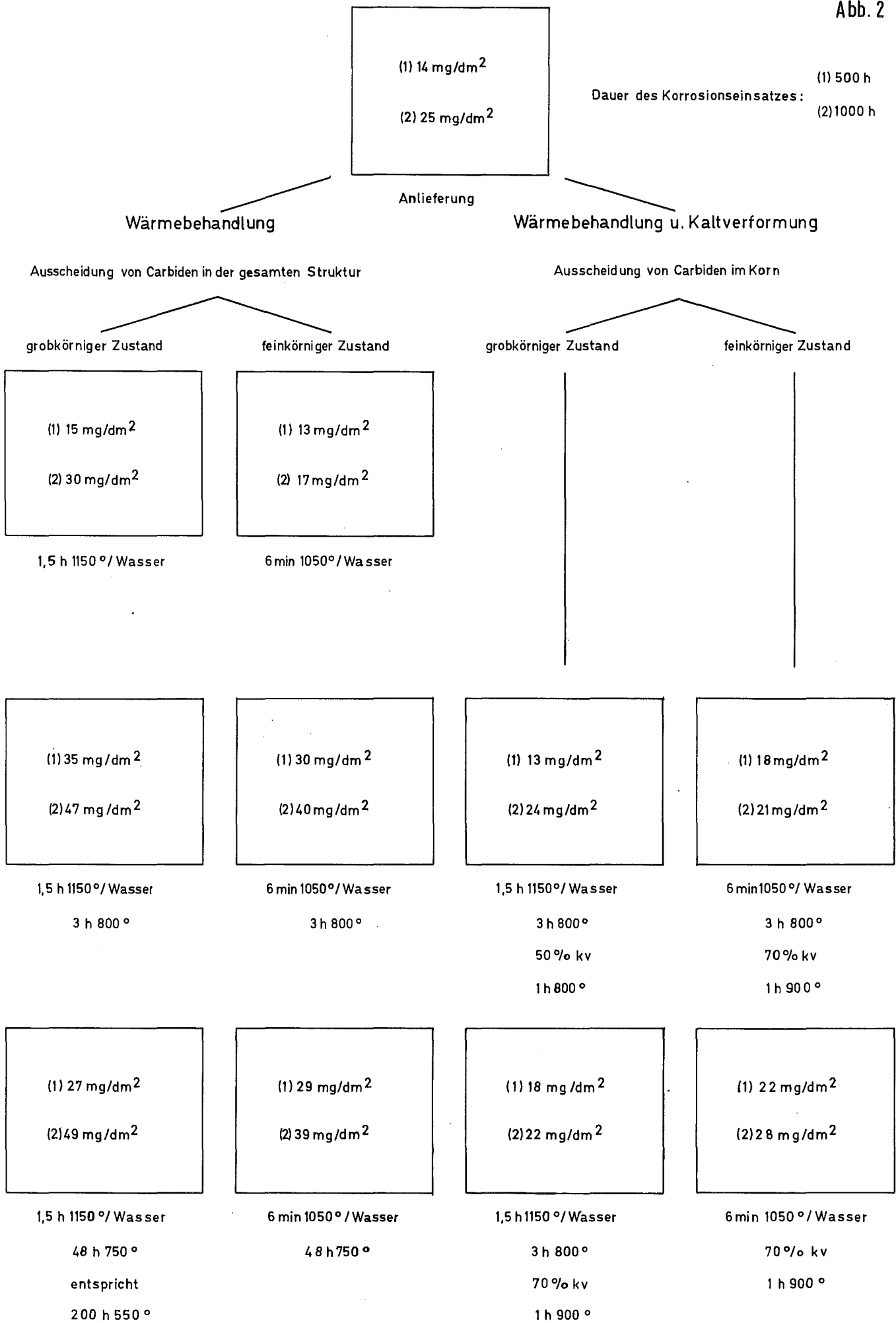
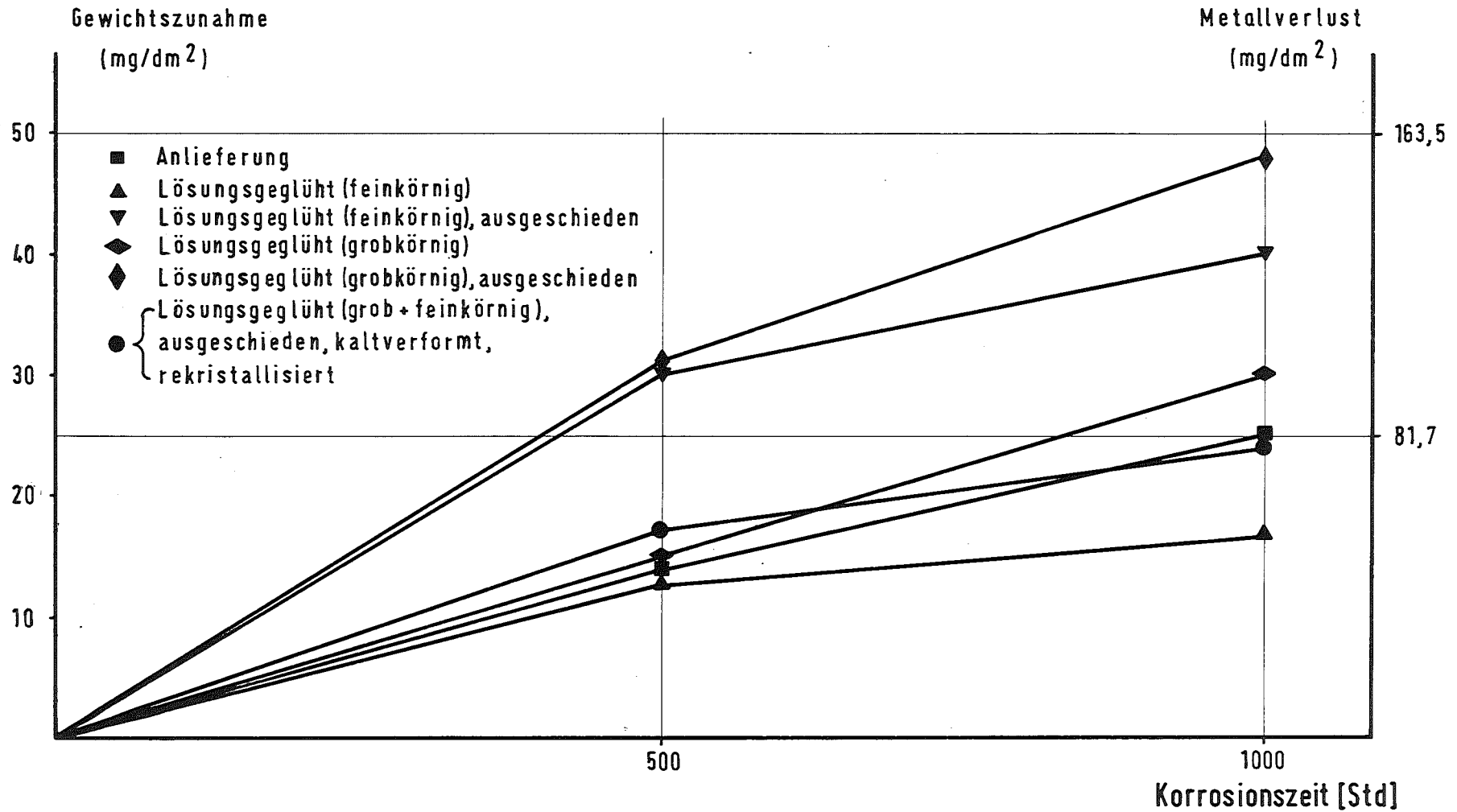
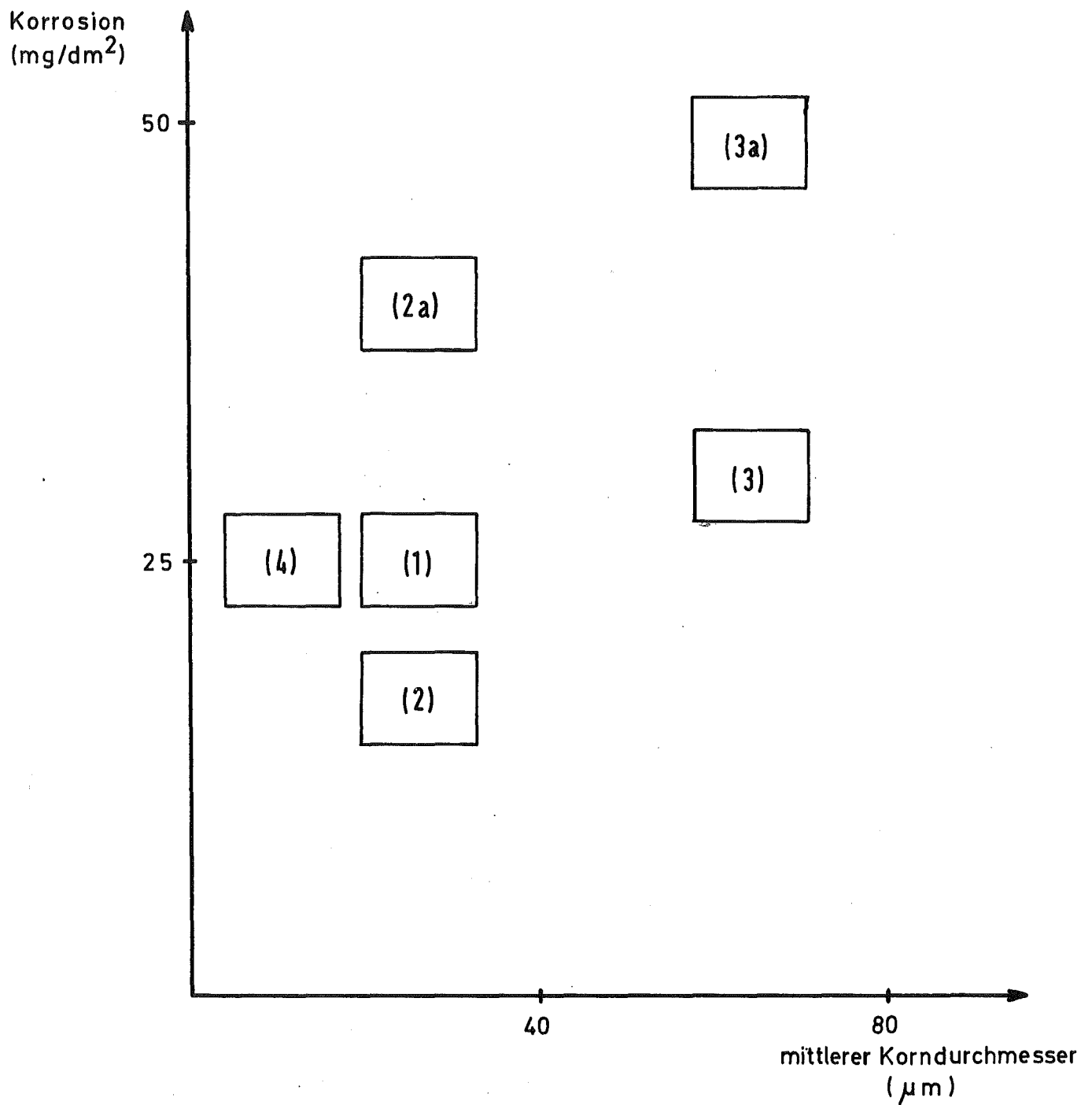


Abb. 3 ISOTHERME HEISSDAMPFKORROSION DER LEGIERUNG INCONEL 600

IN ABHÄNGIGKEIT VOM GEFÜGEZUSTAND - MITTELWERTE
1000 Std, 600°C, 70 at



Abhängigkeit der Korrosion vom mittl. Korndurchmesser

(1) Anlieferung

(2) Lösungsgeglüht (feinkörnig)

(2a) Lösungsgeglüht (feinkörnig), ausgeschieden

(3) Lösungsgeglüht (grobkörnig)

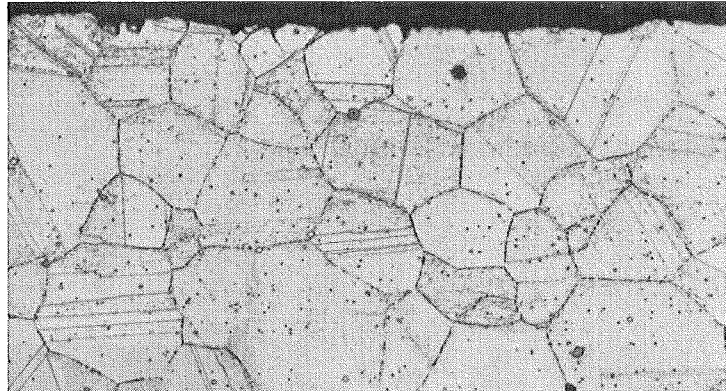
(3a) Lösungsgeglüht (grobkörnig), ausgeschieden

(4) Lösungsgeglüht (grob + feinkörnig), ausgeschieden, kaltverformt, rekristallisiert

HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 600 IN ABHÄNGIGKEIT VOM GEFÜGEZUSTAND KORROSIONSBEDINGUNGEN: 600°/70 at/1000 h

6 min 1050° / Wasser

Gewichtszunahme: 17 mg/dm²



6 min 1050° / Wasser

3 h 800°

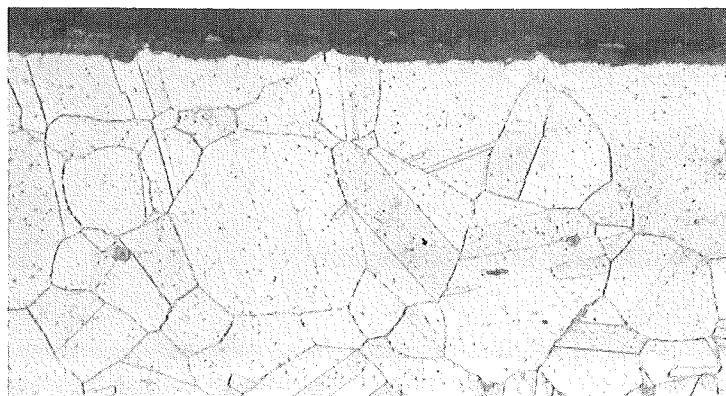
Gewichtszunahme: 40 mg/dm²



6 min 1050° / Wasser

48 h 750°

Gewichtszunahme: 39 mg/dm²

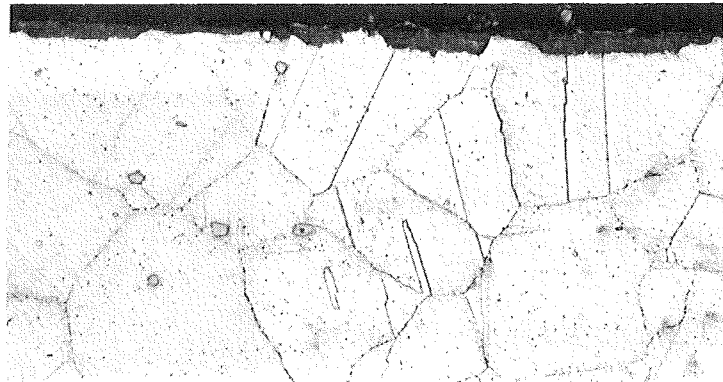


Vergrößerung: 500 - fach, geätzt

HEISSDAMPF-KORROSION VON INCONEL 600
 IN ABHÄNGIGKEIT VOM GEFÜGEZUSTAND
 KORROSIONSBEDINGUNGEN : 600°/70 at/1000 h

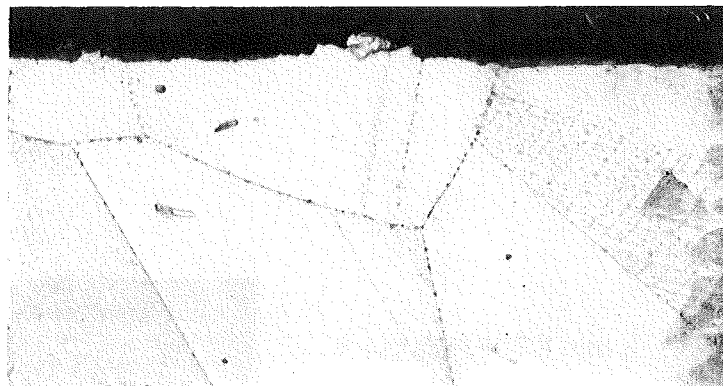
Anlieferung

Gewichtszunahme : 25 mg/dm²



1,5 h 1150°/Wasser

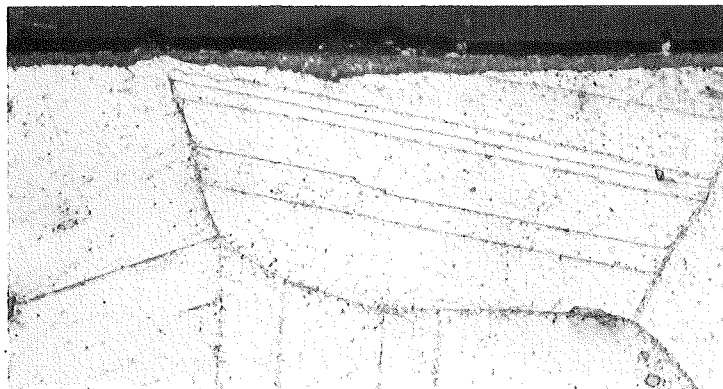
Gewichtszunahme : 30 mg/dm²



1,5 h 1150° / Wasser

3 h 800°

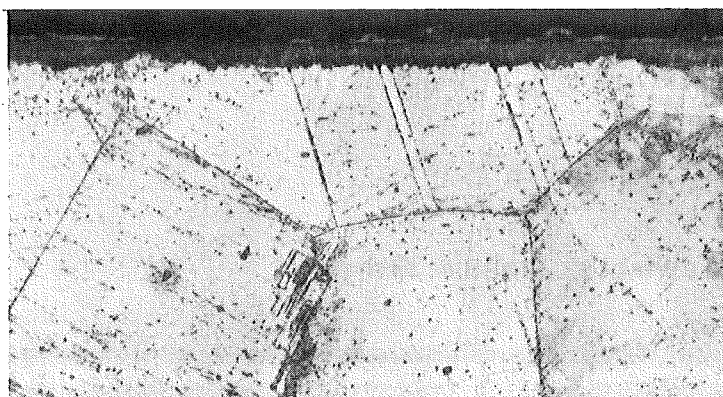
Gewichtszunahme : 47 mg/dm²



1,5 h 1150°/Wasser

48 h 750°

Gewichtszunahme : 49 mg/dm²



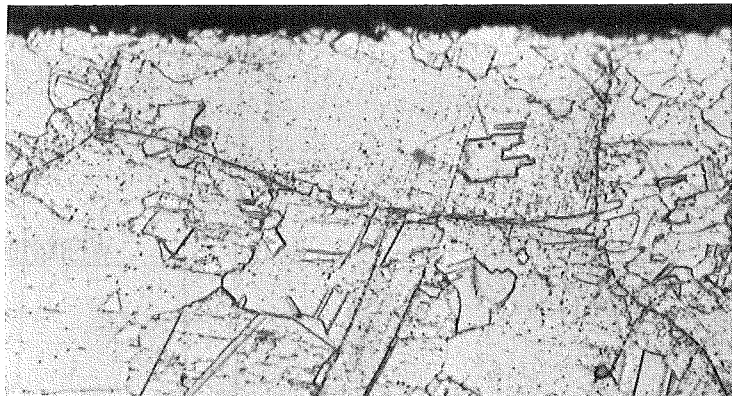
Vergrößerung: 500 - fach, geätzt

HEISSDAMPF - KORROSION VON INCONEL 600 IN ABHÄNGIGKEIT VOM GEFÜGEZUSTAND KORROSIONSBEDINGUNGEN : 600°/70at/1000 h

1,5h 1150° / Wasser

3h 800°/ 50%kv/1h 800°

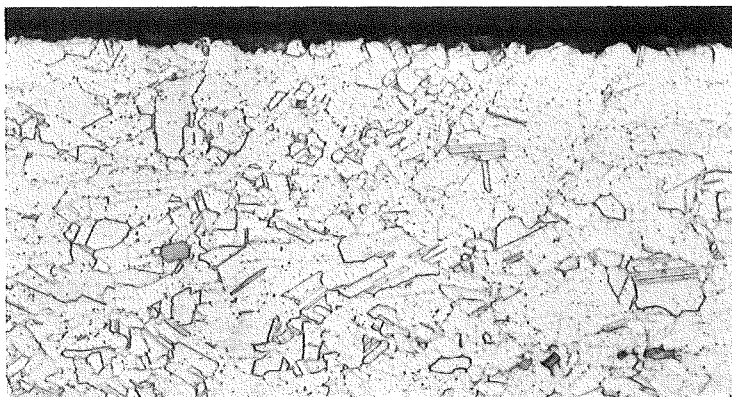
Gewichtszunahme : 24 mg/dm²



1,5h 1150° / Wasser

3h 800°/ 70%kv/1h 900°

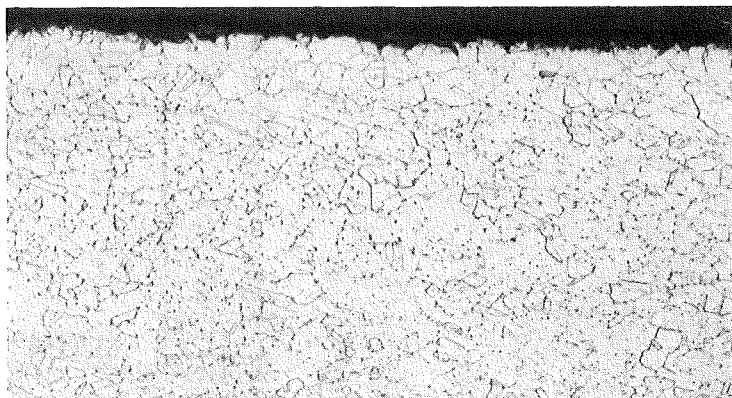
Gewichtszunahme : 22 mg/dm²



6 min 1050° / Wasser

3h 800°/ 70%kv/1h 900°

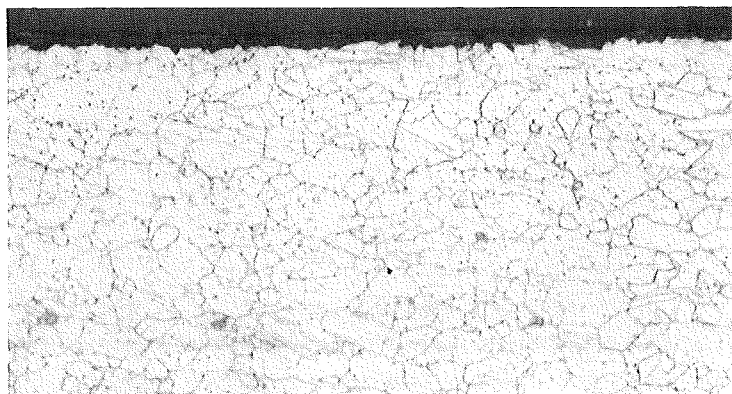
Gewichtszunahme: 21 mg/dm²



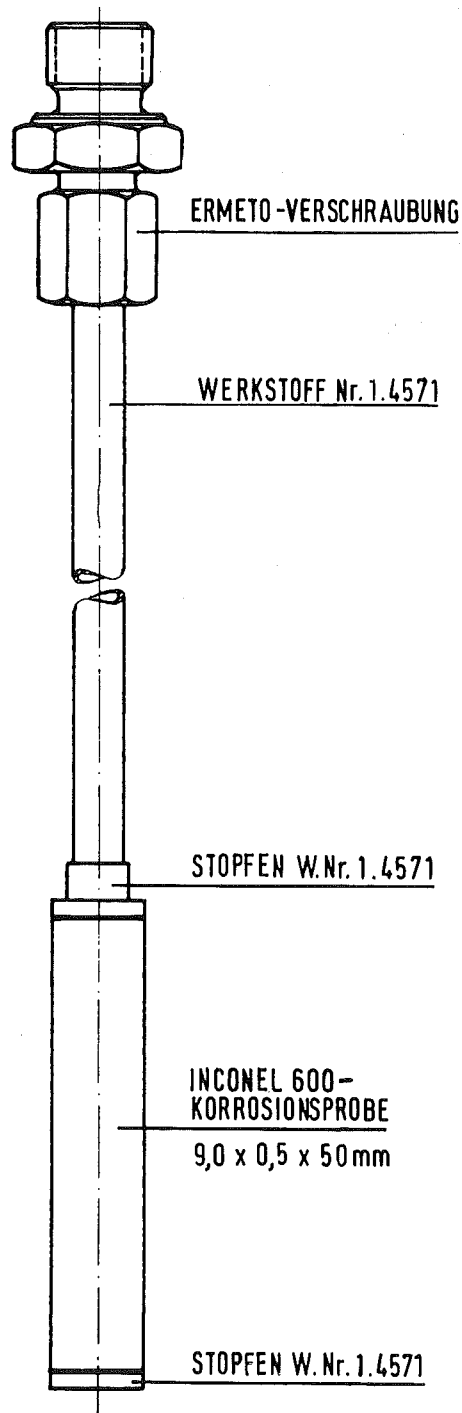
6 min 1050°/Wasser

70 % kv/1h 900°

Gewichtszunahme: 28 mg/dm²

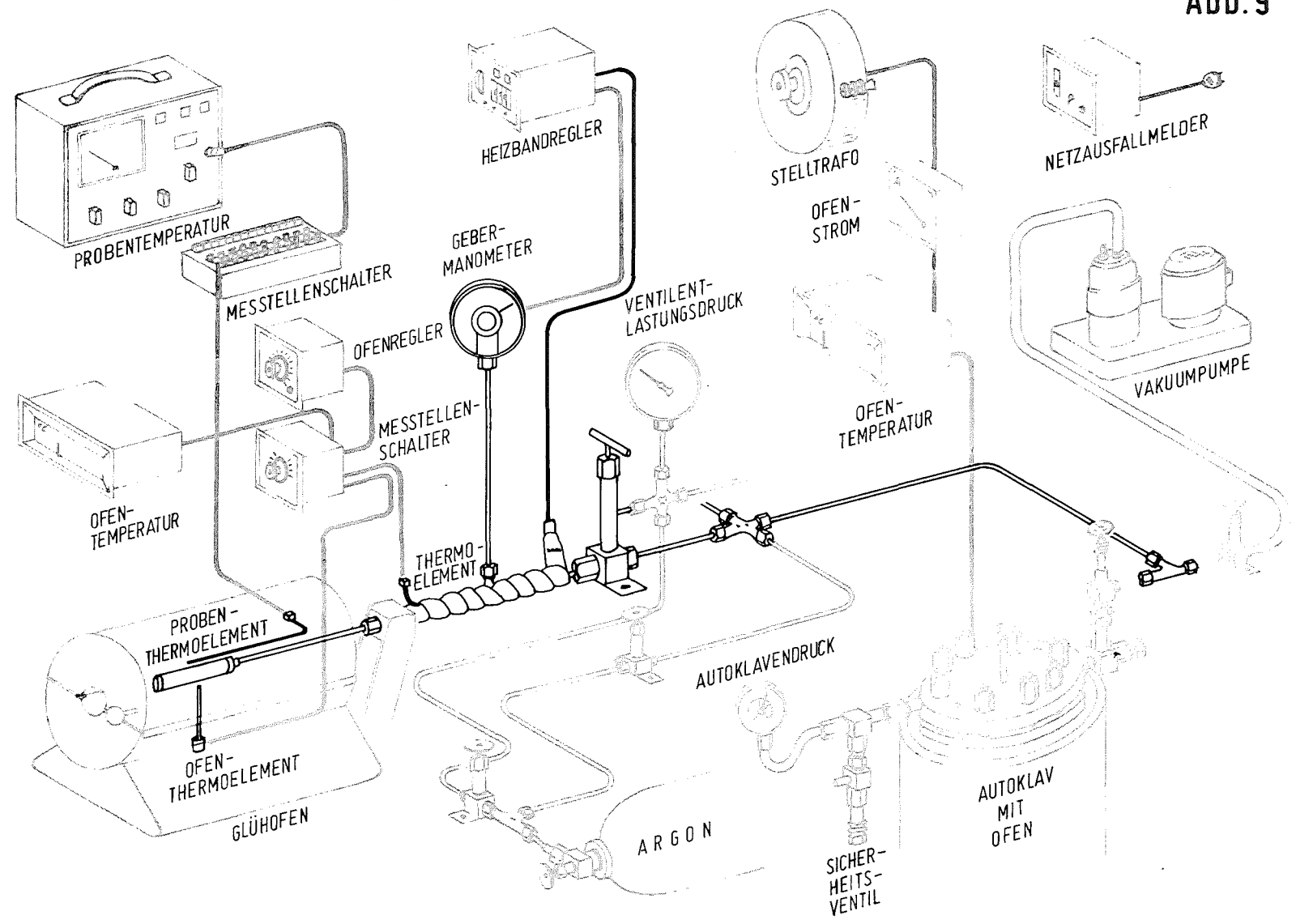


Vergrößerung : 500 - fach, geätzt



KORROSIONSPROBE MIT VERSCHRAUBUNG

Abb. 9



ROHR-INNENDRUCKPRÜFSTAND -TEMPERATUR-UND DRUCKREGELSHEMA-

Abb. 9

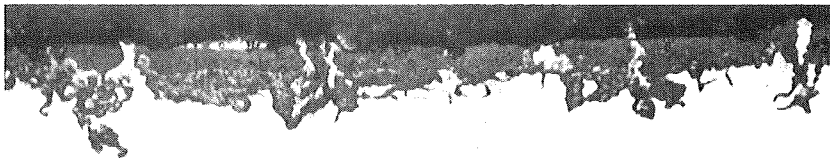
HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCONEL 600 UNTER ZUGSPANNUNG

VORBEHANDLUNG DER ROHRKAPSELN:

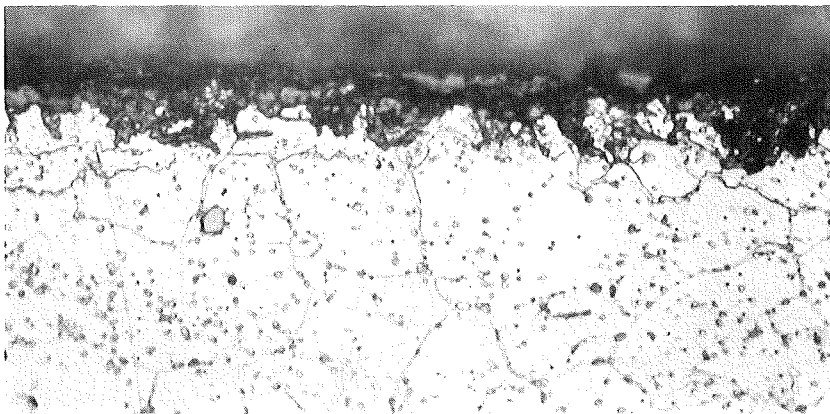
RUNDHÄMMERN 50%, AUSSCHIEDUNGSGLÜHUNG 50 Std, 650 °C

REKRISTALLISATIONSGLÜHUNG 1 Std, 900°C

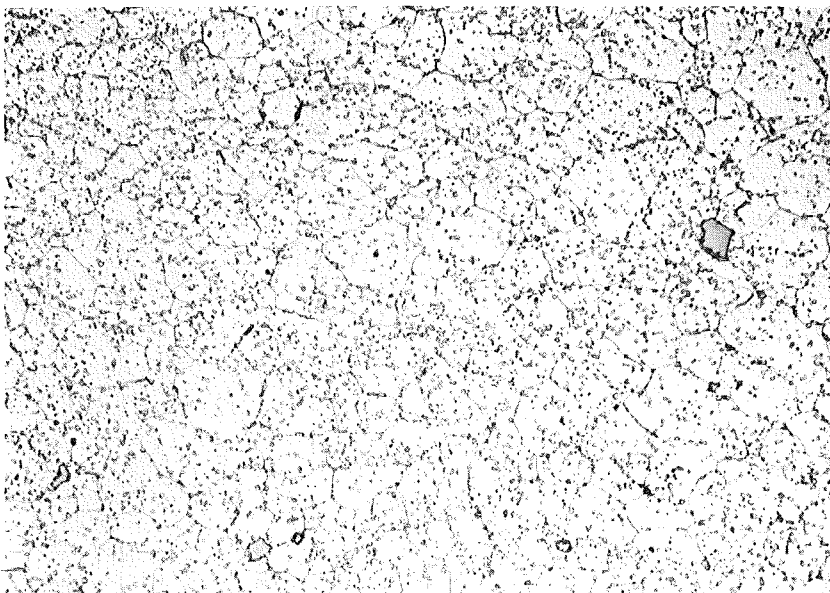
KORROSION: 1000 Std, 650°C, 162 at, 9.6 kp/mm² = 94% δ_B 1000



1000 X



1000 X



500 X

HEISSDAMPF-KORROSION DER LEGIERUNG INCONEL 600 UNTER ZUGSPANNUNG

Abb. 11

VORBEHANDLUNG DER ROHRPROBEN:

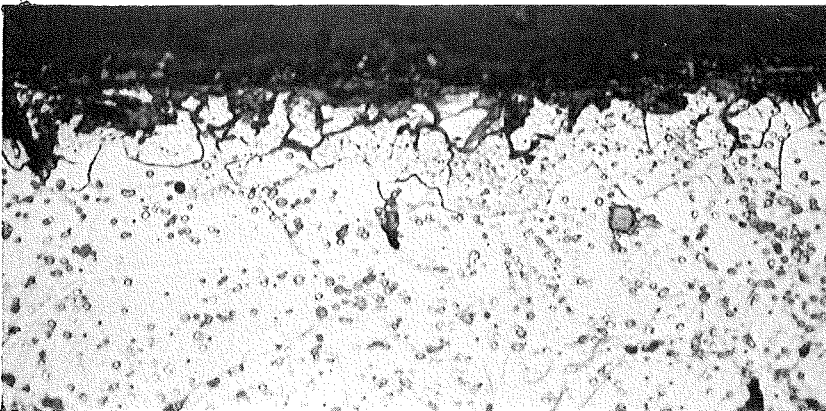
RUNDHÄMMERN 50%, AUSSCHIEDUNGSGLÜHUNG 50 Std, 650°C

REKRISTALLISATIONSGLÜHUNG 1 Std, 900°C

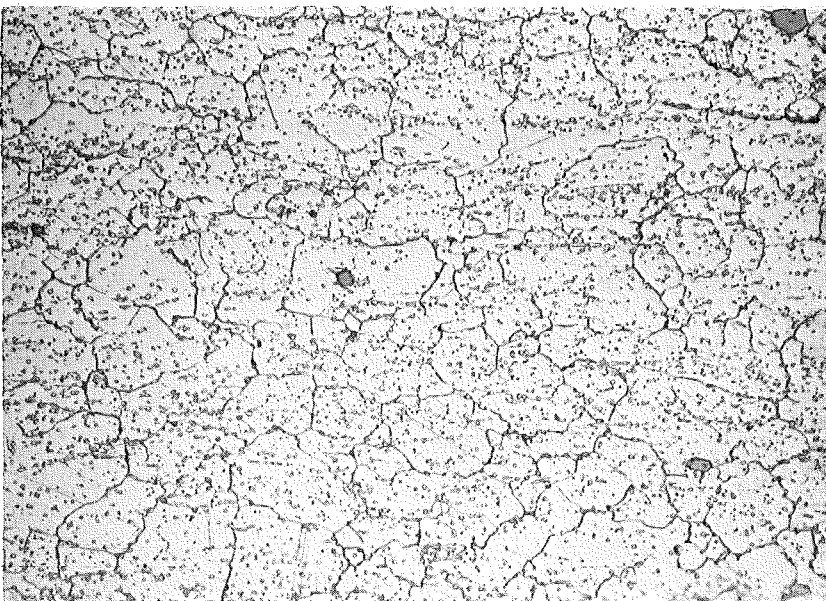
KORROSION: 2000 Std, 650°C, 162 at, 9.6 kp/mm² = 94% σ_{B1000}



1000 X



1000 X



500 X