

**Beitrag zum Verständnis der
Schwingungsrisskorrosion austenitischer Stähle**

An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der montanistischen Wissenschaften

Vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Clemens Vichytil

Gutachter:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori

Univ.Do. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhard Pippan

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath that I have written this thesis on my own, used no other than cited references, nor employed any illicit resources.

Danksagung

Diese Dissertation wurde an der Montanuniversität Leoben am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion und in Zusammenarbeit mit der Fa. Böhler Edelstahl durchgeführt.

Mein größter Dank gilt meinem Betreuer und Leiter des CD Labors für Örtliche Korrosion, Hrn. Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori. Durch sein persönliches und unermüdliches Engagement habe ich mich fachlich und vor allem persönlich enorm weiterentwickelt.

Bei Hrn. Univ.Doz. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhard Pippan bedanke ich mich besonders für die Übernahme des Co-Referates, die Begutachtung der Arbeit und die konstruktiven fachlichen Diskussionen sowie Versuchsanregungen.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Hrn. ORat. Dipl.-Ing. Dr. mont. Michael Panzenböck für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung und die fachlichen Gespräche.

Am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie danke ich Hrn. O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. Wolfhard Wegscheider und Ao.Univ-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Thomas Meisel für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der Infrastruktur.

Für die Themenstellung und Unterstützung bei der Durchführung der Dissertation danke ich an dieser Stelle der Fa. Böhler Edelstahl Ges.m.b.H. & Co KG. Besonderer Dank gilt hier Hrn. Dipl.-Ing. Rainer Fluch und Hrn. Dipl.-Ing. Dr. mont. Ingo Siller.

Bei Frau MMag. Karin Ratschbacher, BsC, Hrn. Dipl.-Ing. Andreas Umgeher und Hrn. Gerald Schaden bedanke ich mich besonders für die großartig geleisteten Arbeiten.

Sämtlichen Kollegen und Mitarbeitern am CD Labor für Örtliche Korrosion sowie dem Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie danke ich für die Kollegialität und das angenehme Arbeitsklima. Ohne diesem guten Umfeld und der entstandenen Freundschaften wäre die Erstellung der Arbeit schwer möglich gewesen.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen nicht namentlich erwähnten Freunden, Kollegen und Personen, die mich im privaten Bereich, fachlich und bei der Arbeit besonders unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. LITERATUR	3
2.1 Passivität und Elektrochemie	3
2.1.1 Einflüsse des Werkstoffes	6
2.1.2 Einflüsse des Mediums	11
2.1.2.1 Temperatur	13
2.1.2.2 pH-Wert	14
2.1.2.3 Chlorid-Ionen-Konzentration	15
2.1.3 Repassivierung	18
2.2 Schädigungsmechanismen	21
2.2.1 Slip-Step-Dissolution	22
2.2.2 Lochkorrosion-initiierte Schwingungsrisskorrosion	23
2.2.3 Wechselwirkungen mit Spannungsrisskorrosion	26
2.3 Einflüsse auf die Rissinitiierung und den Rissfortschritt	29
2.3.1 Eigenspannungen	29
2.3.2 Oberflächenzustand	32
2.3.3 Verformungseigenschaften	32
2.3.4 Medium	35
2.3.5 Schutzmechanismen	40
2.3.6 Spannungsintensitätsfaktor und Schwellwert	43
2.3.7 Risschließeffekte	45
2.3.8 Frequenz	48
2.3.9 Beanspruchungsart	51

3. PRAKTISCHE VERSUCHE	52
3.1 Werkstoffe und Medien	52
3.2 Versuchsaufbau	56
3.3 Versuchsauswertung	63
4. ERGEBNISSE	67
4.1 Werkstoffgruppe CrNiMo	67
4.1.1 Elektrochemie und Repassivierung	67
4.1.2 Auslagerungsversuche	73
4.1.3 Schwingungsrisskorrosion	75
4.1.4 Rissfortschrittmessungen	80
4.2 Werkstoffgruppe CrMnN	88
4.2.1 Elektrochemie und Repassivierung	88
4.2.2 Auslagerungsversuche	94
4.2.3 Schwingungsrisskorrosion	95
4.2.4 Rissfortschrittmessungen	100
4.3 Werkstoffgruppe CrMnNiN	103
4.3.1 Elektrochemie und Repassivierung	103
5. DISKUSSION	109
6. ZUSAMMENFASSUNG	128
7. AUSBLICK	130
8. LITERATURVERZEICHNIS	131

1. Einleitung

Edelstähle nehmen im Bereich der Konstruktionswerkstoffe eine Sonderstellung ein, da sie im Gegensatz zu konventionellen Stählen kein physisches Korrosionsprodukt, wie zum Beispiel Rost, durch chemische Reaktion mit einem Medium ausbilden. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden sie gerne als "nichtrostende Stähle " bezeichnet. Nichtsdestotrotz weisen diese Stähle eine Anfälligkeit auf interkristalline -, Spalt-, Loch-, Spannungs- und Schwingungsrissskorrosion auf. Das umgebende Medium spielt für die Beständigkeit des Werkstoffes die Hauptrolle. Mechanische Spannungen können, müssen aber nicht, schadensursächlich für ein Versagen aufgrund von Spannungs- oder Schwingungsrissskorrosion sein, da es sich hierbei immer um das Zusammenspiel von Werkstoff, Medium und Spannung handelt.

Die Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG stellt seit Jahrzehnten Edelstähle mit unterschiedlichen Legierungskonzepten her. Für Spezialanwendungen, wie zum Beispiel Schwerstangen für die Erdöl- und Erdgas-Exploration, welche über besonders hohe Korrosionsbeständigkeit und mechanische Festigkeit verfügen müssen sowie unmagnetische Eigenschaften erfordern, stehen zwei Legierungskonzepte, CrNiMo und CrMnN, zur Verfügung. CrNiMo Stähle sind in heißen, hoch Cl⁻-haltigen Lösungen ausgezeichnet beständig gegenüber Korrosion. CrMnN Austenite besitzen deutlich höhere Festigkeiten als die CrNiMo Stähle, weisen allerdings eine geringere Beständigkeit unter höchst korrosiven Bedingungen auf.

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Stähle dieser Legierungskonzepte untersucht, und die bereits vorhandene Datenbasis ähnlicher Stähle ergänzt. Erklärtes Ziel der Arbeit war es, die Schädigungsmechanismen zu verstehen, und Anwendungsgrenzen zu definieren. Die Systemeigenschaften im Bereich Schwingungsrissskorrosion bestehen im Allgemeinen aus Medium (Cl⁻-Ionen-Konzentration, Temperatur), Werkstoff (Legierungskonzept, Gehalt an Legierungselementen) und mechanischen Spannungen (angreifende zyklische Spannungen und Eigenspannungen). Für sämtliche Untersuchungen wurden sehr anwendungsnahe Parameter gewählt, welche für die Werkstoffe überaus kritische Bedingungen darstellen. Durch das

Verständnis der Ergebnisse der Untersuchungen und des Zusammenspiels der vielen Parameter sollte es möglich gemacht werden, die Anwendungsgrenzen der einzelnen austenitischen Stähle für spezifische Medien abzuschätzen sowie neue Legierungen, die beide positiven Eigenschaften, höchste mechanische Festigkeit und ausgeprägter Korrosionsbeständigkeit, vereinen, zu entwickeln.

Durch systematische elektrochemische Untersuchungen in unterschiedlichen Medien war vor allem der Einfluss von Legierungselementen auf die Beständigkeit und Passivität dieser Stähle in korrosiven Medien zu untersuchen. Schwingversuche sollen das gegebenenfalls unterschiedliche Versagensverhalten unter kombiniert zyklisch-mechanischer und korrosiver Belastung zeigen. Rissfortschrittsmessungen sollen das Verständnis über das Ausbreitungsverhalten von Rissen in dem jeweiligen Medium ergänzen.

Zur Vervollständigung und eindeutiger Charakterisierung des Bruchverhaltens werden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Bruchflächen dienen.

2. Literatur

2.1 Passivität und Elektrochemie

Edelstähle bilden ab einem Legierungsgehalt von 12 Gew.-% Chrom spontan eine oxidische und leitende Passivschicht aus. Diese Passivschicht verhindert in weiterer Folge die gleichförmige anodische Metallauflösung in wässrigen Elektrolyten. Diese spontane Passivierung weisen neben Edelstählen auch Aluminium, Magnesium, Chrom, Nickel, Titan und andere Metalle auf. Passivschichten besitzen eine Dicke von einigen nm und können elektrisch leitend oder nichtleitend sein. Passivschichten hemmen die anodische Auflösung eines Metalls, nicht notwendigerweise auch die kathodische Reduktion eines Oxidationsmittels. Insofern können passive Metalle bevorzugte Kathoden bei Kontaktkorrosion sein. Des Weiteren werden spezifische Korrosionsarten, für die Edelstähle anfällig sind, erst durch die Ausbildung einer Passivschicht ermöglicht. Darunter fallen Loch- und Spaltkorrosion sowie Spannungs- und Schwingungsrissskorrosion im passiven Zustand [1,2,3,4,5,6,7].

An Luft bilden besonders die unedlen Metalle (Chrom, Aluminium, Magnesium, Titan etc.) spontan oxidische, dichte Passivschichten aus. Chrom ist in Anbetracht der elektrochemischen Spannungsreihe ein sehr unedles Legierungselement, und besitzt eine große Affinität zu Sauerstoff. Die Passivschicht von Edelstählen besteht hauptsächlich aus Chromoxid respektive -hydroxid [8]. Passivschichten können entweder durch gezielte Polarisierung oder durch die Reaktion mit einem passivitätserzeugenden Elektrolyten erzeugt werden [3]. Eine Theorie über die Kinetik der Bildung von oxidischen Schichten gibt die Arbeit von *Cabrera und Mott* [9].

Die elektrochemischen Reaktionen, die anodische Auflösung eines nicht passiven Metalls in einem wässrigen Elektrolyten, sollen hier nur kurz anhand von Abbildung 2.1 erwähnt werden. Bei positiver Stromdichte löst sich das Metall auf. Die negativen Teilstromdichtekurven zeigen schematisch die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffreduktion. Die Mischelektrode (gestrichelte Linie)

setzt sich aus den einzelnen Teilreaktionen zusammen. Bei den Ruhepotentialen, E_{k1} und E_{k2} , ist der Gesamtstrom null. Die Unterschiede der Ruhepotentiale ergeben sich aus unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken, wobei es bei höherem Partialdruck zu einer verstärkten Auflösung kommt. Der Betrag der anodischen bzw. kathodischen Teilstromdichte ist direkt proportional zur Geschwindigkeit der Metallauflösung [2,3,5,10].

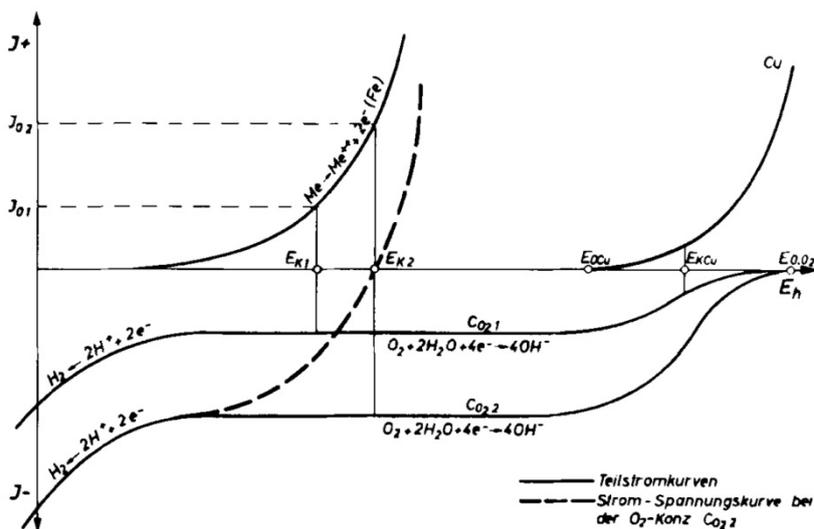
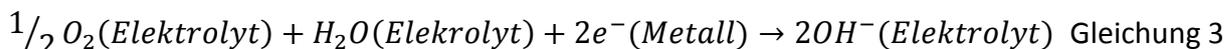


Abbildung 2.1: Schematische Teilstromdichtekurven von anodischer Metallauflösung und kathodischer Sauerstoff- bzw. Wasserstoffreduktion [3]

Die zugehörigen Reaktionen sind:



Gleichung 1 beschreibt allgemein die anodische Metallauflösung, Gleichung 2 die Wasserstoff- und Gleichung 3 die Sauerstoffreduktion. Die Gleichungen haben für passivierbare und nicht passivierbare Metalle Gültigkeit.

Der am häufigsten durchgeführte elektrochemische Versuch ist wahrscheinlich die potentiodynamische zyklische Polarisation. Bei diesem Versuch wird das Potential mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen dem zu untersuchenden Metall (Messelektrode) und einer Gegenelektrode verändert und der Strom gemessen. Gleichzeitig wird das Potential zwischen der Messelektrode und einer Bezugselektrode gemessen. Der schematische Aufbau einer solchen Messung ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben.

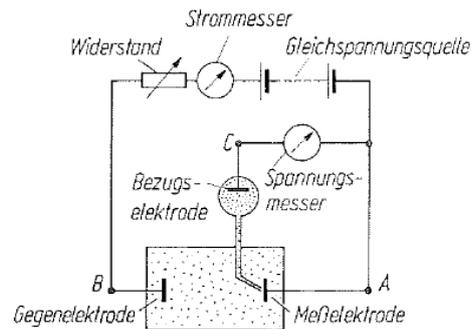


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau und Schaltbild für die potentiodynamische Aufnahme einer Stromdichte-Potential Kurve [2]

Das Ergebnis einer solchen Messung für einen Edelstahl in Schwefelsäure ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Die Summenstromkurve lässt sich grob in vier Bereiche einteilen [1,2,3].

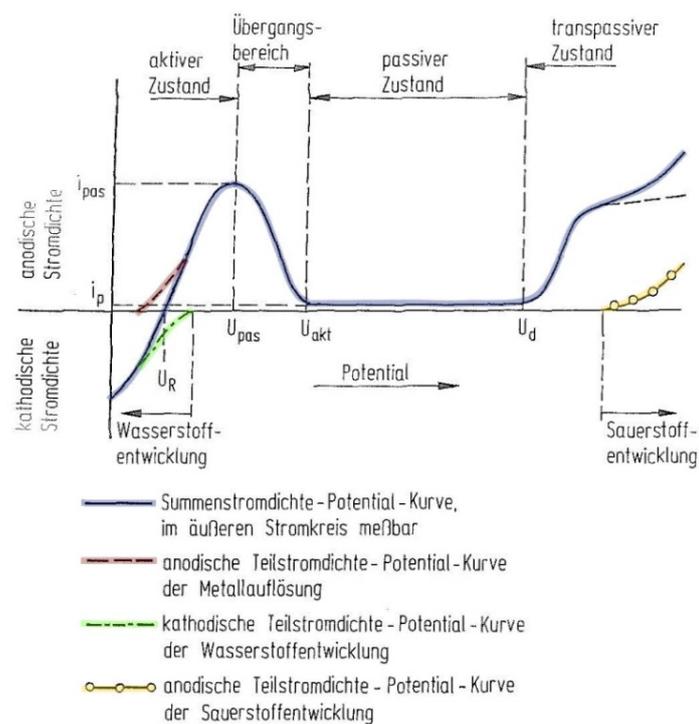


Abbildung 2.3: Schematische Teil- und Summenstromdichte-Potential Kurven eines Edelstahles in H_2SO_4 [1]

Aktiver Zustand

Hier liegt die Messelektrode bis zum Erreichen des Ruhe- oder freien Korrosionspotentials U_R als Kathode vor, es kommt an ihr zur Wasserstoffreduktion. Ab dem Ruhepotential kommt es zur aktiven Metallauflösung, wobei hier die anodische Stromdichte konstant bis zum Passivierungspotential U_{Pas} ansteigt.

Übergangsbereich

Zwischen U_{pas} und dem Aktivierungspotential U_{akt} wird die Passivschicht langsam aufgebaut. Die Stromdichte sinkt bis zur Passivstromdichte i_p ab.

Passiver Zustand

In diesem Bereich ist die Passivschicht voll ausgebildet und die anodische Auflösung ist gehemmt. Im Falle einer Verletzung derselben bildet sie sich spontan neu aus.

Transpassiver Zustand

Ab Erreichen des Durchbruchpotentials U_d kommt es zum lokalen Versagen der Passivschicht. Zuerst tritt lokal Lochkorrosion auf und in weiterer Folge kommt es zu gleichförmiger anodischer Auflösung des Metalls. Die Lochkorrosion wird in Kapitel 2.2.2 genauer diskutiert.

Die Einflüsse des umgebenden Mediums und des Werkstoffes auf die Passivität und die elektrochemischen Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln genauer behandelt.

2.1.1 Einflüsse des Werkstoffes

Die wichtigste Korrosionsart bei Edelstählen ohne zusätzliche mechanische Belastungen ist die Lochkorrosion. Einerseits wird hierbei die Passivschicht lokal zerstört und es kommt zur anodischen Auflösung. Andererseits sind Lochkorrosionsstellen mit Kerben gleichzusetzen, an denen bevorzugt Ermüdungsrisse aufgrund einer Spannungsüberhöhung initiiert werden. Es soll an dieser Stelle nicht detailliert auf den Mechanismus der Lochkorrosion eingegangen, sondern auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen werden [2,3,4,5,6,7]. Es muss jedoch erwähnt werden, dass ein Kennwert für die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion existiert. Der PREN ("Pitting Resistance Equivalent Number") stellt einen in der Industrie gut etablierten und zum Vergleich unterschiedlicher Werkstoffe herangezogenen Wert dar. Es existieren zahlreiche unterschiedliche Berechnungsmöglichkeiten für diesen Wert, die jeweils die Gehalte an Chrom und Molybdän mit demselben Faktor miteinbeziehen [4,11,12,13,14,15,16]. Bei den übrigen Legierungselementen wie Stickstoff, Mangan, Nickel, Wolfram etc. gibt es je nach Gleichung und Autor unterschiedliche Faktoren. Der negative Einfluss von Nickel bei dem von *Speidel* [16] kreierte "MARC" Wert [16] ist nicht vollkommen verständlich. Austenite werden besonders oft in Cl^- -haltigen Medien eingesetzt, allerdings ist Nickel gegenüber Cl^- resistent. Insofern kommt es beim "MARC" zu einer Nivellierung sämtlicher austenitischer Werkstoffe bei gleichzeitigem Suggestieren eines guten Verhaltens der Nickel-freien. So verlockend die Verwendung eines

dieser PREN-Werte sein mag, so katastrophale Auswirkungen kann selbiges haben. Zum einen sind die unterschiedlich berechneten PREN-Werte untereinander nicht vergleichbar, zum anderen wird in keiner der Berechnungen das Medium oder die Temperatur berücksichtigt. Der PREN-Wert - nach welcher Berechnungsgrundlage auch immer - wird als äußerst kritisch bewertet und es lassen sich mit Hilfe dessen kaum aussagekräftige Rückschlüsse auf das Verhalten eines Werkstoffes in einem spezifischen Medium ziehen. Insofern wird er an dieser Stelle zwar erwähnt, es wird aber bewusst keine Berechnungsformel angegeben.

Der Einfluss einzelner Legierungselemente auf die Passivschicht und die Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften werden in den nächsten Punkten erläutert.

Chrom

Das Legierungselement Chrom stellt das wichtigste Legierungselement für Edelstähle dar. Ab einem Gehalt von mindestens 12 Gew.-% bildet es die bereits erwähnte fest-haftende, dichte, spröde und elektrisch leitende Passivschicht aus Fe-Cr Spinell und Cr_2O_3 aus. Im Allgemeinen steigert Chrom die Beständigkeit von Edelstählen, senkt die Passivstromdichte und das Aktivierungspotential und erhöht das Lochkorrosionspotential [17,18]. In Abbildung 2.4 sind diese Eigenschaften dargestellt.

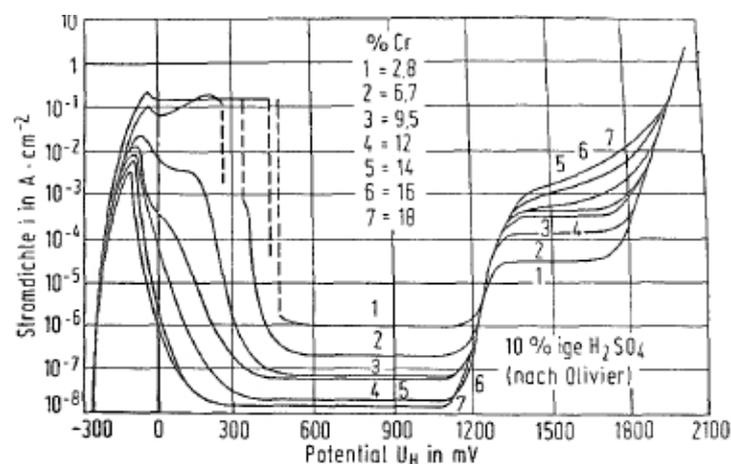


Abbildung 2.4: Stromdichte-Potential Kurven unterschiedlicher Fe-Cr Legierungen mit unterschiedlichen Chrom Gehalten in 10%iger H_2SO_4 [1]

Mehrere Autoren haben durch unterschiedliche Messungen bewiesen, dass Chrom Hauptbestandteil der Passivschicht ist, es sich in der Schicht anreichert und die Passivität steigert [19,20,21,22,23]. Die positiven Einflüsse von Chrom auf die Repassivierungseigenschaften haben auch *Cho et al.* [24] nachgewiesen. Im Sinne der

Vollständigkeit soll erwähnt werden, dass Chrom ein starker Ferritbildner ist und somit muss mit steigendem Chrom-Gehalt auch mehr Nickel, Mangan und/oder Stickstoff zulegiert werden, um das austenitische Gitter zu stabilisieren [25,26].

Nickel

Nickel ist aufgrund der Stabilisierung des austenitischen Gefüges neben Chrom für die Legierungsgruppe der CrNi Stähle das wichtigste Legierungselement. Mit steigendem Nickel-Gehalt sinkt die Anfälligkeit auf Loch- und Spaltkorrosion [27,28]. Des Weiteren verbreitert Nickel den Passivbereich und verschiebt das Lochkorrosionspotential zu edleren Werten [29,30]. Die deutlichsten Auswirkungen, sowohl bei Edeltählen als auch bei Nickelbasislegierungen, zeigt der Gehalt an Nickel bei der Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion, da ab ca. 40 Gew.-% Nickel keine Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion festgestellt wird (Abbildung 2.5) [4]. Im Allgemeinen haben etliche Autoren nachgewiesen, dass mit steigendem Nickel-Gehalt die Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion deutlich ansteigt [3,31,32,33,34,35,36,37,38]. Auch bei CrMnN Austeniten wurde ein positiver Effekt von Nickel nachgewiesen [39].

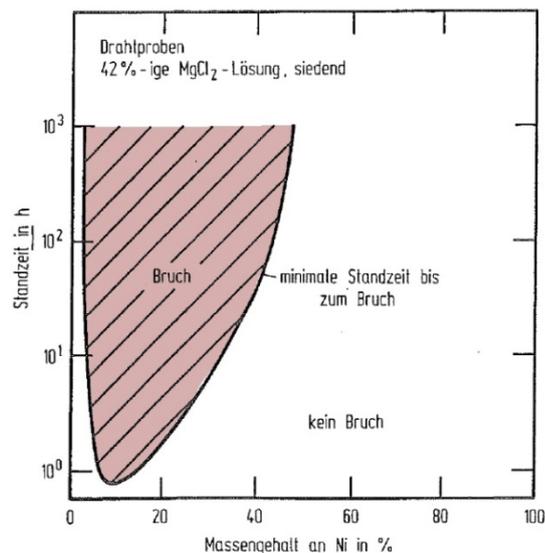


Abbildung 2.5: Einfluss von Nickel auf die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion von CrNi Stählen in siedender 42 Gew.-% $MgCl_2$ -Lösung [1]

Die beständigkeitssteigernde Wirkung von Nickel wird einerseits auf die Erhöhung der Stapelfehlerenergie und auf die einhergehende Neigung zur Feingleitung sowie auf die Ausbildung einer Nickel-reichen Schicht unter der Passivschicht zurückgeführt [40,41].

Vergleichbare Ergebnisse die zeigen, dass eine konstante Nickelkonzentration erst ab 4-8 nm Tiefe vorliegt, erzielten auch *Olsson, Olefjord* [22] und anderen Autoren [42].

Mangan

Mangan ist in der Familie der CrMnN Stähle neben Chrom das Hauptlegierungselement, da nur über Mangan und Stickstoff das austenitische Gitter vollständig stabilisiert werden kann. Zudem steigert es die Löslichkeit von Stickstoff. Aufgrund der deutlich unedlen Eigenschaften wirkt sich Mangan negativ auf die Korrosionsbeständigkeit, vor allem auf die Lochkorrosionsbeständigkeit, aus [13,14,43,44]. Messungen von *Fredriksson* [45] zeigen, dass sich Mangan auch als Oxid in die Passivschicht einbaut. *Elsener et al.* [46] führen gerade diesen Umstand auf die Lochkorrosionsbeständigkeit eines Nickel-freien Manganstahles in alkalischen Lösungen zurück. Des Weiteren zeigt Mangan eine hohe Neigung zur Bildung von intermetallischen Phasen und Ausscheidungen (z.B. MnS) [43]. Eine deutliche Anfälligkeit von CrMnN Stählen auf Spannungsrisskorrosion in heißen CaCl_2 und MgCl_2 -Lösungen, welche hauptsächlich auf ihre hohe Festigkeit zurückgeführt wird, wurde in einigen Arbeiten bereits dargelegt [40,47,48,49,50,51,52,53].

Molybdän

Molybdän hat auf die Korrosionsbeständigkeit hauptsächlich positive Auswirkungen: Die Passivierungsstromdichte wird gesenkt und das Lochkorrosionspotential erhöht [17,54,55]. Des Weiteren senkt es die Fehlordnung der Passivschicht und fördert deren Ausheilung respektive Wiederausbildung [24,56,57]. Negativ wirkt sich ein erhöhter Molybdän-Gehalt auf die Neigung zur Ausscheidung intermetallischer Phasen (σ - und χ -Phasen) aus. Dies hat eine Minderung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge. Positive Effekte werden Molybdän auch auf die Beständigkeit gegen Schwingungs- und Spannungsrisskorrosion zugeschrieben [17,58,59,60]. *Bock* [61] schreibt Molybdän nicht nur positive Effekte auf die Passivierung von Austeniten zu, sondern auch eine Behinderung von Gleitvorgängen im kubisch-flächenzentrierten Gitter. *Cihal und Pribil* [62] bewerten den Einfluss von Molybdän in hochfesten CrMnN Stählen negativ für die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion.

Stickstoff

Stickstoff hat beinahe ausschließlich positive Auswirkungen auf Edelmetalle. Er ist ein starker Austenitbildner und mittlerweile sind Stähle mit bis zu 1 Gew.-% Stickstoff problemlos herstellbar [63]. Historisch bedingt beruht der Einsatz von Stickstoff und die gesamte

Entwicklung der CrMnN Stähle auf dem Ziel, das besonders teure Legierungselement Nickel zu ersetzen [16]. Deutlich positiv wirkt sich Stickstoff auf Streckgrenze und Zugfestigkeit aus, ohne hierbei jedoch die Duktilität herabzusetzen. Ein weiterer positiver Effekt dieses Elementes ist die Verzögerung der Bildung von σ -Phase und Ausscheidungen. Der einzige negative Aspekt von Stickstoff ist, dass sich bei hohen Gehalten an Stickstoff über einen weiten Temperaturbereich Cr_2N ausscheidet, was mit einer Sensibilisierung gleichzusetzen ist [63,64]. Die Auswirkungen von Stickstoff auf die Korrosionsbeständigkeit sind, dass er die Beständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion deutlich erhöht, den Passivfilm und die Repassivierungseigenschaften verbessert und die Passivstromdichte absenkt [21,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74]. *Bourdeau et al.* [75] schreiben einzig dem Stickstoff die Verbesserung der Lochkorrosionseigenschaften von nitriertem 316L (X2CrNiMo17-12-2) zu. Der bedeutendste Effekt von Stickstoff zeigt sich bei der Initiierung von Lochkorrosion, da er dem pH-Wert Abfall durch Bildung von Nitraten und NH_3 entgegenwirkt [21,66,67,73]. *Lavigne* [72] führt den positiven Effekt von Stickstoff darauf zurück, dass durch Zulegieren weniger metallische Bindungen und eine geringere Leitfähigkeit der Passivschicht erreicht werden. Verstärkt wird der Effekt von Stickstoff noch durch die Präsenz von Molybdän [74]. *Sadough Vanini et al.* [76] stellen keine ausgeprägte Verbesserung bei gleichförmiger Korrosion fest. Auch bezüglich der Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion wird das Vorhandensein von Stickstoff positiv bewertet [77,78].

Die Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften der besprochenen und auch anderer Elemente sind schematisch in Abbildung 2.6 zusammengestellt. Jene Elemente, die eine positive Wirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften von Edelstählen haben, stehen in der elektrochemischen Spannungsreihe oberhalb von Eisen. Mangan ist deutlich unedler als Eisen und Chrom und senkt somit die Beständigkeit von CrMnN-Austeniten im Vergleich zu CrNiMo-Stählen in wässrigen, Cl^- -haltigen Lösungen. Chrom ist zwar ebenfalls unedel, liegt aber hauptsächlich als Oxid in der Passivschicht vor und macht diese Stähle erst zu Edelstählen.

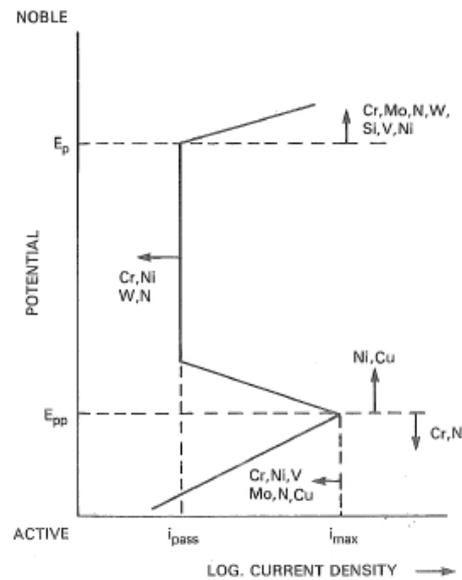


Abbildung 2.6: Auswirkungen unterschiedlicher Elemente auf die elektrochemischen Eigenschaften von Edelstahl [4]

2.1.2 Einflüsse des Mediums

Edelstähle weisen aufgrund ihrer Passivschicht in einem breiten Spektrum von Elektrolyten keine gleichförmige Korrosion auf. Ein gleichmäßiger Abtrag kann in starken Säuren und Basen auftreten. In heißer NaOH-Lösung zeigen austenitische Edelstähle gleichförmige Korrosion und eine hohe Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion, welche mit erhöhtem Legierungsgehalt von Chrom und Molybdän tendenziell abnimmt [79]. Säuren müssen in oxidierende (Säurerest wirkt oxidierend) und nicht-oxidierende Säuren (nur H^+ der Säure wirkt oxidierend) unterschieden werden. Allgemein gilt, dass je niedriger der pH-Wert und je höher die Temperatur ist, desto schwieriger ist Passivierung zu erreichen [1]. Überblickshalber seien hier Korrosionsschaubilder erwähnt (Abbildung 2.7), in denen die durchgezogenen Linien Isokorrosionslinien angeben und der schraffierte Bereich den Beständigkeitsbereich. Bei den jeweiligen Bedingungen entlang der Isokorrosionslinien korrodiert der Stahl gleichförmig mit der angegebenen Geschwindigkeit in mm/a [80]. Ob stabile oder nicht stabile Passivität erzeugt wird, hängt stark vom Elektrolyten ab, und zwar ob es sich um einen passivitätserhaltenden oder einen passivitätserzeugenden Elektrolyten handelt. Anhand der Teilstromdichtekurven in Abbildung 2.8 ist erkennbar, dass bei passivitätserzeugenden Elektrolyten immer eine stabile Passivität erreicht wird, da sich das einstellende Potential bei dem der Summenstrom null ist (anodische und kathodische Stromdichte sind gleich groß) nur im Passivbereich befinden kann. In passivitätserhaltenden Elektrolyten existieren zwei Potentiale bei denen der Summenstrom null sein kann, im aktiven

2.1.2.1 Temperatur

Die Erzeugung der Passivschicht scheint den Messungen von *Jin und Atrens* [40], *Ferreira et al.* [81] sowie *Olsson und Landolt* [82] zu Folge nicht von der Temperatur abzuhängen. *Ferreira et al.* [81] untersuchten zusätzlich unterschiedliche Methoden, um die Passivschicht herzustellen: konventionelle Passivierung über Polarisierung und kontrolliertes Erhitzen an Luft bis 450°C. Sie stellten jedoch keinerlei Unterschiede der Passivschichten fest. In Bezug auf den Zusammenbruch der Passivität und das Auftreten von Lochkorrosion gibt es beinahe generellen Konsens. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem verstärkten Auftreten von Lochkorrosion und zu einem Absinken des Lochkorrosionspotentials [2,3,6,28,83,84,85,86]. Graphisch dargestellt zeigt dies Abbildung 2.9. Im Gegensatz dazu sind *Hoar und Slater* [87] der Meinung, dass die Passivität eines austenitischen 18-8-Stahles in konzentrierter $MgCl_2$ -Lösung bei 154°C leichter aufrecht zu erhalten sein müsse als bei 25°C. Sie beziehen sich darauf, dass die Adsorptionsreaktion, respektive die Austauschreaktion von H_2O an der Passivschichtoberfläche durch Cl^- exotherm ist, und somit mit steigender Temperatur schwieriger abläuft. Dem entgegengesetzt ist die *van't Hoff'sche* Regel, die besagt, dass jede chemische Reaktion pro Erhöhung um 10°C 2-4 mal schneller abläuft [88].

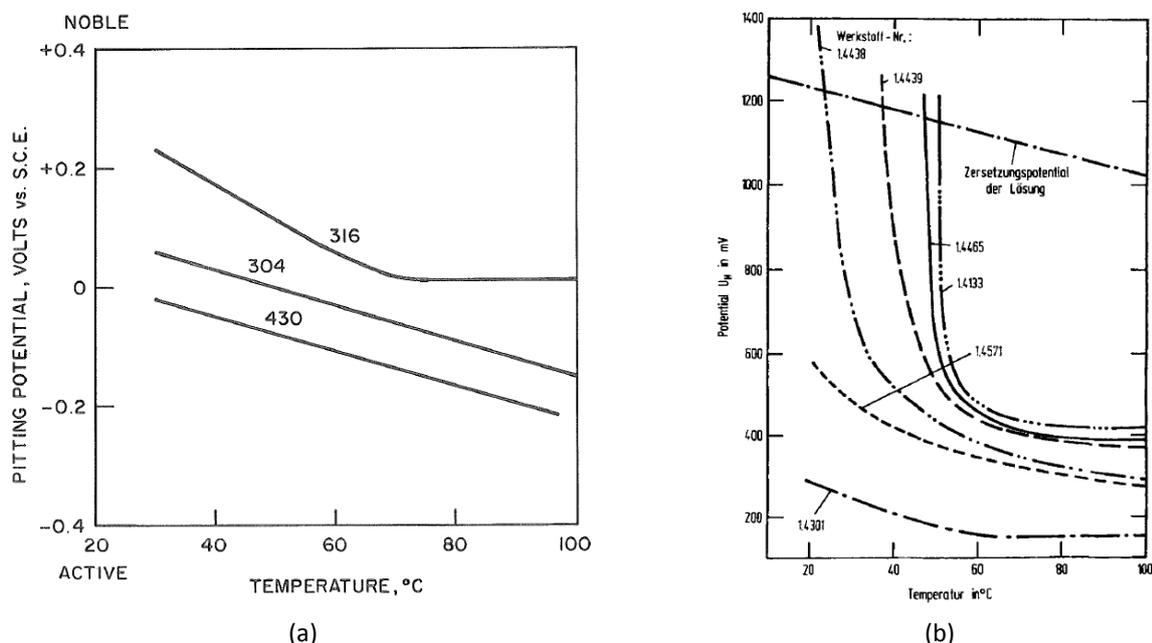


Abbildung 2.9: Lochkorrosionspotential als Funktion der Temperatur für 3 austenitische Stähle in 3%iger NaCl-Lösung [4] (a), Temperatureinfluss auf das Lochkorrosionspotential unterschiedlicher passiver Stähle in 3%iger NaCl-Lösung [83] (b)

Truman [89] hat durch systematische Versuche mit variierender Cl^- -Konzentration, pH-Wert und Temperatur Änderung festgestellt. Dies zeigt, dass die Temperatur starke Auswirkungen auf die Loch- und Spannungsrisskorrosionsanfälligkeit hat. Für beide Korrosionsarten gelten seiner Meinung nach dieselben kritischen Bedingungen. Diese sind jedoch für Lochkorrosion undefinierter da sie einer breiteren Streuung unterworfen sind. Spannungsrisskorrosion an einem 18-8-Stahl in unterschiedlichen Chloridlösungen (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 und ZnCl_2) stellte *Truman* [89] erst ab 60°C fest. Einstimmigkeit herrscht dabei, dass steigende Temperatur die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion von austenitischen Stählen erhöht, aber eine Grenztemperatur zwischen 40°C und 60°C existiert, unter der keine Spannungsrisskorrosion, unabhängig von der Cl^- -Konzentration, festgestellt wird [90,91,92].

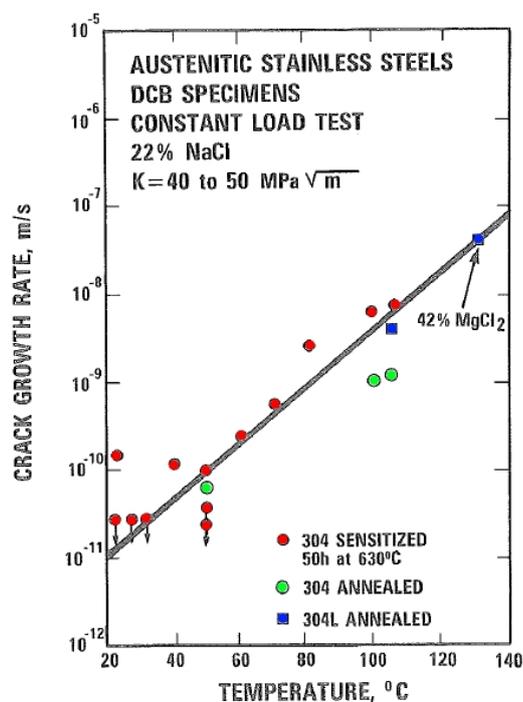


Abbildung 2.10: Zusammenhang von Rissfortschrittsgeschwindigkeit und Temperatur von austenitischen Stählen in 22% NaCl-Lösung [90]

2.1.2.2 pH-Wert

Einen Überblick über die Beständigkeit jedes Materials in Abhängigkeit von Potential und pH-Wert gibt das sogenannte Pourbaix Diagramm. Darin entsprechen die Bereiche den Beständigkeitsbereichen der jeweiligen Spezies und die Linien den Reaktionen. In Abbildung 2.11 ist dieses Diagramm für das System Chrom und Wasser wiedergegeben [93]. Der große Beständigkeitsbereich von Cr_2O_3 (grüner Bereich), dem Hauptbestandteil der

Passivschicht, gibt den Passivitätsbereich der Edeltähle wieder. Zusätzlich lassen sich aus dem Pourbaix-Diagramm Stromdichte-Potentialkurven ableiten.

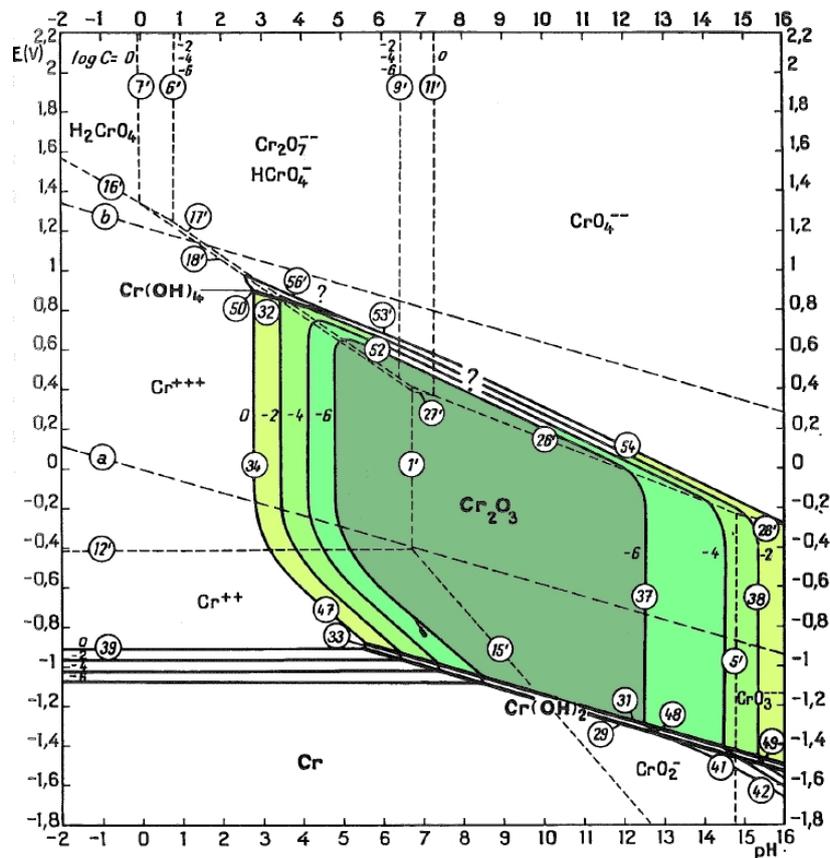


Abbildung 2.11: Pourbaix-Diagramm für das System Chrom-Wasser ohne Cl^- [93]

In Bezug auf den Zusammenbruch der Passivität und das Auftreten von Lochkorrosion gibt es gemäß dem Pourbaix-Diagramm über einen weiten Bereich kaum Abhängigkeit des Lochkorrosionspotentials vom pH-Wert [28,86,89,94]. Es muss, wie auch von unterschiedlichen Autoren bewiesen wurde, ein kritischer pH-Wert vorliegen, ab dem es verstärkt zu Lochkorrosion bzw. zu einer verstärkten Auflösung kommt [94,95]. Zieht man in Betracht, dass der pH-Wert bei dem Vorgang der Lochkorrosion absinkt, ist dies nicht weiter verwunderlich. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Spannungsrissskorrosionsanfälligkeit korreliert mit den Beständigkeitsbereichen von Edeltählen. In zunehmend sauren Lösungen steigt die Anfälligkeit, in zunehmend basischen Elektrolyten nimmt sie tendenziell ab [38,89,90,95].

2.1.2.3 Chlorid-Ionen-Konzentration

Cl^- -Ionen haben einen negativen Effekt auf die Passivität von Austeniten. Die Passivstromdichte und das Aktivierungspotential werden erhöht (Abbildung 2.12) [1,2,3,4,5]. Messungen von

Graham et al. [96] und Alamr et al. [97] zeigten, dass steigende Cl^- -Konzentration negative Auswirkungen auf die Qualität und Bildung der Passivschicht hat.

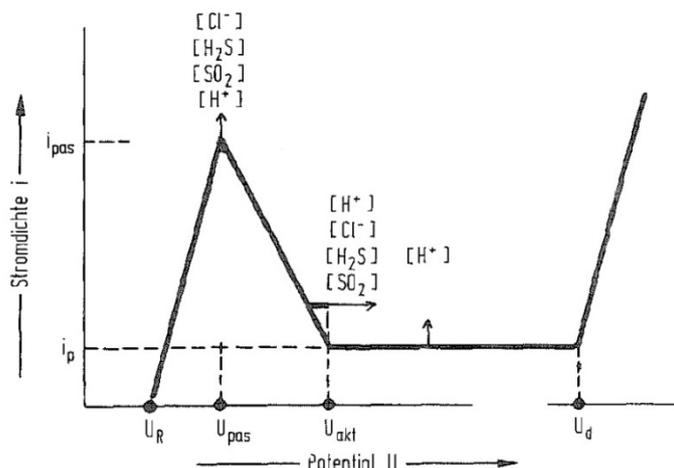


Abbildung 2.12: Auswirkungen von Cl^- und anderen aggressiven Spezies auf die elektrochemischen Eigenschaften eines passivierbaren Stahles [1]

Von allen Halogeniden ist Chlor jenes Element, welches bei Edelstählen präferiert Lochkorrosion hervorruft. Prinzipiell könnten auch Bromide und Iodide, allerdings nicht Fluoride, Lochkorrosion initiieren. Die Aggressivität der Ionen korreliert mit ihrer Größe in der Reihenfolge $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [3,4,86]. Im Allgemeinen sinkt die Korrosionsbeständigkeit, vor allem gegenüber Lochkorrosion, mit steigender Konzentration von Cl^- -Ionen [4,83,86].

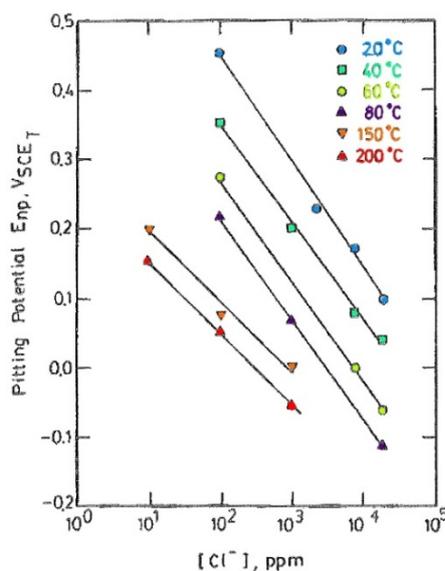


Abbildung 2.13: Zusammenhang von Lochkorrosionspotential und Cl^- -Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen an einem austenitischen 304 (X5CrNi18-10) Stahl [86]

In Abbildung 2.13 ist deutlich der Zusammenhang von Cl^- -Konzentration und Temperatur ersichtlich. Eine steigende Cl^- -Konzentration in Zusammenhang mit steigender Temperatur verschiebt das Lochkorrosionspotential zu tieferen Werten. Die jeweiligen Verläufe sind für jede Temperatur linear [86].

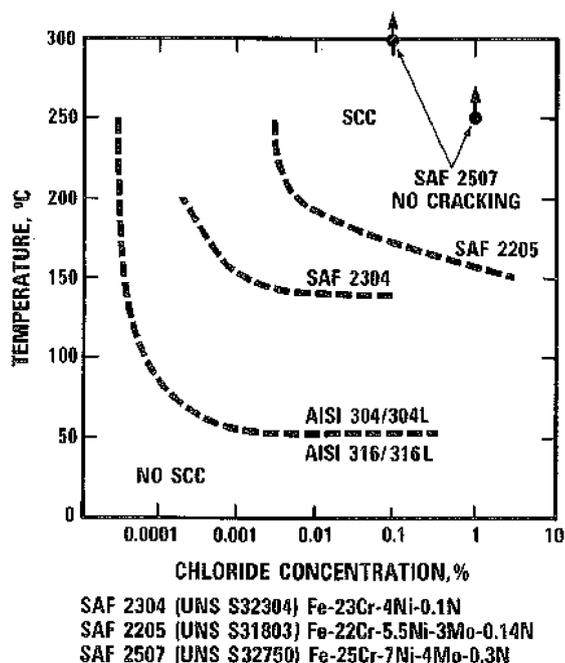


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Spannungsrisskorrosionsanfälligkeit von austenitischen Stählen in Abhängigkeit von Temperatur und Cl^- -Konzentration [90]

Auch für Spannungsrisskorrosion gilt, dass mit steigender Cl^- -Konzentration die Anfälligkeit zunimmt. Da Lochkorrosion auch Spannungsrisskorrosion auslösen bzw. initiieren kann, ist dies beinahe schon eine triviale Erkenntnis. Das Zusammenspiel von Cl^- -Konzentration und Temperatur ist besonders wichtig. Wie in Abbildung 2.14 ersichtlich, existiert eine Grenztemperatur, ab der in jedem Fall und unabhängig von der Konzentration Spannungsrisskorrosion auftritt [88,90,91,92]. Die am häufigsten vorkommenden Salze sind NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 und in manchen Fällen auch ZnCl_2 oder LiCl . Gesättigte Lösungen dieser Salze besitzen unterschiedliche pH-Werte, womit auch die Aggressivität der Lösung wählbar ist. Gesättigte NaCl -Lösungen sind neutral bei einem pH-Wert von 7, CaCl_2 -Lösungen besitzen einen pH-Wert von ca. 4 in gesättigtem Zustand, MgCl_2 -Lösungen von 3,5 und ZnCl_2 -Lösungen befinden sich bei einem pH-Wert von 0 [92]. Fröhlich *et al.* [92] haben bei ihren Messungen keinen Einfluss der unterschiedlichen Kationenspezies festgestellt, hingegen Truman [89] einen geringen mit der Reihung $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Zn}$.

Bei Korrosionseigenschaften handelt es sich immer um Systemeigenschaften, wobei Werkstoff und Medium nicht getrennt werden können. Diesbezüglich können auch aufgrund der vielen Einflussparameter, die sowohl der Werkstoff als auch das Medium bieten, eher empirische Modelle als allgemeingültige wissenschaftliche Gesetze abgeleitet werden. In gewisser Weise wird dies auch durch die Literaturlauswertung über die Einflüsse von Werkstoff und Medium bestätigt.

2.1.3 Repassivierung

Eine Störung der Passivschicht kann durch Lochkorrosion, Rissbildung, austretende Gleitstufen oder mechanische Beeinflussung geschehen. Abhängig von den Eigenschaften des Werkstoffes und der Beschaffenheit des umgebenden Mediums bildet sich die Passivschicht wieder aus. Die Messung der Repassivierung ist von großer Bedeutung, da das Verhalten eines Werkstoffes bei Depassivierung am freien Korrosionspotential beobachtet werden kann. Die Messung der Repassivierungskinetik, respektive des Repassivierungsverhaltens eines Werkstoffes in einem spezifischen Medium, ist aussagekräftiger als die Aufnahme einer Stromdichte-Potential-Kurve, da auf die Probe kein Potential aufgeprägt, bzw. dieses auch nicht verändert wird. Das Verhalten entspricht im weitesten Sinne den Einsatzbedingungen. Genauer behandelt wurde dies in einer Diplomarbeit von *Umgeher* [98]. Für eine umfassende Beschreibung der Repassivierungskinetik wird auf diese Arbeit verwiesen. Hier sollen nur überblickshalber die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden.

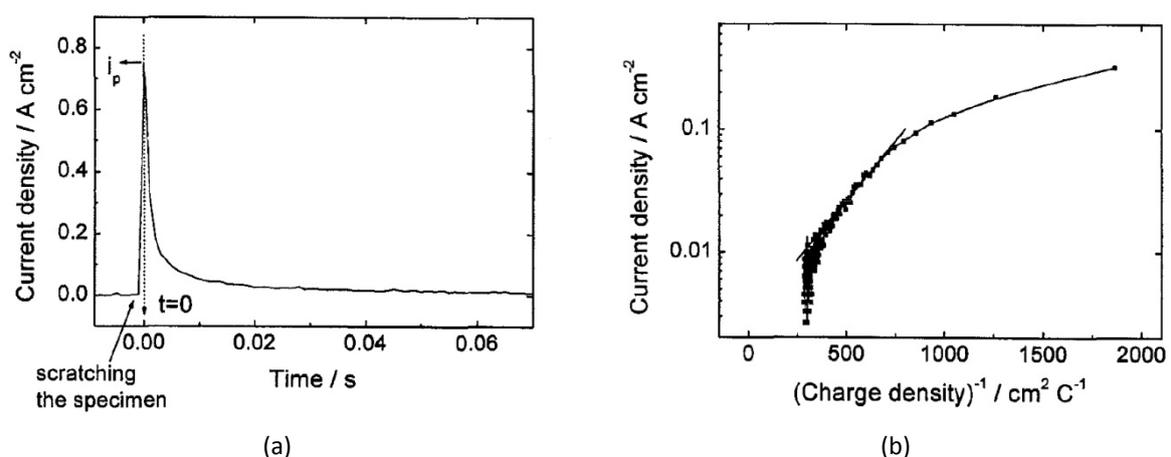


Abbildung 2.15: Repassivierungsverhalten eines passivierbaren Metalls dargestellt als Auftragung Stromdichte über Zeit (a) und Stromdichte über reziproker Ladung (b) [105]

Das Repassivierungsverhalten wird als Funktion des elektrischen Stromes oder der Stromdichte von der reziproken Ladung aufgetragen. Diese Kurven lassen sich aus Strom- bzw. Stromdichte-über-Zeit-Kurven ableiten. Abbildung 2.15a zeigt einen Stromdichte-über-Zeit-Verlauf eines passivierbaren Stahles. Zu Beginn fließt zwischen den Messelektroden kein Strom, der Ausschlag gibt die Schädigung wieder, danach wird der Abfall des elektrischen Stromes gemessen. Ist die Probe vollständig repassiviert, ist kein elektrischer Strom mehr messbar. Aus dieser Messkurve ergibt sich die Auftragung in Abbildung 2.15b, aus der das tatsächliche und aussagekräftige Repassivierungsverhalten eines Werkstoffes abgelesen werden kann. Diese Kurven sind von rechts nach links zu lesen. Der Beginn ist gekennzeichnet von einem hohen Strom bei sehr geringer Ladungsdichte, danach fällt der elektrische Strom sehr rasch bei steigenden Ladungsdichten bis die Ruhestromdichte erreicht wird, ab. Dieser Bereich ist gekennzeichnet von einem abfallenden elektrischen Strom bei gleichbleibender Ladungsdichte. Die Ladungsdichten ändern sich gegen Ende kaum mehr, da der fließende Strom verschwindend gering ist. In diesem Fall kommt es zur vollständigen Repassivierung [99,100,101].

Der Einfluss des Werkstoffes und des umgebenden Mediums auf die Passivität wurde in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 dargelegt. Die Einflüsse sind im Allgemeinen auch für das Repassivierungsverhalten von passivierbaren Stählen gültig. Deswegen wird hier nicht gesondert darauf eingegangen [56,67,102]. Allerdings soll auf den Zusammenhang von Repassivierung und Spannungsrisskorrosion hingewiesen werden: Beide sind stark von der Konzentration von Cl^- -Ionen abhängen.

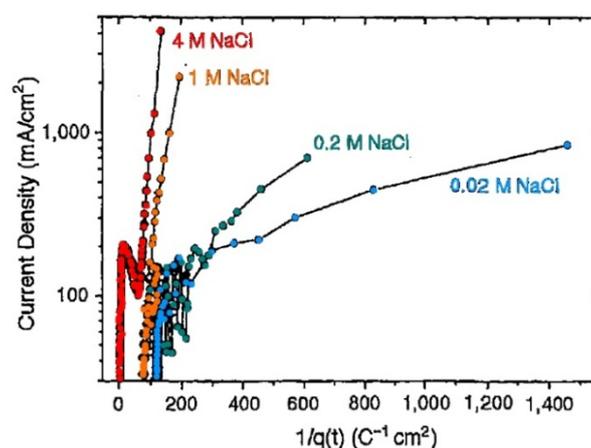


Abbildung 2.16: Einfluss des Gehaltes an Cl^- auf das Repassivierungsverhalten eines 304 (X5CrNi18-10) Stahles [102]

Abbildung 2.16 zeigt den Einfluss von Cl^- auf das Repassivierungsverhalten eines austenitischen 304 (X5CrNi18-10) Stahles. Anhand der Steigung lässt sich das Repassivierungsverhalten ablesen. Je flacher die Kurve verläuft, desto besser ist das Repassivierungsverhalten des jeweiligen Werkstoffes in der jeweiligen Lösung.

Unterschiedliche Messungen von *Bernard et al.* [103], *Yeom et al.* [104] und *Cho et al.* [105] haben gezeigt, dass sich mithilfe von Repassivierungsmessungen die Anfälligkeit eines Werkstoffes auf Spannungsrisskorrosion bestimmen lässt.

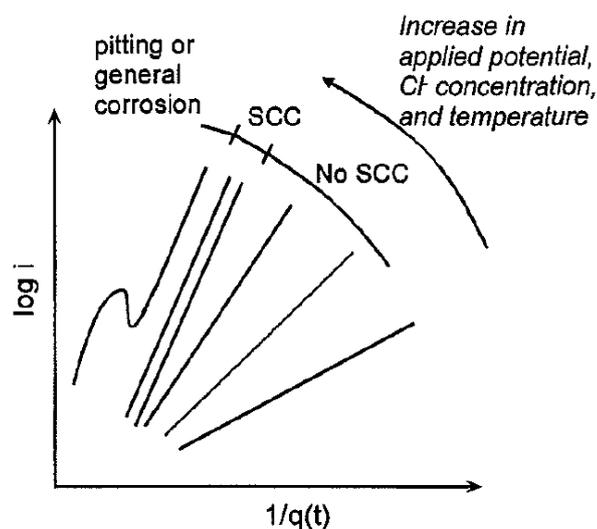


Abbildung 2.17: Schematische Abhängigkeit unterschiedlicher Korrosionsarten vom Repassivierungsverhalten passivierbarer Stähle [105]

Dies ist von großer Bedeutung, da das Versagen von austenitischen Stählen bei Schwingungs- und Spannungsrisskorrosion sehr oft mit dem "Slip-Step-Dissolution Model", also dem Gleitstufen-Auflösungs-Modell, beschrieben wird. Die Werkstoffschädigung und Rissinitiierung setzt sich hier aus der Verletzung der Passivschicht und der nachfolgenden Auflösung des Werkstoffes zusammen. Ist es dem Werkstoff möglich, zu repassivieren, sinkt auch die Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion. In Abbildung 2.17 ist erkennbar, dass die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion mit zunehmender Aggressivität des Mediums (im Falle von austenitischen Stählen steigende Temperatur, erhöhte Cl^- -Konzentration oder ein ungünstiger Potentialbereich) ansteigt. Oberhalb des Bereiches, in dem Spannungsrisskorrosion die Hauptversagensursache ist, kommt es entweder zu gleichförmiger Auflösung oder zu Lochkorrosion. Gleichförmige Korrosion ist der schlimmste anzunehmende Fall, da hier überaus aggressive Bedingungen vorliegen müssen und Edelmetalle dann auch sehr rasch korrodiert

werden. An Lochkorrosionsstellen kann unter zyklischer Belastung ein Riss initiiert werden, was im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

2.2 Schädigungsmechanismen

Die Prinzipien der Ermüdungsrisssbildung und Werkstoffschädigung infolge zyklischer Belastung sind in der Literatur eingehend dokumentiert. Infolge lokalisierte Versetzungsbewegung (Gleitbänder) kommt es zur Bildung von Extrusionen und Intrusionen und in weiterer Folge zur Initiierung eines Risses [106,107,108,109]. Hier sollen die gängigsten Schädigungsmechanismen und -modelle der Schwingungsrissskorrosion behandelt werden.

Schwingungsrissskorrosion hängt stark vom Potential ab. Von *Magnin* [3,110,111] und *Spähn* [112] wurde hier eine Einteilung anhand einer Stromdichte-Potential-Kurve getroffen, die mittlerweile sehr anerkannt ist. In Abbildung 2.18 ist eine Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls in die, für die Schwingungsrissskorrosion relevanten, fünf Bereiche eingeteilt.

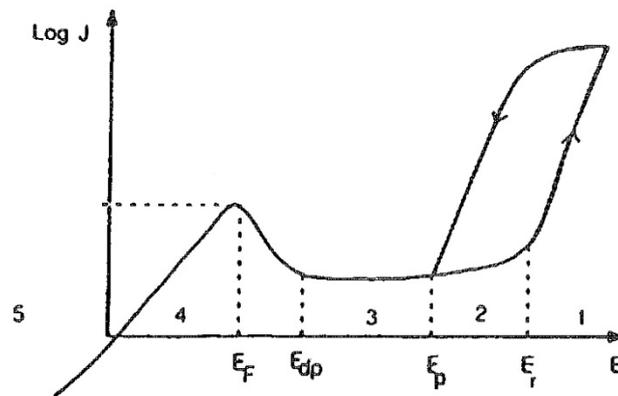


Abbildung 2.18: Schematische Stromdichte-Potential-Kurve mit Schwingungsrissskorrosions relevanten Bereichen eines passivierbaren Metalls [110]

Die Bereiche 1 und 2 können zusammengefasst werden. Sie unterscheiden sich nur darin, dass in Bereich 1 definitiv stabile Lochkorrosion auftritt, in Bereich 2 lediglich metastabile. Metastabile Lochkorrosion bedeutet, dass bestehende Löcher wachstumsfähig bleiben, aber keine neuen gebildet werden. Depassivierung wird an diesem Loch auch wieder stattfinden, sofern das Loch durch eine Gleitstufe initiiert wurde. In beiden Bereichen wird die Ermüdungsfestigkeit im Gegensatz zu einem inerten Medium wenig bis stark herabgesetzt [3,110,111,112].

Bereich 3 kennzeichnet jenen Potentialbereich, der für den Einsatz passivierbarer Metalle am geeignetsten ist. Im Passivbereich kommt es zu ständiger Repassivierung der Stellen, an denen Gleitstufen die Passivschicht durchbrechen. Geringste lokale Korrosion ist die Folge, die aber keine bleibenden Spuren (Korrosionsprodukte primärer oder sekundärer Art) hinterlässt. Die Verringerung der Ermüdungsfestigkeit ist in diesem Bereich gegenüber einem inerten Medium am geringsten [3,110,111,112].

In Bereich 4 ist das Aktivierungspotential unterschritten und es kommt zur gleichförmigen Auflösung der Passivschicht und des Werkstoffes. Die Ermüdungsfestigkeit wird hier vor allem von der Aggressivität des Mediums bestimmt, da im schlimmsten Fall eine Auflösung des Werkstoffes und ein Fortschritt des Ermüdungsrisses in Konkurrenz stehen. Die Ermüdungsfestigkeit wird in jedem Fall aufgrund der aktiven Auflösung des Werkstoffes stark verringert [3,110,111,112].

In Bereich 5 kommt es zum kathodischen Schutz und konsequenterweise zur Wasserstoffreduktion am Bauteil oder der Probe. Wasserstoff hat bedeutende materialphysikalische Auswirkungen auf Metalle und kann bei jeder Korrosionsart (abgesehen von der Verzunderung) entstehen [2,3,5,113]. Die Auswirkungen von Wasserstoff auf die Schwingungsrisskorrosion werden in Kapitel 2.2.3 kurz erläutert.

Der Zusammenhang von Werkstoff und Medium ist in diesem Fall von besonderer Bedeutung, da ein passivitätserhaltendes Medium gleichförmige Korrosion als Konsequenz der Depassivierung auslösen kann. Ein passivitätserzeugendes Medium führt auf jedem Fall zu einer Repassivierung der Oberfläche und zu einem geringeren Abfall der Ermüdungsfestigkeit.

2.2.1 Slip-Step-Dissolution

Das Slip-Step-Dissolution-Modell ist sowohl für Schwingungs- wie auch für Spannungsrisskorrosion gültig und basiert darauf, dass eine Gleitstufe, die höher als die Dicke der Passivschicht ist, an der Oberfläche austritt und das blanke, nicht passivierte Metall durch den Kontakt mit dem umgebenden Medium anodisch aufgelöst wird. Die Ursprünge dieses Modells gehen auf *Staehe* [114] und *Spähn* [115,116] zurück [117]. In Abbildung 2.19 ist der Vorgang schematisch dargestellt. Eine Gleitstufe durchdringt die Passivschicht und es kommt zur anodischen Auflösung des Metalls. Befindet sich das passivierbare Metall im passiven Bereich, kommt es zur Repassivierung. Durch neuerliche Abgleitung, hervorgerufen durch zyklische oder statische Belastung, kommt es wiederholend zur Ent- und Repassivierung

begleitet von lokaler Auflösung des Metalls. Die Folge der lokalen Auflösung ist die Ausbildung einer Kerbe, an der eine verstärkte Metallauflösung stattfindet (Spaltkorrosion). Die setzt die Ermüdungsfestigkeit im Vergleich zu einem inerten Medium herab [3,110,112].

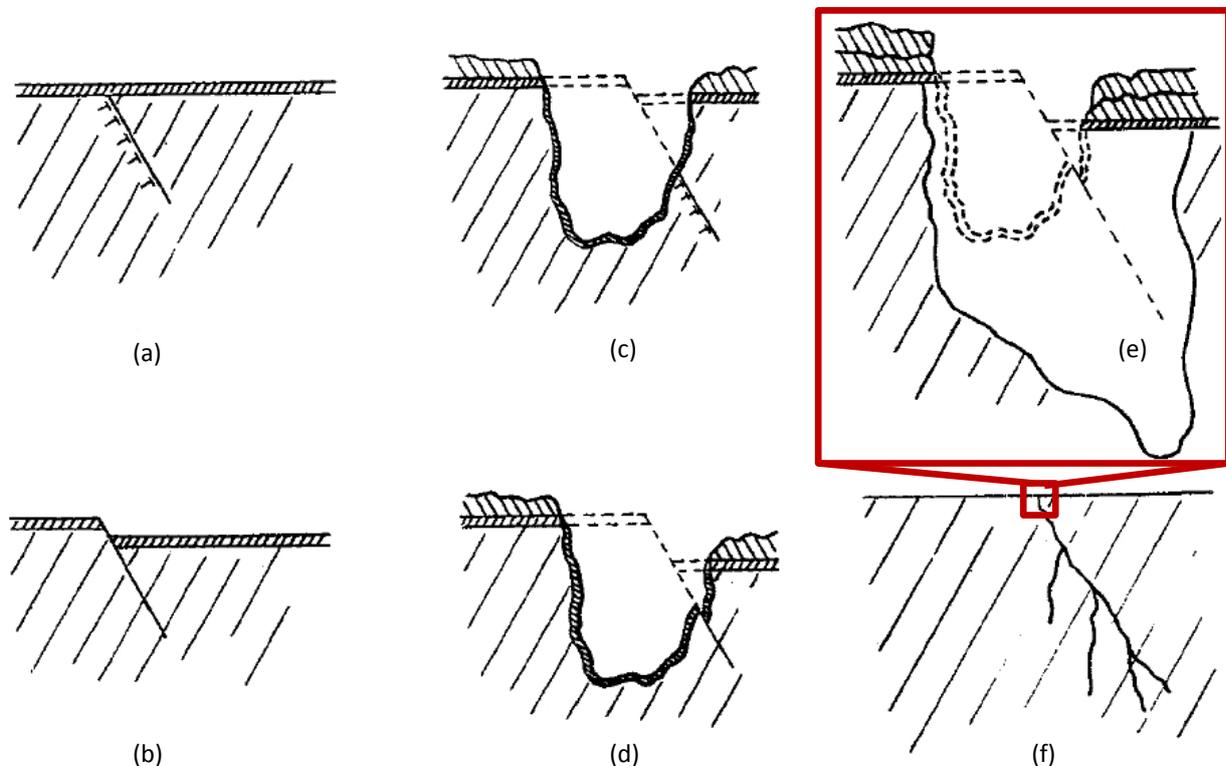


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Slip-Step-Dissolution-Mechanismus, aktives Gleitband (a), durch Passivschicht ausgetretene Gleitstufe und Kontakt des blanken, nicht passiven Metalls mit dem Medium (b), lokale Auflösung des Metalls und wiederum aktiviertes Gleitband sowie Ablagerungen von Korrosionsprodukten auf dem Passivfilm (c), neuerliches Abgleiten und Entpassivieren der reaktivierten Oberfläche (d), weitere Auflösung in größerem Maßstab und verstärkte Ablagerung von Korrosionsprodukten außerhalb des Rissinitiationspunktes (e), makroskopische Betrachtung des entstandenen Risses (f)

2.2.2 Lochkorrosion-initiierte Schwingungsrisskorrosion

Passivierbare Metalle sind aufgrund der Passivschicht anfällig auf Lochkorrosion. Bei austenitischen Stählen ist vor allem das Cl^- -Ion für die Initiierung der Lochkorrosion verantwortlich. In Abbildung 2.20 sind die wichtigsten Mechanismen zur Initiierung von Lochkorrosion zusammengestellt. Bei der Penetration werden aggressive Ionen in die Passivschicht eingebaut, da die Passivschicht grundsätzlich fehlerhaft ist und die Fehler in etwa gleich groß sind wie ein Cl^- -Ion. Der Adsorptions-Mechanismus ist davon gekennzeichnet, dass sich Anionen inselförmig anlagern und eine "Ausdünnung" der Passivschicht bewirken. Das für die Schwingungsrisskorrosion wichtigste Modell ist der Schichtrissmechanismus. Hierbei reißt die Schicht infolge mechanischer Belastung oder auch hoher thermischer Spannungen auf

[2,3,6]. Nichtmetallische Einschlüsse wie z.B. MnS, FeS und Cr₂N stellen ebenfalls Initiierungsstellen für Lochkorrosion dar [3,86,118].

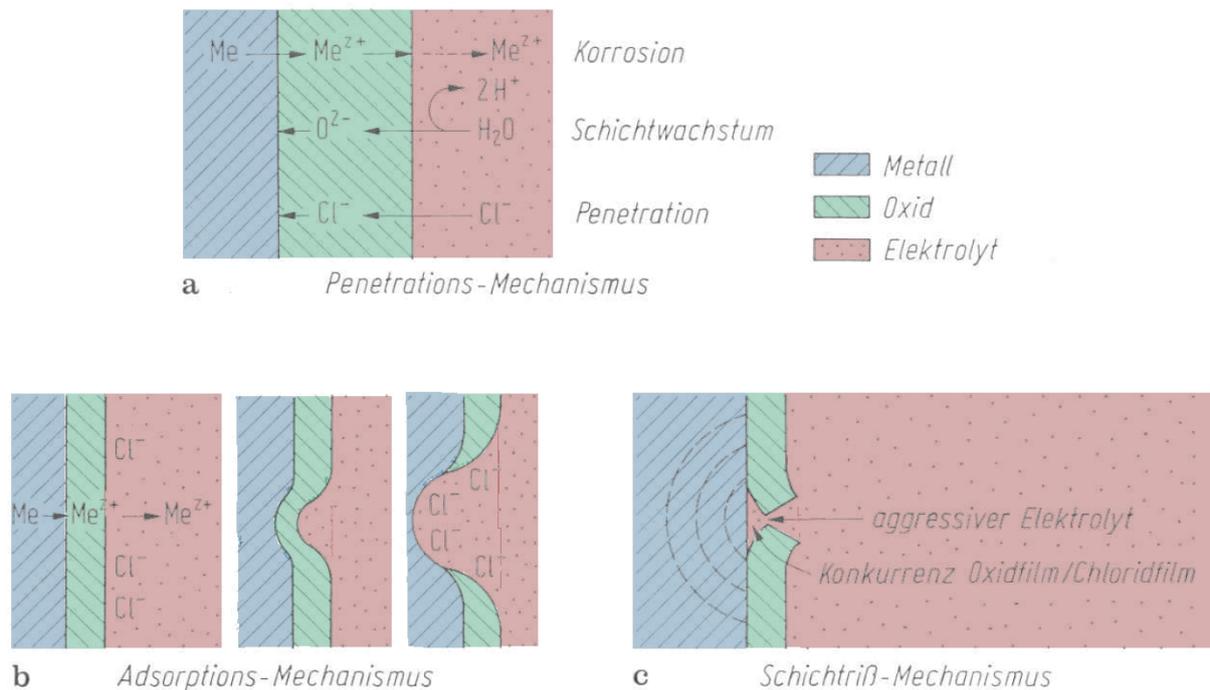


Abbildung 2.20: Schematische Mechanismen der Lochkorrosion [2]

In jedem Fall entspricht das Auftreten von Lochkorrosion der Entstehung einer Kerbe, deren Auswirkung auf die zyklische Belastung von metallischen Werkstoffen hinreichend bekannt ist. Kerben haben eine spannungsüberhöhende Wirkung, wodurch die Fließspannung überschritten wird und es zu einer rascheren Initiierung eines Ermüdungsrisses kommt [106,107,109]. In Gegenwart eines aggressiven Mediums kommt es zur anodischen Auflösung des Metalls, wenn die Passivschicht von einer Gleitstufe durchstoßen wird. Die ablaufenden Reaktionen beim Auftreten von Lochkorrosion in einem passivierbaren Stahl zeigt Abbildung 2.21. Zu Beginn liegt innerhalb und außerhalb des Loches gleichmäßig viel Sauerstoff vor, welcher aber im Zuge der kathodischen Teilreaktion verbraucht wird (Anstieg der anodischen Teilstromdichte). Gleichzeitig löst sich das Metall anodisch auf. Da der Sauerstoff im Loch verbraucht wird, bildet sich ein sogenanntes Belüftungselement aus. Infolge kommt es zur bevorzugten Metallauflösung und Hydrolysereaktion zwischen Metallionen und Wasser, wodurch Wasserstoff (H^+) entsteht, der zu einer Ansäuerung des Elektrolyten führt. Die kathodische Teilreaktion läuft jetzt nur noch außerhalb des Loches ab. Aufgrund des Bestrebens nach Ladungsausgleich werden Cl^- -Ionen in das Loch transportiert. Dies verstärkt den

korrosiven Angriff weiter. Die Auswirkungen von fallendem pH-Wert und steigender Cl^- -Konzentration sind in Kapitel 2.1.2 erklärt [2,3,38,83].

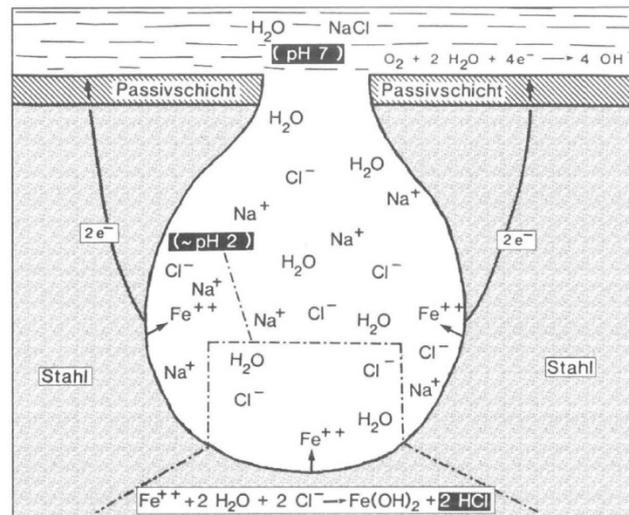


Abbildung 2.21: Schematischer Vorgang bei der Lochkorrosion [38]

In Bezug auf die Schwingungsrissskorrosion sind beide Umstände, die rein chemisch bedingte Lochkorrosion und die an Löchern/Kerben mechanisch bedingte Spannungsüberhöhung von Bedeutung. Rissinitiierung wird von vielen Autoren an Lochkorrosionsstellen gefunden, wobei die Lochkorrosion entweder von selbst, durch einen der oben erwähnten Mechanismen, oder an ausgetretenen Gleitstufen, entstanden ist [75,119,120]. *Goto und Nisitani* [121] stellen auch eine steigende Anzahl an Löchern mit steigender Maximalspannung fest. Für das Verständnis der Schadensakkumulation und der Auswirkungen einzelner Faktoren auf das Schwingungsrissskorrosionsverhalten austenitischer Stähle, sind die Arbeiten von *Akid* [122,123] und *Macdonald* [124] zu nennen. Beide Wissenschaftler stimmen darin überein, dass der Verlust bzw. der lokale Zusammenbruch der Passivität entscheidend ist. *Macdonald* [124] geht von einem "Point Defect Model" aus und präsentiert ein analytisch numerisches Modell, um Standzeiten respektive Versagenswahrscheinlichkeiten zu berechnen, wobei die Werkstoffauswahl erst nach exakter Abstimmung desselben und des Mediums getroffen werden soll. *Macdonalds* [124] Arbeit ist jedoch primär theoretisch und müsste erst durch sehr umfangreiche und systematische Versuche bewiesen werden. *Akid* [122,123] unterteilt die Lebensdauer in vier Bereiche (Passivschicht-Zusammenbruch, Lochwachstum, Loch-Riss-Übergang, Risswachstum), dies ist in Abbildung 2.22 ersichtlich. Er trennt sehr scharf zwischen chemischer und mechanischer Schädigung und vertritt die Meinung, dass die gesamte Lebensdauer hauptsächlich von der ersten Schädigung abhängt. Die wichtigsten Faktoren sind

der Übergang von Loch zu Riss, die Frequenz sowie die Auswirkungen des korrosiven Angriffs auf mikrostrukturelle Rissstopper [122,123].

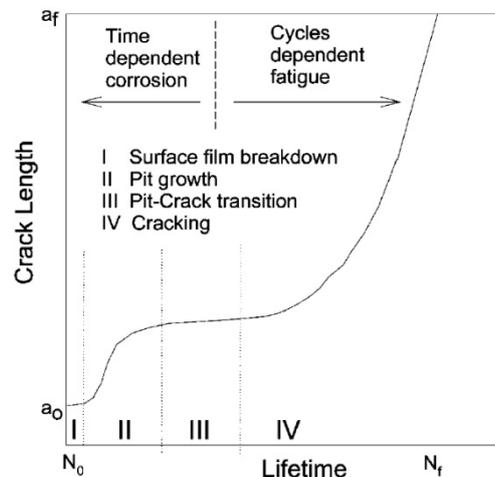


Abbildung 2.22: Schematik der Schadensbereiche als Funktion der Lebensdauer für Entstehung und Wachstum von Oberflächendefekten unter zyklischer Belastung in einem korrosiven Medium [122]

Gerade bei Betrachtung der Auswirkungen von Lochkorrosion wird klar, dass der allgemeine Widerstand gegenüber Korrosion sowie die Repassivierungseigenschaften eines Werkstoffes die Basis für ein gutes Verhalten unter zyklischer Belastung in einem chemisch aktiven Medium sind.

2.2.3 Wechselwirkungen mit Spannungsrisskorrosion

Schwingungs- und Spannungsrisskorrosion werden gerne in dem Gebiet "Environmentally Assisted Cracking" zusammengefasst. Viele Rissinitiierungsmodelle und Versagensmechanismen werden bei beiden Korrosionsarten verwendet. Eines der Unterscheidungsmerkmale ist die Aufbringung der Last. Dies liegt bereits im Namen zugrunde. Während bei der Spannungsrisskorrosion oftmals viele verzweigte Risse initiiert werden, von denen meist einer die kritische Größe überschreitet und zum Versagen führt, liegt bei der Schwingungsrisskorrosion meist nur ein Riss vor, welcher auch üblicherweise keine Verzweigungen aufweist [2,3,4,6]. Austenitische Stähle weisen in wässrigen und Cl^- -haltigen Medien eine Anfälligkeit gegenüber Spannungs- und Schwingungsrisskorrosion auf, wobei die Grenze aufgrund des Einflusses der Frequenz zu verschwimmen scheint [122,125,126,127,128]. Dies lässt allerdings ganz allgemein die Frage aufkommen, wann genau es sich, bzw. spezifischer, ab welcher Frequenz es sich um Schwingungsrisskorrosion handelt. In Abbildung 2.23 sind in Rissfortschrittskurven die Unterschiede schematisch dargestellt. Bei

reiner Schwingungsrisskorrosion kommt es zu einer rascheren Rissinitiierung und einem schnelleren Rissfortschritt (Abbildung 2.23a). Austenitische Stähle können unter zyklischer Belastung einem deutlichen Einfluss von Spannungsrisskorrosion unterliegen. Dies drückt sich in einem Plateau im Bereich einer konstanten Rissfortschrittsrate, selbst bei schwingender Belastung, aus (Abbildung 2.23b). In diesem Fall spricht man von Spannungsrisskorrosion bei zyklischer Belastung, wobei die Spannungsrisskorrosion überwiegt. Die Überlagerung von Schwingungs- und Spannungsrisskorrosion zeigt Abbildung 2.23c.

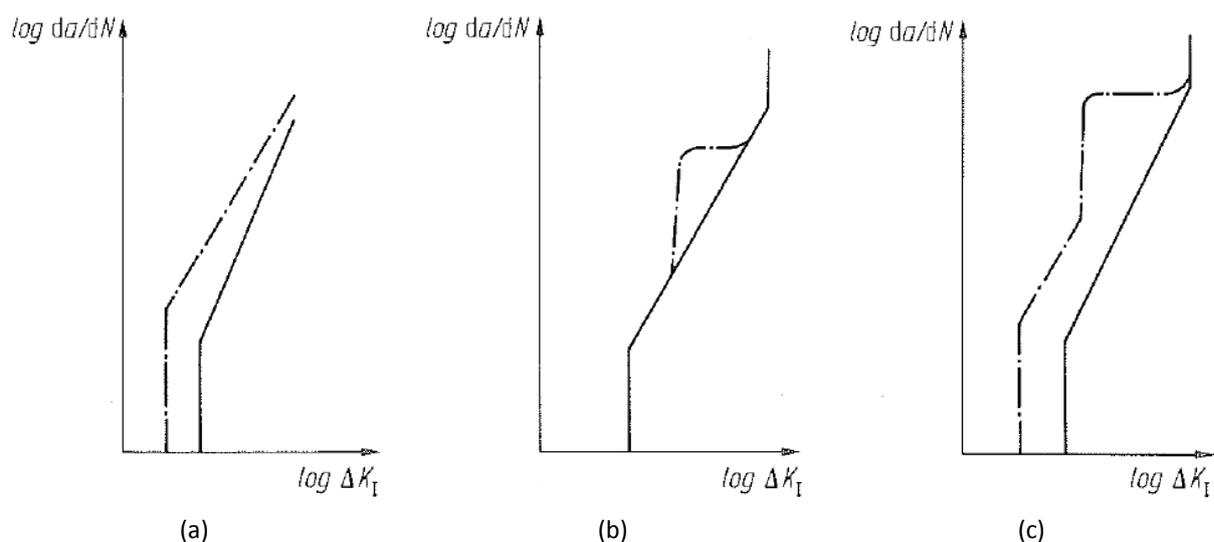


Abbildung 2.23: Schematische Auftragungen von Rissfortschrittcurven bei reiner Schwingungsrisskorrosion (a), Spannungsrisskorrosion bei zyklischer Belastung (b) und Überlagerung beider (c) [2]

Ein Versagen durch Spannungsrisskorrosion äußert sich generell in einem verformungsarmen Bruch, bei dem die Bruchflächen deutliche Anzeichen eines Sprödbrechens aufweisen [38,83,90]. Bei austenitischen Stählen wird bei Spannungsrisskorrosion genau dieses Versagensbild beobachtet [2,3,4,5,7,41,49,83,90,129]. Eine besondere Bedeutung wird in Bezug auf Spannungsrisskorrosion dem bei der kathodischen Teilreaktion entstehenden Wasserstoff beigemessen, der aufgrund seiner versprödenden Wirkung dieses Versagensbild forciert. In der Literatur wird hier hauptsächlich von "Hydrogen Embrittlement", "Hydrogen Enhanced Localized Plasticity", "Hydrogen Enhanced Decohesion", "Hydrogen Induced Stress Cracking" und ähnlichen Mechanismen gesprochen [130,131,132,133,134,135,136,137]. Die Literatur zu diesem Thema ist beinahe unerschöpflich, wobei die Arbeiten von *Holzleitner* [41] und *Lynch* [130] einen ausgezeichneten Überblick über das Thema "Hydrogen Embrittlement" geben und zum Verständnis der Thematik beitragen. Sämtliche Arbeiten kommen zu dem Schluss, dass

sich vorhandener Wasserstoff deutlich negativ auf das Verhalten bei mechanischer Belastung auswirkt, da er versprödend wirkt und sich somit der Versagensmechanismus ändert.

Die Zusammenhänge, bzw. die Überlagerungen von Schwingungs- und Spannungsrisskorrosion lassen sich am besten an den Bruchflächen versagter Proben bestimmen. Die transkristallinen Bruchflächen von aufgrund von Spannungsrisskorrosion versagten, austenitischen Stählen weisen facettierte Spaltbrüche und Scherfacetten auf, wobei diese als fächerartig oder "factory roof manner" beschrieben werden [135]. Diese Spaltbrüche scheinen hauptsächlich auf $\{100\}$ Ebenen zu liegen, wobei sich diese wiederum aus $\{111\}$ Ebenen zusammensetzen können, die durch Scherung entstehen und die zackenartige Mikrofacetten ausbilden [130,135,138,139,140,141]. Einen Überblick über mögliche Spaltbrüche und Mikrofacetten von Spannungsrisskorrosionsbruchflächen gibt Abbildung 2.24.

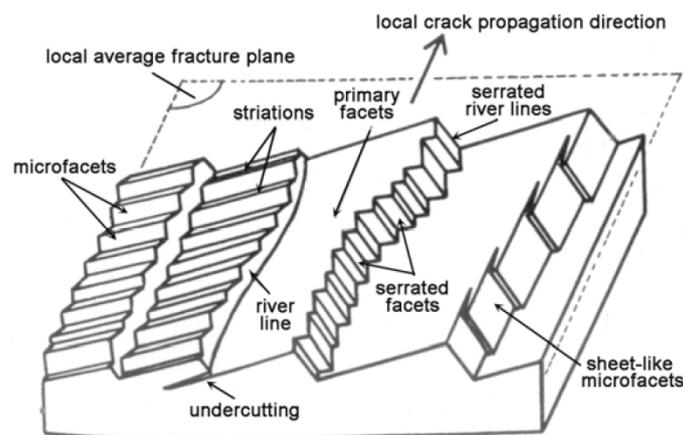


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung typischer Charakteristika auf Spannungsrisskorrosionsbruchflächen [130]

Merkmale dieser für Spannungsrisskorrosion typischen Charakteristika auf Bruchflächen wurden auch von *Sonnleitner et al.* [47,48,129] und *Vichytil et al.* [51,53] bei austenitischen Stählen unter zyklischer Belastung gefunden. Die absolute Abgrenzung von Schwingungs- und Spannungsrisskorrosion scheint insofern schwierig bis unmöglich, da sämtliche Bruchflächencharakteristika bei beiden Versagensarten auftreten können. *Spähn* [128] unterscheidet zwischen Spannungs- und Schwingungsrisskorrosion insofern, als dass bei Schwingungsrisskorrosion aufgrund des Auftretens von einem Hauptriss, die Vorgänge lokalisierter ablaufen. Des Weiteren sind auch die Versagensmechanismen und Theorien zu Rissinitiierung, Rissfortschritt und Einfluss des Wasserstoffes bei beiden Korrosionsarten sehr ähnlich.

2.3 Einflüsse auf die Rissinitiierung und den Rissfortschritt

In Kapitel 2.2 wurden die wichtigsten Theorien zur Rissinitiierung unter zyklischer Belastung in einem korrosiven Medium zusammengefasst. Gerade auf die Initiierung und den Fortschritt eines Ermüdungsrisses gibt es unterschiedliche Einflüsse, die hier näher besprochen werden sollen. Für die grundsätzlichen Konzepte der Bruchmechanik wird auf die zu diesem Thema äußerst umfangreiche Fachliteratur verwiesen [106,107,142].

2.3.1 Eigenspannungen

Die Festigkeit von austenitischen Werkstoffen lässt sich durch Kaltverfestigung steigern. Bei CrMnN-Austeniten können durch Kaltverfestigung besonders hohe Festigkeiten erreicht werden, wobei sich das Element Stickstoff besonders vorteilhaft auf die Austenitstabilität auswirkt. Diese Stähle bleiben auch bei hohen Umformgraden unmagnetisch [49,143]. Die Art der Kaltverformung ist besonders wichtig, da bei falscher Durchführung hohe Zugeigenspannungen im Metall zurückbleiben, die sich negativ auswirken [144]. Kaltverfestigung durch Stangenzug sollte z.B. möglichst vermieden werden, da dadurch lediglich Eigenspannungen in tangentialer und longitudinaler Richtung eingebracht werden. Auf die Ermüdungsfestigkeit in inerten Medien hat die damit erreichte höhere Festigkeit zwar positive Auswirkungen, jedoch den exakt gegenteiligen Effekt in korrosiver Umgebung [129]. Druckeigenspannungen hingegen wirken sich positiv auf die Ermüdungsfestigkeit und Rissinitiierung in korrosiver Umgebung aus [107,108,109]. Abbildung 2.25 zeigt die Auswirkungen von Kaltverfestigung auf die elektrochemischen Eigenschaften von Metallen. Korngrenzen sind aufgrund des gestörten Gitters aktiver als Kornflächen und damit bereits präferierte Stellen für korrosiven Angriff (dieser Effekt wird auch bei der Gefügeentwicklung durch Ätzen in der Metallographie ausgenutzt). Durch Kaltverfestigung verschiebt sich das Potential der Korngrenzen deutlich zu negativeren Werten. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für korrosiven Angriff in Form von gleichförmiger, interkristalliner oder Lochkorrosion [10,145]. *Fu et al.* [70] haben eine stetig schlechter werdende Korrosionsresistenz an CrMnN Stählen bei einer Kaltverfestigung bis zu 60% festgestellt. Sie führen die schlechtere Passivität auf eine höhere Defektdichte der Passivschicht zurück.

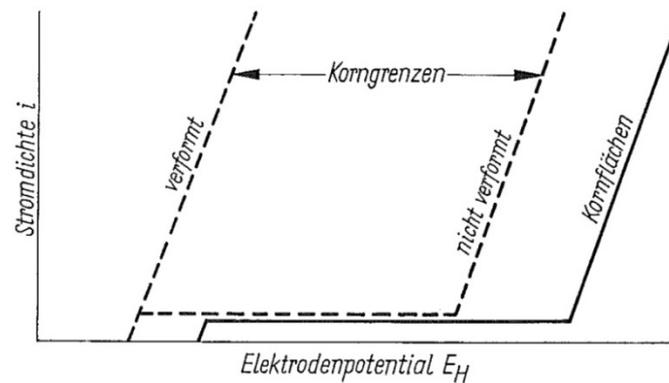


Abbildung 2.25: Einfluss der Kaltverformung auf die elektrochemischen Eigenschaften von Kornflächen und Korngrenzen [10]

Kaltverfestigung hat wie in Abbildung 2.26 ersichtlich einen negativen Einfluss auf die Beständigkeit gegenüber Spannungsrissskorrosion. Zurückzuführen ist dies auf die gesteigerte Festigkeit des Materials. Es ist allgemeingültig, dass mit steigender Festigkeit die Anfälligkeit auf Spannungsrissskorrosion zunimmt. Dieses Thema wurde in mehreren Arbeiten eingehend untersucht [3,4,41,49,90]. Kohl [146] bestätigt durch Versuche mit unterschiedlichen austenitischen Stählen die positive Wirkung von Druckeigenspannungen, aber auch, dass durch Schleifen und spanende Bearbeitung Zugeigenspannungen eingebracht werden können, die dann bevorzugt Spannungsrissskorrosion hervorrufen.

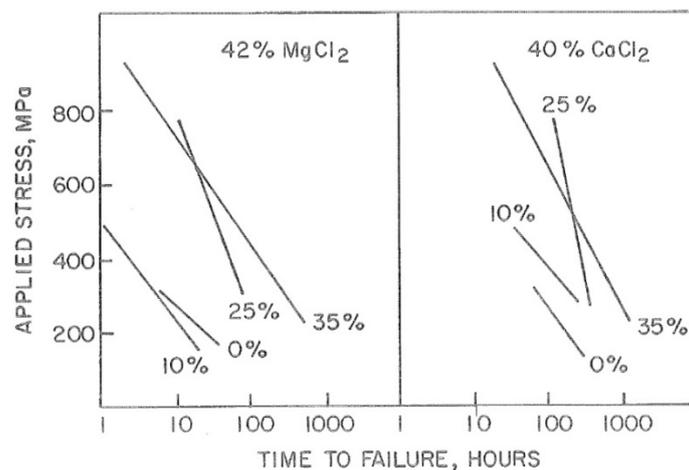


Abbildung 2.26: Auswirkungen von Kaltverfestigung auf die Spannungsrissskorrosion eines 321 (X6CrNiTi18-10) Stahles in siedender $MgCl_2$ -Lösung [90]

Die Einflüsse von Kaltverformung und die mit den Auswirkungen dieser Kaltverformung verbundenen Eigenspannungen auf Schwingungsrissskorrosion sind denen bei Spannungsrissskorrosion gleichzusetzen. Die positiven Auswirkungen von

Druckeigenspannungen durch Kugel- oder Sandstrahlen auf den Rissfortschritt in inerter und korrosiver Umgebung gibt Abbildung 2.27. Druckeigenspannungen können den Rissfortschritt in beiden Medien um bis zu zwei Zehnerpotenzen herabsetzen [147]. Müller *et al.* [148] stellen fest, dass es bei einem durch Ziehen bis zu 56% kaltverfestigten Duplex-Stahl keine negativen Auswirkungen der Eigenspannungen gibt. Sie bemerken jedoch einen positiven Effekt von Druckeigenspannungen, welche durch Kugelstrahlen erreicht wurden, wobei der positive Effekt nicht quantifiziert wird. Hirakawa und Kitaura [149] stellen an unterschiedlichen sandgestrahlten austenitischen CrNiMo Stählen eine höhere Ermüdungsfestigkeit in 3%iger NaCl-Lösung fest und führen dies auf Druckeigenspannungen zurück.

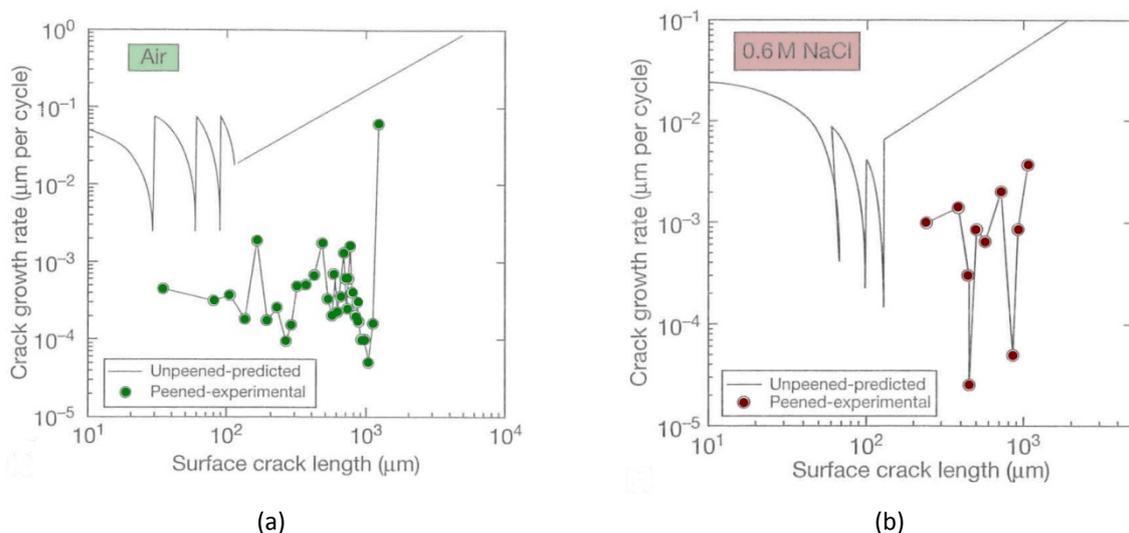


Abbildung 2.27: Einfluss von Druckeigenspannungen auf Rissfortschritt von kurzen Rissen in Luft (a) und 0,6 M NaCl-Lösung (b), die Werte ohne Eigenspannungen sind numerisch simulierte Werte [147]

Für die Aufnahme von Rissfortschrittskurven werden üblicherweise "compact tension" Proben verwendet. Diese Prüfkörper enthalten üblicherweise einen Ermüdungsanriss der als "unendlich" scharfe Kerbe angenommen wird. Gerade das Einbringen dieser Ermüdungsanrisse sollte unter zyklischer Druckbelastung geschehen, da dies positive Zugeigenspannungen um die Risspitze erzeugt. Damit ist sichergestellt, dass die Risspitze geöffnet ist [150,151,152,153]. Hierdurch lassen sich bei ausreichend hohem Spannungsverhältnis Riss-schließeffekte ausschließen, zumindestens beim Start des Versuchs. Des Weiteren ist die Prüfung durch Erhöhung des Belastungsniveaus möglich und somit die Bestimmung des effektiven Schwellwertes der Spannungsintensität für Rissfortschritt. Für die Prüfung in korrosiven Medien, wo der Einfluss desselben einen hohen Einfluss auf die Beständigkeit und den Rissfortschritt des Werkstoffes besitzt, ist eine "offene" Risspitze notwendig. Nur so kann

sichergestellt werden, dass das Medium auch Einfluss auf den Rissfortschritt nimmt. Bei der Einbringung von Ermüdungsanrissen unter Zugbelastung und Lastreduktion wie es unterschiedliche Normen vorschreiben, entstehen Druckeigenspannungen an der Risspitze, die den Riss verschließen. Damit kann ein Kontakt des Mediums mit der Risspitze nicht sichergestellt werden.

2.3.2 Oberflächenzustand

Es wurde bereits erwähnt, dass durch das Schleifen Eigenspannungen in die Oberfläche eingebracht werden können. Auf die Korrosionseigenschaften hat eine Schleifbehandlung ebenfalls einen großen Einfluss, da durch Schleifen die Aktivierung respektive Initiierung von Lochkorrosion erleichtert wird. An Stellen von Lochkorrosion kann wiederum ein Ermüdungsriss initiiert werden. Untersuchungen ohne eindeutige klare Aussagen wurden von *Burkert et al.* [154] durchgeführt.

Die Bedeutung von Kerben auf das Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe unter inerten Bedingungen ist hinlänglich bekannt. Mit steigender Festigkeit nimmt die Kerbempfindlichkeit zu [106,107,108,109]. In Anwesenheit eines korrosiven Mediums wird die Ermüdungsfestigkeit noch weiter herabgesetzt [149,155]. Zusätzlich stellen Kerben Spalten dar, in denen es zu Spaltkorrosion, nach Kontamination mit einem korrosiven Medium, kommen kann.

Obwohl Stickstoff einen positiven Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit, vor allem gegenüber Lochkorrosion, besitzt, wird der Effekt bei zyklischer Belastung unterschiedlich bewertet. Bei niedriglegierten Stählen mit Nitrierschichten werden zwar das Lochkorrosionspotential und die Resistenz in 3,5%iger NaCl-Lösung gesteigert [156], allerdings wird der porösen Nitrierschicht ein negativer Effekt bei zyklischer Belastung zugeschrieben [156,157]. Die poröse Schicht nimmt das aggressive Medium auf, wodurch die Initiierung von Lochkorrosion erleichtert wird. Dies führt wiederum zu einer rascheren Rissinitiierung und einem erhöhten Rissfortschritt.

2.3.3 Verformungseigenschaften

Auf das Verformungsverhalten von kubisch-flächenzentrierten Metallen hat die Stapelfehlerenergie einen entscheidenden Einfluss. Unter einem Stapelfehler versteht man eine Unterbrechung der regelmäßigen Stapelfolge von Gitterebenen, im Fall von kubisch-flächenzentrierten Austeniten z.B. ABCABABC anstatt ABCABCABC. Bei einem Stapelfehler handelt es sich wie bei Zwillingsgrenzen um einen zweidimensionalen Gitterfehler

[158,159]. Stapelfehler entstehen durch die Aufspaltung einer Versetzung in zwei Teilversetzungen zwischen denen ein Stapelfehler aufgespannt wird. Die Stapelfehlerenergie wird durch den Abstand der beiden Halbversetzungen bestimmt [158,159]. Die Stapelfehlerenergie bestimmt das Verhalten von Versetzungen und kann in folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Hohe Stapelfehlerenergie bewirkt geringe Versetzungsaufspaltung, erleichtertes Quergleiten, "feines" Gleitverhalten, geringere Neigung zur Zwillingsbildung
- Niedrige Stapelfehlerenergie bewirkt hohe Versetzungsaufspaltung, erschwertes Quergleiten, "grobes" (planares) Gleitverhalten, erleichterte Zwillingsbildung

Entsprechend der thermischen Aktivierung von Gleitprozessen kann anhand der Stapelfehlerenergie die Warmfestigkeit eines Werkstoffes abgeschätzt werden [159].

Die Stapelfehlerenergie eines Reinstoffes kann mittels Transmissionselektronenmikroskopie oder Röntgenbeugung über die Aufspaltung der Versetzungen bestimmt werden. Die Einflüsse einzelner Elemente auf die Stapelfehlerenergie einer Legierung lassen sich schwieriger bestimmen. Hier weichen die Meinungen in der Literatur stark voneinander ab. Besonders im Fall von Stickstoff hängt die Stapelfehlerenergie stark von der grundsätzlichen chemischen Zusammensetzung des Werkstoffes ab [143]. In Bezug auf austenitische Stähle lassen sich die Auswirkungen der Hauptlegierungselemente folgendermaßen zusammenfassen [143,160]:

- Kohlenstoff und Nickel erhöhen die Stapelfehlerenergie
- Chrom, Mangan und Silizium senken die Stapelfehlerenergie

Wesentlich schwieriger ist der Einfluss von Stickstoff zu beurteilen. Bis zu einer Menge von 0.4 Gew.-% senkt Stickstoff die Stapelfehlerenergie, ab 0.4 Gew.-% erhöht er diese unabhängig vom Legierungskonzept des austenitischen Stahles [143]. Dies wird unter anderem auch von *Vogt* [161] bestätigt, der eine Erniedrigung der Stapelfehlerenergie an einem 316L (X2CrNiMo17-12-2) bei steigendem Stickstoffanteil (max. 0.25 Gew.-%) feststellt. *Lee et al.* [160] stellen in einer Fe-18Cr-10Mn-Legierung mit einem variierenden Stickstoffgehalt von 0.39-0.69 Gew.-% eine Zunahme der Stapelfehlerenergie fest. Sie bemerken des Weiteren, dass bei Untersuchungen mit variierendem Gehalt an Kohlenstoff, ein linearer Zusammenhang zwischen der Stapelfehlerenergie und dem Gehalt an interstitiell gelösten Atomen (Kohlenstoff und Stickstoff) besteht. *Kibey et al.* [162] stellen bei relativ hohen Stickstoffgehalten auch eine Zunahme der Stapelfehlerenergie fest sowie eine höhere Neigung zur Zwillingsbildung bei

Verformung. Des Weiteren wird jedoch nur ein geringer bis vernachlässigbarer Einfluss von Mangan gefunden.

Auf einen interessanten Effekt in Bezug auf Lochkorrosion weisen *Peguet et al.* [145] durch Untersuchungen an kaltverfestigtem austenitischen Stahl hin. Festgestellt wurde, dass an Stellen erhöhter Versetzungsdichten ("pile-ups") leichter Lochkorrosion initiiert wird und sich dies mit der Stapelfehlerenergie korrelieren lässt. Bei sinkender Stapelfehlerenergie und einhergehendem planarem Gleitverhalten wurde festgestellt, dass mehr Lochkorrosionsstellen initiiert wurden. Hieraus lassen sich unter Umständen Abhängigkeiten abschätzen, jedoch wird die generelle rein empirische Aussage als sehr kritisch bewertet, da diese nur durch sehr großen Aufwand verifizierbar ist.

Eindeutig und klar verständlich sind die prinzipiellen Einflüsse der Stapelfehlerenergie auf Spannungsrissskorrosionsanfälligkeit. Bei niedriger Stapelfehlerenergie und planarem respektive "grobem" Gleitverhalten sind die an der Oberfläche austretenden Gleitstufen deutlich höher im Gegensatz zu jenen bei hoher Stapelfehlerenergie. Insofern wird, wie in Abbildung 2.28 schematisch dargestellt, die lokale Metallauflösung bei grobem Gleitverhalten gefördert und die Anfälligkeit auf Spannungsrissskorrosion steigt [37,163]. Gleiches gilt auch für Schwingungsrissskorrosion. Nichtsdestotrotz wird es kritisch bewertet, dass bei "feinem" Gleitverhalten nur ein geringer bis gar kein Angriff gemäß des "Slip-Step-Dissolution-Modells" zu erwarten ist, da eine Gleitstufe in jedem Fall höher als die Dicke der Passivschicht ist. Tendenziell lassen sich aber die Einflüsse der Legierungselemente und die Abhängigkeit der Anfälligkeit auf Spannungsrissskorrosion von der Stapelfehlerenergie gut auf erhaltene Messergebnisse umlegen [41,47,48,49,50,51,52,53,129].

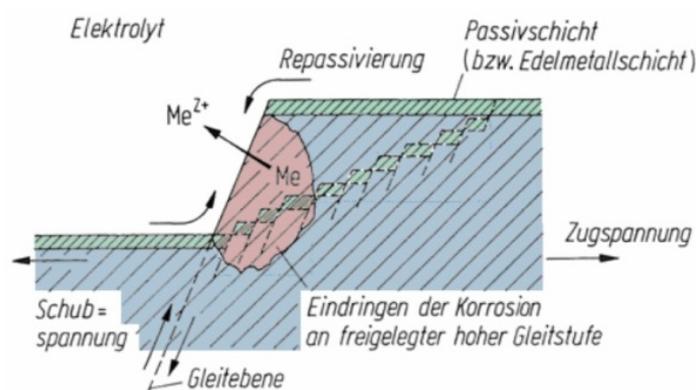


Abbildung 2.28: Abhängigkeit und Auswirkung der Stapelfehlerenergie auf die Gleitstufenhöhe und lokale Metallauflösung eines passivierbaren Metalls, geringe Gleitstufenhöhe bei niedriger Stapelfehlerenergie [2]

2.3.4 Medium

So viele Werkstoff-Medium-Kombinationen im Bereich der Schwingungsrisskorrosion existieren, so umfangreich sind die Meinungen zum Einfluss des Mediums auf die Rissinitiierung und den Rissfortschritt. Die grundsätzliche Frage stellt sich bezüglich des inerten Mediums. Eine allgemeine Meinung ist, dass Luft schon als korrosives Medium angesehen werden muss [111,164,165]. Jeder passivierbare Werkstoff bildet mit Luftsauerstoff spontan und von selbst eine oxidische Passivschicht aus, die dann bei Rissfortschrittmessungen zu Oxid-Induzierten-Risschließeffekten führen kann. Vakuum stellt ein definiert inertes Medium dar, ist allerdings aufgrund der schwierigen technischen Realisierbarkeit eher gesondert zu betrachten. Abbildung 2.29 zeigt den deutlichen Unterschied der Risswachstumsgeschwindigkeiten in Salzlösung, Luft und Vakuum eines AISI 4130 (25CrMo4) Stahles, wobei hier ein Zuwachs der Rissfortschrittsrate erst ab Spannungsintensitätsfaktoren > 25 MPa \sqrt{m} festzustellen ist [7].

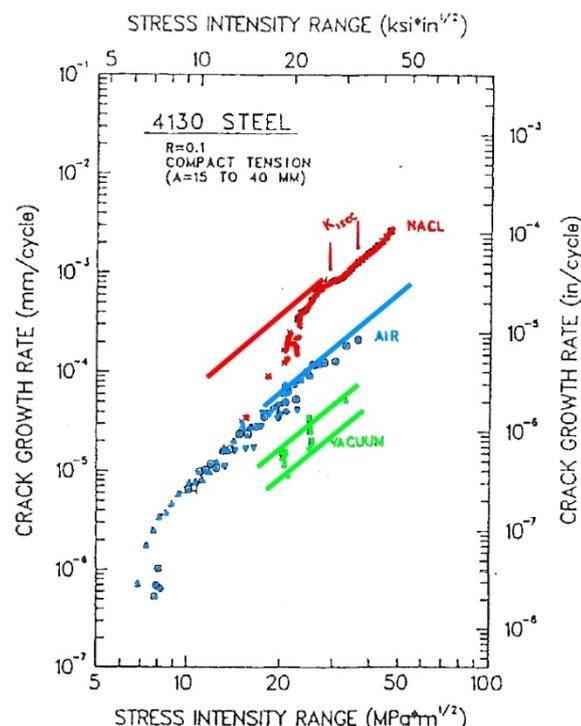


Abbildung 2.29: Einflüsse des Mediums auf die Rissfortschrittsgeschwindigkeit von AISI 4130 (25CrMo4) [7]

Der Einfluss unterschiedlicher Gase auf den Rissfortschritt wurde, unabhängig voneinander, sowohl von *Suresh et al.* [166] als auch von *Gangloff und Duquette* [167] untersucht. *Suresh et al.* [166] belegen mit ihren Messungen an martensitischem Stahl, dass aufgrund von Passivschicht- bzw. Oxidbildung an Luft, Risschließeffekte den Schwellwert (ΔK_{th}) erhöhen,

aber weder den effektiven Schwellwert ($\Delta K_{th,eff}$) noch den Rissfortschritt signifikant beeinflussen können (siehe auch Kapitel 2.3.7). Das Verhalten ist zudem unabhängig ob als umgebendes Gas Helium oder Wasserstoff verwendet werden. Vergleichbare Ergebnisse erhalten auch *Gangloff und Duquette* [167] bei Messungen an hochfestem A537 (S355) Stahl in Wasserstoff, Sauerstoff, feuchter Luft, feuchtem Sauerstoff und Vakuum. Keines der Medien beeinflusst den Rissfortschritt gegenüber Vakuum. Lediglich in Wasserstoff-Atmosphäre wird eine Zunahme der Rissfortschrittsrate bei abnehmender Frequenz festgestellt.

In der Bruchmechanik wird davon ausgegangen, dass ein Werkstoff Fehler enthält, sich diese Fehler zu Rissen entwickeln und es nach ausreichend langer Zeit zum Versagen bzw. Bruch kommt. Dies ist der große Unterschied zum rein maschinenbaulichen Ansatz, bei dem die Komponenten bezüglich ihrer Betriebsfestigkeiten ausgelegt werden. Bei der Schwingungsrisskorrosion ist es unumgänglich, dass zwischen rein mechanischer und korrosiver Belastung unterschieden wird. Es ist von einer Synergie zwischen beiden Beanspruchungen auszugehen, wodurch die Gesamtschädigung deutlich größer als die Summe der Einzelschädigungen ist. Insofern ist es auch durchaus nachvollziehbar, dass die Lebensdauer unter kombiniert korrosiver und zyklisch-mechanischer Belastung am meisten von der Rissinitiierungsphase abhängt [119,122,123,147]. Verdeutlicht wird dies dadurch, dass egal welcher Werkstoff in einem korrosiven Medium zyklisch belastet wird, es immer zu einer Reduktion der Ermüdungsfestigkeit gegenüber einem "inerten" Medium kommt (Abbildung 2.30). Von besonderer Wichtigkeit unter diesem Aspekt ist die Belastungsfrequenz, auf die aber in Kapitel 2.3.8 näher eingegangen wird.

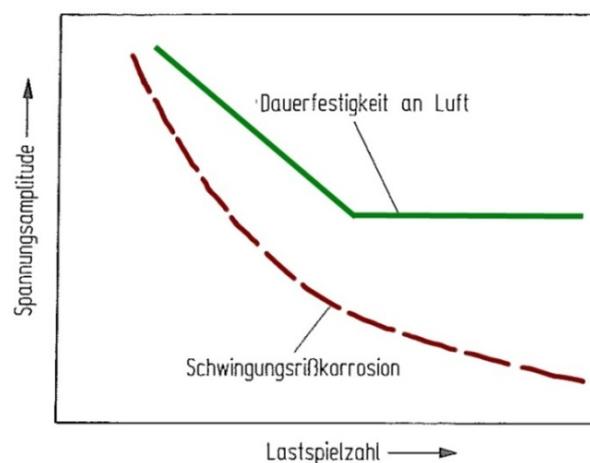


Abbildung 2.30: Schematischer Verlauf einer Wöhlerkurve in inerter und korrosiver Umgebung eines metallischen Werkstoffes [1]

Der Einfluss wässriger und Cl^- hältiger Medien auf das Ermüdungsverhalten und den Rissfortschritt ist von großem Interesse und Gegenstand vieler Arbeiten. Die Auswirkungen hängen sehr stark von der Paarung Werkstoff-Medium ab. In vorangegangenen Arbeiten wurden umfangreiche Literaturlauswertungen über die Einflüsse des Mediums auf die Ermüdungsfestigkeit und den Rissfortschritt angestellt. Hier werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefasst, aber für eine detailliertere Darstellung der Thematik wird auf folgende Arbeiten verwiesen [129,168]. *Lin und Tsai* [169] stellen an einem passivierbaren 15Cr-6Ni Stahl einen deutlichen Abfall der Ermüdungsfestigkeit fest, allerdings keinen Einfluss einer 3.5 %igen NaCl-Lösung auf den Rissfortschritt. Zu einem ähnlichen Schluss sind auch *Sun et al.* [170] bei Messungen an unterschiedlichen CrMnN und CrNiMo Stählen gekommen. Bei diesen Messungen wurde der Einfluss der Kaltverfestigung, der Temperatur und der Cl^- -Ionen Konzentration auf das Schwingungsrisskorrosionsverhalten untersucht und eine deutliche Reduktion der Schwingfestigkeit gegenüber Luft, aber keine Änderung der Rissfortschrittsrate bemerkt. Kein Einfluss des Mediums (3.5 %ige NaCl) auf die Rissfortschrittsrate in AISI 316LN (X2CrNiMo17-11-2) im Paris-Bereich der Rissfortschrittskurve wurde von *Jakubowski* [171] festgestellt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch *Ament et al.* [172] bei Messungen des Risswachstums von unlegiertem FeE355-KT in künstlichem Meerwasser.

Einen deutlichen Einfluss von 3 %iger NaCl-Lösung auf das Rissfortschrittsverhalten eines 304 (X5CrNi18-10) Stahles stellen *Endo et al.* [173] fest. Es wurde eine deutliche Reduzierung und rascheres Risswachstum im Gegensatz zu Luft festgestellt. Die Messungen zeigten allerdings keinen Einfluss der Cl^- -Ionen Konzentration. Bei Messungen an einem ferritisch passivierbaren Stahl (SUS444) in Luft und 3 %iger NaCl-Lösung stellten *Nakajima et al.* [174] sowohl eine Reduzierung der Ermüdungsfestigkeit als auch eine Erhöhung der Rissfortschrittsrate fest. Die Zunahme des Risswachstums wird hauptsächlich auf Wasserstoffversprödung zurückgeführt. Vergleichbares finden auch *Schemmer et al.* [175] bei einem X5CrMnN 18 18 k in 3.5 %iger Lösung bei 80°C. Duplex Stähle und ein Austenit wurden von *Tseng et al.* [176] untersucht, und es wurde ebenfalls eine Erhöhung der Rissfortschrittsrate in 3.5 Gew.-% NaCl-Lösung bei 80°C festgestellt. Allerdings nimmt der Einfluss des Mediums bei zunehmendem Gehalt an Legierungselementen (Cr, Ni und auch Mo) ab. Zu demselben Ergebnis kommen auch *Aho-Mantila et al.* [177] bei Messungen an rein austenitischen CrNiMo Stählen mit unterschiedlicher Legierungslage in Meerwasser bei 20°C.

Der Mechanismus des Rissfortschrittes ist entscheidend. Besteht hierüber Klarheit, kann aufgrund begleitender elektrochemischer Versuche bzw. weiterführender Literaturdaten eine Aussage über das Verhalten des Werkstoffes in korrosiver Umgebung getroffen werden. In duktilen Werkstoffen, wie austenitischen Stählen, ist der Mechanismus für Ermüdungsrisswachstum ein Abstumpfungs- und Zuspitzungsmechanismus ("blunting and resharpening") [178]. *Pippan et al.* [178] zeigten durch Messungen an einem 316L (X2CrNiMo17-12-2) in Vakuum, Luft und 3.5 Gew.-% NaCl-Lösung, dass nicht das "Crack Tip Opening Displacement" (CTOD) allerdings aber der "Crack Tip Blunting Angle" (CTBA) vom Medium abhängig ist (Tabelle 2.1 und Abbildung 2.31). Sie führen dies auf die Ausbildung von Oxidschichten oder Korrosionsprodukten zurück, welche die Verformung auf die eigentliche Risspitze konzentrieren und somit auch zu einer unterschiedlichen Rissfortschrittsrate beitragen. Der Mechanismus ist allerdings unabhängig vom Medium stets derselbe. Die Unterschiede der Rissfortschrittsraten sind im Bereich des Schwellwertes am deutlichsten ausgeprägt [178].

Tabelle 2.1: CTOD, CTBA und da/dN eines 316L (X2CrNiMo17-12-2) in Vakuum, Luft und 3.5 Gew.-% NaCl [178]

Medium	CTOD [μm]	CTBA [$^\circ$]	da/dN [$\mu\text{m}/\text{cycle}$]
Vakuum	4.6	≈ 105	0.5
Luft	4.3	≈ 90	1
3.5% NaCl	4.7	≈ 60	1.2

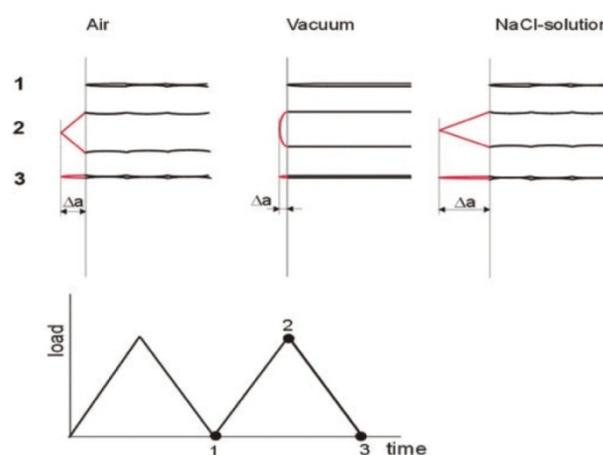


Abbildung 2.31: Schematische Darstellung des Einflusses des Umgebungsmediums auf die Form der Risspitze [178]

Verändern sich jedoch die physikalischen oder chemischen Gegebenheiten an der Riss Spitze, z.B. durch Wasserstoffversprödung oder gezieltes Auflösen des Werkstoffes, hat dies einen Einfluss auf den Mechanismus des Ermüdungsrisswachstums. *Shipilov* [179] hat exakt diesen Umstand durch strukturierte Untersuchungen an unterschiedlichen Werkstoffen gezeigt. Er hat die Proben während der Rissfortschrittmessungen kurzfristig sowohl anodisch als auch kathodisch polarisiert. Dadurch kam es entweder zur Entwicklung von Wasserstoff oder zur gezielten Auflösung des Materials an der Riss Spitze. Zwischen den Polarisierungen befanden sich die Proben am Ruhepotential. Zusammengefasst meint *Shipilov* [179], dass oberhalb eines kritischen Spannungsintensitätsfaktors unter kathodischer Beladung Wasserstoff induzierte Risse (Wasserstoffversprödung) der Hauptmechanismus für einen rascheren Rissfortschritt sind, und zwar materialunabhängig. In einem spröden Werkstoff ändert sich der Mechanismus von Abstumpfen und Zuspitzen der Riss Spitze zu einer Trennung des Materials vor der Riss Spitze. Unter anodischer Polarisierung, also bei unterstützter Auflösung, herrscht ein anderer Mechanismus vor. Hier stehen Auflösung des Materials und Rissfortschritt in Konkurrenz zueinander [179].

Es ist insofern naheliegend, dass bei einer beliebigen Werkstoff-Medium-Kombination zwar ein Mechanismus hauptverantwortlich für einen rascheren, gleichbleibenden oder langsameren Rissfortschritt ist, aber dieser durch mindestens einen zweiten unterstützt respektive beeinflusst werden kann. Untersuchungen unterschiedlicher Wissenschaftler haben gezeigt, dass mit steigender Legierungslage die Rissfortschrittsrate in einem korrosiven Medium beeinflusst wird [176,177]. Gerade durch eine steigende Legierungslage wird die Resistenz eines Werkstoffes gegenüber Korrosion stark beeinflusst. Im Falle einer zyklischen Belastung und der Erzeugung neuer Oberfläche an der Riss Spitze kommt es zu einer Reaktion mit dem umgebenden Medium. Dies kann entweder eine Änderung der Eigenschaften des Werkstoffes (Wasserstoffversprödung) zur Folge haben oder eine Beeinflussung der Vorgänge an der Riss Spitze (Oxide, Riss schließeffekte). Für allgemeingültige Vorhersagen, die nicht auf Erfahrung oder Empirie beruhen, wie sich ein beliebiges Medium auf den Rissfortschritt in einem beliebigen Werkstoff auswirkt, scheint die Anzahl an Variablen zu groß zu sein. Die Rissinitiierung, wenn es sich um lokale anodische Auflösung bzw. um Lochkorrosion handelt, kann sehr wohl stark beeinflusst werden. Die Phase der Rissinitiierung bestimmt die Lebensdauer passivierbarer Stähle in korrosiven Medien wesentlich stärker als die Phase des

Risswachstums. Um der Rissinitiierung entgegenzuwirken, ist es entweder möglich, die Passivität zu verbessern, oder den Werkstoff vor dem Medium zu schützen.

2.3.5 Schutzmechanismen

Es wurde bereits mehrfach erwähnt, dass die Auswirkungen eines Mediums auf einen Werkstoff vielfältig sein können. Wird der korrosive Angriff, in welcher Form auch immer, verzögert oder verhindert, kann von milderer Bedingungen ausgegangen werden. Durch welche Maßnahmen diese Bedingungen unter zyklischer Belastung erreicht werden können, soll hier besprochen werden.

Inhibitoren

Ein Inhibitor ist ein chemisches Reagens, das schon bei Zugabe geringer Mengen den korrosiven Angriff verlangsamt oder unterbindet. Eingeteilt werden Inhibitoren in Grenzschichts- und Mediumsinhibitoren, wobei letztere die Korrosivität eines Elektrolyten z.B. durch Absenkung des Sauerstoffgehaltes (z.B. Hydrazin, Sulfite) verringern. Grenzschichtsinhibitoren können wiederum in kathodische und anodische unterteilt werden. Anodische Inhibitoren erzeugen einen passiven Film auf der Oberfläche und erzeugen somit eine künstliche Passivität. Kathodische Inhibitoren verringern entweder die Rate der kathodischen Teilreaktion (Limitierung des Sauerstofftransportes zur Metalloberfläche) durch Phosphate, Silicate oder Borate oder erhöhen den pH-Wert an der Kathode durch Abscheidung unlöslicher Stoffe an der Metalloberfläche (z.B. Sulfide, Selenide). Kritisch zu bewerten ist, dass durch Hemmung der kathodischen Teilreaktion auch die Rekombination von H^+ zu H_2 behindert werden kann. Dadurch kann es zur verstärkten Absorption von Wasserstoff und folglich zu Wasserstoffversprödung kommen. Der Vollständigkeit halber seien noch organische Inhibitoren erwähnt (z.B. Imidazoline, Ammoniumverbindungen, Aminacetate), die nicht eindeutig kathodisch oder anodisch sind, sondern an der Metalloberfläche adsorbieren (physikalische Adsorption, Chemisorption oder Filmbildung) und dadurch ihre schützende Wirkung aufbauen. Der Wirkungsgrad organischer Inhibitoren hängt von dem Bedeckungsgrad und der Art der Oberflächenbindung ab [6]. Der Einsatz von Inhibitoren erfolgt üblicherweise bei nicht passivierbaren Metallen, um diese in korrosiver Umgebung vor gleichmäßiger Korrosion zu schützen. Passivierbare Metalle besitzen durch ihre Passivschicht bereits eine schützende Schicht, die sie vor gleichförmiger Korrosion schützt. Nichtsdestotrotz wird der Einsatz von Inhibitoren zum Schutz vor Spannungsrisskorrosion austenitischer Stähle empfohlen [127]. Der

Einfluss eines organischen Inhibitors (z.B. Methoxypropylamin) auf das Schwingungsrisskorrosionsverhalten eines austenitischen AISI 347 (X6CrNiNb18-10) Stahles wurde von *Lin und Lan* [180] untersucht. Sie stellen eine signifikante Absenkung der Ermüdungsfestigkeit in 3.5 Gew.-% NaCl-Lösung gegenüber Luft fest, aber keinen Unterschied zwischen Luft und inhibierter Salzlösung. Auf die Rissfortschrittsrate konnten von *Lin und Lan* [180] kein Einfluss des Mediums festgestellt werden, wodurch sie zu dem Schluss kommen, dass die Ermüdungsfestigkeit hauptsächlich von der Phase der Rissinitiierung, die durch den Inhibitor verlängert wird, bestimmt wird [180].

Polarisierung

Durch die gezielte Polarisierung eines Werkstoffes kann dieser vor Auflösung geschützt werden. Hierfür besteht die Möglichkeit der anodischen und kathodischen Polarisation. Der Schutz durch anodische Polarisation ist nur bei passivierbaren Werkstoffen anwendbar, wobei diese in manchen Fällen als Anode geschaltet sind, und sich dann aufgrund der sehr geringen Passivstromdichte nicht auflösen. Hierfür wird ein Potential angelegt, das sich zwischen Aktivierungs- und Lochkorrosionspotential (im Passivbereich des Werkstoffes) befindet. Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch überaus aufwendig, da an der gesamten Konstruktion dasselbe Potential anliegen muss [2,181]. Kathodische Polarisation findet wesentlich häufiger statt. Der Werkstoff ist hierbei die Kathode und wird aktiv vor anodischer Auflösung geschützt. Die Polarisierung kann durch eine gezielte Aufprägung eines Potentials, durch Opferanoden oder durch Überzüge (Zink, Aluminium etc.) erfolgen. Bei Letzterem handelt es sich um einen kombinierten Effekt aus Beschichtung und gezielt herbeigeführter galvanischer Elementbildung [2,181].

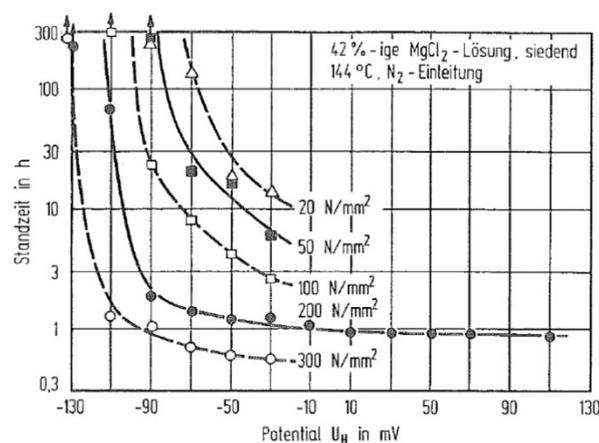


Abbildung 2.32: Einfluss kathodischer Polarisation und Belastung auf das Spannungsrisskorrosionsverhalten von 1.4301 in siedender 42 %iger $MgCl_2$ -Lösung [1]

Bei kathodischer Polarisierung ist zwar die anodische Auflösung der zu schützenden Struktur unterbunden, allerdings läuft exakt dort eine der kathodischen Teilreaktionen ab. Dies führt im Fall der Wasserstoffreduktion zu einer verstärkten Absorption und in weiterer Folge zu einer Wasserstoffversprödung [90,181]. Abbildung 2.32 zeigt die Verlängerung der Standzeit von 1.4301 in siedender 42 %iger $MgCl_2$ -Lösung durch aufgeprägtes Potential. Bei zunehmender Last verschiebt sich das Schutzpotential zu immer negativeren Werten [1,4,90].

Gangloff [182] berichtet, dass durch gezielte kathodische Polarisierung kein Unterschied im Ermüdungsverhalten von austenitischen Stählen zwischen einem inerten und einem korrosiven Medium festgestellt werden konnte. Bei unlegierten Stählen tritt gegenteiliger Effekt ein, da der entstehende Wasserstoff sich negativ auf das Ermüdungsverhalten auswirkt. Im Allgemeinen stellt *Gangloff* [182] fest, dass es wichtig ist, das Potential ständig zu überwachen und konstant zu halten. Ähnliche Ergebnisse erhält auch *Magnin* [183] bei Messungen an einem passivierbaren Ferriten, in dem sich die Rissfortschrittsrate durch produzierten Wasserstoff an der Risspitze erhöht wird. *Wang et al.* [184] haben an kathodisch polarisiertem, hochfesten Stahl in 0.6 M NaCl-Lösung gezeigt, dass die Polarisierung zwar eine gleichförmige Auflösung und die Ausbildung von Löchern verhindern kann, bewerten aber den entstehenden Wasserstoff an der Risspitze als äußerst kritisch. Dieser kann versprödend wirken und sich wesentlich negativer auswirken als das Verhalten desselben Stahles bei zyklischer Belastung ohne Polarisierung.

Überzüge

Die wohl gängigste und effektivste Art des Korrosionsschutzes überhaupt ist die Trennung des Werkstoffes von seinem umgebenden Medium. Möglichkeiten bieten hier metallische Überzüge (z.B. Zink, Aluminium), organische Überzüge wie Lacke, bituminöse Stoffe und auch oxidische wie Keramiken. Im Allgemeinen gilt, dass Überzüge, welcher Art auch immer, dicht und durchgehend sein müssen. Für austenitische Werkstoffe, die ohnehin schon durch eine dichte und durchgehende Schicht geschützt sind, ist der zusätzliche Einsatz von Überzügen eher unwirtschaftlich und nicht sinnvoll. Es sei hier nur erwähnt, dass durch metallische Überzüge das Ermüdungsverhalten von unlegierten Stählen deutlich verbessert werden konnte [149]. Vorsicht ist jedenfalls bei der Werkstoffpaarung von Überzug und Grundwerkstoff geboten. Ist der Überzug unedler, wirkt er als Opferanode und löst sich mit der Zeit auf. Sollte er deutlich unedler als das Substrat sein, kann bei der Auflösung wiederum Wasserstoff entstehen, der versprödend wirkt [147].

Die Schutzmaßnahmen für austenitische Werkstoffe werden allgemein eher kritisch bewertet, da diese Werkstoffe sich durch ihre Passivschicht ja bereits selber schützen. Als wichtig wird ein effektiver Schutz vor, bzw. eine Überwachungsmaßnahme für die Detektion der Rissinitiierung angesehen, da dadurch die Lebensdauer unter kombiniert korrosiver und zyklisch-mechanischer Belastung bestimmt wird.

2.3.6 Spannungsintensitätsfaktor und Schwellwert

Der Spannungsintensitätsfaktor K_I [MPa \sqrt{m}] (I für Modus 1, siehe Kapitel 2.3.9) beschreibt in der linear elastischen Bruchmechanik den Bereich in der direkten Umgebung der Risspitze und ist die treibende Kraft für den Ermüdungsrissfortschritt. K_I hängt direkt von der äußeren Belastung σ [N/mm² oder MPa], der Risslänge a [mm] und einem Geometriefaktor Y [-] ab (Gleichung 4).

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi * a} * Y \quad \text{Gleichung 4}$$

Es soll hier nur erwähnt werden, dass für die Erfüllung der Gesetze der linear elastischen Bruchmechanik die plastische Zone, innerhalb derer die Lösungen des Spannungstensors singular werden, klein gegenüber den Probenabmessungen sein muss. Ist dies erfüllt, liegt im inneren der Probe ein ebener Dehnungszustand vor und K_I ist unabhängig von der Geometrie. Gemäß der Energiebetrachtung für Risswachstum ist K_I proportional zur Energiefreisetzungsrates bzw. der zweifachen Oberflächenenergie. Bei der kritischen Energiefreisetzungsrates entspricht K_I der Bruchzähigkeit eines Materials. In korrosiven Medien wird oft jene Spannungsintensität angegeben, bei der Spannungsrisskorrosion auftritt. Dieser Wert wird mit K_{ISCC} bezeichnet (SCC steht für "stress corrosion cracking") [106,107,142].

Unter zyklischer Belastung berechnet sich der zyklische Spannungsintensitätsfaktor ΔK vergleichbar zur Spannungsschwingbreite $\Delta\sigma$ aus maximalem und minimalem Wert.

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} \quad \text{Gleichung 5}$$

Für zyklische Beanspruchungen sind die Gesetze der linear elastischen Bruchmechanik meist erfüllt, da die plastische Zone nur ein Sechstel bis ein Viertel derer unter statischer Belastung entspricht [106,109]. Eine Rissfortschrittskurve wird üblicherweise in drei Bereiche (Abbildung 2.33) unterteilt. Bereich I, der von langsamem Rissfortschritt geprägt ist wird vom Schwellwert für Rissausbreitung ΔK_{th} begrenzt. ΔK_{th} wird hauptsächlich von Riss-schließeffekten bestimmt und beschreibt streng genommen jenen Wert, bei dem der Rissfortschritt unter einen

Atomabstand pro Lastwechsel abgesunken ist. In Bereich II ist der Rissfortschritt proportional zur Potenz von ΔK .

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \quad \text{Gleichung 6}$$

Gleichung 6 wird *Paris-Gleichung* genannt in der C und m werkstoffspezifische Konstanten sind, die die Steigung und Lage der Rissfortschrittskurve beschreiben (für duktile Werkstoffe nimmt m Werte zwischen 2 und 8 an). Mithilfe der *Paris-Gleichung* können bruchmechanische Lebensdauerberechnungen angestellt werden.

In Bereich III kommt es innerhalb weniger Lastwechsel zum instabilen Rissfortschritt und dem Versagen der Probe. ΔK entspricht in diesem Bereich dem Bruchzähigkeitswert des Materials.

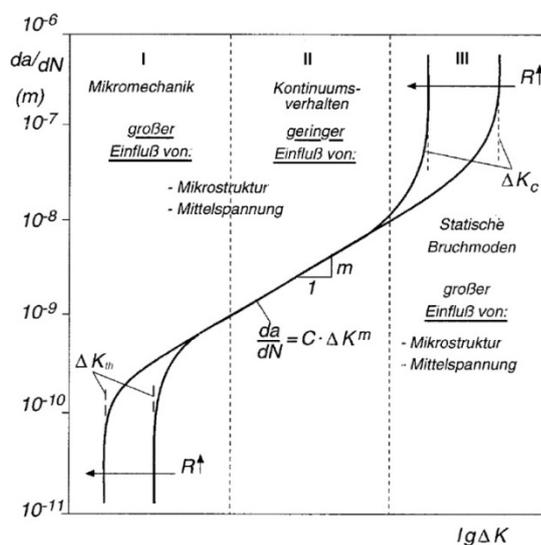


Abbildung 2.33: Schematische Rissfortschrittskurve mit den drei signifikanten Bereichen [109]

Da bei zyklischer Belastung ein Riss auch unter zugschwellender Belastung teilweise geschlossen ist, ist nicht K_{\max} für die Rissausbreitung maßgeblich, sondern der effektive Spannungsintensitätsfaktor ΔK_{eff} . Werden sämtliche Riss-schließeffekte ausgeschaltet, ist ΔK_{eff} jener Wert, bei dem es zur Rissausbreitung kommt, der als dauerhafte risstreibende Kraft wirkt. Einen Überblick darüber gibt Abbildung 2.34. Die Indizes o_p und o_c beschreiben jene Werte, bei denen der Riss geöffnet respektive geschlossen wird. Der Schwellwert ΔK_{th} wird nicht nur vom R-Wert, sondern auch maßgeblich vom umliegenden Medium beeinflusst [107,109]. ΔK_{eff} ist relativ unabhängig vom umgebenden Medium und beträgt generell für alle Stähle, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, in etwa $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [185].

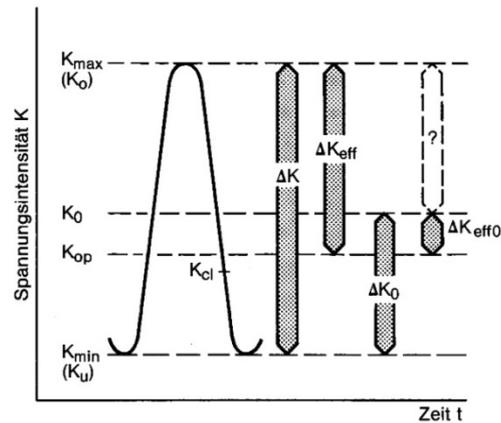


Abbildung 2.34: Spannungsintensitätsfaktoren bei zyklischer Belastung [107]

2.3.7 Rissschließeffekte

Unter Rissschließeffekten versteht man im Allgemeinen den Kontakt der Rissflanken und die dabei entstehende Übertragung von Kräften bevor die Probe makroskopisch entlastet ist. Dies geschieht deswegen, da ein Riss selbst unter reiner zugschwellender Belastung nicht immer vollkommen geöffnet ist. Rissschließeffekte können mehrere Ursachen haben, wobei hier nur die drei für die Schwingungsrisskorrosion relevanten besprochen werden sollen [106,107].

Plastizität-Induziertes-Rissschließen

Ein Ermüdungsriss wird nicht nur von der plastischen Verformung vor der Rissspitze beeinflusst sondern auch maßgeblich von der plastischen Verformung des Materials knapp hinter der Rissspitze. Im Material bleiben plastische Deformationen zurück, die eine Kraft auf den Riss ausüben und für ein teilweises Schließen der Rissflanken sorgen. Aufgrund der plastischen Deformation passen die gegenseitigen Bruchflächen nicht mehr exakt aufeinander, wodurch die "Belastung" an der Rissspitze vermindert wird. Plastizität-Induziertes-Rissschließen tritt immer auf und ist der Grund für den effektiven Schwellwert für Risswachstum [106,186]. Übrige Rissschließeffekte sind hauptsächlich vom Spannungsverhältnis, dem R-Wert (Gleichung 7), abhängig und treten erst bei sinkendem R-Wert auf.

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} \text{ bzw. } K_{\min} / K_{\max} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Erklärung für Plastizitäts-Induziertes-Rissschließen gaben *Riemelmoser und Pippan* [187] durch versetzungs-mechanische und kontinuums-mechanische Ansätze. Diese Ansätze bestätigen, dass die plastische Verformung während des Ermüdungsrisswachstums eine

Drehung des Materials hinter der Rissspitze bewirkt. Dies wiederum hat eine Materialverschiebung in Richtung der Rissspitze zur Folge und führt zum vorzeitigen Kontakt der Rissflanken. Der dabei entstehende "Keil" folgt dem Ermüdungsriss und ist in etwa von der Größe der plastischen Zone.

Rauhigkeit-Induziertes-Rissschließen

Rauhigkeit-Induziertes-Rissschließen ist hauptsächlich auf eine Verhakung der Rissflanken zurückzuführen und hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Schwellwert für Risswachstum. Einen starken Einfluss zeigen sowohl das Gleitverhalten als auch die Korngröße. Bei "feinem" Gleitverhalten ist ein geringerer Effekt festzustellen als bei "grobem" Gleitverhalten [106]. Vergleichbares gilt für die Korngröße sowie den Zusammenhang von Korngröße und plastischer Zone. Ist die plastische Zone im Bereich des Schwellwertes deutlich größer als die Korngröße (allerdings nur bei sehr feinkörnigen Werkstoffen mit einer Korngröße von $\approx 1 \mu\text{m}$), ist der Einfluss von Rauhigkeit-Induziertem-Rissschließen sehr klein. Sind plastische Zone und Korngröße etwa gleichgroß, steigt der Einfluss des Rissschließens stark an. Dies hat Gültigkeit für typische Korngrößen metallischer Werkstoffe bis zu $100 \mu\text{m}$. Noch weiter steigt der Einfluss, wenn die Korngröße deutlich größer als die plastische Zone ist. Es sei aber auch noch anzumerken, dass Rauhigkeit-Induziertes-Rissschließen auch von einer Verschiebung der Rissflanken abhängig ist. Des Weiteren sind die erzeugten Bruchflächen aufgrund plastischer Verformung nicht ident, wodurch es ebenfalls zu einer Berührung der Rissflanken kommt [188].

Unter korrosiven Bedingungen erhalten Rauhigkeit-Induzierte-Rissschließeffekte einen besonderen Stellenwert, da diese im Fall von interkristallinem Risswachstum deutlich in Erscheinung treten. Interkristallines Risswachstum tritt besonders bei einer Versprödung durch das umgebende Medium ein. Rauhigkeit-Induziertes-Rissschließen ist besonders ausgeprägt, wenn das "Absolute Crack Tip Opening" kleiner als die Korngröße des Materials ist [182].

Oxid-Induziertes-Rissschließen

Der für die Schwingungsrisskorrosion wichtigste Rissschließeffekt ist das Oxid- oder Korrosionsprodukt-Induzierte-Rissschließen. Hier wird davon ausgegangen, dass der Werkstoff mit dem umgebenden Medium reagiert und, dass sich auf der frisch erzeugten Oberfläche eine Oxid- bzw. Passivschicht bildet. Diese wirkt wie ein Keil hinter der Rissspitze und trägt maßgeblich zur Erniedrigung der zyklischen Belastung an der Rissspitze bei [106]. Diese Form des Rissschließens ist allerdings nur bei niedrigem Risswachstum und in oxidierenden Medien

möglich, wie die Arbeiten von *Suresh et al.* [166] gezeigt haben. *Suresh et al.* [166] haben Rissfortschrittskurven bei unterschiedlichen R-Werten an einem martensitischen Stahl in feuchter Luft, Wasserstoff- und Helium-Atmosphäre aufgenommen und konnten dadurch deutlich die Wirkung dieser Riss-schließeffekte aufzeigen. Abbildung 2.35 zeigt die Kurven für Luft und Wasserstoffatmosphäre, die Kurven in Helium sind denen in Wasserstoff äquivalent [166].

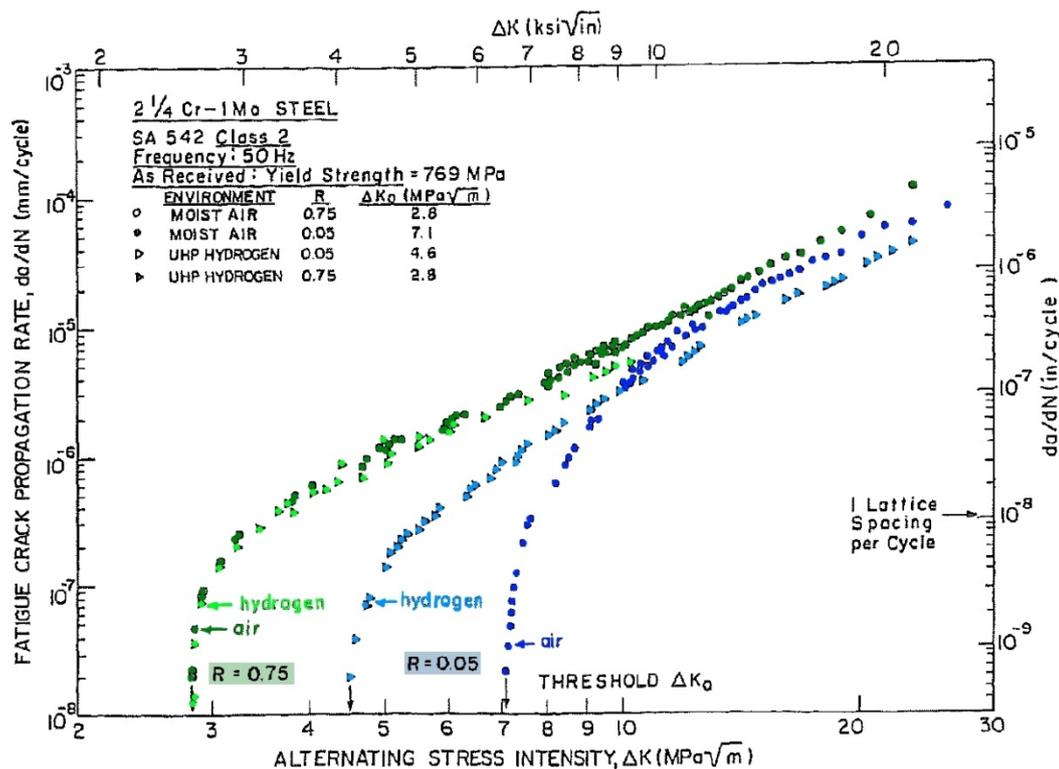


Abbildung 2.35: Einfluss des R-Wertes auf unterschiedliche Riss-schließeffekte in martensitischem Stahl in feuchter Luft und H₂ [166]

Bei hohem R-Wert tritt kein Riss-schließen auf, bei niedrigem R-Wert ist das Riss-schließen in feuchter Luft deutlich ausgeprägter als in trockenem Wasserstoff oder Helium. Erstaunlicherweise trägt in diesem Fall der trockene Wasserstoff auch nicht zu einer Erhöhung der Rissfortschrittsrate durch Versprödung im martensitischen Stahl bei, allerdings könnte auch die Frequenz von 50 Hz hierfür zu hoch sein. Da Oxid-Induziertes-Riss-schließen bei steigender Belastung an Bedeutung verliert, ist das Risswachstum ab etwa 10 MPa \sqrt{m} in allen Medien und unabhängig vom R-Wert gleich. Laut *Suresh et al.* [166] bilden sich in oxidierenden Medien Korrosionsprodukte aus, die bei geringer Riss-spitzenöffnung kontinuierlich aufeinander gepresst und verdichtet werden (Reibkorrosion). An Luft konnten Oxidschichtdicken von bis zu 0,2 μm festgestellt werden, was etwa dem hundertfachen der Dicke einer Passivschicht

entspricht, die sich spontan an Luft ausbilden würde. Auf den Bruchflächen können auch nur bei geringen Belastungen derartig dicke Oxidschichten festgestellt werden, da sowohl Oxid-Induziertes-Rissschließen als auch Rauigkeit-Induziertes-Rissschließen bei hohen Belastungen verschwindet [166]. Oxid-Induziertes-Rissschließen wurde sowohl an austenitischen Mn-Cr Stählen in Luft und Wasser als auch in austenitischem Cr-Ni Stahl (304L (X5CrNi18-10)), ebenfalls in sauerstoffreichem Wasser, festgestellt [189,190].

Vom ingenieurtechnischen Standpunkt her sind Oxid-Induzierte-Rissschließeffekte durchaus positiv, da Rissfortschrittsraten verlangsamt und der Schwellwert für Risswachstum zu höheren Werten verschoben wird. Risse können unter korrosiven oder oxidierenden Bedingungen deutlich langsamer wachsen als an Luft oder im Vakuum, allerdings ist deren Verhalten schwer quantifizier- und vorhersagbar [182]. Es besteht nicht unbegründeter Weise die Möglichkeit, dass sich die chemischen Bedingungen im Riss bzw. an der Rissspitze ändern oder die Korrosionsprodukte aus dem Riss heraustransportiert werden. Vor allem muss die Ausprägung aller Rissschließeffekte im Bereich des Schwellwertes, die die Rissfortschrittsrate verlangsamen, kritisch bewertet werden, da diese bei höheren Belastungen nicht mehr wirksam sind und es zu einem rascheren Rissfortschritt kommen kann. Insofern wäre ein Bruchmechanik-Konzept notwendig, das sämtliche Korrosionsphänomene berücksichtigt, Reaktionskinetiken implementiert und Rissschließeffekte unter derart komplexen Bedingungen quantifizieren kann [132,167].

2.3.8 Frequenz

Eine Diskussion über Schwingungsrisskorrosion wäre nicht komplett, würde nicht das Thema der Frequenz behandelt werden. Gerade diese Komponente bewirkt die größten Auswirkungen auf das Verhalten eines Werkstoffes in einem umgebenden Medium. Mit sinkender Frequenz wird der chemischen Komponente der Schwingungsrisskorrosion mehr Zeit gegeben. Dies wiederum kann unterschiedliche Korrosionsarten bewirken, und stellt die Qualität der Passivschicht sowie das Repassivierungsverhalten in den Mittelpunkt. Auch die Qualität der Passivschicht steigt mit der Dauer der Ausheilung, was je nach Bedingungen über 40 Tage dauern kann [191]. Besonders bei hochlegierten chemisch beständigen Stählen, kann eine falsche Behandlung, Lagerung oder Bearbeitung katastrophale Auswirkungen nach sich ziehen. Das Problem der Frequenz in punkto Schwingungsrisskorrosion ist, dass es keinerlei Normen oder Richtlinien gibt, die klare Aussagen darüber treffen, in welchem Frequenzbereich

Schwingungsrisskorrosion stattfindet. Gerade bei Versuchen mit austenitischen Stählen schwanken die Frequenzen je nach Autor von 0.01 Hz bis 100 Hz [147,192]. Teilweise wird eine Frequenz von 2.3 Hz schon als zu hoch angesehen [170]. Im Allgemeinen kommt es mit einer Absenkung der Frequenz zu einem rascheren Rissfortschritt und einem stärkeren Abfall der Ermüdungsfestigkeit in korrosiver Umgebung, unabhängig von Material, Medium und Frequenzbereich [2,3,149,173,176,193,194]. Akid [147] stellt bei einer Änderung der Frequenz von 10 Hz auf 0.01 Hz ein Absinken der Ermüdungsfestigkeit von 70% bei gleicher Last fest. Die Abhängigkeit der Frequenz von der Rissfortschrittsrate bei einer Aluminiumlegierung ist in Abbildung 2.36 dargestellt.

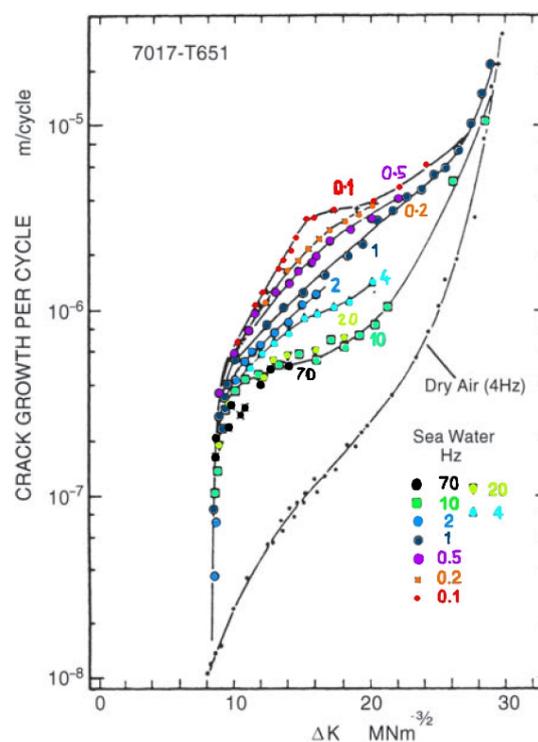


Abbildung 2.36: Einfluss der Frequenz auf den Rissfortschritt in einer 7017 Aluminium-Legierung in künstlichem Meerwasser [6]

Der Rissfortschritt wird einerseits durch das Medium, und andererseits mit sinkender Frequenz erhöht. *Gangloff* [195] teilt die Abhängigkeit der Rissfortschrittsrate von der Frequenz in drei Bereiche ein:

(1) Nur zeitabhängig $da/dN \propto (1/\alpha f)$ Gleichung 8

(2) lastwechsel- und zeitabhängig $da/dN \propto (1/\alpha f)^\beta$ Gleichung 9

(3) Nur lastwechselabhängig

In Gleichung 8 und Gleichung 9 beschreibt da/dN den Rissfortschritt, f die Frequenz, α einen Parameter, der die Proportionalität von Schwingungsrissschädigung zu Lastwechsel angibt und β ein Faktor in der Größenordnung von 0.5. In Bereich drei ist die Rissfortschrittsrate zwar mediumsunterstützt, aber unabhängig von der Frequenz. Des Weiteren ist *Gangloff* [195] der Meinung, dass ganz allgemein der Rissfortschritt bei sinkenden Frequenzen einerseits positiv (Oxid-Induziertes-Riss schließen) andererseits negativ (Versprödung durch Wasserstoff) beeinflusst werden kann. Zu diesem Schluss kommt auch *Krishnan* [196], der Versuche an Duplex-Stählen in 3.5 %iger NaCl-Lösung bei 1 Hz und 0.1 Hz durchgeführt hat. Hiermit vergleichbar sind Untersuchungen an HSLA-Stählen, wo ein Grenzwert des Spannungsintensitätsfaktors festgestellt wurde und es bei geringerer Frequenz zu einem schnelleren oder langsameren Rissfortschritt kam. Begründet wurde dies wiederum mit stärkerem Einfluss von Wasserstoff (schnelleres Risswachstum bei hoher Spannungsintensität) und Riss schließeffekten (langsames Risswachstum bei niedriger Spannungsintensität) [197].

In den Arbeiten von *Akid* [122,123,198] ist immer die Rede von Schadensakkumulation und der Dauer, bis sich eine Lochkorrosionsstelle zu einem Riss entwickelt, da gerade dieser Zeitraum die Lebensdauer von Komponenten bestimmt. Diesbezüglich kann allerdings auch argumentiert werden, dass nicht der Zeitraum des Überganges von Loch zu Riss bestimmend ist, sondern der Zeitraum, bis zum Einsetzen einer ersten korrosiven Schädigung (keine (Loch-) Korrosion, kein Riss). Risse werden in passivierbaren Metallen unter zyklischer Belastung immer an Lochkorrosion initiiert, auch wenn die Lochkorrosion vor der zyklischen Belastung stattgefunden hat, da Lochkorrosion mit einer Kerbe (Spannungsüberhöhung) gleichzusetzen ist. Dies sollte vor allem dann berücksichtigt werden, wenn zyklische Belastungen unterbrochen werden, da zwar die mechanische Belastung unterbrochen werden kann, die korrosive allerdings nicht. Dahingehend argumentiert auch *Bock* [199], der unterschiedliche austenitische Stähle in 3 %iger NaCl-Lösung bei Frequenzen zwischen 0.17 Hz und 1.6 Hz untersucht hat. Obwohl er keinen signifikanten Einfluss der Frequenz festgestellt hat, gibt er zu bedenken, dass die Einsatzdauer eines Materials die Prüfzeit zum Erreichen des definierten Ermüdungsfestigkeitsniveaus überschreiten kann, und dass deswegen besondere Vorsicht geboten ist.

Die Auslagerungsdauer und damit verknüpft die Frequenz spielen bei jeglicher Korrosionsart eine wesentliche Rolle, da die meisten Metalle in ihrer oxidierten Form thermodynamisch stabiler sind, und dieser Zustand angestrebt wird.

2.3.9 Beanspruchungsart

Prinzipiell sinkt die Ermüdungsfestigkeit mit steigender Zugmittelspannung und abnehmender Amplitude, wobei auch bei steigender Festigkeit die Empfindlichkeit auf die Mittelspannung zunimmt [106,107,108,109]. In Bezug auf das umgebende Medium sind Prüfungen im Zugschwellbereich definitiv am kritischsten.

In der Bruchmechanik gilt Modus I, also reine Zugbeanspruchung, als kritischere Belastung als Modus II (Schubbeanspruchung senkrecht zur Rissfront) und Modus III (Schubbeanspruchung längs der Rissfront). Überwiegend breiten sich Risse gemäß Modus I aus, da hier Zugbeanspruchungen senkrecht zur Rissfront vorliegen und der Rissfortschritt in den beiden anderen Modi durch Reibung der Rissflanken behindert wird [106,107]. In der Praxis treten in den seltensten Fällen Belastungen rein nach Modus I auf, sondern eher gemischte Formen. Bruchmechanismen sind insofern immer auf Modus I (dieser benötigt die geringste Energie zur Rissverlängerung), oder eine Mischung von Modus I bis III, zurückzuführen. Rissfortschritt rein nach Modus III wurde bisher nicht bestätigt [200].

Multiaxiale Ermüdungsversuche stellen die komplexen Belastungen, welche in der Realität an Bauteilen auftreten, im Labor nach. Die Summe der angreifenden Kräfte bestimmt, ob ein Riss wachstumsfähig ist oder nicht. Bei zyklischen Torsionsversuchen mit einer zusätzlichen Zugbelastung wurde die Ermüdungsfestigkeit in inerter Atmosphäre deutlich verringert, im Gegensatz zu einer zusätzlichen Zugbelastung. Zurückgeführt wird dies auf die Orientierung des Risses zu den angreifenden Kräften und der lokal vorliegenden Mikrostruktur. Im korrosiven Medium war die Art der zusätzlichen Belastung irrelevant und die Lebensdauer wurde wieder lediglich vom umgebenden Medium kontrolliert [147].

3. Praktische Versuche

3.1 Werkstoffe und Medien

In dieser Dissertation wurden sechs austenitische Stähle zweier unterschiedlicher Legierungskonzepte untersucht. Die Werkstoffe lagen in lösungsgeglühtem (LG) sowie in 14% und 27% kaltverfestigtem Zustand vor. Die Herstellung derartiger Stähle ist in einer vorangegangenen Arbeit eingehend beschrieben [129]. Diese vorhandene Arbeit stellt die Datenbasis dar, von der ausgehend eine weitere Differenzierung der Werkstoffe angestrebt wurde. Sämtliche untersuchten Werkstoffe wurden von der Fa. Böhler Edelstahl GmbH & Co KG in Kapfenberg als Stabstahlhalbzeug zur Verfügung gestellt, wobei die Kaltverfestigungen (KV) von Böhler-Ybbstal Profil GmbH über Stangenzug durchgeführt wurde. Die Durchmesser des Stabstahls betragen 25.5 mm (LG), 23.7 mm (14% KV) und 21.8 mm (27%KV). Diese Werkstoffe werden hauptsächlich für Schwerstangen in der Erdöl und –gas Exploration eingesetzt, können aber auch für Anwendungen in anderen Bereichen, wo es auf hohe Korrosionsbeständigkeit und hohe mechanische Festigkeit ankommt, eingesetzt werden.

Werkstoffe

Die Materialien wurden vorab mechanisch und chemisch charakterisiert sowie die Mikrostruktur in Gefügeuntersuchungen begutachtet. Die chemische Zusammensetzung wurde über Funkenspektroskopie und die exakten Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff über Verbrennungsanalyse ermittelt. Die wichtigsten Elemente der Werkstoffe sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Weiterführend werden für eine eindeutige Bezeichnung der Werkstoffe die Kurzbezeichnungen der Fa. Böhler Edelstahl verwendet. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die bisher durchgeführten Versuche, wobei diese Tabelle die Ergebnisse der Dissertation *Sonnleitner* [129] inkludiert. Ein **S** kennzeichnet die Versuche von *Sonnleitner* [129], ein **V1** die Versuche von *Vichytil* in dieser und ein **V2** einer vorangegangenen Arbeit [168].

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in Gew.-%

Bezeichnung Böhler Edelstahl	C	Cr	Mn	Ni	Mo	N	Si
A975	<0.03	27.40	2.80	29.40	3.30	0.28	0.31
A220	<0.02	17.50	1.80	14.70	2.80	0.10	0.31
P556	<0.06	18.60	21.30	1.70	0.60	0.67	0.13
P560	<0.06	21.10	23.00	1.50	0.30	0.85	0.21
P511	--	21.00	5.40	13.20	2.80	0.30	--
P576	--	20.00	20.00	7.50	2.30	0.70	--

Tabelle 3.2: Überblick durchgeführter Versuche, S Sonnleitner, V1 Dissertation und V2 Diplomarbeit Vichytil

Bezeichnung Böhler Edelstahl	Zyklische Polarisation	Repassivierungs- kinetik	Auslagerungs- versuche	Schwing- versuche	Rissfortschritts- messungen
A975	S	V1	S	S	V2
A220	V1	V1	V1	V1	V1
P556	S	--	S	S	V2
P560	V1	V1	V1	V1	--
P511	V1	V1	--	--	--
P576	V1	V1	--	--	--

Die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe A975, A220, P556 und P560 wurden bei 25°C und 120°C über einen Zugversuch in einer Langsamzugprüfmaschine der Fa. Messphysik, Modell "BETA 50", in inertem Glycerin ermittelt. Die Temperierung erfolgte über einen Umwälzthermostat der Fa. LAUDA, Modell "Ecoline 306ETM", mit externer Temperaturregelung (Pt100). Die mechanischen Eigenschaften sind in den Tabelle 3.3 bis 3.5 zusammengefasst. Bei den mechanischen Eigenschaften ist zu erwähnen, dass durch die Messung in Glycerin der Einsatz einer Feindehnmessung nicht möglich war. Die Dehnungsbestimmung erfolgte über den Verfahrenweg des Querhauptes. Dadurch unterliegen vor allem die Werte der Streckgrenzen $R_{p0.2}$ einer gewissen Ungenauigkeit. Die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe P511 und P576 wurden von der Fa. Böhler Edelstahl an Luft bei Raumtemperatur ermittelt. Der Werkstoff P511 lag in naturhartem Zustand vor.

Tabelle 3.3: Mechanische Eigenschaften der CrNiMo basierten Werkstoffe in Glycerin

Bezeichnung Böhler Edelstahl	Zustand	Temperatur [°C]	Streckgrenze $R_{p0.2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung A_t [%]
A975	LG	25	380	790	64
		120	300	690	62
	14%	25	770	940	36
		120	690	840	36
	27%	25	1090	1130	19
		120	990	1010	17
A220	LG	25	290	560	65
		120	240	500	54
	14%	25	610	670	45
		120	520	590	32
	27%	25	810	820	26
		120	720	750	18

Tabelle 3.4: Mechanische Eigenschaften der CrMnN basierten Werkstoffe in Glycerin

Bezeichnung Böhler Edelstahl	Zustand	Temperatur [°C]	Streckgrenze $R_{p0.2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung A_t [%]
P556	LG	25	560	920	65
		120	420	780	59
	14%	25	930	1100	39
		120	800	960	31
	27%	25	1080	1220	26
		120	990	1080	20
P560	LG	25	630	1000	69
		120	460	860	62
	14%	25	1060	1170	41
		120	870	1005	38
	27%	25	1330	1400	24
		120	1210	1230	20

Tabelle 3.5: Mechanische Eigenschaften der CrMnNiN basierten Werkstoffe an Luft, Daten Fa. Böhler Edelstahl

Bezeichnung Böhler Edelstahl	Zustand	Temperatur [°C]	Streckgrenze $R_{p0.2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung A_t [%]
P511	-	25	550	850	45
P576	LG	25	510	900	54

Von den Werkstoffen wurden metallographische Schriffe zur Gefügeuntersuchung hergestellt. Die Mikrostruktur wurde mittels V2A-Beize entwickelt und in einem Lichtmikroskop der Fa. Zeiss, Modell "Axio Imager.M1m", auf Korngröße und Ausscheidungen untersucht. In Abbildung 3.1 sind Aufnahmen der lösungsgeglühten Materialien zusammengestellt. Die Gefüge der kaltverfestigten Materialien besitzen lediglich eine mit dem Grad der Kaltverfestigung ansteigende Anzahl an Verformungszwillingen. Verformungsinduzierter Martensit wurde, genausowenig wie Anzeichen von δ -Ferrit, bei keinem der Materialien festgestellt. Sämtliche Materialien weisen ein rein austentisches Gefüge auf.

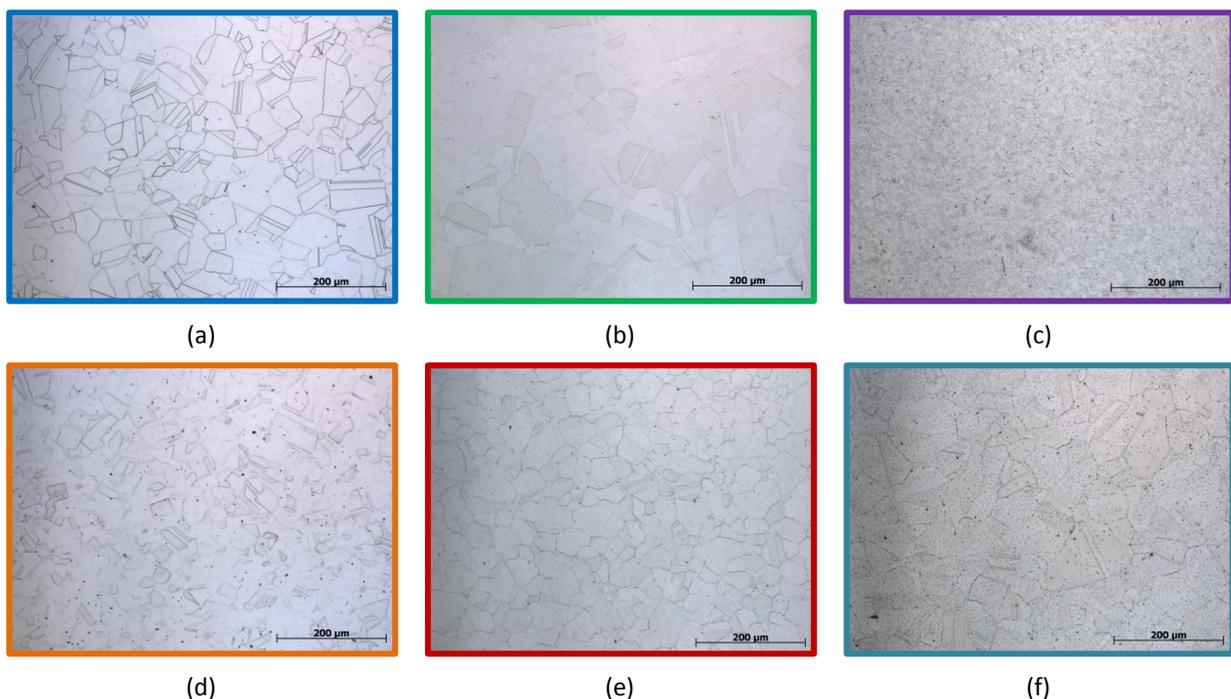


Abbildung 3.1: Gefügeaufnahmen der untersuchten Materialien in lösungsgeglühtem Zustand, A975 (a), A220 (b), P511 (c), P556 (d), P560 (e) und P576 (f)

Die Werkstoffe A975, A220, P556, P560 und P576 sind ausscheidungsfrei. Der Werkstoff P511 scheint im geringen Ausmaß nichtmetallische Einschlüsse zu enthalten. Die mittlere Korngröße

des Werkstoffes A220 beträgt ca. 95 μm , die des Werkstoffes A975 60 μm . Bei dem CrMnN Werkstoff P560 liegen die Mittelwerte der Korngröße bei ca. 50 μm , und bei dem Werkstoff P556 bei ca. 35 μm . Besonders feinkörnig ist der Werkstoff P511 mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 8 μm . Der nickelhaltige CrMnN Austenit P576 besitzt eine mittlere Korngröße von ca. 64 μm .

Medien

Die elektrochemischen Messungen (zyklische Polarisation, Repassivierung) wurden in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 25°C, 40°C und 120°C sowie in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 25°C, 40°C, 50°C und 70°C durchgeführt. Als Medien für die mechanischen Versuche (Schwingversuche und Rissfortschrittsmessungen) dienten hauptsächlich 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung und inertes Glycerin, die jeweils auf 120°C temperiert wurden. Punktuell wurden hier auch Versuche in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 25°C und 70°C durchgeführt. Zur Herstellung der Salzlösungen diente Kalziumchlorid-Dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und deionisiertes Wasser.

3.2 Versuchsaufbau

Die folgenden experimentellen Details sind für alle Versuche gültig und werden in weiterer Folge, mit Ausnahme von Abweichungen, nicht extra erwähnt. Allgemein wurden für sämtliche Versuche doppelwandige Glaszellen verwendet, wobei die Temperierung über einen externen Umwälzthermostaten der Fa. LAUDA, Modell "Ecoline 306ETM", und externer Temperaturregelung mittels Pt100 erfolgte. Als Heizmedium diente Silikonöl der Fa. LAUDA, Produkt "LAUDA Therm 180TM". Die Temperatur konnte dadurch auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden.

Dem Abdampfen des Elektrolyten wurde mit einem Kondensatkühler vorgebeugt. Die Reinigung der Proben, vor und nach jedem Versuch, erfolgte jeweils in deionisiertem Wasser und vergälltem Ethanol in einem Ultraschallbad. Dieser Reinigung folgte stets eine Trocknung für mindestens 10 Minuten in einem 105°C heißen Trockenschrank.

Für eine definierte Oberfläche wurden alle Proben, bis auf diejenigen für die Rissfortschrittsmessungen, electropoliert. Es wurden jeweils ca. 100 μm von der Oberfläche abgetragen, um Eigenspannungen, die aufgrund der spanenden Bearbeitung eingebracht wurden, zu minimieren und eine gleichmäßige Oberfläche geringster Rauigkeit zu erreichen.

Zusätzlich wurden durch das Elektropolieren oberflächige, unedle nichtmetallische Einschlüsse herausgelöst. Bei CrNiMo und CrMnNiN Werkstoffen wurde jeweils eine Stromdichte von ca. 240 mA/cm^2 eingestellt und bei den CrMnN Stählen eine Stromdichte von ca. 160 mA/cm^2 . Als Elektrolyt diente eine Mischung aus H_3PO_4 und H_2SO_4 der Fa. Poligrat GmbH, Produkt "Polygrat E268TM". Die Dauer des Elektropolierens betrug bei den CrNiMo Proben jeweils ca. 30 Minuten, bei den CrMnN Werkstoffen ca. 60 Minuten und bei den CrMnNiN Stählen ca. 45 Minuten.

Für einen definierten Ausgangszustand und eine gleichmäßig ausgeheilte Passivschicht wurden alle Proben für mindestens eine Woche in einem Exsikkator gelagert.

Elektrochemische Versuche

Als elektrochemische Versuche wurden potentiodynamische Versuche (zyklische Polarisation bzw. Stromdichte-Potential Kurve) durchgeführt. Mit diesen Versuchen wurden die Werkstoffe in dem jeweiligen Medium und bei der jeweiligen Temperatur charakterisiert. Aus den ermittelten Kurven lässt sich das statische ($E_{\text{OCP,Stat}}$) und dynamische ($E_{\text{OCP,Dyn}}$) Ruhepotential, die Korrosionsstromdichte am Ruhepotential (i_{OCP}), die Passivstromdichte (i_{Pass}), das Repassivierungspotential (E_{R}), die Potentiale bei $10 \mu\text{A/cm}^2$ ($E_{10 \mu\text{A/cm}^2}$) und $100 \mu\text{A/cm}^2$ ($E_{100 \mu\text{A/cm}^2}$), sowie die Breite des Passivbereiches ΔE_{Pass} bestimmen. Des Weiteren geben die Form der Kurve und die Ausprägung der Hysterese Auskunft über die Beständigkeit und das Verhalten bei Lochkorrosion [201,202,203].

Als Proben (Arbeitselektroden) dienten Zylinder des jeweiligen Stangenmaterials mit einer Dicke von 5 mm. Die Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurve erfolgte mit einem Potentiostaten der Fa. GAMRY, Modell "Reference 600TM". Als Gegenelektrode diente Platin und als Referenz wurden selbst gefertigte Silber-Silberchlorid-Elektroden (Ag/AgCl) verwendet. Die Referenzelektroden wurden vor jeder Messung mit einer Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) kalibriert ($-44 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$ gegen SCE in gesättigtem KCl bei 25°C).

Gegen- und Referenzelektrode wurde vor jeder Messung in konzentrierter HCl gereinigt und ausgeglüht. Das Medium wurde über einen magnetischen Rührknochen konstant mit 120 U/min gerührt. Die Kontaktierung der Arbeitselektrode erfolgte mit einem in Glas eingefassten Platindraht. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.2 ersichtlich. Vor jeder zyklischen Polarisation wurde eine Stunde lang das Ruhepotential gemessen und danach der potentiodynamische Versuch 100 mV unter dem ermittelten Ruhepotential gestartet. Der

Potentialvorschub betrug immer 200 mV/h, in positiver Richtung bis zu einer Stromdichte von 5 mA/cm² oder einem maximalen Potential von +2 V. Der Versuch stoppte automatisch bei einem Potential von -1 V. Für eine statistische Auswertung wurden pro Werkstoff, Zustand und Medium mindestens drei Versuche durchgeführt. Die Korrosionsprodukte wurden in 20 %iger HNO₃ aufgelöst, die Proben gereinigt und in einem Exsikkator gelagert.

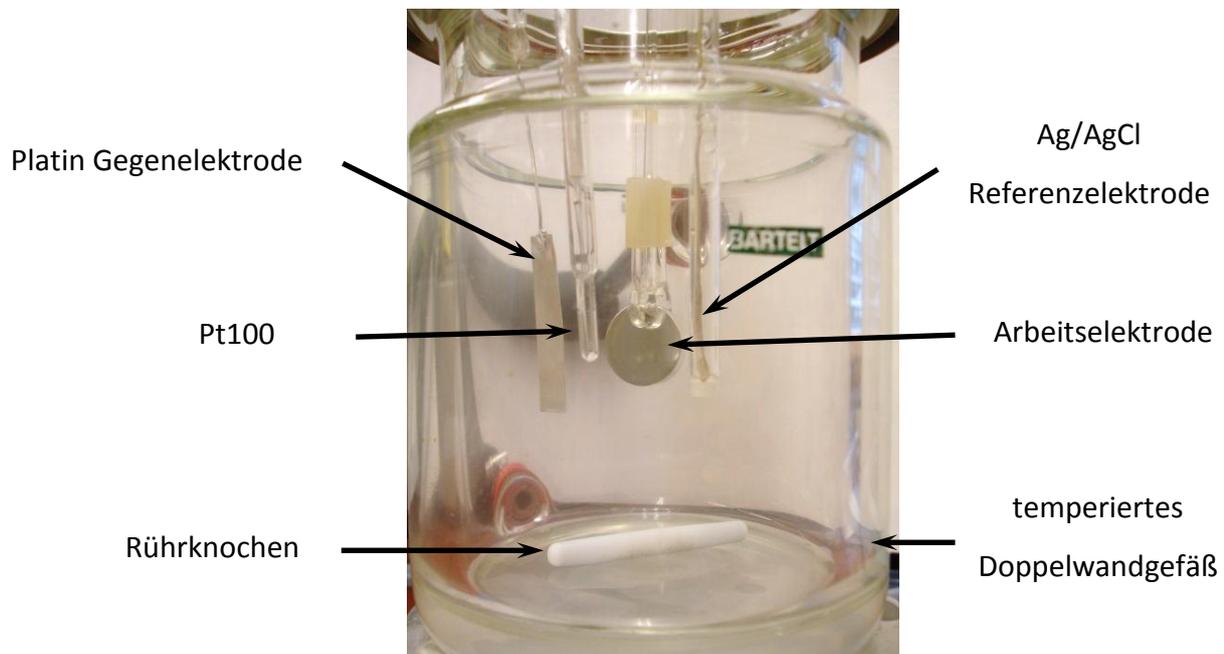


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau für die zyklischen Polarisations Messungen

Repassivierungskinetik

Bei diesen Versuchen wurde eine definierte Schädigung in die Arbeitselektrode eingebracht und damit die Probe aktiviert. Dies erfolgte ohne Aufprägung eines Potentials auf die Probe, womit sichergestellt war, dass sich die Probe am Ruhepotential befindet. Dadurch wurde die Schädigung während der zyklischen Belastung nachgestellt. Aus dem Kurvenverlauf der ausgewerteten Einzelmessungen lässt sich das Repassivierungsvermögen eines Werkstoffes in einem Medium und bei einer Temperatur ablesen. Der Prüfstand zu diesen Messungen wurde im Zuge einer Diplomarbeit von *Umgeher* [98] aufgebaut und das Messsystem entwickelt.

Als Arbeitselektroden dienten zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 17 mm. Die Probe verfügte über eine 1 mm starke Bohrung an der Rückseite für die Kontaktierung mit einem Nickeldraht. Nickel wurde als Kontaktierungsmaterial gewählt, da sein elektrochemisches Potential dem der Edelmessing sehr ähnlich ist und es gegenüber Cl⁻-haltigen Lösungen nur gleichförmigen Angriff zeigt. Die Potentiale des Nickels und der unterschiedlichen

Werkstoffe wurden vorab durch Messungen gegen SCE überprüft. Als Gegenelektrode wurde jeweils dasselbe Material wie für die Arbeitselektrode verwendet. Der Grund hierfür war, dass dadurch eine galvanische Elementbildung zwischen den beiden Elektroden ausgeschlossen werden konnte. Als Referenzelektrode dienten wiederum die Ag/AgCl Elektroden. Die Schädigung wurde mit einer Diamantspitze, die über Tellerfedern gespannt wurde, eingebracht. Die Diamantspitze wurde am unteren Bereich der Probenstirnfläche positioniert, und über das Gewinde der Halterung an die Probe herangeführt. Ein Detail der Elektrodenanordnung ist in Abbildung 3.3 ersichtlich.



Abbildung 3.3: Versuchsaufbau Repassivierungskinetik

Vor jeder Messung wurden die Ruhepotentiale von Arbeits- und Gegenelektrode für mindestens 20 Minuten gemessen. Für die Messung des Stroms wurde wiederum ein Potentiostat der Fa. Gamry, Model "Reference 600TM", als Null-Widerstand-Amperemeter verwendet. Für die Messung mussten Arbeits- und Gegenelektrode kurzgeschlossen werden, wodurch kurzzeitig ein geringer Strom floss, der innerhalb von ca. 30 s auf Werte <50 nA abfiel. Um diesen Einfluss auszuschließen wurde vor jeder Messung 90 s abgewartet bevor die Schädigung eingebracht wurde. Während der gesamten Messung wurde der Strom alle 0.1 s gemessen, der bei erfolgreicher Repassivierung auf Werte <50 nA abfiel. Maximal 300 s nach Aktivierung der Probe wurde der Versuch gestoppt. Aus den ermittelten Strom-über-Zeit-Kurven wurden Strom-über-reziproker-Ladung-Kurven ermittelt.

Auslagerungsversuche

Auslagerungsversuche dienen zur Ermittlung des Verhaltens eines Werkstoffes am Ruhepotential unter definierten Umgebungsbedingungen. Ziel ist es den reinen korrosiven Angriff des Mediums auf das Material zu untersuchen. Bestimmt wird üblicherweise die

Korrosionsrate über den Materialabtrag in mm/Jahr. Des Weiteren findet eine optische Überprüfung der Zeit statt, nach welcher bestimmte Korrosionsarten auftreten.

Hierzu wurden dieselben Proben wie für die zyklische Polarisation verwendet und, um Spaltkorrosion vorzubeugen, in Glashalterungen dem Medium ausgesetzt. Die Versuchszeiten betragen für den Werkstoff A220 7, 14 und 21 Tage und für den Werkstoff P560 1, 3, 7, 14 und 21 Tage. Die Auslagerung erfolgte ausschließlich in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung bei 120°C. Nach der Reinigung der Proben erfolgte die Auswertung mit bildgebenden Verfahren.

Schwingversuche

Der experimentell zeitintensivste Teil dieser Arbeit war die Aufnahme von Wöhlerkurven zur Ermittlung der Schwingfestigkeit der unterschiedlichen Werkstoffe bei einer definierten Schwingspielzahl. Die Auswirkung des Mediums und der Einfluss der Kaltverfestigung wurden untersucht.

Die Proben für die Schwingversuche wurden über spanabhebende Verfahren von der Fa. Stahl-Judenburg GmbH aus dem Stabstahl gefertigt. Die Proben waren entsprechend der Norm ASTM E466 [204], wobei für die Fertigung eine spezielle Fertigungsvorschrift vorlag um so wenig Kaltverfestigung wie möglich in das Material einzubringen. Für eine genaue Beschreibung der Probenpräparation wird auf die Dissertation von *Sonnleitner* [129] verwiesen. Die Probengeometrie mit Maßen und Toleranzen ist in Abbildung 3.4 ersichtlich. Als Prüfmaschinen standen servohydraulische Universalprüfmaschinen der Fa. Zwick, Model "HA50" (Kraftmessdose 50 kN), und der Fa. Schenck, Model "Hydropuls PSA" (Kraftmessdosen 32 kN und 100 kN), zur Verfügung. Ein Prüfstand ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben.

Die Frequenz betrug in korrosiver als auch in inerter Umgebung 20 Hz. Ein Spannungsverhältnis (R-Wert) von 0.05 wurde zur Prüfung unter rein zugschwellender Belastung gewählt. Die Lastaufbringung erfolgte gemäß einer sinusförmigen Wellenfunktion. Die Proben wurden in der Regel bis zum Bruch geprüft, bzw. nach einer Schwingspielzahl von $1.0 \cdot 10^7$ abgebrochen. Diese Schwingspielzahl wurde bereits in der Arbeit von *Sonnleitner* [129] als Ersatzgrenzschwingspielzahl definiert. Bei Erreichen dieser Schwingspielzahl galten die Proben als "Durchläufer". Die maximale Spannung (Schwingfestigkeit) bei der die Ersatzgrenzschwingspielzahl erreicht wurde, wurde auf 10 MPa mit mindestens drei Proben genau bestimmt.

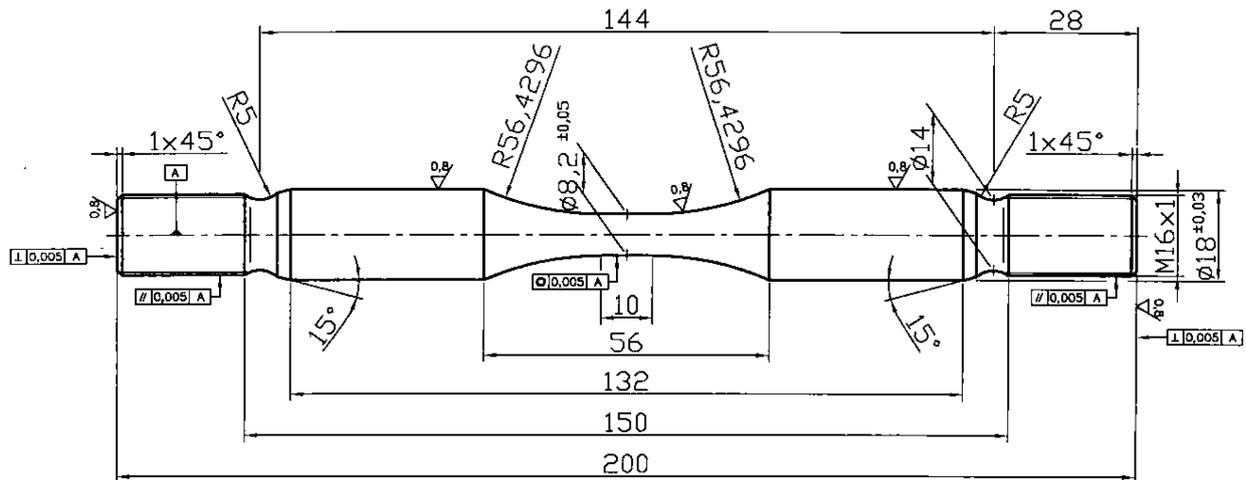


Abbildung 3.4: Probengeometrie Schwingprobe



(a)



(b)

Abbildung 3.5: Versuchsaufbau Schwingprüfung, Prüfstand (a) und Glazelle mit Probe (b)

Rissfortschrittmessungen

Rissfortschrittmessungen gaben Aufschluss über den Einfluss des Mediums und der Spannungsrissskorrosion auf den Rissfortschritt. Der Einfluss der Kaltverfestigung und der damit gesteigerten mechanischen Festigkeiten auf den Rissfortschritt sowie auftretende Oxid-Induzierte-Risschließeffekte sollten ebenfalls untersucht werden.

Als Proben für die Rissfortschrittmessungen wurden "Compact Tension" Proben (CT-Proben) verwendet. Die Proben besaßen eine Breite W von 16 mm und eine Dicke B von 4 mm. Die Anfangsriszlänge a_n exklusive des Ermüdungsanrisses betrug 4 mm. Die Lage der CT-Probe im Stabstahl (rot gefärbt) und eine CT-Probe mit Bemaßung sind in Abbildung 3.6 ersichtlich. Die Proben wurden mechanisch bis zu einer Diamantkörnung von 3 μm poliert. Vor der Einbringung

des Ermüdungsanrisses wurde mit einer Rasierklinge und Diamantpaste die Probe angeschnitten. Die Ermüdungsrisse von mindestens 100 µm Länge wurden unter Druck bei einem R-Wert von 20, einer Frequenz von 100 Hz, und einem den CT-Proben entsprechenden ΔK von 16-20 MPa \sqrt{m} , je nach Werkstoff und Grad der Kaltverfestigung, eingebracht. Die Länge des eingebrachten Ermüdungsanrisses wurde im Lichtmikroskop vermessen. Daraus wurde der zyklische Spannungsintensitätsfaktor ΔK berechnet. Die Messungen wurden jeweils bei einem ΔK von 2.5 MPa \sqrt{m} gestartet, falls innerhalb von 24 h kein Rissfortschritt detektiert, wurde kam es zu einer Erhöhung um 0.5 MPa \sqrt{m} .

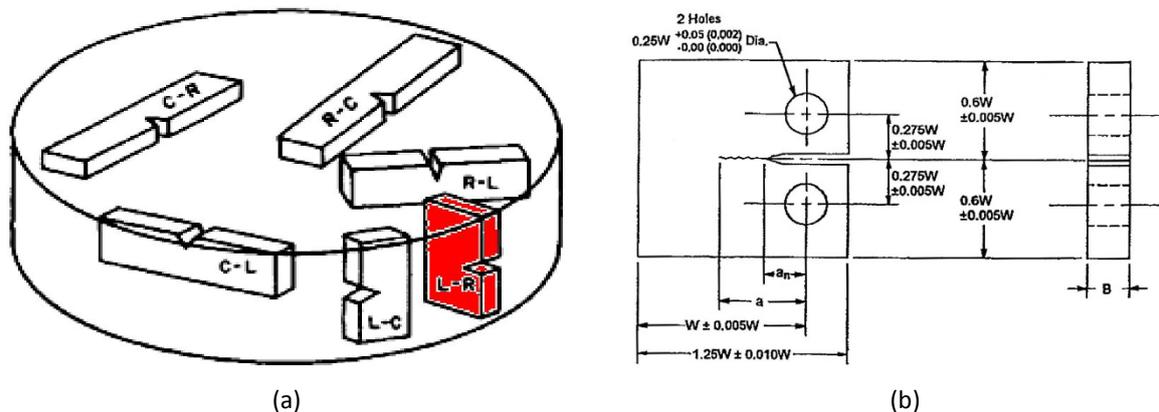


Abbildung 3.6: Lage der CT-Probe im Stabstahl (a) und CT-Probe mit Abmessungen (b)

Die Messungen wurden gemäß ASTM E647-00 [205] durchgeführt. Die Messung der Risslänge erfolgte über die Direkt-Potentialmethode, wobei eine Gleichstromquelle (Marke FUG, Modell "DC Power Supply NTN 140-6.5") und ein Nanovoltmeter der Fa. Keithley, Modell "2182A Nanovoltmeter" verwendet wurden. Die Messdrähte für eine konstante Stromversorgung von 8 A und die Potentialmessung waren wiederum aus reinem Nickel. Die Messdatenerfassung erfolgte PC unterstützt mit dem Programm "LabView 8.5", wobei die Risslänge gemäß der "Johnson Gleichung" (Gleichung 10) [206] berechnet wurde.

$$a = \left(\frac{2W}{\pi}\right) * \operatorname{acos} \left[\cosh \left(\frac{\pi * y}{2W} \right) / \left[\cosh \left[\left(\frac{V}{V_0} \right) * \operatorname{acosh} \left[\frac{\cosh \left(\frac{\pi * y}{2W} \right)}{\cos \left(\frac{\pi * a_0}{2W} \right)} \right] \right] \right] \right] \quad \text{Gleichung 10}$$

In Gleichung 10 beschreibt a [mm] die Risslänge, a₀ [mm] die Anfangsrisslänge, V [V] die gemessene Spannung, V₀ [V] die Bezugsspannung bei der Risslänge a₀, W [mm] die Probenweite und y [mm] den Abstand der Potentialabgriffspunkte. Für die zyklische Lastaufbringung wurden wiederum die servohydraulischen Universalprüfmaschinen der Fa. Zwick und Schenck

verwendet, wobei zur exakteren Steuerung jeweils eine 5 kN Kraftmessdose verwendet wurde. Die Probe war gegenüber den Hydropulsern durch in die Einspannungen eingebaute Keramikscheiben elektrisch isoliert. Ein Prüfstand ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Als Frequenz wurden wie bei den Schwingversuchen 20 Hz gewählt und ein Spannungsverhältnis von 0.05, bzw. zur Überprüfung des Einflusses von Risschließeffekten auch 0.5 und 0.8, eingestellt.

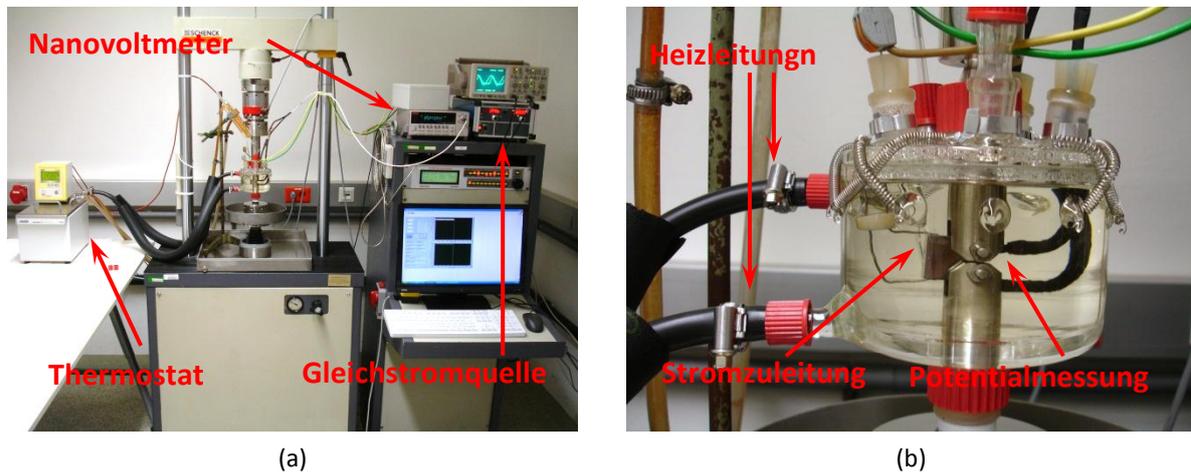


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau Rissfortschrittsmessungen (a) und Glaszelle mit CT-Probe und Messleitungen (b)

3.3 Versuchsauswertung

Elektrochemische Versuche

Aus den Daten von Potential und Strom erfolgte die Auswertung und graphische Aufbereitung mit MS Excel. Aus den erstellten Kurven wurden $E_{OCP,Dyn}$, E_R , $E_{10 \mu A/cm^2}$, $E_{100 \mu A/cm^2}$, ΔE_{Pass} und i_{pass} ausgelesen und statistisch ausgewertet. Die qualitative Beurteilung der Kurven stand trotzdem im Vordergrund.

Repassivierungskinetik

Aus den gemessenen Strom über Zeit (I/t) Verläufen wurden Diagramme von Strom über reziproker Ladung (I/q^{-1}) ausgearbeitet. Für die Daten wurden nur die streustrombereinigten Messwerte ab der Aktivierung (Strom-Peak) herangezogen. Die Ladung entspricht dem Integral von Strom- und Zeitintervallen gemäß Gleichung 10. In Abbildung 3.8 sind schematische I/t und I/q^{-1} Kurven dargestellt, die die Auswertung und Interpretation der Kurven verdeutlichen sollen.

$$q(t) = \int_{t_1}^{t_2} I * dt$$

Gleichung 10

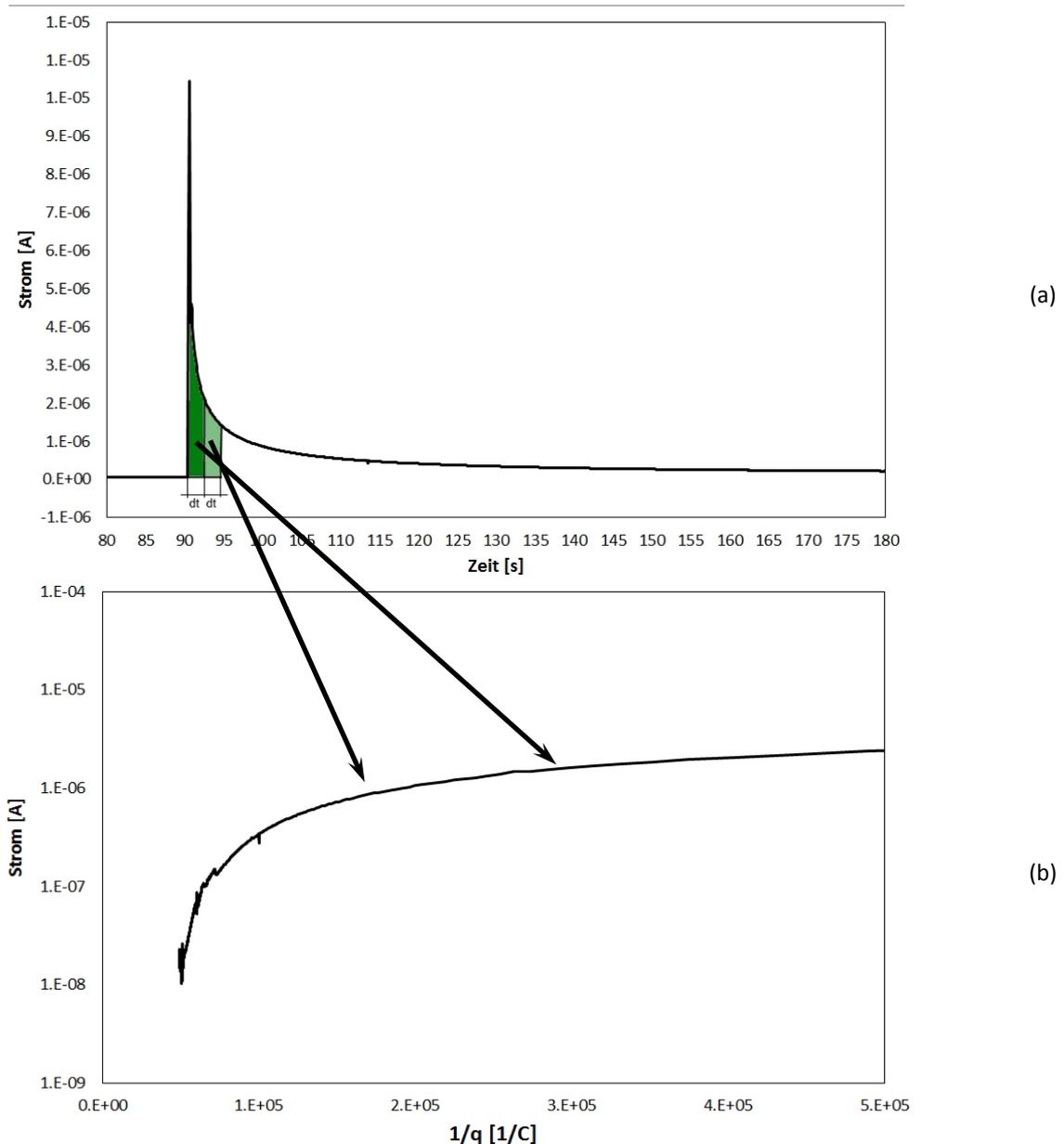


Abbildung 3.8: Schematische I/t (a) und I/q^{-1} (b) Kurven die Messung und Auswertung repräsentieren

Die Repassivierungskurven können je nach Werkstoff und Medium qualitativ in vier Verläufe unterteilt werden (Abbildung 3.9).

Die Kurven werden im Allgemeinen von rechts nach links gelesen, wobei das Repassivierungsverhalten eines Werkstoffes in einem Medium umso besser ist, je weiter rechts und tiefer die Kurve liegt.

Der "Sehr Gute" Verlauf (grüne Kurve) startet bei einem geringen Stromwert, verläuft sehr flach und endet bei einem geringen $1/q$ Wert. Die blaue Kurve zeigt durch die hohe Anfangsladung einen höheren Strompeak nach der Aktivierung an, der Strom fällt aber sehr schnell bei beinahe

gleichbleibender Ladung zu sehr geringen Werten ab, womit eine vollständigen Repassivierung erfolgte. Der Verlauf "Genügend" besitzt zu Beginn zwar einen geringen Strom, der aber nur sehr langsam, aber zu geringen Strömen im Bereich einiger 10-100 nA abfällt. Dieses Verhalten ist repräsentativ für eine Werkstoff-Medium-Kombination bei der Repassivierung eintritt, aber eventuell nicht erhalten werden kann (vgl. metastabiles Lochwachstum bzw. passivitätserhaltendes Medium). Die rote Kurve des Verlaufes "Nicht Genügend" zeigt zu Beginn ein ausgeprägtes Repassivierungsverhalten ehe sie den Wendepunkt erreicht und mit konstantem Strom weiterkorrodiert. In diesem Fall tritt keine Repassivierung der Probe ein. Bei Verläufen vergleichbar zu "Genügend" und "Nicht Genügend" wurde die Messung nach 300 s gestoppt.

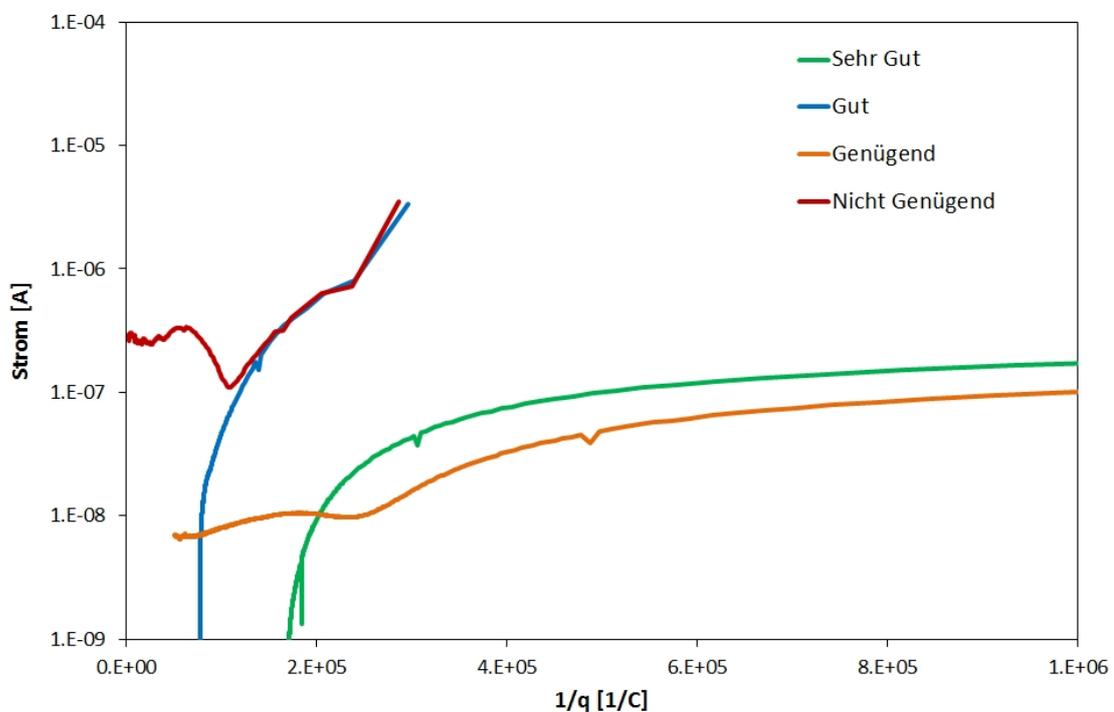


Abbildung 3.9: Qualitative Einteilung der Repassivierungskurven, Erläuterung siehe Text

Auslagerungsversuche

Materialabtrag in Form von gleichförmiger Korrosion wurde bei keinem Werkstoff festgestellt und insofern auch nicht ausgewertet. Die Oberflächen der Proben, die Loch- und/oder Spannungsrisskorrosion aufwiesen, wurden in einem Stereomikroskop der Fa. Zeiss, Modell "Discovery.V20", sowie einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Fa. Zeiss, Modell "EVO 50", untersucht und beurteilt. Im Fall von Spannungsrisskorrosion wurden einige Risse

geöffnet und die Bruchflächen im REM untersucht. Energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) wurde zur Oberflächenanalyse herangezogen.

Schwingversuche

Aus den aufgezeichneten Lastwechseln und der eingestellten Oberspannung wurde jeweils ein Wöhlerdiagramm erstellt. Aus den Unterschieden von korrosivem zu inertem Medium wurde die Reduktion der Schwingfestigkeit ermittelt. Die Bruchflächen ausgewählter Proben wurden zur Klärung des Bruchmechanismus teilweise in einem hochauflösenden Feldemissionselektronenmikroskop der Fa. Zeiss, Modell "Gemini ULTRA 55", sowie in einem "EVO Ma25" untersucht.

Rissfortschrittmessungen

Aus den aufgezeichneten Spannungswerten wurde über die Gleichung 10 die Risslänge berechnet und gemäß den Gesetzen der linear elastischen Bruchmechanik Rissfortschrittskurven erstellt. Die auswertbare Risslänge betrug je nach Festigkeit der unterschiedlichen Werkstoffe zwischen 10 mm und 14 mm, bei größeren Risslängen kam es bereits makroskopisch zu einer Einschnürung der Probe. Dies wurde bei der Auswertung berücksichtigt, da ab diesen Risslängen die plastische Zone zu groß wird und die Gesetze der linear elastischen Bruchmechanik nicht mehr angewandt werden können. Aufgrund der sekundlichen Messwerterfassung erfolgte eine Mittelung der Werte über 10800, 7200, 3600, 900 oder 300 Einzelmesswerte. Die gewählten Intervalle ergaben sich aus der Rissfortschrittsgeschwindigkeit. Die Mittelwerte aus gemessener Risslänge und berechnetem Spannungsintensitätsfaktor ergeben die Rissfortschrittskurven. Ausgewählte Bruchflächen wurden wiederum im Stereomikroskop und im REM untersucht.

4. Ergebnisse

4.1 Werkstoffgruppe CrNiMo

4.1.1 Elektrochemie und Repassivierung

Die zyklischen Polarisationskurven des Werkstoffes A220 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C in lösungsgeglühtem Zustand zeigt Abbildung 4.1, in 14% kaltverfestigtem Zustand Abbildung 4.2 und in 27% kaltverfestigtem Zustand Abbildung 4.3. In den rechten unteren Ecken ist jeweils eine Probe nach dem Versuch abgebildet. Bei allen Versuchen kam es unabhängig vom Grad der Kaltverfestigung zu einer ungleichmäßigen, wenig in die Tiefe gehenden Auflösung des Werkstoffes.

Alle Kurven weisen einen breiten Passivbereich E_{pass} von ca. 190 mV auf bei einer Passivstromdichte I_{pass} von $3 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Aus der statistischen Auswertung (Abbildung 4.4) lässt sich ableiten, dass die Kaltverfestigung keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften dieses Werkstoffes hat. Die Werte des 27% kaltverfestigten Materials sind tendenziell etwas edler, der Unterschied jedoch sehr gering. Die Repassivierungspotentiale E_R sind bei allen Werkstoffen positiver als die Ruhepotentiale E_{OCP} , was ein Zeichen dafür ist, dass der Werkstoff in dem Medium repassivieren kann. Die breite Hysterese ist ein Anzeichen für eine Anschärfung des Mediums, wie sie auch bei Lochkorrosion auftritt.

Der Vollständigkeit halber sind in Abbildung 4.5 zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes A975 in den drei Zuständen gezeigt. Die Daten stammen aus der Dissertation *Sonnleitner* [129]. Das Verhalten dieses Werkstoffes ist dem des A220 äquivalent.

Messungen bei geringerer Cl^- -Konzentration und niedriger Temperatur wurden nicht durchgeführt, da beide CrNiMo Werkstoffe, unabhängig von ihrer chemischen

Zusammensetzung und ihrem Grad der Kaltverfestigung, einen breiten Passivbereich aufweisen.

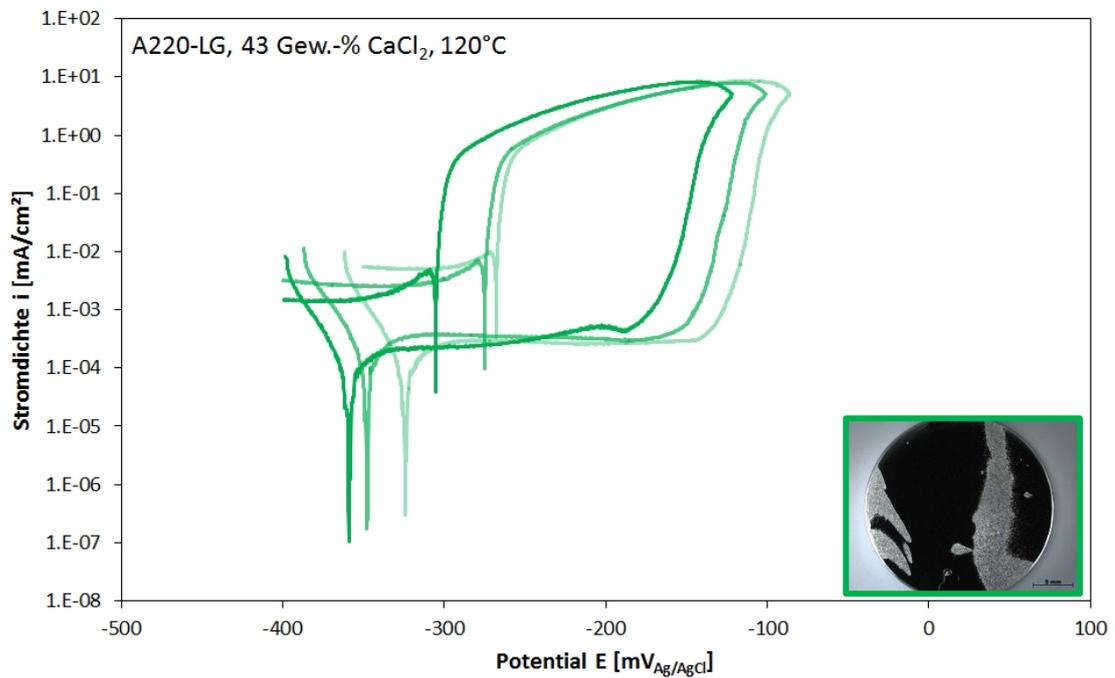


Abbildung 4.1: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes A220-LG, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

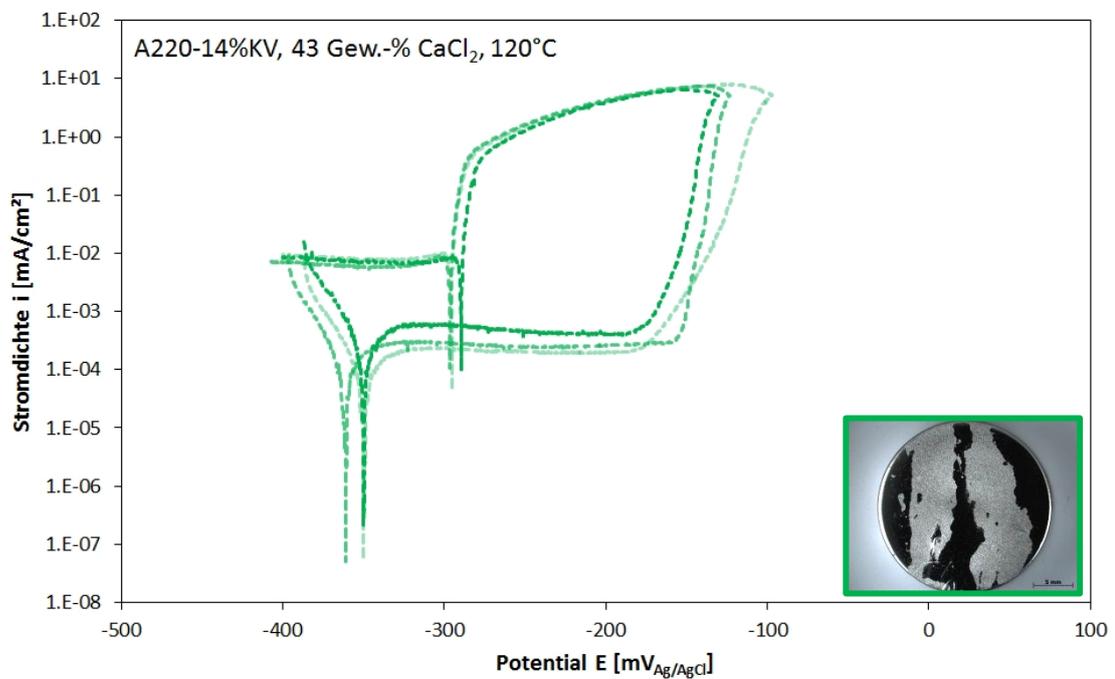


Abbildung 4.2: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes A220-14% KV, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

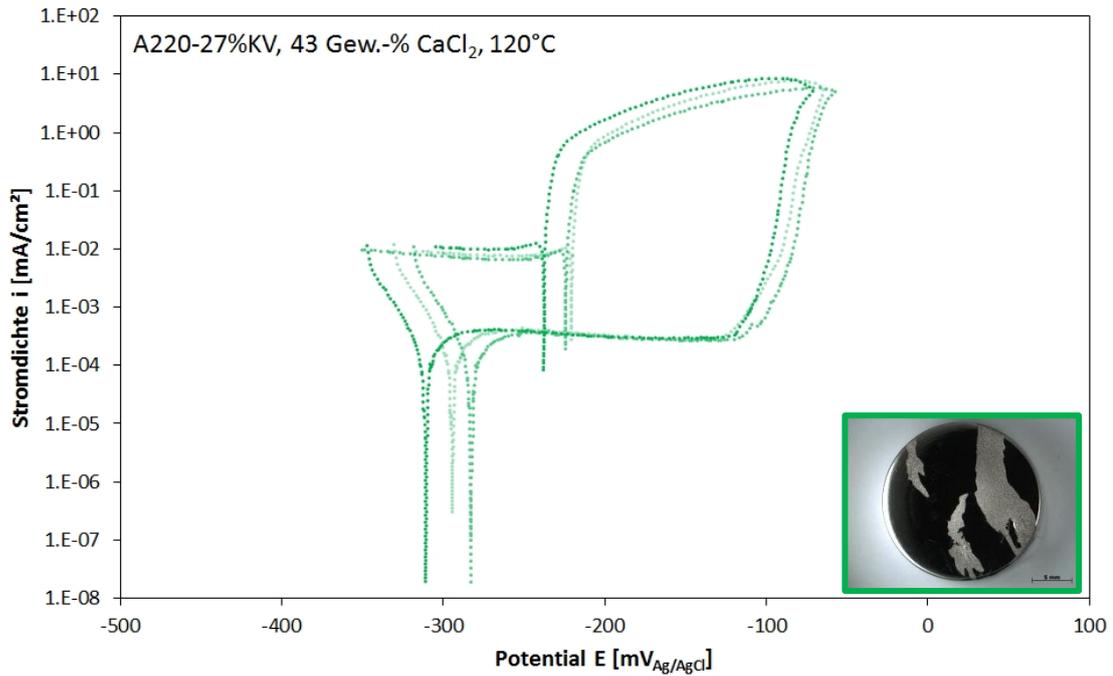


Abbildung 4.3: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes A220-27% KV, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

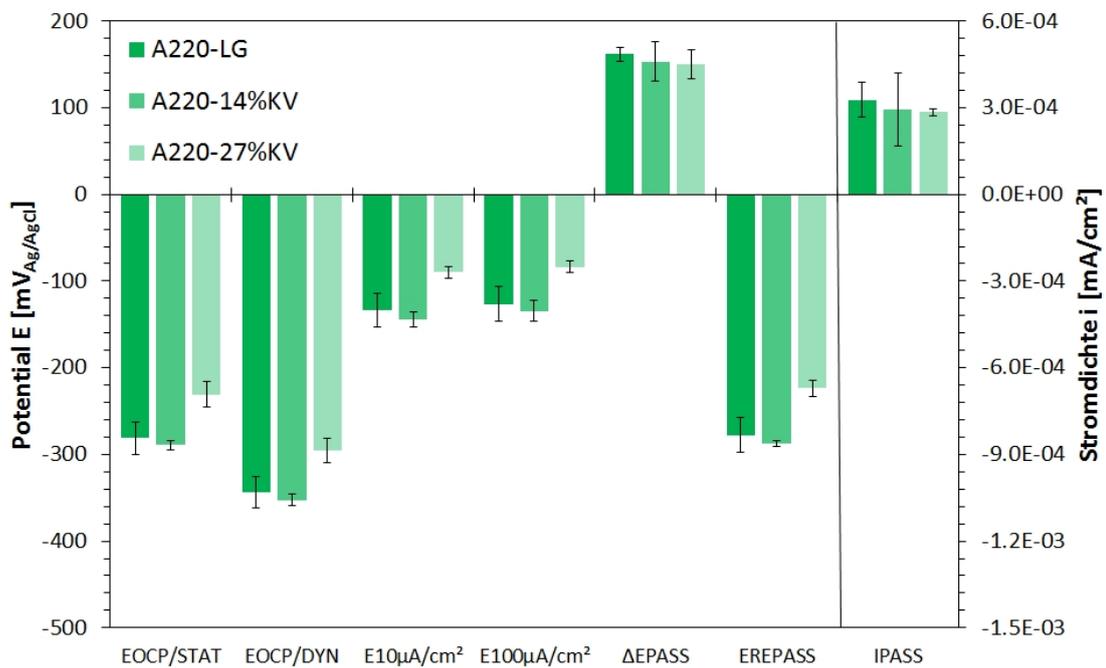


Abbildung 4.4: Statistische Auswertung der elektrochemischen Kennwerte des Werkstoffes A220, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

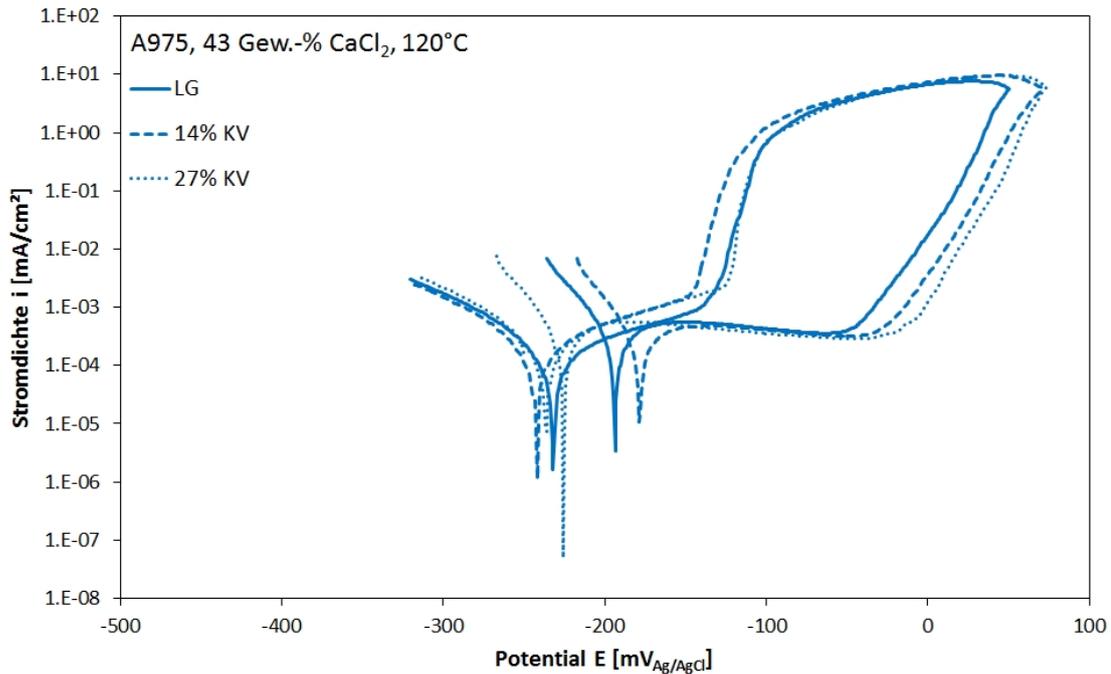


Abbildung 4.5: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes A975-LG, 14% KV und 27% KV, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , 200 mV/h [129]

Messungen zur Repassivierungskinetik wurden mit beiden Werkstoffen in lösungsgeglühtem und 27% kaltverfestigtem Zustand durchgeführt. Bei diesen Messungen kam es auch zu einer Variation der Cl^- -Konzentration und der Temperatur. In den folgenden Diagrammen ist jeweils nur eine Messung dargestellt, obwohl mindestens zwei Messungen durchgeführt worden sind. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist in der Diplomarbeit von *Umgeher* [98] enthalten.

Abbildung 4.6 zeigt die Repassivierungskurven des Werkstoffes A220 in lösungsgeglühtem und 27% kaltverfestigtem Zustand in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C , 40°C und 25°C . Es kommt unter allen Umgebungsbedingungen und unabhängig vom Kaltverfestigungsgrad zu einer vollständigen Repassivierung. In 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung geben die Kurven ein äquivalentes Ergebnis wieder (Abbildung 4.7). In beiden Cl^- -Lösungen scheint die Repassivierung mit steigender Temperatur aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit besser abzulaufen. Bei den Messungen bei 40°C kommt es sowohl in 43 Gew.-% CaCl_2 als auch in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung zu einem Abfall des Stroms in den Bereich von $2\text{-}3 \cdot 10^{-8}\text{ A}$, woraufhin die Messung nach 300 s gestoppt worden ist. Größere Datenmengen konnten von dem Potentiostaten nicht aufgezeichnet werden.

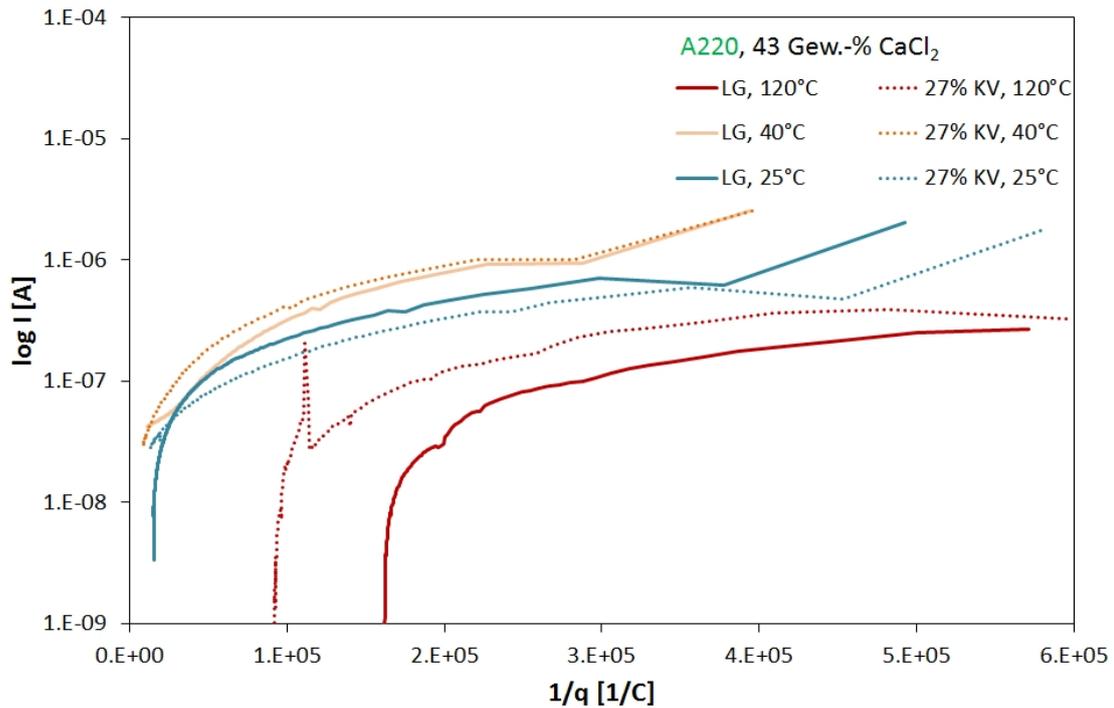


Abbildung 4.6: Repassivierungskurven des Werkstoffes A220-LG und 27% KV in 43 Gew.-% CaCl_2 bei 120°C, 40°C und 25°C

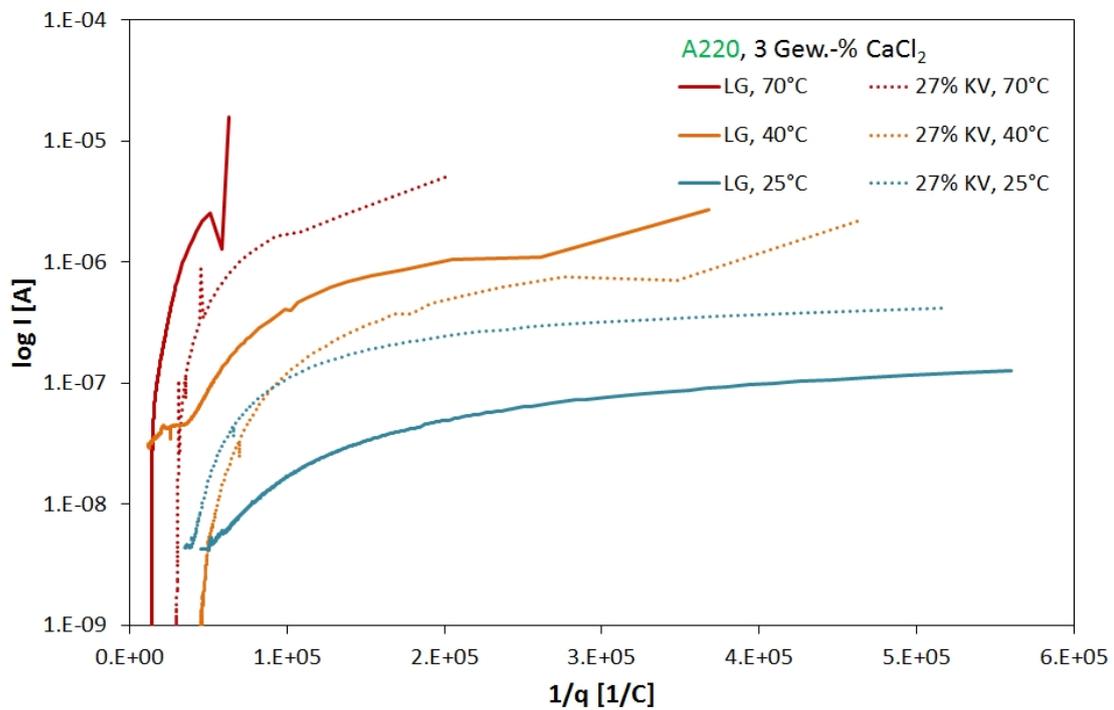


Abbildung 4.7: Repassivierungskurven des Werkstoffes A220-LG und 27% KV in 3 Gew.-% CaCl_2 bei 70°C, 40°C und 25°C

Der Werkstoff A975 zeigt sowohl im lösungsgeglühten als auch 27% kaltverfestigten Zustand in 43 Gew.-% CaCl_2 (Abbildung 4.8) und in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung (Abbildung 4.9) ein ausgeprägtes Repassivierungsverhalten. In 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung wurde die Messung in 25°C nach 300 s gestoppt, da der Abfall zu noch niedrigeren Stromwerten länger gedauert hätte.

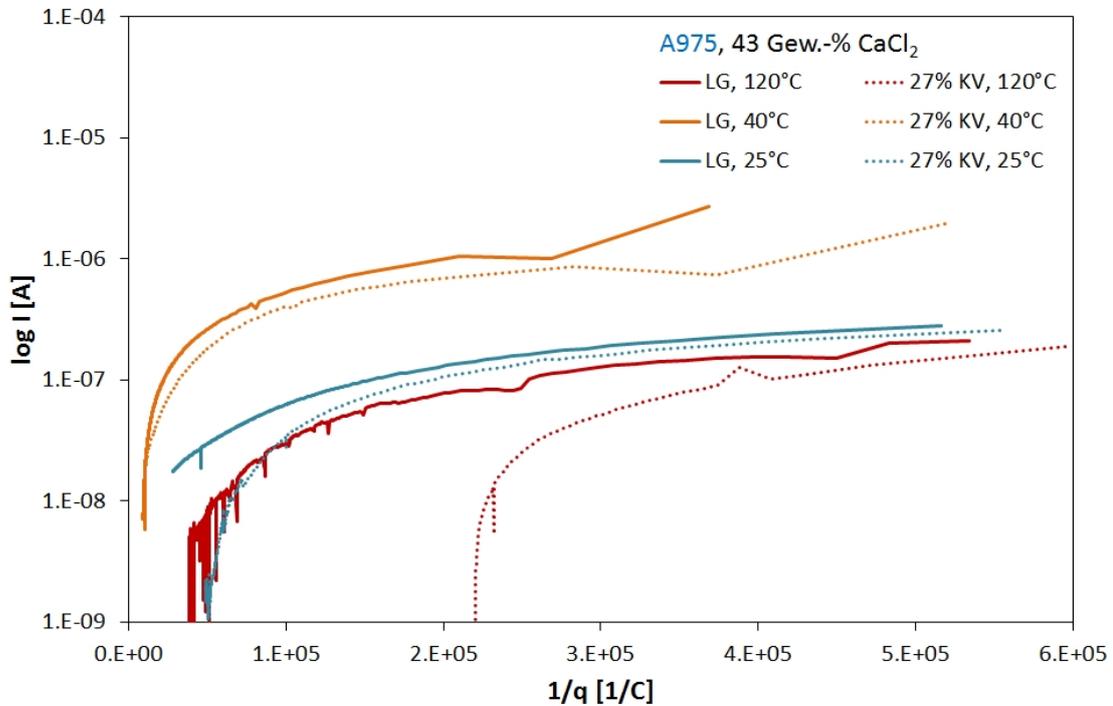


Abbildung 4.8: Repassivierungskurven des Werkstoffes A975-LG und 27% KV in 43 Gew.-% CaCl_2 bei 120°C, 40°C und 25°C

In 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung wurden deutliche Unterschiede zwischen lösungsgeglühtem und 27% kaltverfestigtem Zustand festgestellt. Die Kurven des kaltverfestigten Materials liegen tendenziell bei geringeren Strömen und niedrigeren Ladungen. Diesem Umstand wird jedoch keine weitere Bedeutung beigemessen, da auch das lösungsgeglühte Material einwandfrei repassiviert.

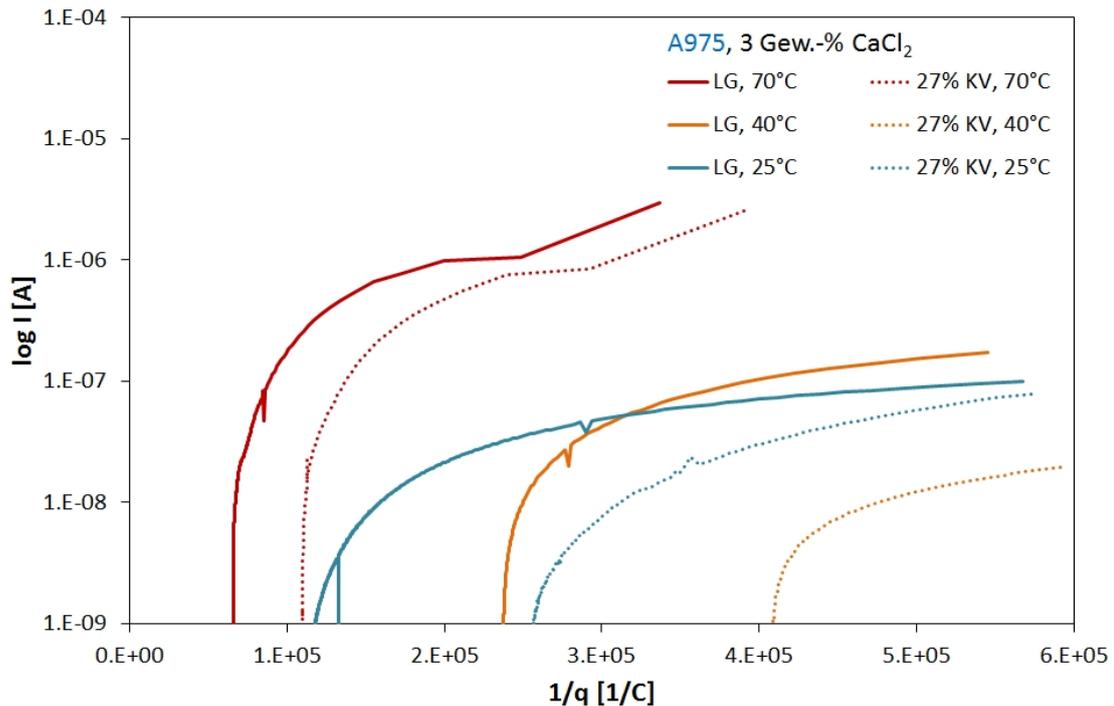


Abbildung 4.9: Repassivierungskurven des Werkstoffes A975-LG und 27% KV in 3 Gew.-% CaCl_2 bei 120°C, 40°C und 25°C

4.1.2 Auslagerungsversuche

Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche des Werkstoffes A220 sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Am beständigsten gegenüber Korrosion ist das lösungsgeglühte Material, welches erst nach siebentägiger Auslagerung in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C Lochkorrosion aufwies. Beide kaltverfestigten Werkstoffe wiesen bereits in einem Zeitraum von sieben Tagen Risse und Lochkorrosion auf.

Tabelle 4.1: Angriffsform des Werkstoffes A220 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C

Zeit [d]	A220-LG	A220-14% KV	A220-27% KV
7	Keine Korrosion		
14		Loch- & Spannungsrisskorrosion	Loch- & Spannungsrisskorrosion
21	Lochkorrosion		

In Abbildung 4.10 sind stereomikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von unterschiedlich lange ausgelagerten Proben unterschiedlichen Kaltverfestigungsgrades zusammengestellt. Loch- und Spannungsrisskorrosion zeigen die Bilder in den Abbildung 4.10a

und b. Abbildung 4.10c zeigt die Lochkorrosionsstelle in einer REM-Aufnahme. Deutlich zu sehen ist eine dicke, spröde Schicht neben dem Loch, welche hauptsächlich Sauerstoff enthält (Abbildung 4.10d).

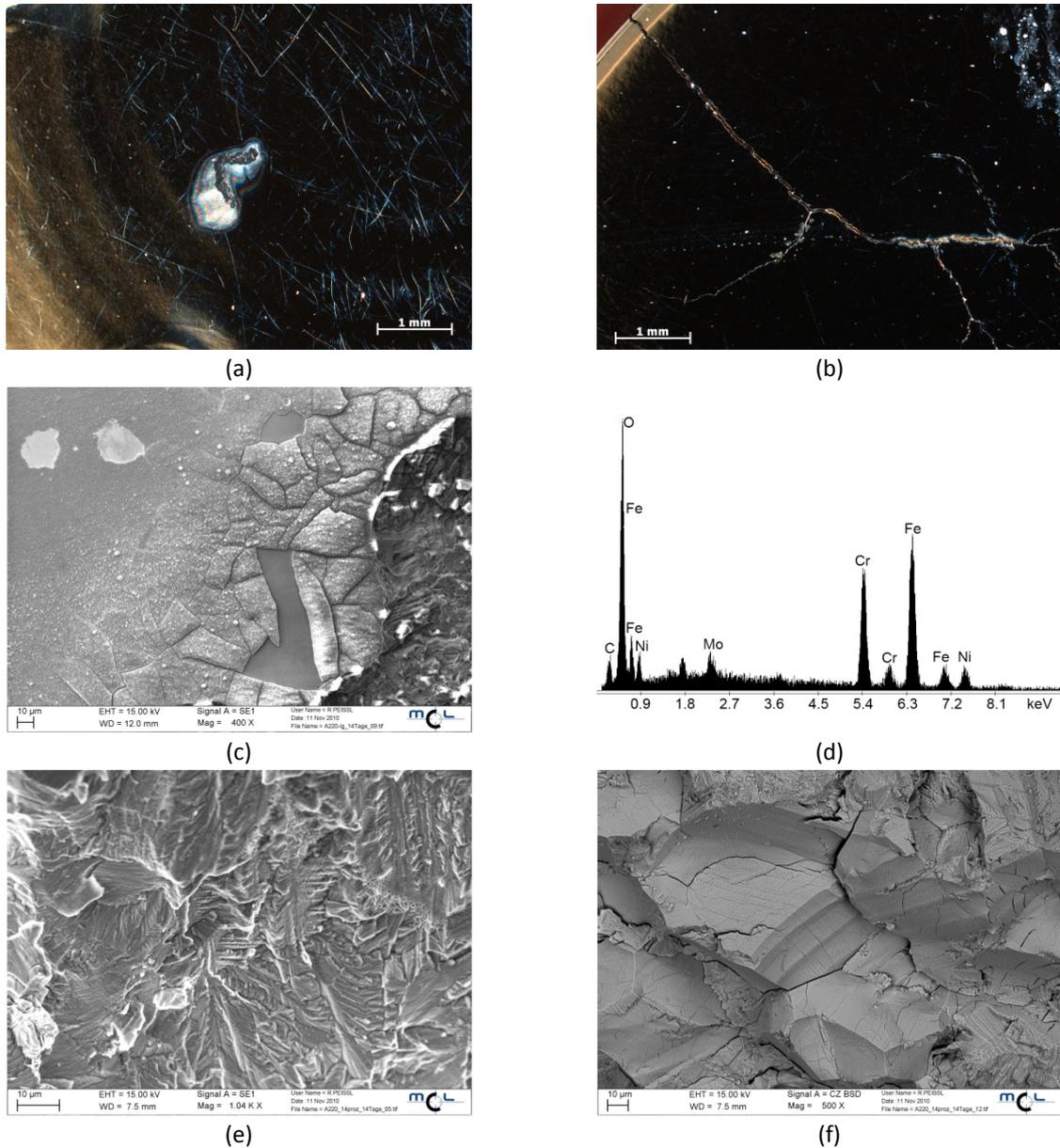


Abbildung 4.10: Auslagerungsproben A220 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C , Lochkorrosion (a), Spannungsrisskorrosion (b), Oxidschicht um Lochkorrosion (c), EDX-Spektrum der Oxidschicht in (c) (d), Spaltbruch mit Mikrofacetten eines geöffneten Risses (e) und BSD-Aufnahme eines geöffneten Risses, gemischt inter- und transkristallin mit Sekundärrissen (f)

Die Aufnahmen in den Abbildung 4.10e und f zeigen jeweils Detailaufnahmen eines geöffneten Risses. Erkennbar sind einerseits ein Spaltbruch mit Mikrofacetten in Abbildung 4.10e und in Abbildung 4.10f ein gemischt trans- und interkristallines Bruchgeschehen mit einer deutlichen Anlösung von Korngrenzen und einer erheblichen Anzahl an Sekundärrissen in einer

Rückstreuelektronen-Aufnahme. Sowohl das makroskopische als auch das mikroskopische Erscheinungsbild des Risses ist typisch für Spannungsrisskorrosion.

4.1.3 Schwingungsrisskorrosion

Die Einzelmesswerte und die aus ihnen hervorgehenden Wöhlerkurven in Glycerin und 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung für den Werkstoff A220 zeigen Abbildung 4.11 (lösungsgeglüht), Abbildung 4.12 (14% kaltverfestigt) und Abbildung 4.13 (27% kaltverfestigt). Die schwarzen Messpunkte und Linien geben die Ergebnisse in inertem Glycerin wieder, die roten jene in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung. Jene Proben die nach $1.0 \cdot 10^7$ Lastwechsel nicht gebrochen sind, sind zusätzlich durch einen nicht ausgefüllten Punkt gekennzeichnet. Die Linien sind Hüllkurven unterhalb derer kein Bruch mehr aufgetreten ist. In Tabelle 4.2 sind die Schwingfestigkeiten in den beiden Medien und die Reduktion der Schwingfestigkeit in korrosiver Umgebung im Gegensatz zu inerter zusammengestellt. Das Schwingfestigkeitsniveau bei beiden kaltverfestigten Zuständen liegt bei 250 MPa. Im Allgemeinen ist in korrosiver Umgebung eine höhere Streuung der Einzelmessungen aufgetreten als in inertem Glycerin, wobei die Streuung mit zunehmender Kaltverfestigung ansteigt.

Tabelle 4.2: Schwingfestigkeitswerte und deren Reduktion vom inerten auf das korrosive Medium für den Werkstoff A220 im lösungsgeglühten, 14% und 27% kaltverfestigten Zustand

Werkstoff	Schwingfestigkeit Glycerin [MPa]	Schwingfestigkeit 43 Gew.-% CaCl ₂ [MPa]	Reduktion der Schwingfestigkeit [%]
A220-LG	260	220	15
A220-14% KV	300	250	17
A220-27% KV	350	250	29

Im lösungsgeglühten und 14% kaltverfestigten Zustand ist je ein Versuch bei ermitteltem Schwingfestigkeitsniveau bei einer Frequenz von 2 Hz durchgeführt worden. Das lösungsgeglühte Material brachte einen Durchläufer hervor, das 14% kaltverfestigte versagte nach etwas über $4.3 \cdot 10^6$ Lastwechsel. Bei dem 27% kaltverfestigten Material kam es zu einer erheblichen Anzahl ungültig gebrochener Proben (rote Kreuze Abbildung 4.13). Die Proben versagten außerhalb der parallelen Messlänge entweder im Radius oder dem Probenschaft, wo der Durchmesser dem doppelten jenes der parallelen Messlänge entspricht.

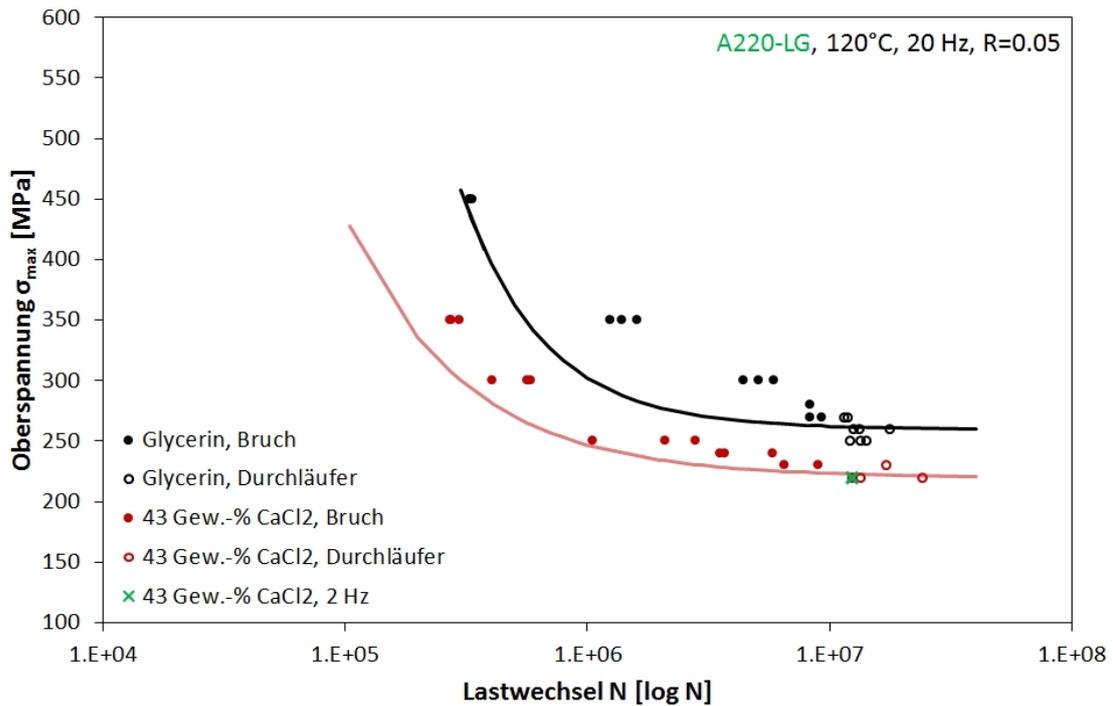


Abbildung 4.11: Wöhlerkurven und einzeln ermittelte Messpunkte des Werkstoffes A220-LG in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz und R=0.05

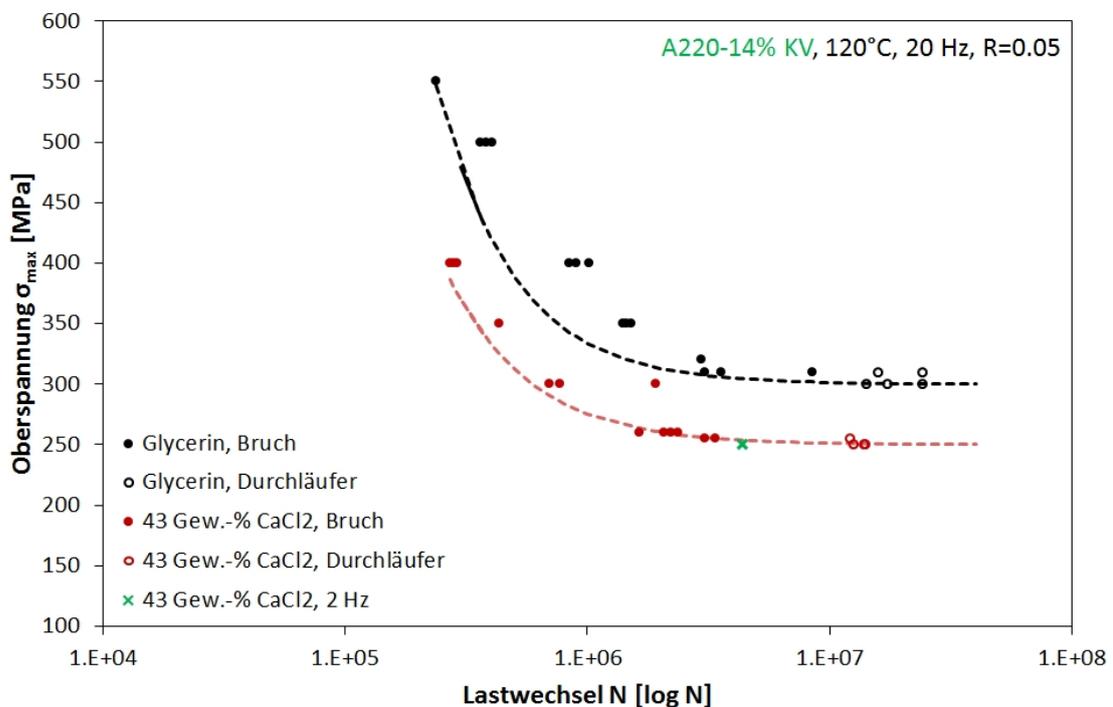


Abbildung 4.12: Wöhlerkurven und einzeln ermittelte Messpunkte des Werkstoffes A220-14% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz und R=0.05

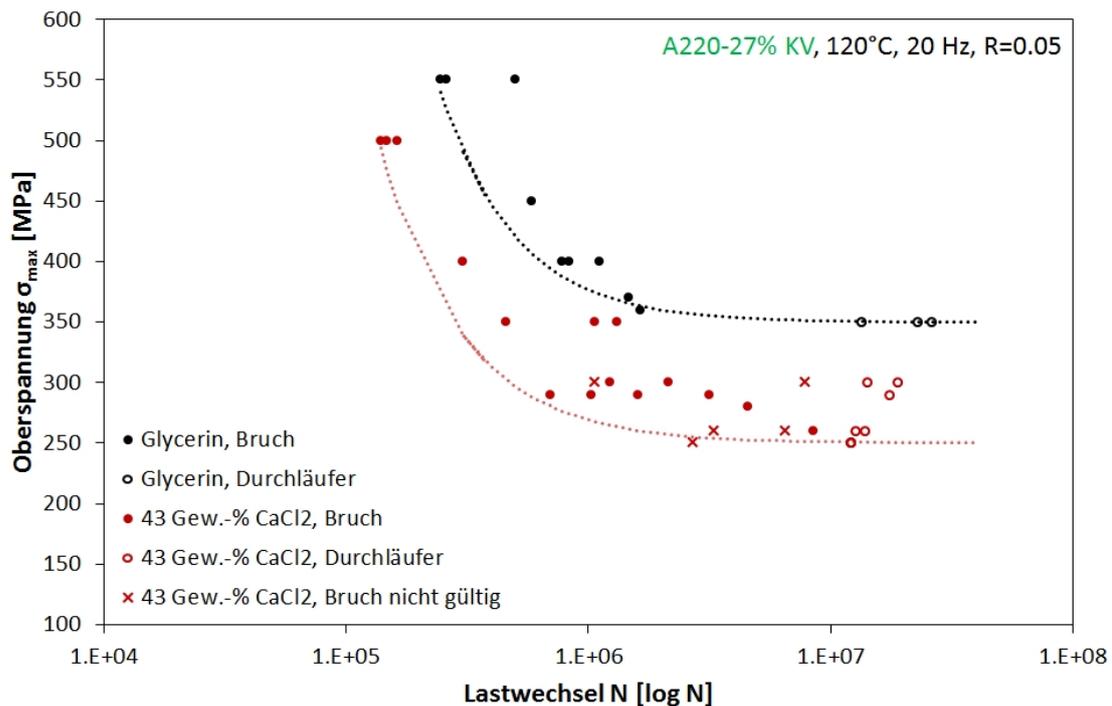


Abbildung 4.13: Wöhlerkurven und einzeln ermittelte Messpunkte des Werkstoffes A220-27% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz und R=0.05

Im REM wurden jeweils Proben untersucht, welche nach relativ kurzer Zeit bei hoher Last sowie nach längerer Dauer bei geringerer Last versagten. In dieser Arbeit werden ausgewählte Abbildungen gezeigt, welche repräsentativ für den jeweiligen Werkstoff (A220 und P560) sind.

Die Bruchflächen der in Glycerin versagten Proben beider Werkstoffe weisen unabhängig vom Grad der Kaltverfestigung einen für duktile Werkstoffe typischen transkristallinen Ermüdungsbruch auf. Wiedergegeben sind REM-Aufnahmen von Ober- und Bruchflächen des Werkstoffes A220-14% KV in Abbildung 4.14. Der Bruchausgang an der Oberfläche der Probe mit deutlich erkennbaren ausgetretenen Gleitstufen ist in Abbildung 4.14a und b zu sehen. In Abbildung 4.14c und d sind der Bruchausgang auf der Bruchfläche mit sehr feinen, ermüdungsrisstypischen Schwingstreifen in zunehmenden Vergrößerungen erkennbar. Die Schwingstreifen werden mit zunehmendem Rissfortschritt breiter, was in Abbildung 4.14e und f in einer Übersichts- und Detailaufnahme gezeigt ist. Der Werkstoff P560 weist in Glycerin dieselben Bruchflächencharakteristika auf, weswegen diese nicht extra besprochen werden.

In Abbildung 4.15 sind REM-Aufnahmen einer Probe des lösungsgeglühten A220, welche nahe dem Schwingfestigkeitsniveau versagte, wiedergegeben. Die Abbildung 4.15a und b zeigen den Bruchausgang an der Oberfläche der Probe in zunehmenden Vergrößerungen. Um den

Bruchausgang liegt eine dicke, oxidische und spröde Schicht vor, welche von der chemischen Zusammensetzung jener Schicht um die Lochkorrosionsstelle entspricht (Abbildung 4.10d). Die Abbildung 4.15c und d zeigen den Bruchausgang auf der Bruchfläche, welcher eine oxidische Belegung und einen Sekundärriss in axialer Richtung aufweist. Das Bruchgeschehen am Bruchausgang ist hauptsächlich transkristallin und weist Spaltbrüche mit Mikrofacetten auf. Ab einem Abstand von ca. 800 μm vom Bruchausgang liegt vor allem bei den lösungsgeglühten Zuständen ein interkristallines Bruchbild vor (Abbildung 4.15e und f).

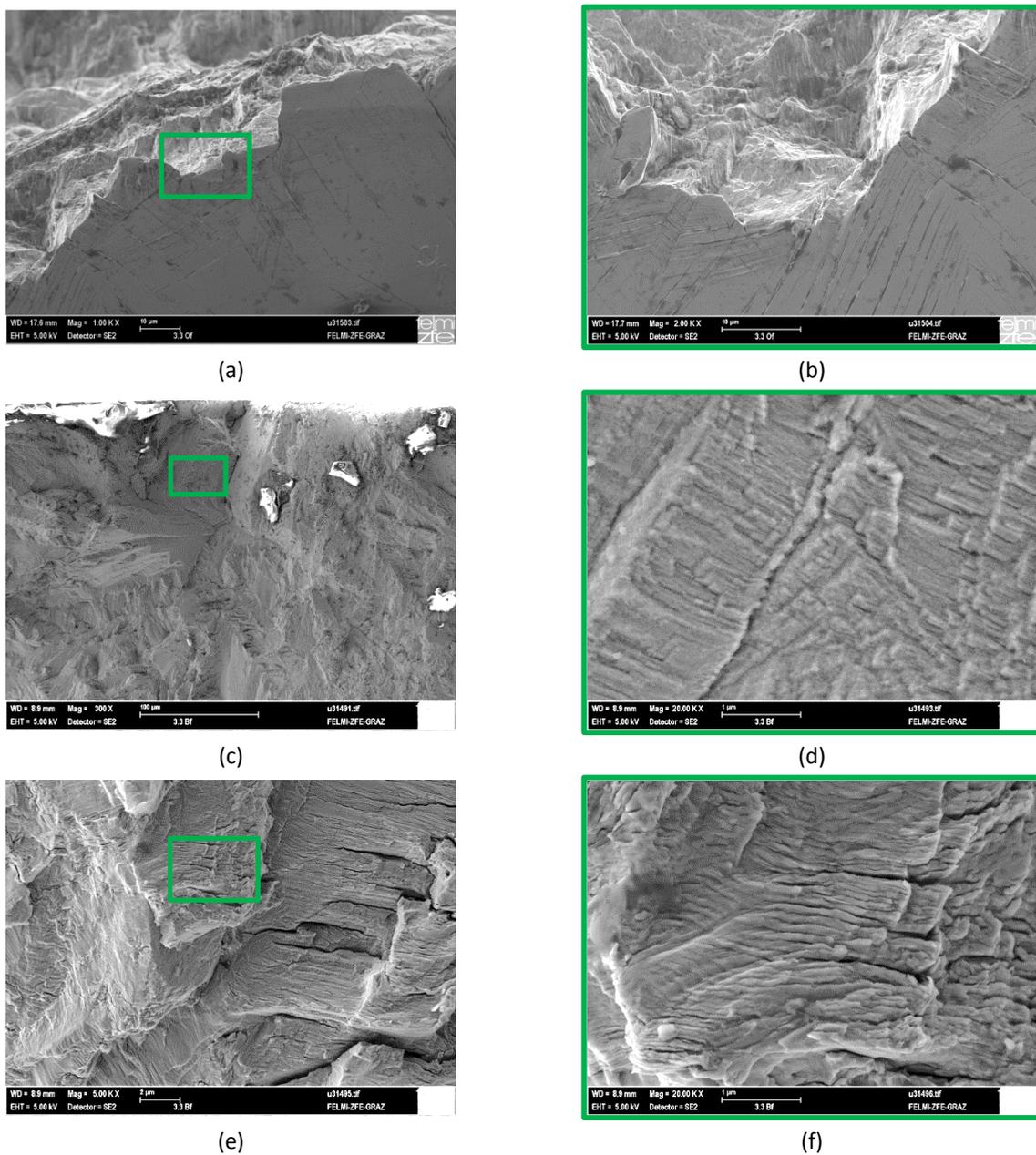


Abbildung 4.14: REM Bilder Schwingversuche A220-14% KV, Glycerin, 120°C, R=0.05, f=20 Hz, N=4.0*10⁵ bei $\sigma_{\text{max}}=500$ MPa, Bruchausgang an der Oberfläche (a) und Detail mit ausgetretenen Gleitstufen (b), Übersicht des Bruchausganges auf der Bruchfläche (c) und feine Schwingstreifen im Detail (d), transkristalliner Ermüdungsbruch mit Schwingstreifen in zunehmenden Vergrößerungen (e) und (f)

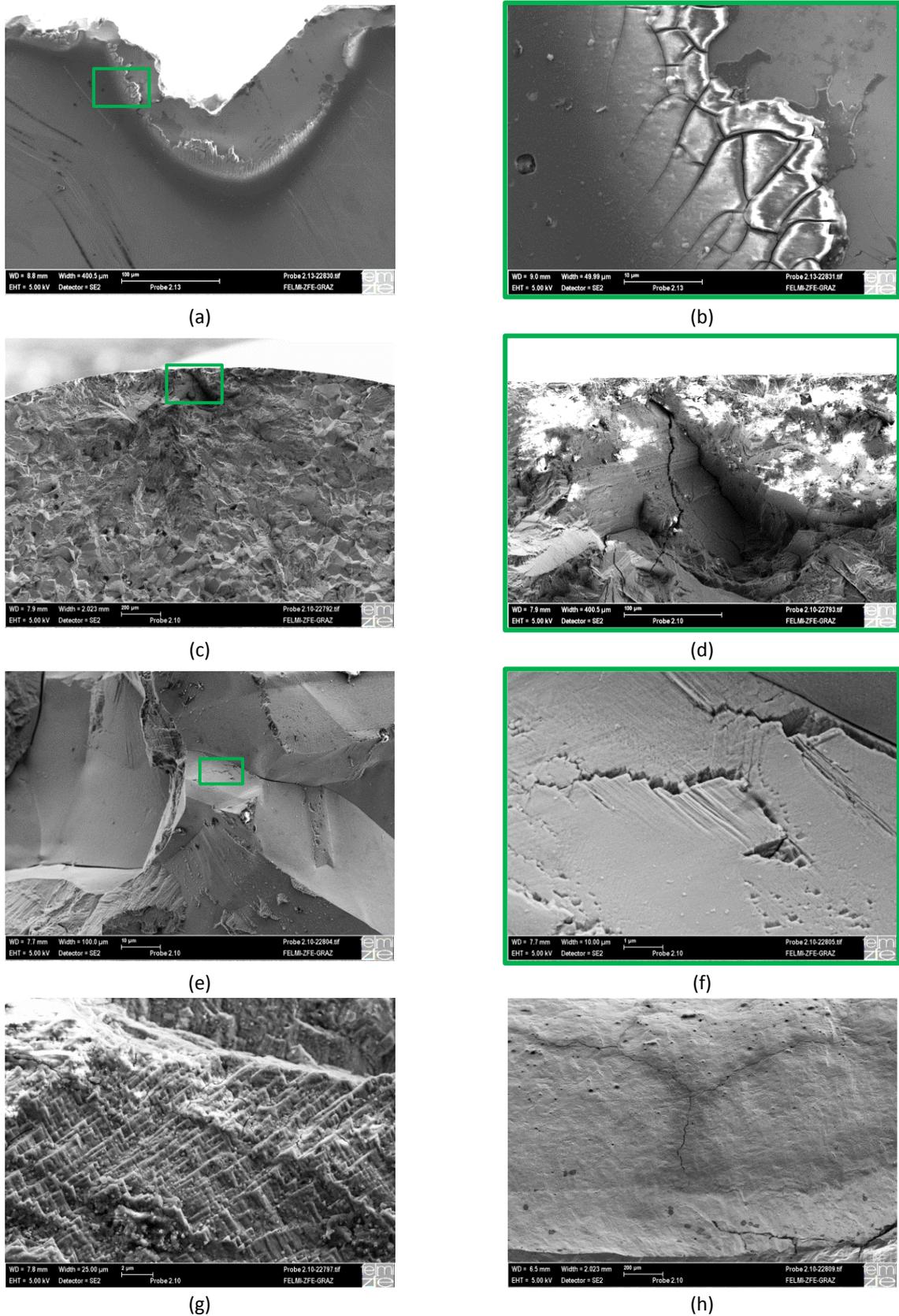


Abbildung 4.15: REM-Bilder Schwingversuche A220-LG, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , $R=0.05$, $f=20$ Hz, $N=8.9 \cdot 10^6$ bei $\sigma_{\text{max}}=230$ MPa (a) und (b), $N=3.5 \cdot 10^6$ bei $\sigma_{\text{max}}=240$ MPa (c)-(h), Oxidschichten auf der Oberfläche um den Bruchausgang (a) und (b), Übersicht des Bruchausganges (c), Detail des Bruchausganges mit Sekundärriss, oxidischer Belegung und Spaltbruchanteilen (d), Sekundärriss auf Kornfläche (e) und (f), Mikrofacetten (g) Sekundärrisse im Überlastbruchbereich (h)

Die Kornflächen weisen oft Sekundärrisse, wie in Abbildung 4.15f ersichtlich, auf. Die Korngrenzen sind von der 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung deutlich angelöst. Die transkristallinen Anteile der Bruchflächen weisen zahnförmige Mikrofacetten auf (Abbildung 4.15g). Die Bruchflächen sind zu ca. zwei Drittel oxidisch belegt. Erst im letzten Drittel liegt ein rein mechanisch bestimmter, wiederum transkristalliner Schwingbruch vor. Der Bereich des Restgewaltbruches weist, wie in Abbildung 4.15h wiedergegeben, Sekundärrisse in axialer Richtung auf.

Das Bruchgeschehen ist vom Grad der Kaltverfestigung relativ unabhängig. Mit zunehmender Kaltverfestigung nimmt der Anteil des interkristallinen Bruchgeschehens ab, aber Spaltbrüche und vor allem Spaltbrüche mit Mikrofacetten nehmen zu.

4.1.4 Rissfortschrittmessungen

Die Rissfortschrittskurven bei einem R-Wert von 0.05 und 120°C des Werkstoffes A220 in lösungsgeglühtem Zustand sind in Abbildung 4.16 wiedergegeben, die des 14% kaltverfestigten in Abbildung 4.17 und des 27% kaltverfestigten in Abbildung 4.18. Die Auswertung erfolgte gemäß den Richtlinien der linear elastischen Bruchmechanik, insofern konnte mit steigender Festigkeit längere Risse ausgewertet werden, da es erst ganz am Ende der verwendeten Proben zu einer Einschnürung kam. Die lösungsgeglühten Proben wurden bis ca. 11 mm Risslänge ausgewertet, die 14% kaltverfestigten bis ca. 13 mm Risslänge und die 27% kaltverfestigten Proben bis ca. 14 mm. Bei größeren Risslängen wurde die plastische Zone zu groß, womit die Gesetze der linear elastischen Bruchmechanik nicht mehr anwendbar waren. Aufgrund der langen Versuchsdauer von 4 und 6 Wochen wurden nur Einzelmessungen durchgeführt.

Unabhängig vom Grad der Kaltverfestigung liegt der Schwellwert für Langrisswachstum in Glycerin bei $4.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Vor Erreichen des Schwellwertes kam es zu vorkritischem Risswachstum und dem Stehenbleiben der Risse. Nach einem Stillstand der Risse für mindestens 24 Stunden, wurde ΔK um $0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ erhöht. Der Rissfortschritt in Glycerin ist vom Grad der Kaltverfestigung unabhängig.

In 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung kommt es zu einer Reduzierung des Schwellwertes auf $2.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für den lösungsgeglühten und 14% kaltverfestigten Zustand, bzw. auf $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für das 27% kaltverfestigte Material. Der Rissfortschritt ist unabhängig vom Grad der Kaltverfestigung für alle drei Zustände gleich, allerdings ist er langsamer als in Glycerin.

Die Bruchflächen zeigen dieselben Charakteristika wie die Bruchflächen der Ermüdungsproben, jedoch kommt es erst bei ΔK ab ca. 15 MPa $\sqrt{\text{m}}$ zu verstärkt interkristallinem Rissausbreitung.

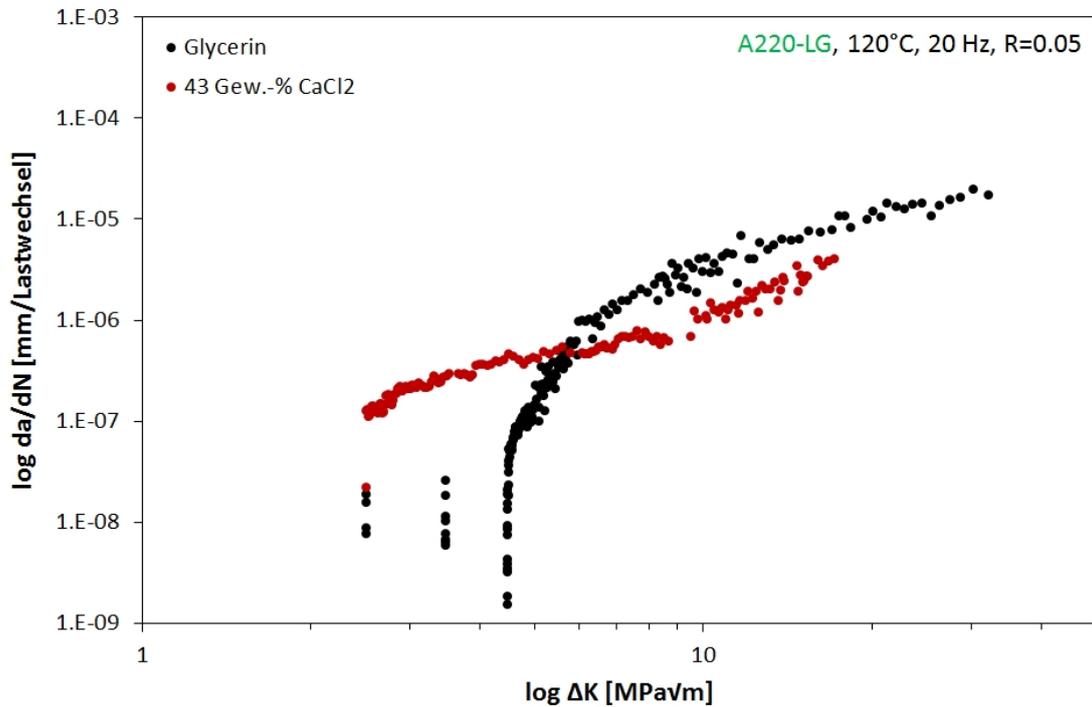


Abbildung 4.16: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A220-LG in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

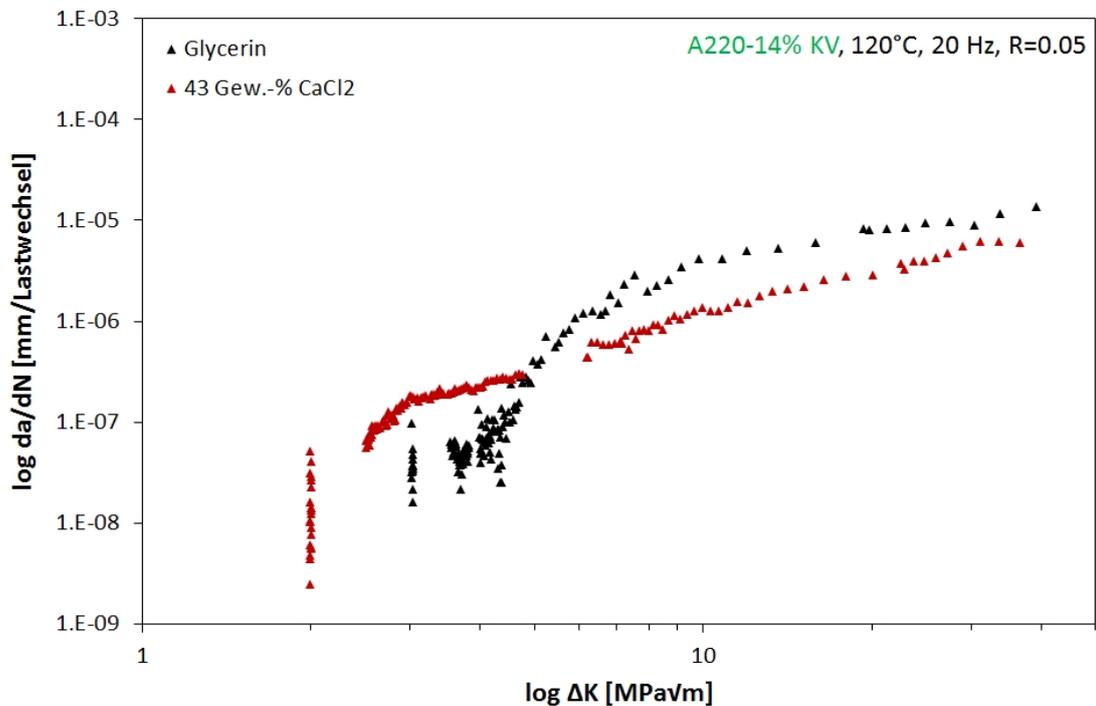


Abbildung 4.17: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A220-14% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

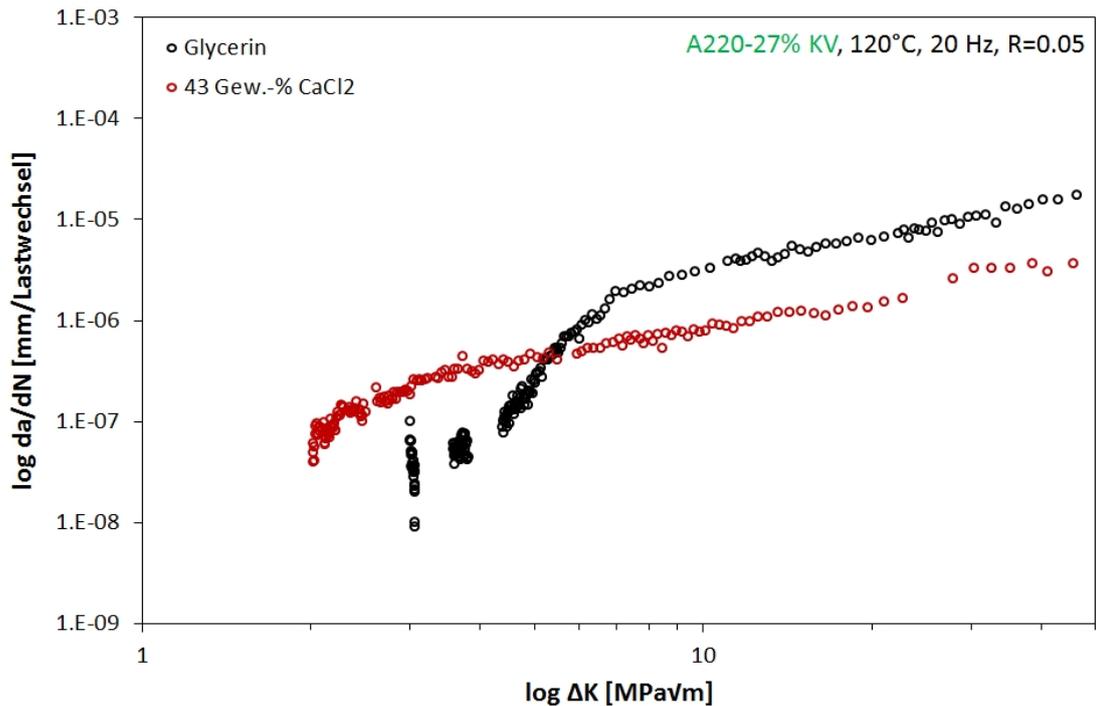


Abbildung 4.18: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A220-27% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

Der Effekt des langsamen Risswachstums wurde an dem Werkstoff A975 untersucht, da dieser aufgrund des deutlich höheren Gehaltes an Legierungselementen eine bessere Beständigkeit und eine geringerer Anfälligkeit auf Spannungsrissskorrosion aufweist. Die Auswertung dieser Kurven erfolgte bis zu denselben Risslängen wie bei dem Werkstoff A220.

Um vor allem Rauigkeit-Induziertes-Risssschließen zu vermeiden, wurden in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung zusätzlich zu den Versuchen bei einem R-Wert von 0.05, Versuche bei R-Werten von 0.5 und 0.8 durchgeführt. Wie in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 ersichtlich, hat eine Veränderung des R-Wertes keinen Einfluss auf das Risswachstum des lösungsgeglühten oder 27% kaltverfestigten Materials. Das Risswachstum ist in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung bis zum Versagen der Proben um ca. eine Zehnerpotenz kleiner als in inertem Glycerin. Die Kurven in Glycerin wurden bei einem R-Wert von 0.05 aufgenommen und sind hier als Referenzkurven aufgetragen, weswegen der Schwellwert und das Verhalten der Risse nicht eingehend beschrieben werden soll.

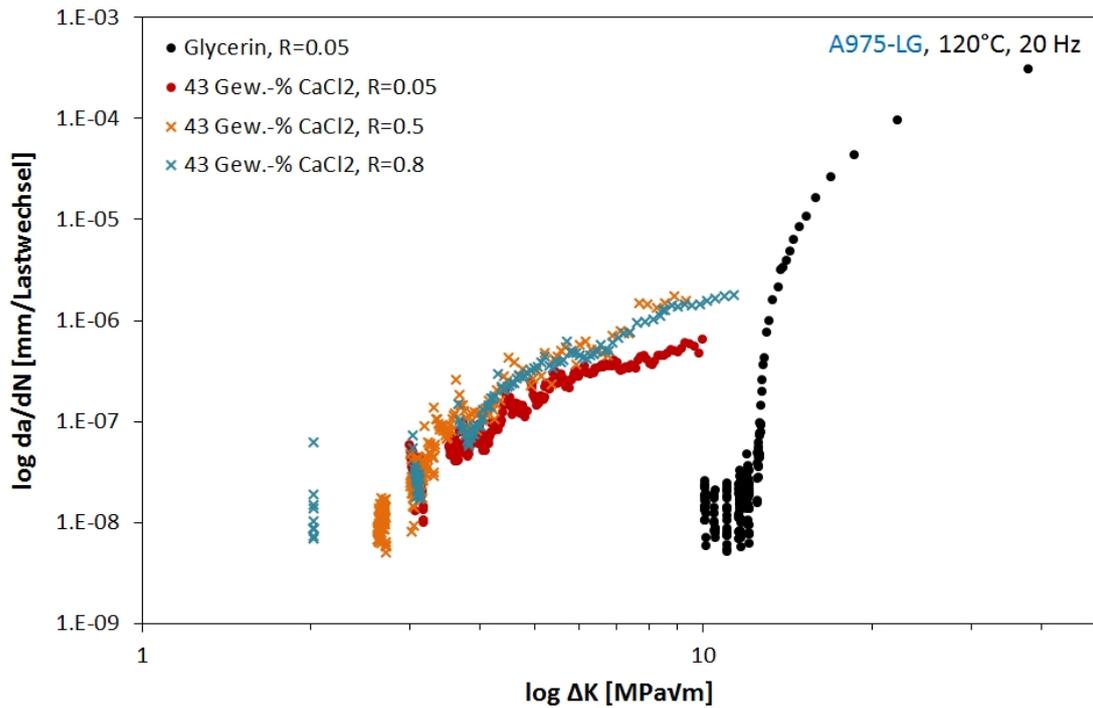


Abbildung 4.19: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A975-LG in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05, R=0.5 und R=0.8

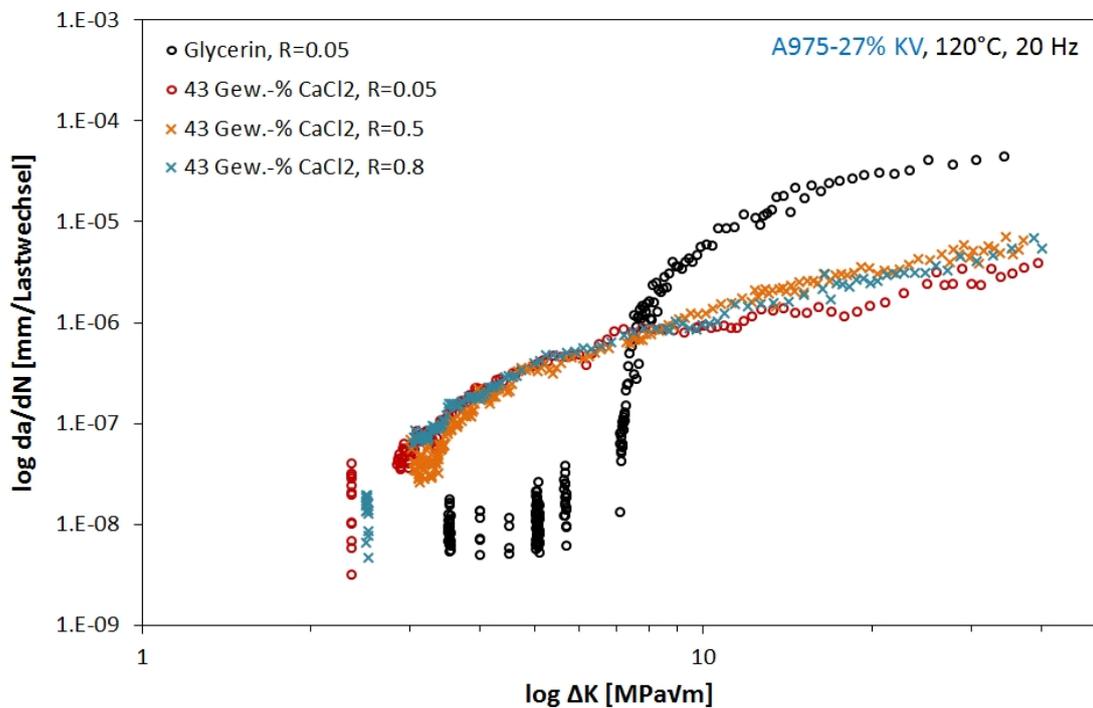


Abbildung 4.20: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A975-27% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05, R=0.5 und R=0.8

In weiterer Folge wurden Versuche durchgeführt um die Effekte des Oxid-Induzierten Risssschließens zu verstehen. In den folgenden Diagrammen (Abbildung 4.21 bis Abbildung 4.23) sind sowohl die Rissfortschrittskurve in Glycerin als auch jene in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C und einem R-Wert von 0.05 zum Vergleich aufgetragen.

Zunächst wurde der R-Wert bei einem laufenden Versuch verändert, und zwar von 0.05 auf 0.8. Die Probe für diesen Versuch trägt die Bezeichnung R. Hierbei sollten Risssschließeffekte weitgehend verhindert werden, und der Rissfortschritt in korrosiver Umgebung sollte jenem in inerter ähnlich sein. Vergleichbar zu den Versuchen wo jede Probe mit einem fixen R-Wert geprüft wurde, kam es hier zu keiner Veränderung der Rissfortschrittsrate.

In Abbildung 4.22 ist eine Rissfortschrittskurve aufgetragen, die bei einem ΔK von $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gestartet worden ist, dieser Wert liegt über dem Schwellwert ΔK_{th} . Ziel dieses Versuches war es, Zeiteffekte zu untersuchen, die den Rissfortschritt beeinflussen könnten. Der Rissfortschritt dieser Probe liegt von Beginn an auf dem Niveau von Glycerin.

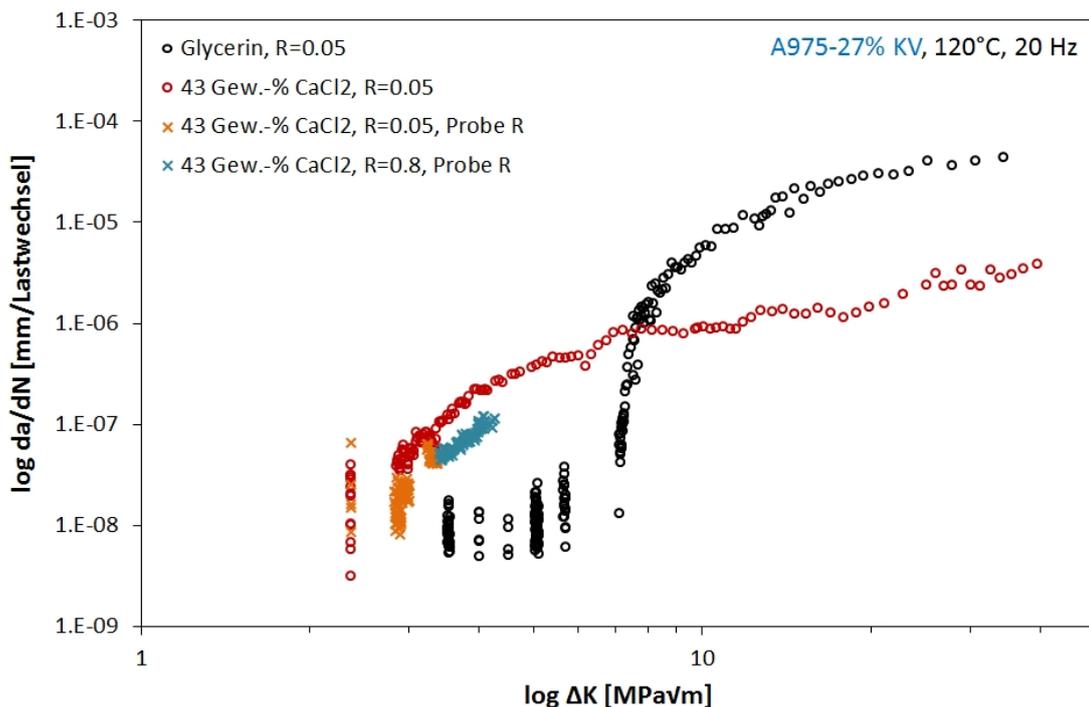


Abbildung 4.21: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A975-27% KV in 43 Gew.-% CaCl_2 und Glycerin bei 120°C , 20 Hz, $R=0.05-0.8$

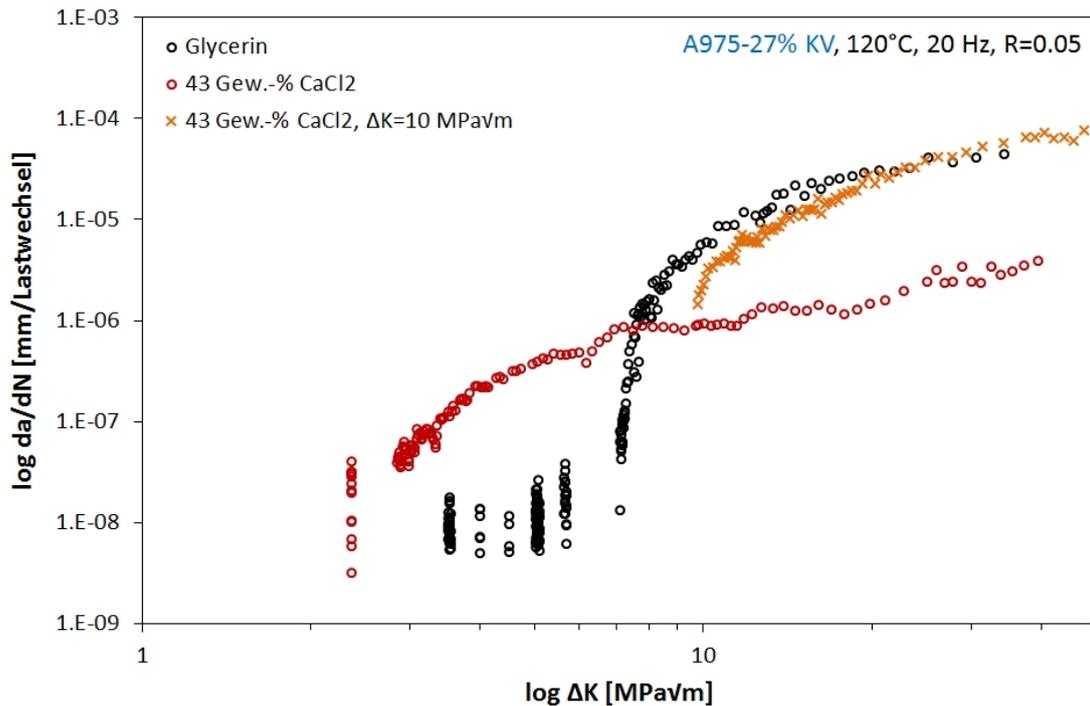


Abbildung 4.22: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A975-27% KV in 43 Gew.-% CaCl_2 und Glycerin bei 120°C , 20 Hz, $R=0.05$

Abbildung 4.23 zeigt zusätzlich zu den Referenzkurven die Rissfortschrittskurve einer Probe die zunächst in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung und nach einem Rissfortschritt von ca. $900\ \mu\text{m}$ in Luft weitergeprüft wurde. Diese Probe wurde mit M gekennzeichnet. Die orangefernen Kreuze kennzeichnen den Rissfortschritt in korrosivem Medium, die türkisen das Risswachstum in Luft. Bemerkenswert an dieser Probe ist, dass es im Gegensatz zu allen anderen Proben in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung zu mehrmaligen Rissstop und keinem kontinuierlichen Risswachstum mit jener Geschwindigkeit kommt, die bei den anderen Proben festgestellt worden ist. Des Weiteren kommt es nach dem Wechsel des Umgebungsmediums wiederum zu vorkritischem Risswachstum und einem Stehenbleiben des Risses. Erst ab einem ΔK von $10\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ wächst der Riss zunächst mit der gleichen Geschwindigkeit wie in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C , und ab einem ΔK von $16\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ und einer Risslänge von $7.8\ \text{mm}$ nähert sich der Rissfortschritt jenem in Glycerin an.

Die Bruchflächen der Probe wurden anschließend im REM untersucht. Die Grenze zwischen dem Risswachstum in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung und in Luft ist in Abbildung 4.24a und b in zunehmenden Vergrößerungen wiedergegeben. In 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung ist die Bruchfläche geprägt von microfacettierten Spaltbrüchen (Abbildung 4.24c), welche auch auf den

Bruchflächen anderer CT-Proben und auf kaltverfestigten Ermüdungsproben gefunden worden sind.

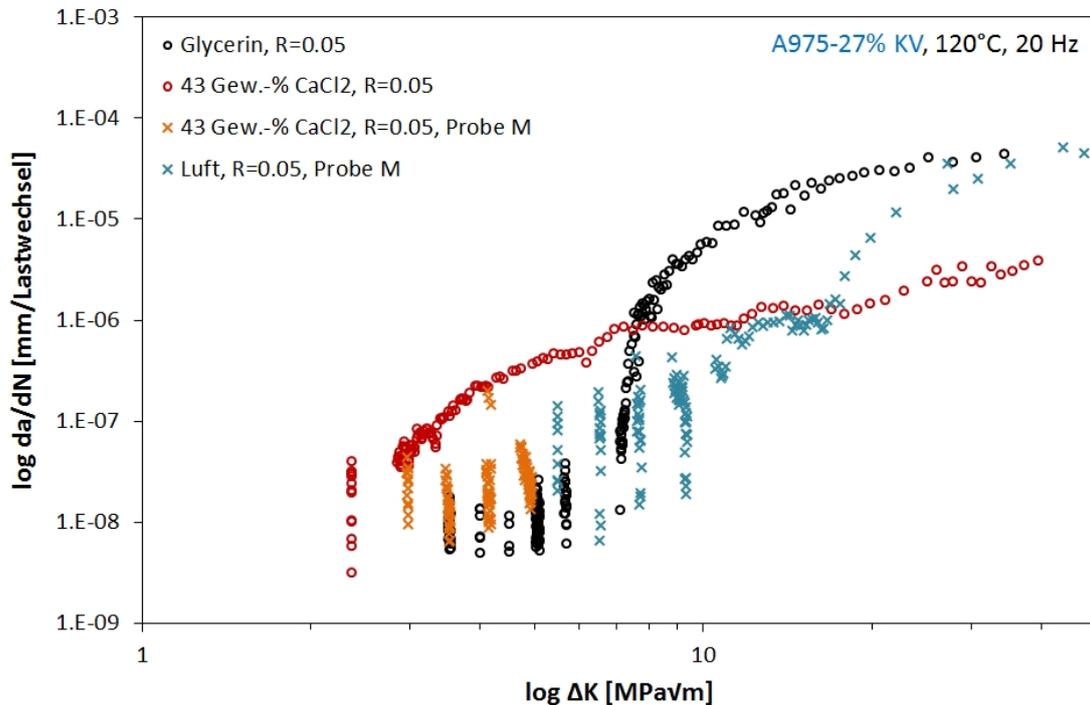


Abbildung 4.23: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes A975-27% KV in 43 Gew.-% CaCl₂, Glycerin und Luft bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

Jener Teil der Bruchfläche, der an Luft geprüft worden ist, weist einen reinen transkristallinen Ermüdungsbruch auf, der durch die dafür typischen Schwingstreifen gekennzeichnet ist (Abbildung 4.24d). Ein qualitativer Vergleich der Elementverteilung auf den Bruchflächen geben die EDX-Analysen in Abbildung 4.24e und f. In 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung weist die Bruchfläche deutlich mehr Sauerstoff im Vergleich zu Luft auf.

Alle in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung geprüften Proben wiesen bereits makroskopisch eine Verfärbung bis ca. zur Hälfte der Bruchfläche auf. In eine dieser Bruchflächen wurde mittels "Focused Ion Beam" (FiB) ein Schnitt gemacht, um die Dicke der Oxidschicht vermessen zu können. Die Stelle des Schnittes befindet sich auf der Bruchfläche einer CT-Probe des Werkstoffes A975-27% KV, geprüft in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung bei 120°C und einem R-Wert von 0.05, bei einer Risslänge von ca. 4.8 mm, einem ΔK von 3.2 MPavm und einem Rissfortschritt von $8.5 \cdot 10^{-8}$ mm/Lastwechsel. In den Abbildung 4.24g und h ist die Oxidschicht als dunkler Saum (BSD-Aufnahme) zwischen der Materialoberfläche und der Platinschicht erkennbar. Die Oxidschicht weist an dieser Stelle eine Dicke zwischen 20 und 60 nm auf.

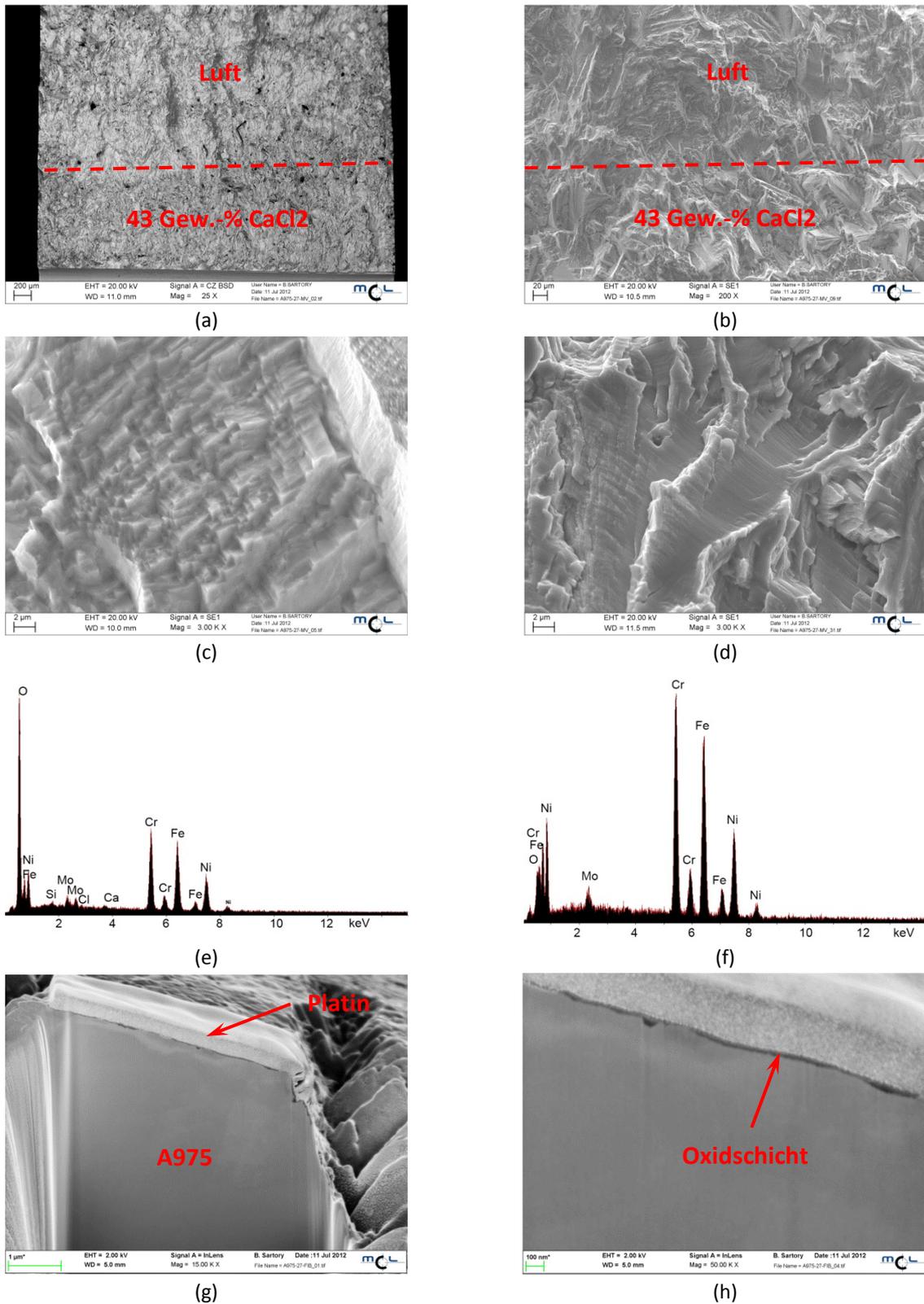


Abbildung 4.24: REM Aufnahmen CT-Probe, A975-27% KV, 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung und 120°C und Luft 40°C, Übersicht Bruchfläche mit Grenzen von Salzlösung und Luft (a), Detail Grenze von 43 Gew.-% CaCl₂ Lösung und Luft (b), Mikrofacetten auf Bruchfläche in 43 Gew.-% CaCl₂ Lösung bei $\Delta K=4.2$ MPa $\sqrt{\text{m}}$ und $da/dN=1.7 \cdot 10^{-7}$ mm/Lastwechsel (c), Schwingstreifen an Luft bei $\Delta K=8$ MPa $\sqrt{\text{m}}$ und $da/dN=4.3 \cdot 10^{-7}$ mm/Lastwechsel (d), EDX-Analyse Bruchfläche 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung (e), EDX-Analyse Bruchfläche Luft (f), FiB-Schnitt Bruchfläche A975-27% KV, 43 Gew.-% CaCl₂ Lösung, 120°C, R=0.05, $\Delta K=3.2$ MPa $\sqrt{\text{m}}$ und $da/dN=8.0 \cdot 10^{-8}$ mm/Lastwechsel (g) und (h)

4.2 Werkstoffgruppe CrMnN

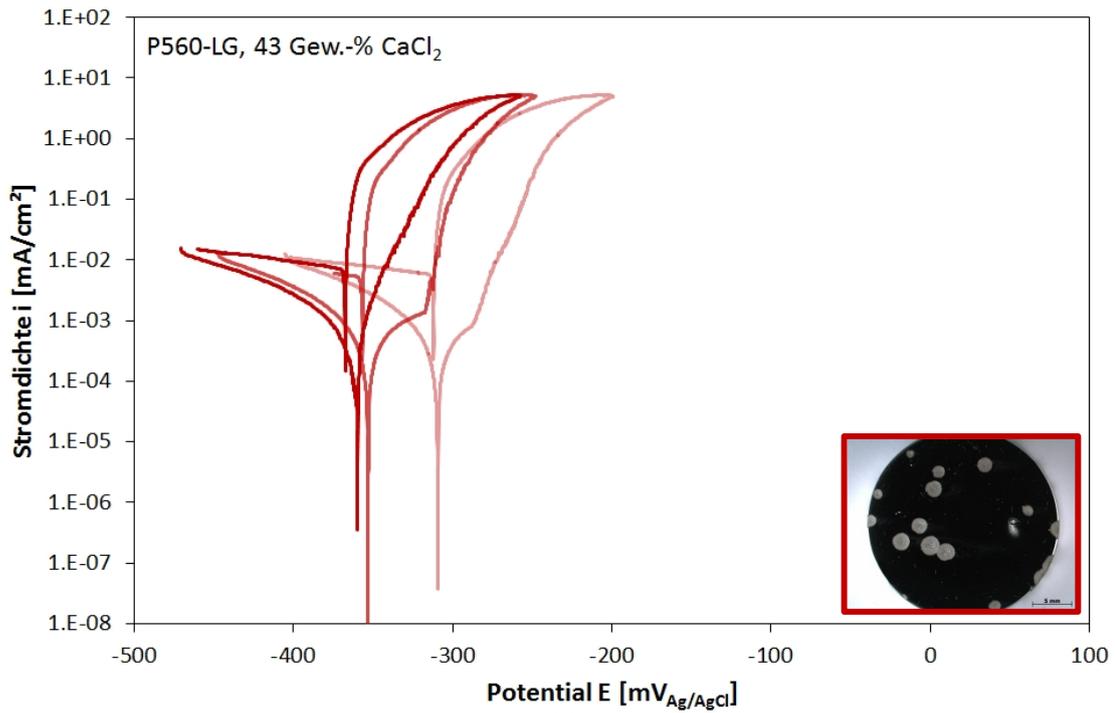
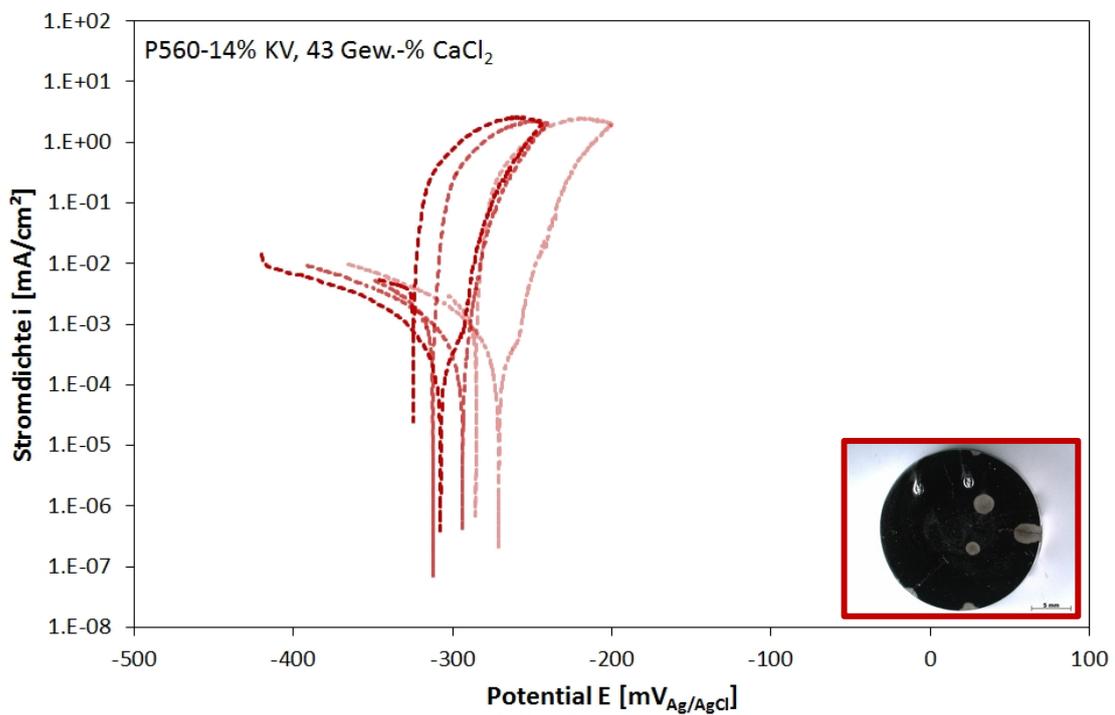
4.2.1 Elektrochemie und Repassivierung

Die zyklischen Polarisationskurven des Werkstoffes P560 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C in lösungsgeglühtem Zustand zeigt Abbildung 4.25, in 14% kaltverfestigtem Zustand Abbildung 4.26 und in 27% kaltverfestigtem Zustand Abbildung 4.27. In den rechten unteren Ecken ist jeweils eine Probe nach dem Versuch abgebildet. Der korrosive Angriff an diesen Proben ist flach und muldenförmig ausgebildet. Die 14% und 27% kaltverfestigten Proben weisen zudem Risse auf.

Keine der aufgenommenen Kurven weist einen ausgeprägten Passivbereich E_{pass} auf. An der statistischen Auswertung (Abbildung 4.28) lässt sich erkennen, dass die Kaltverfestigung keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften dieses Werkstoffes hat. Die Repassivierungspotentiale E_{Repass} sind dem statischen Ruhepotential $E_{\text{OCP Stat}}$ äquivalent und tendenziell unedler als das dynamische Ruhepotential $E_{\text{OCP Dyn}}$. Dies bedeutet dass der Werkstoff unter diesen Bedingungen nicht repassivieren können sollte. Alle Kurven weisen eine breite Hysterese und damit Anschärfung des Elektrolyten auf.

Abbildung 4.29 zeigt die zyklischen Polarisationskurven des Werkstoffes P556 aus der Dissertation *Sonnleitner* [129] in den Zuständen lösungsgeglüht, 14% und 27% kaltverfestigt. Das elektrochemische Verhalten dieses Werkstoffes unterscheidet sich nicht von dem Werkstoff P560.

Bei dem Werkstoff P560 war es von großem Interesse, Bedingungen zu finden, bei denen ein den CrNiMo basierten Werkstoffen vergleichbarer Passivbereich vorliegt. Wie in Abbildung 4.30 erkennbar, kann der Werkstoff in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei Temperaturen von 25°C bis 120°C keinen Passivbereich ausbilden. Der Elektrolyt wurde vor und während der Messung mit Argon gespült, um die Prüflösung sauerstofffrei zu halten. Festzustellen ist ein Abfall der Korrosionsstromdichte und eine gewisse Veredelung des Ruhepotentials mit abnehmender Prüftemperatur.

Abbildung 4.25: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P560-LG, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/hAbbildung 4.26: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P560-14% KV, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

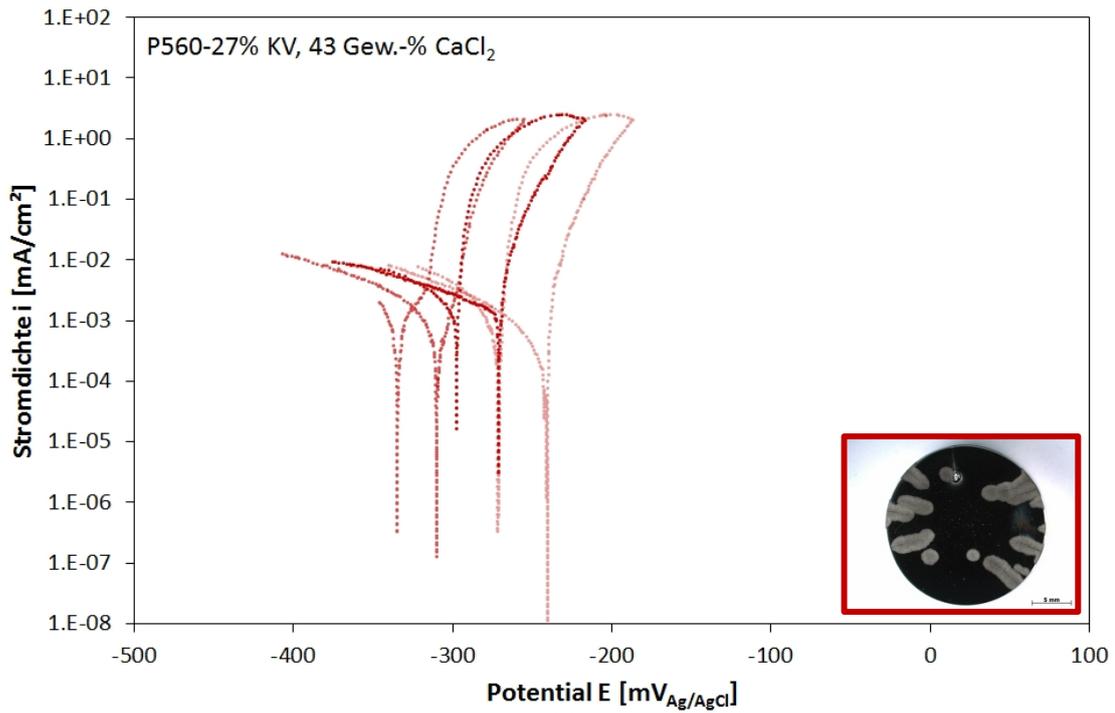


Abbildung 4.27: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P560-27% KV, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

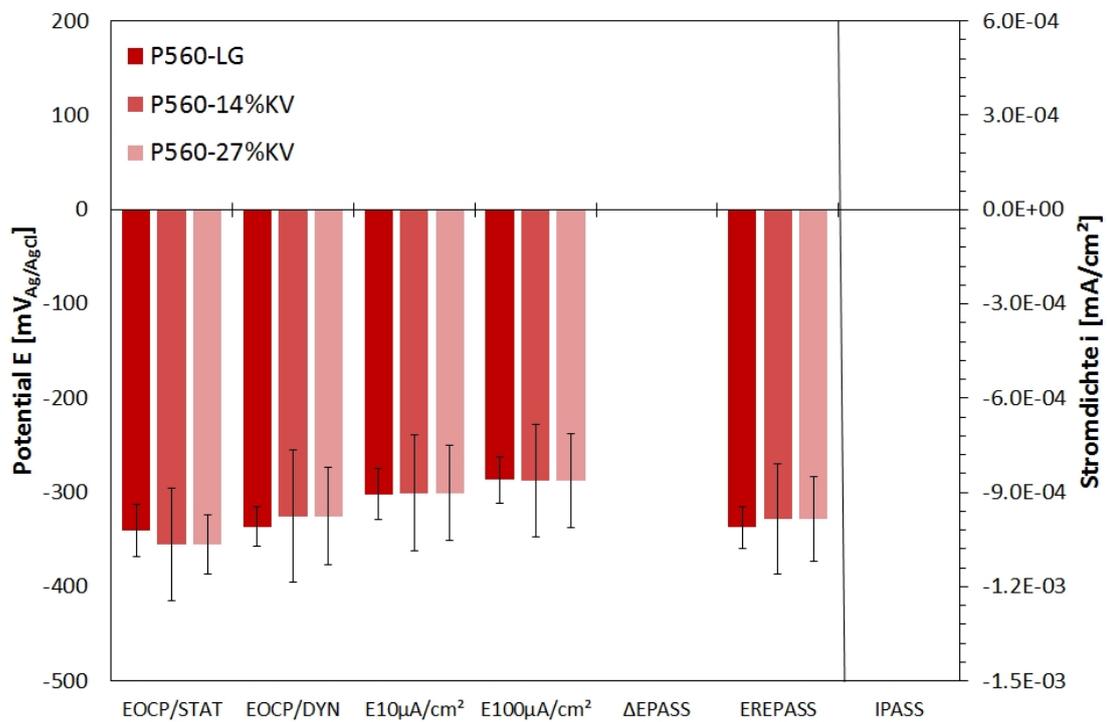


Abbildung 4.28: Statistische Auswertung der elektrochemischen Kennwerte des Werkstoffes P560, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 200 mV/h

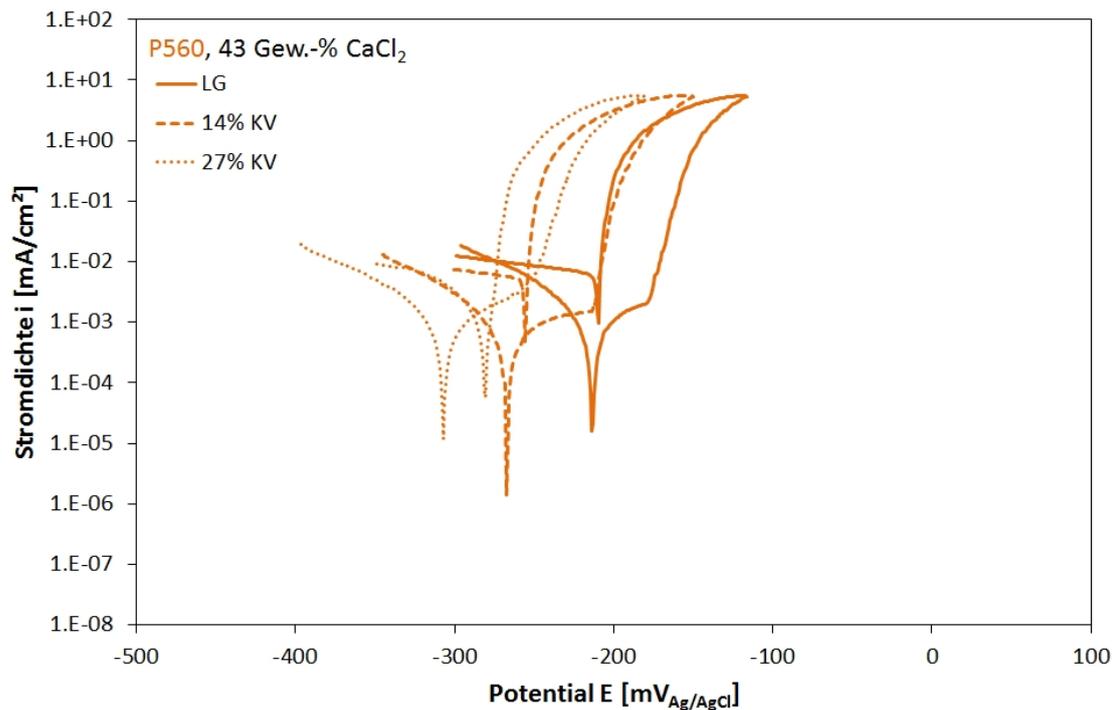


Abbildung 4.29: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P556-LG, 14% KV und 27% KV, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , 200 mV/h [129]

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Cl^- -Konzentration verringert und wiederum die Temperatur verändert. Wie auch bei den Versuchen in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung wurde das Medium sauerstofffrei gehalten. In einer 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung kann der Werkstoff einen deutlichen Passivbereich bei niedrigen Temperaturen ausbilden. In Abbildung 4.31 sind die zyklischen Polarisationskurven des Werkstoffes P560-LG in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei den Temperaturen 25°C , 40°C , 50°C und 70°C aufgetragen. Bemerkenswert ist, dass der Werkstoff bei 40°C noch einen Passivbereich von über 600 mV aufweist und bei 50°C keinen Passivbereich mehr. Des Weiteren ist die ausgeprägte Lochkorrosion bei 40°C im Gegensatz zu 25°C auffällig. Bei 70°C kann der Werkstoff wie auch schon bei 50°C keinen Passivbereich mehr ausbilden. Zusätzlich verschieben sich die Ruhepotentiale ($E_{\text{OCP Stat}}$ und $E_{\text{OCP Dyn}}$) zu etwas edleren Werten.

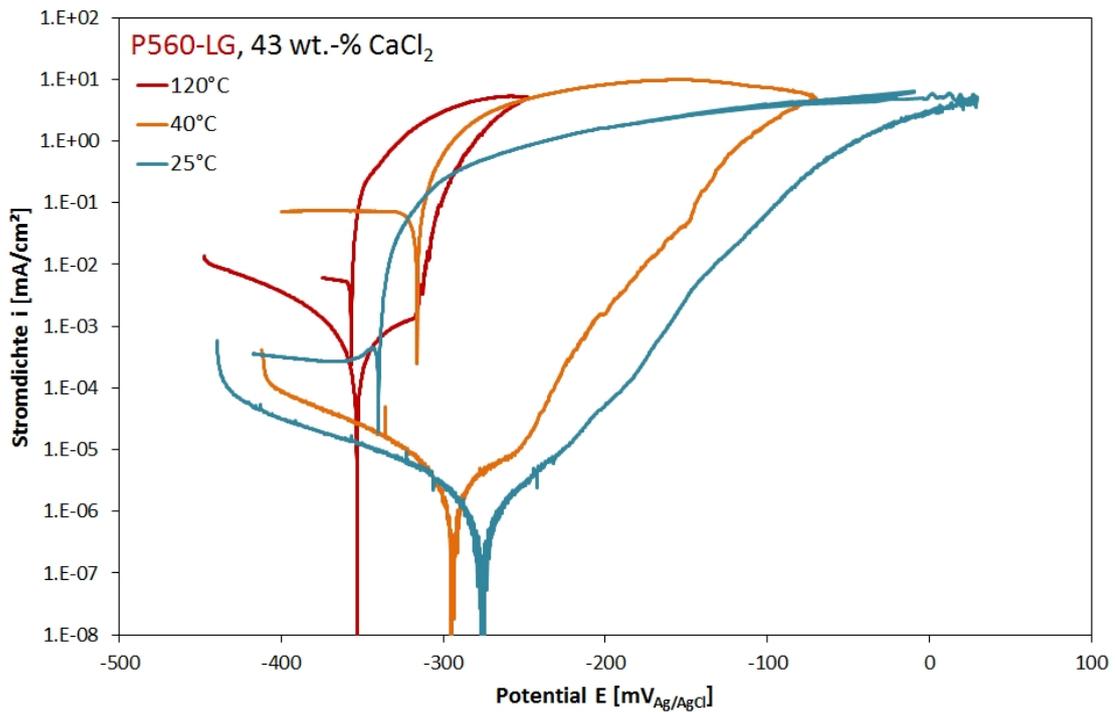


Abbildung 4.30: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P560-LG, 43 Gew.-% CaCl₂, 120°C, 40°C, 25°C, 200 mV/h

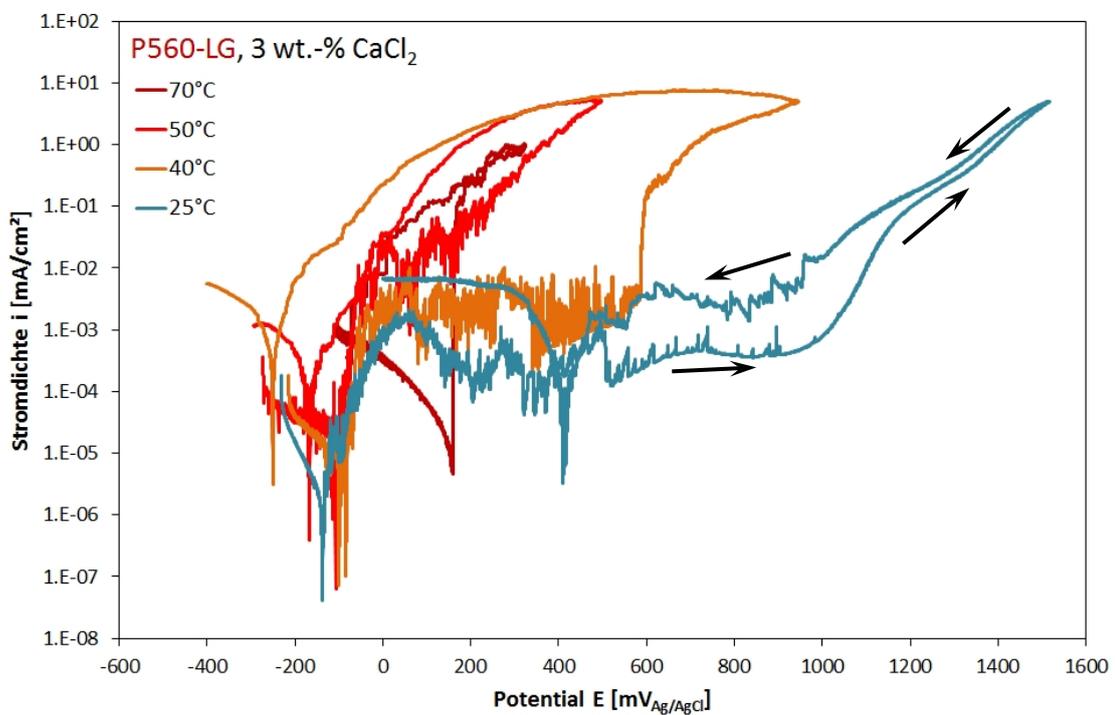


Abbildung 4.31: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P560-LG, 3 Gew.-% CaCl₂, 70°C, 40°C, 25°C, 200 mV/h

Das Repassivierungsverhalten des Werkstoffes P560 wurde unter denselben Bedingungen wie bei den CrNiMo basierten Werkstoffen untersucht. Wiederum wurden nur Versuche mit den lösungsgeglühten und 27% kaltverfestigten Zuständen gemacht. Für die Reproduzierbarkeit der Messungen wird, wie bei den vorherigen Messungen, auf die Diplomarbeit von *Umgeher* [98] verwiesen.

Das Repassivierungsverhalten des Werkstoffes P560 ist gut mit den Ergebnissen der zyklischen Polarisation vergleichbar. In 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung kommt es unabhängig von der Temperatur und dem Grad der Kaltverfestigung zu keiner ausgeprägten Repassivierung des Materials (Abbildung 4.32). Bemerkenswert sind die Kurven bei 25°C. Auch hier steigt der Strom gegen Ende der Messung wieder an.

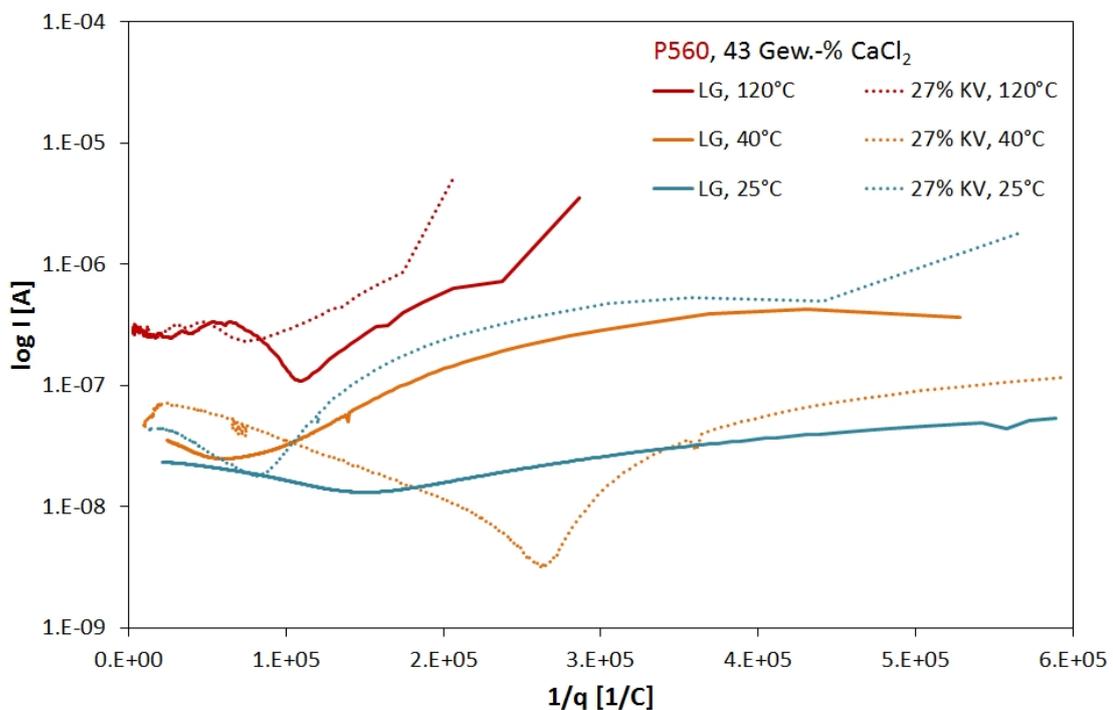


Abbildung 4.32: Repassivierungskurven des Werkstoffes P560-LG und 27% KV in 43 Gew.-% CaCl_2 bei 120°C, 40°C und 25°C

Nicht konsistent sind die Messungen in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung. Die Messkurven bei 25°C, 40°C und 70°C in diesem Elektrolyten sind in Abbildung 4.33 zusammengestellt. Bei 25°C kommt es unabhängig vom Grad der Kaltverfestigung zu einer vollständigen Repassivierung. Bei 40°C kommt es zwar zu einem Abfall des Stromes, jedoch mussten, wie schon bei den Messungen mit dem Werkstoff A220, die Versuche nach 300 s abgebrochen werden. Bei 70°C kommt es,

obwohl der Werkstoff in diesem Bereich keinen Passivbereich aufweist, sowohl bei lösungsgeglühtem als auch 27% kaltverfestigtem Material zu einer vollständigen Repassivierung.

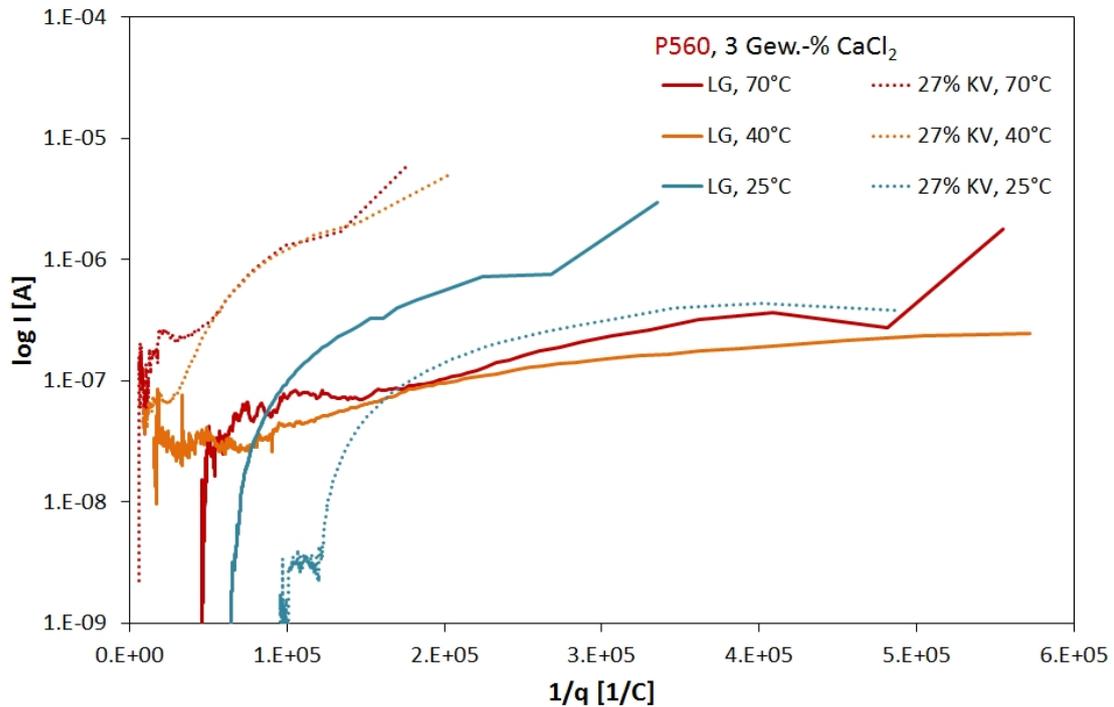


Abbildung 4.33: Repassivierungskurven des Werkstoffes P560-LG und 27% KV in 3 Gew.-% CaCl_2 bei 70°C, 40°C und 25°C

4.2.2 Auslagerungsversuche

Tabelle 4.3 enthält die Ergebnisse der Auslagerungsversuche des Werkstoffes P560. Der Werkstoff ist in keinem Zustand in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C beständig. Jeder Materialzustand weist innerhalb eines Tages Lochkorrosion auf. Die kaltverfestigten Zustände zeigen spätestens nach 2 Tagen Spannungsrisskorrosion aufgrund der hohen Eigenspannungen.

Tabelle 4.3: Angriffsformen des Werkstoffes P560 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C

Zeit [d]	P560-LG	P560-14% KV	P560-27% KV
1		Lochkorrosion	
3			
7	Lochkorrosion		Loch- & Spannungsrisskorrosion
14		Loch- & Spannungsrisskorrosion	
21			

Einige dieser Risse wurden geöffneten und sowohl stereomikroskopisch als auch im REM untersucht. In Abbildung 4.34 sind die Bruchflächen mit deutlichen Spaltbrüchen (Abbildung 4.34a) und Mikrofacetten (Abbildung 4.34b) wiedergegeben. Markante Oxidschichten wie bei dem Werkstoff A220 wies der Werkstoff P560 nicht auf.

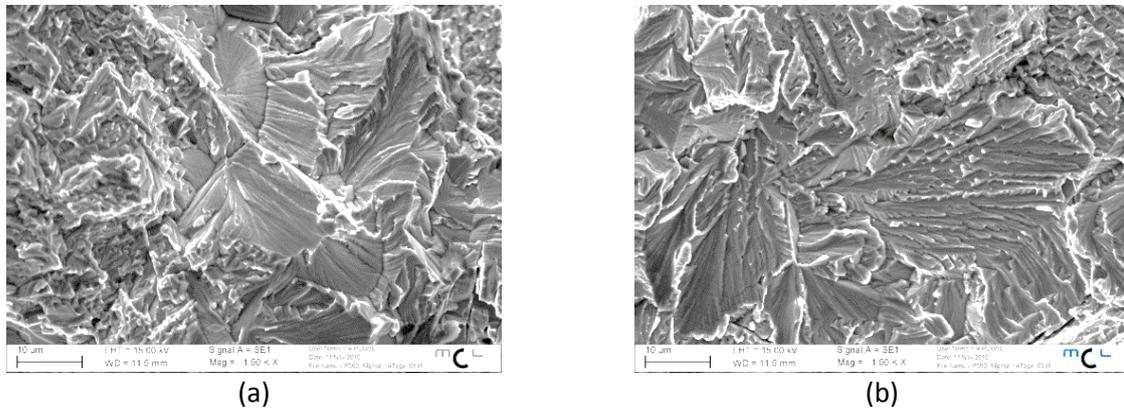


Abbildung 4.34: Auslagerungsproben P560 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C , facettierter Spaltbruch (a) und Spaltbruch mit Mikrofacetten (b) beide von einem geöffnetem Riss

4.2.3 Schwingungsrissskorrosion

Die aus den Einzelversuchen hervorgehenden Wöhlerkurven in Glycerin und 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung für den Werkstoff P560 in lösungsgeglühtem Zustand zeigt Abbildung 4.35 und für den 27% kaltverfestigten Zustand Abbildung 4.36. Die schwarzen Messpunkte und Linien kennzeichnen die Versuche in Glycerin, die roten jene in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung. Die Durchläufer (Lastwechsel $> 1.0 \cdot 10^7$) sind durch einen nicht ausgefüllten Punkt gekennzeichnet. Die Linien kennzeichnen Hüllkurven, unter denen kein Bruch mehr auftritt. Tabelle 4.4 zeigt eine Zusammenstellung der ermittelten Schwingfestigkeitswerte und deren Reduktion in korrosivem Medium. Im Allgemeinen weisen die Versuche in Glycerin eine geringere Streuung auf als in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung.

Tabelle 4.4: Schwingfestigkeitswerte und deren Reduktion von inertem und korrosivem Medium für den Werkstoff P560 in lösungsgeglühtem und 27% kaltverfestigtem Zustand

Werkstoff	Schwingfestigkeit Glycerin [MPa]	Schwingfestigkeit 43 Gew.-% CaCl_2 [MPa]	Reduktion der Schwingfestigkeit [%]
P560-LG	410	290	29
P560-27% KV	490	< 100	> 80

Das lösungsgeglühte Material weist in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C eine Schwingfestigkeit von 290 MPa auf, und damit eine Reduktion von 29% gegenüber inertem Glycerin. Aufgrund der hohen Aggressivität dieses Mediums wurden punktuelle Versuche in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 25°C (türkise Plus in Abbildung 4.35) und 70°C (oranges Plus in Abbildung 4.35) durchgeführt. Bei beiden Temperaturen brachte der Versuch einen Durchläufer bei 420 MPa hervor. Dieser liegt 10 MPa über dem Schwingfestigkeitsniveau desselben Materials bei 120°C in Glycerin.

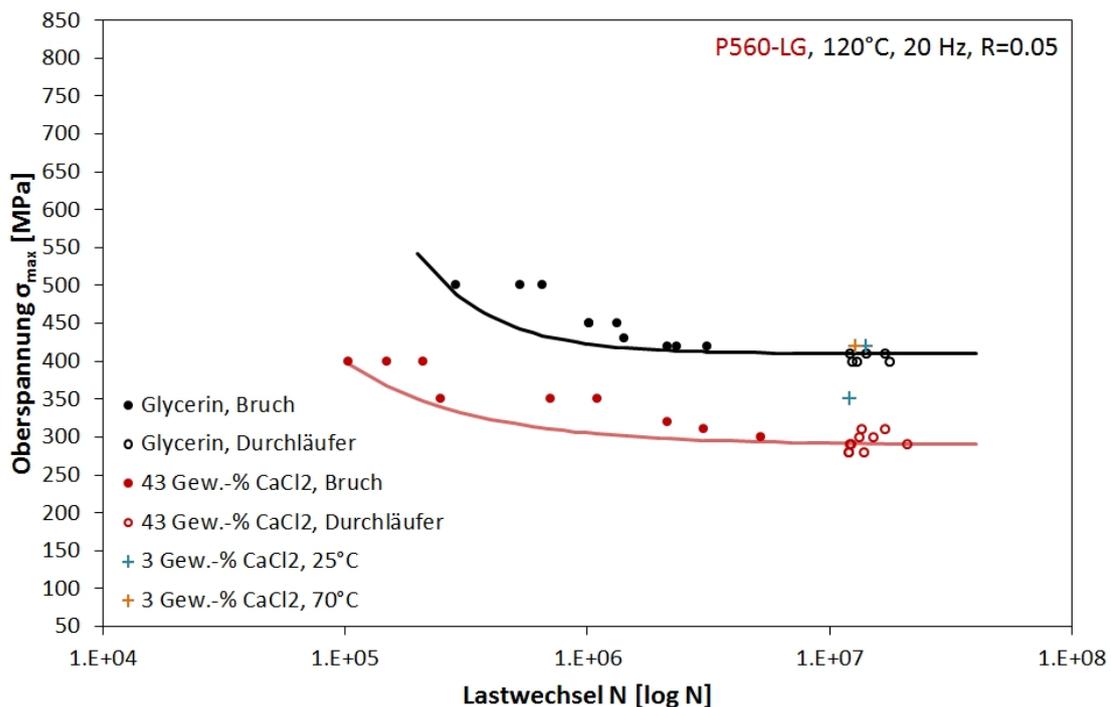


Abbildung 4.35: Wöhlerkurven und einzeln ermittelte Messpunkte des Werkstoffes P560-LG in 43 Gew.-% CaCl_2 und Glycerin bei 120°C , 20 Hz und R=0.05

Da sich die elektrochemischen Eigenschaften und das Verhalten des Werkstoffes unter zyklisch mechanischer Belastung in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C der kaltverfestigten Zustände des Werkstoffes P560 nicht von jenem des in der Dissertation *Sonnleitner* [129] untersuchten P556 unterschied, wurden die Versuche des 14% kaltverfestigten Materials ausgesetzt. Der 27% kaltverfestigte Werkstoff P560 zeigt einen Verlust der Schwingfestigkeit in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C , wie in Abbildung 4.36 ersichtlich. Sogar bei einer Belastung von 100 MPa versagte die Probe nach lediglich $3.6 \cdot 10^6$ Lastwechsel, wobei keine der geprüften Proben in der Messlänge, sondern im Radius oder dem Probenschaft brach. Bei punktuellen Versuchen unter deutlich mildereren korrosiven Bedingungen wurde in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung

bei 25°C (türkise Plus in Abbildung 4.36) und 70°C (orange Plus in Abbildung 4.36) das Schwingfestigkeitsniveau des 27% kaltverfestigten Materials in Glycerin bei 120°C erreicht. Zusätzlich ertrug eine Probe bei 25°C mehr Lastwechsel als in inertem Glycerin bei 120°C.

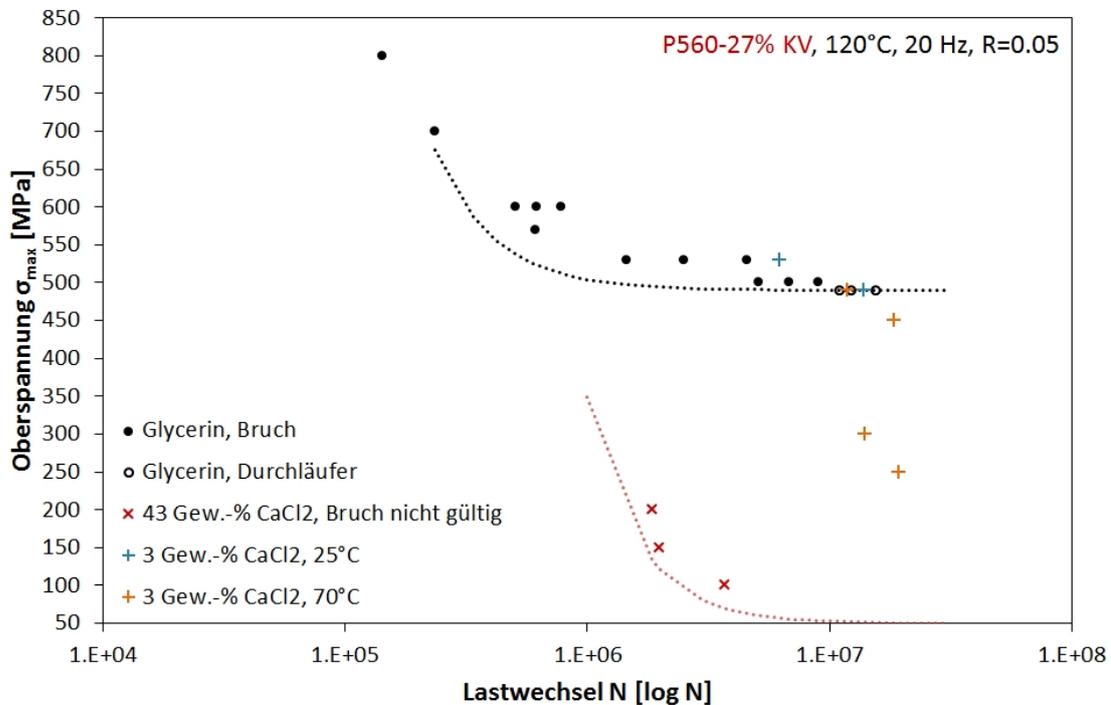


Abbildung 4.36: Wöhlerkurven und einzeln ermittelte Messpunkte des Werkstoffes P560-27% KV in 43 Gew.-% CaCl_2 und Glycerin bei 120°C, 20 Hz und $R=0.05$

Die Bruchflächenuntersuchungen an lösungsgeglühten Proben, die in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C geprüft wurden, ergaben eine deutliche Auflösung des Werkstoffes an Rissen, infolge ausgetretener Gleitstufen, um den Bruchausgang an der Oberfläche sowie Lochkorrosion in der Nähe des Bruchausganges (Abbildung 4.37a und b). Der Bruchausgang einer bei einer Oberspannung von 310 MPa versagten Probe zeigt Abbildung 4.37c, welcher immer von facettierten Spaltbrüchen geprägt ist (Abbildung 4.37d). Auf den hauptsächlich transkristallinen Bruchflächen werden häufig zahnförmige Mikrofacetten auf Bruchkanten ausgemacht, welche in zunehmenden Vergrößerungen in den Abbildung 4.37e und f wiedergegeben sind. Teilweise weisen diese Mikrofacetten eine geringe Auflösung auf. Die Restgewaltbruchflächen sind gekennzeichnet von stark verästelten Sekundärrissen normal zur Hauptbruchebene. An keiner der untersuchten Bruchflächen, der in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung gebrochenen Proben, konnten für einen Ermüdungsbruch typische Schwingstreifen gefunden werden.

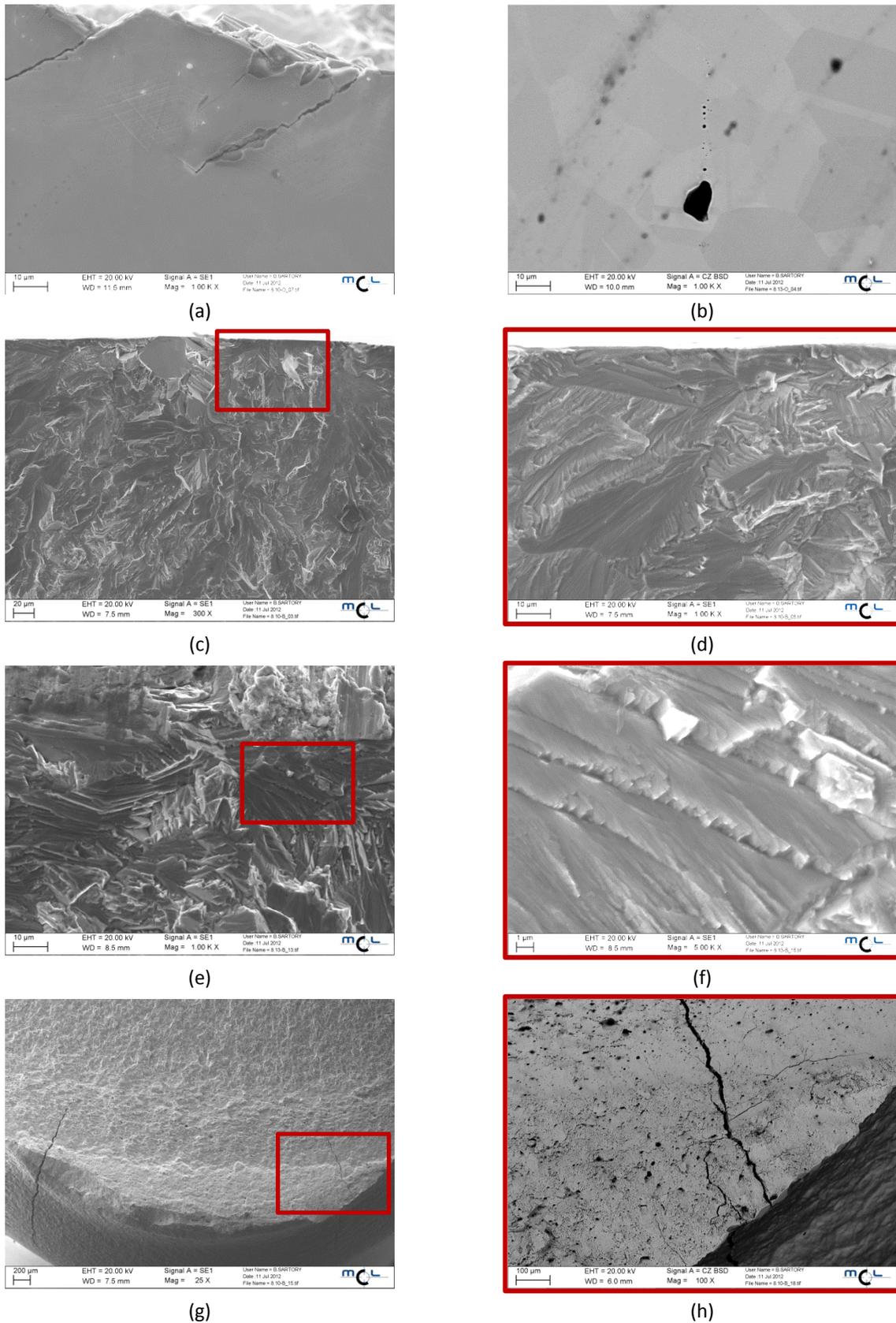


Abbildung 4.37: REM Bilder Schwingversuche P560-LG, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , $R=0.05$, $f=20\text{ Hz}$, $N=3.3 \cdot 10^6$ bei $\sigma_{\max}=310\text{ MPa}$ (a),(c),(d), (g) und (h), $N=5.2 \cdot 10^6$ bei $\sigma_{\max}=300\text{ MPa}$ (b),(e) und (f), Anlösung eines Sekundärrisses an der Oberfläche (a), Lochkorrosion an der Oberfläche (b), Übersicht (c) und Detail des Bruchausganges mit Spaltbruchanteilen (d), Übersicht Bruchfläche (e) mit zahnförmige Mikrofacetten (f) verzweigte Sekundärrisse im Überlastbreich (g) und (h)

REM Aufnahmen der Bruch- und Oberfläche einer 27% kaltverfestigten Probe, die nach $1.9 \cdot 10^6$ Lastwechsel bei einer Oberspannung von 150MPa versagte, zeigt Abbildung 4.38. Am Bruchausgang ist ein facettierter Spaltbruch und lokale Auflösung erkennbar (Abbildung 4.38a und b). In Abbildung 4.38c ist die deutlich gleichförmige Auflösung der Bruchfläche wiedergegeben. Auf der Oberfläche ist ein einige mm langer Riss in axialer Richtung zu sehen, der sich in mehrere Rissnetzwerke aufteilt (Abbildung 4.38d).

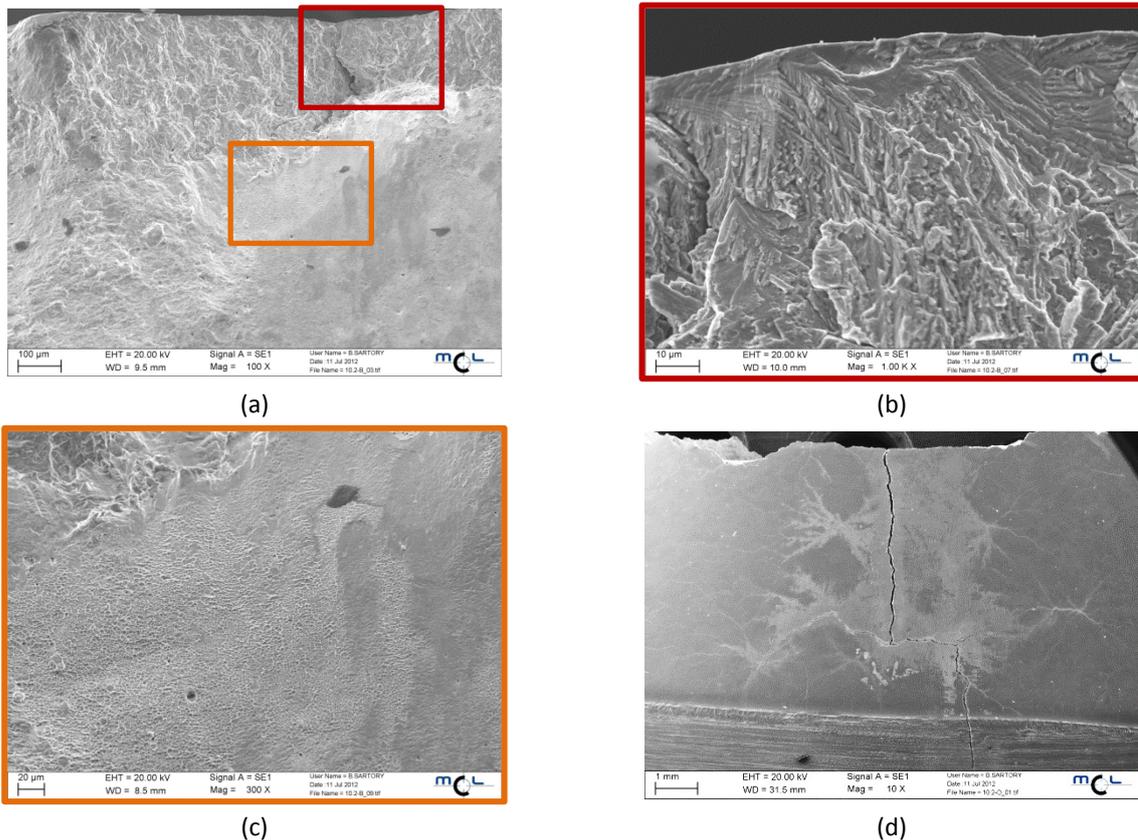


Abbildung 4.38: REM Bilder Schwingversuche P560-27% KV, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C, $R=0.05$, $f=20$ Hz, $N=1.9 \cdot 10^6$ bei $\sigma_{\max}=150$ MPa, Übersicht des Bruchausganges (a), facettierter Spaltbruch am Bruchausgang (b), gleichförmige Korrosion an der Bruchfläche (c), Sekundärriss und Rissnetzwerk an der Oberfläche (d)

Die Bruchfläche jener Probe aus 27% kaltverfestigten P560, welche nach $6.2 \cdot 10^6$ Lastwechseln und einer Oberspannung von 530 MPa in 3 Gew.-% CaCl_2 versagte, wurde auch im REM untersucht. An der Oberfläche sind um den Bruchausgang etliche ausgetretene Gleitstufen erkennbar, aber kaum ein korrosiver Angriff. Dies ist in den Abbildung 4.39a und b wiedergegeben. Eine Übersichtsaufnahme des Bruchausganges auf der Bruchfläche zeigt Abbildung 4.39c. Hier sind am unmittelbaren Bruchausgang facettierte Spaltbrüche erkennbar. In einem Abstand von ca. 1 mm zum Bruchausgang sind Schwingstreifen auf der rein transkristallinen Bruchfläche zu sehen (Abbildung 4.39d).

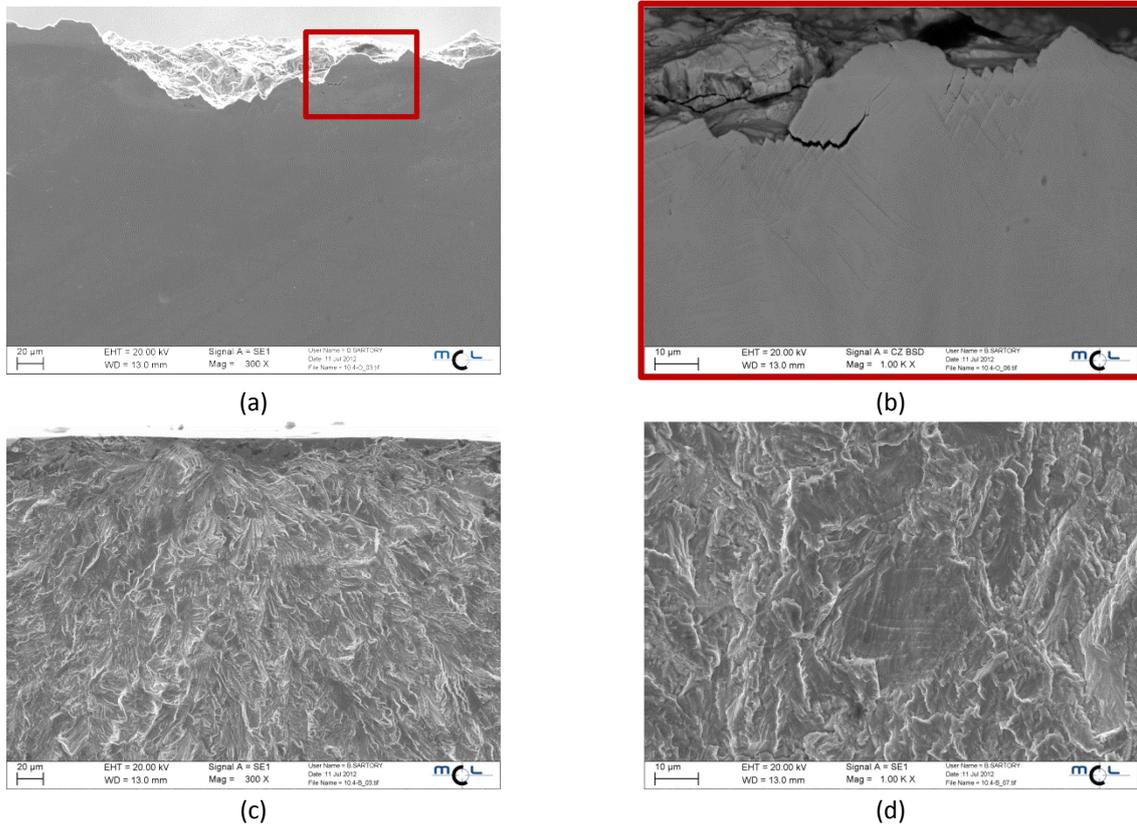


Abbildung 4.39: REM Bilder Schwingversuch P560-27% KV, 3 Gew.-% CaCl₂, 25°C, R=0.05, f=20 Hz, N=6.2*10⁶ bei σ_{\max} =530 MPa, Bruchausgang an der Oberfläche in zunehmenden Vergrößerungen mit Sekundärriss und ausgetretenen Gleitstufen (a) und (b), Übersicht des Bruchausganges auf der Bruchfläche mit transkristallinen Bruchgeschehen (c), transkristalliner Bruch mit Schwingstreifen in einer Entfernung von 1 mm zum Bruchausgang (d)

4.2.4 Rissfortschrittsmessungen

Aufgrund des Umstandes, dass der Werkstoff P560 sich nur geringfügig in der chemischen Zusammensetzung vom Werkstoff P556 unterschied, allerdings keine Unterschiede bei den elektrochemischen Eigenschaften oder den Ermüdungsversuchen in korrosivem Medium festgestellt wurden, sind die Rissfortschrittskurven nur mit dem Werkstoff P556 weitergeführt worden. Die Kurven wurden ausschließlich in Glycerin und 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung bei 120°C aufgenommen.

Die Rissfortschrittskurven des lösungsgeglühten Materials zeigt Abbildung 4.40. In Glycerin wird bis zum Erreichen von ΔK_{th} bei 9 MPa \sqrt{m} vorkritisches Risswachstum und mehrmaliges Stehenbleiben des Risses beobachtet. In 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung wird eine Reduktion des Schwellwertes auf 4 MPa \sqrt{m} festgestellt. Der Rissfortschritt ist in korrosiver Umgebung rascher als in inerte.

Die Rissfortschrittskurven der 14% und 27% kaltverfestigten Werkstoffe zeigen Abbildung 4.41 und Abbildung 4.42. Das 14% kaltverfestigte Material weist in Glycerin einen Schwellwert von 6 MPa \sqrt{m} , das 27% kaltverfestigte einen von 8 MPa \sqrt{m} , auf. Bei beiden Zuständen kommt es in Glycerin zu mehrmaligem unterkritischen Risswachstum und dem Stehenbleiben der Risse. In 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung konnte bei diesen beiden Zuständen kein ΔK_{th} festgestellt werden, da ΔK_{th} kleiner war als 2 MPa \sqrt{m} . Risswachstum setzte sofort ein, wobei der Rissfortschritt mit steigender Kaltverfestigung deutlich zunahm. Bei dem 14% kaltverfestigten Material liegt der Rissfortschritt auch deutlich über jenem in inertem Glycerin.

Zu erwähnen ist, dass es bei dem 27% kaltverfestigten Material nur einmal gelungen ist, ein gültiges Ergebnis mit einer korrekt versagten Probe zu erhalten. Bei den übrigen Proben kam es zu einem Auslenken der Risse um 90° zur gültigen Ausbreitungsrichtung.

Die Bruchflächen, der in Glycerin geprüften Proben, weisen einen konventionellen transkristallinen Ermüdungsbruch auf. Die Charakteristika der Bruchflächen, welche in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung geprüft worden sind, unterscheiden sich nicht von den Bruchflächen der Ermüdungsproben des Werkstoffes P560, und weisen hauptsächlich facettierte Spaltbrüche und Spaltbrüche mit Mikrofacetten auf (Abbildung 4.37c bis f). Bruchflächen von in korrosivem und inertem Medium geprüften Proben sind an anderer Stelle dokumentiert [129,168].

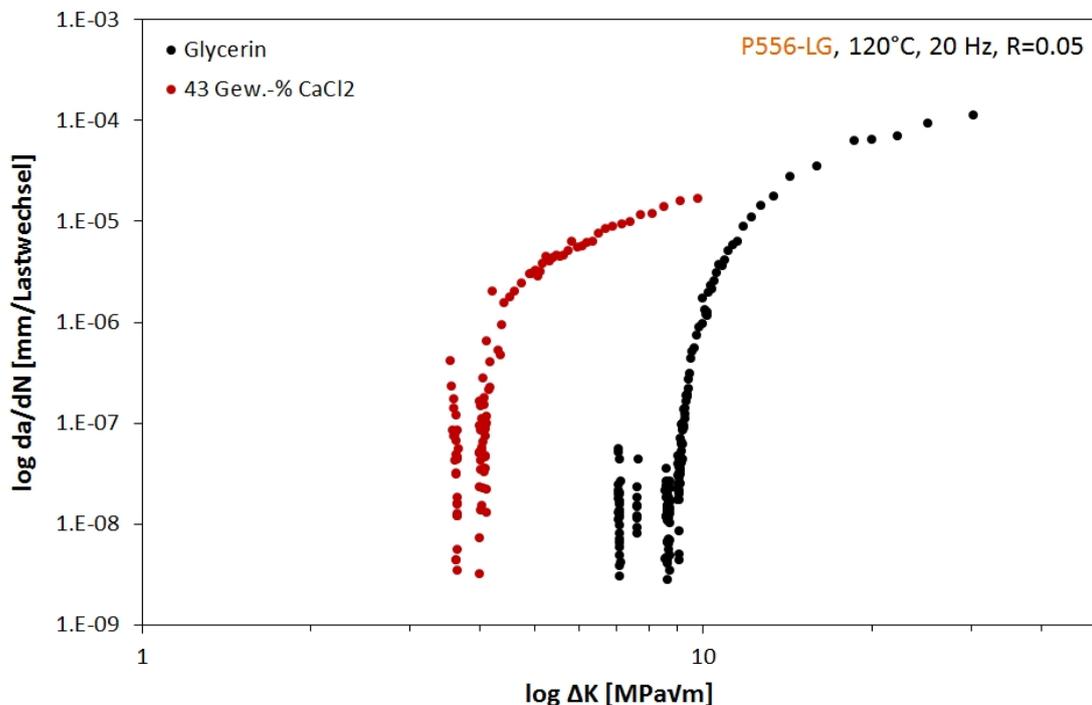


Abbildung 4.40: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes P556-LG in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

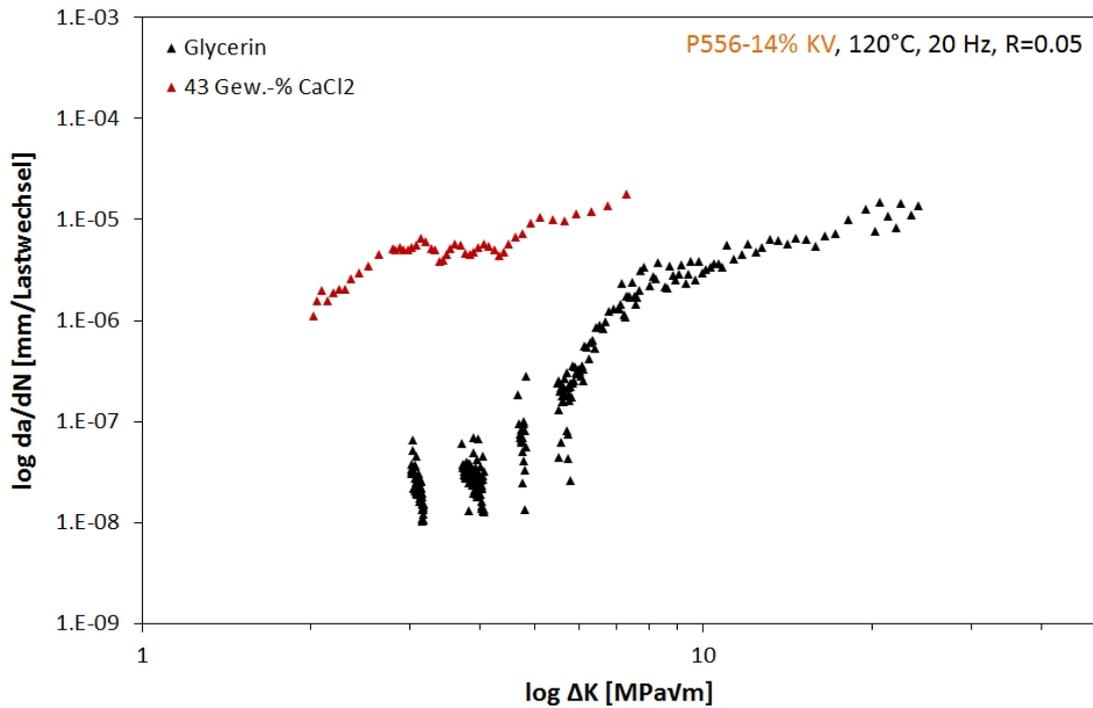


Abbildung 4.41: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes P556-27% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

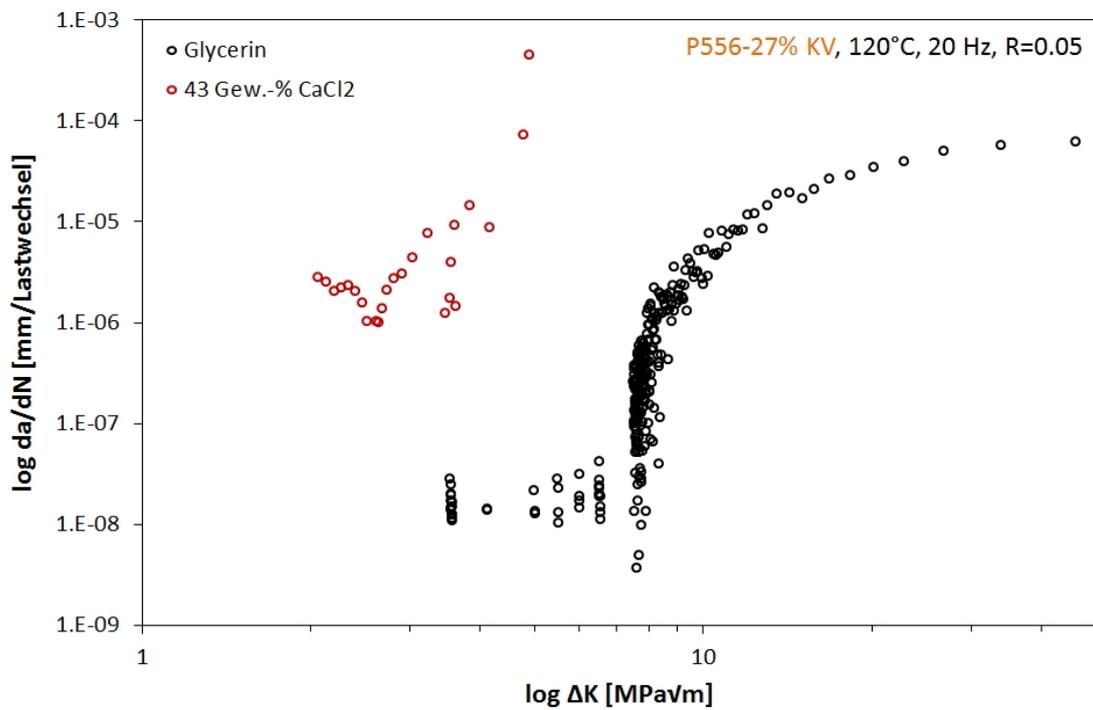


Abbildung 4.42: Rissfortschrittskurven des Werkstoffes P556-27% KV in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C, 20 Hz, R=0.05

4.3 Werkstoffgruppe CrMnNiN

Für ein besseres Verständnis des Einflusses der Legierungselemente auf die elektrochemischen Eigenschaften der Werkstoffe wurden zwei CrMnN-basierte Werkstoffe mit unterschiedlichem Gehalt an Nickel untersucht. Die Versuche, die bei diesen beiden Werkstoffen durchgeführt worden sind, beschränken sich auf zyklische Polarisation und Repassivierungsmessungen.

4.3.1 Elektrochemie und Repassivierung

Die Ergebnisse der zyklischen Polarisation des Werkstoffes P511 (13 Gew.-% Nickel) in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C sind in Abbildung 4.43 aufgetragen. In der rechten unteren Ecke ist eine Probe nach der Messung abgebildet. Der korrosive Angriff ist ungleichmäßig und wenig in die Tiefe gehend ausgeprägt. Der Werkstoff weist unter diesen Bedingungen einen Passivbereich von knapp unter 200 mV auf. Das Repassivierungspotential liegt etwa 100 mV ober dem Ruhepotential, womit auch Repassivierung unter diesen Bedingungen möglich sein sollte. Die breite Hysterese spricht für eine anodische Anschärfung des Elektrolyten ähnlich der Lochkorrosion.

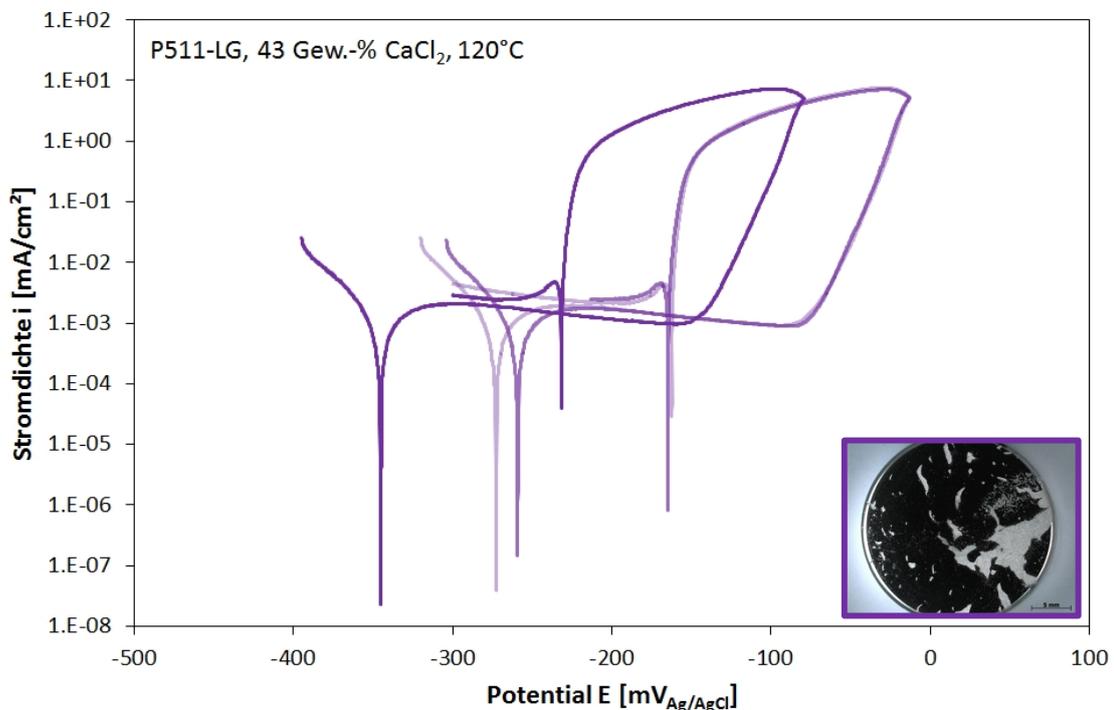


Abbildung 4.43: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P511-LG, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , 200 mV/h

Zusätzlich wurden zyklische Polarisationsversuche in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 25°C , 40°C und 70°C aufgenommen (Abbildung 4.44). In diesem Elektrolyten nimmt die Breite des

Passivbereiches mit steigender Temperatur ab, beträgt aber bei 70°C noch ca. 200 mV. Die unterschiedlichen Hysteresen lassen darauf schließen, dass mit sinkender Temperatur das Lochkorrosionsverhalten abnimmt.

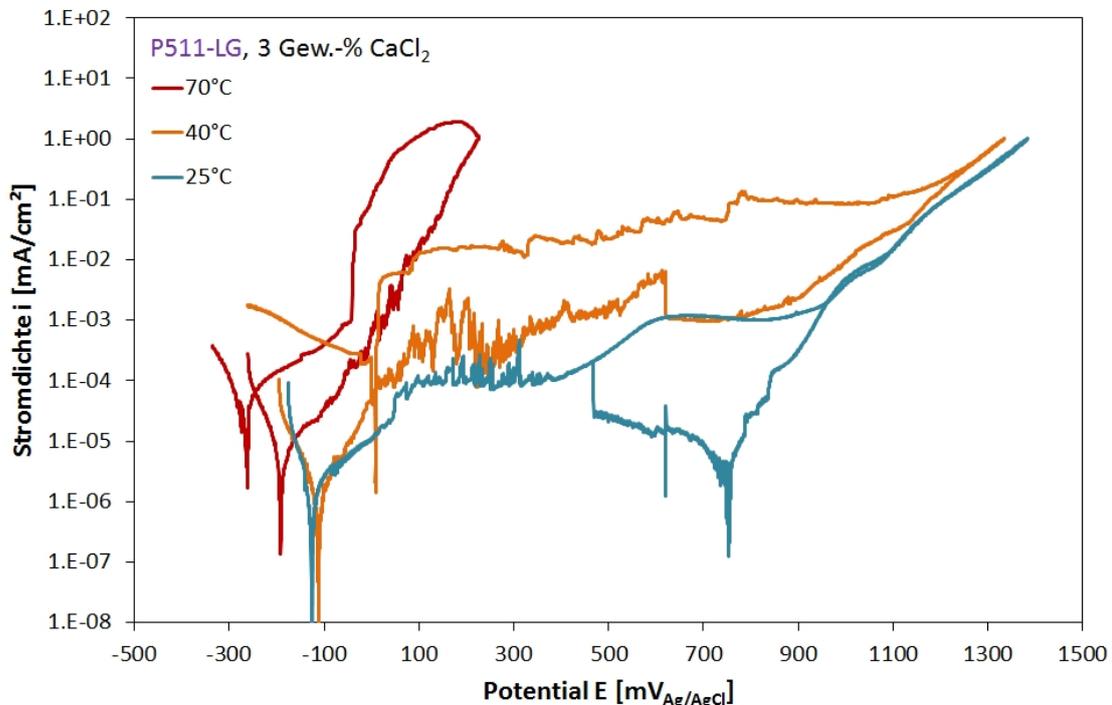
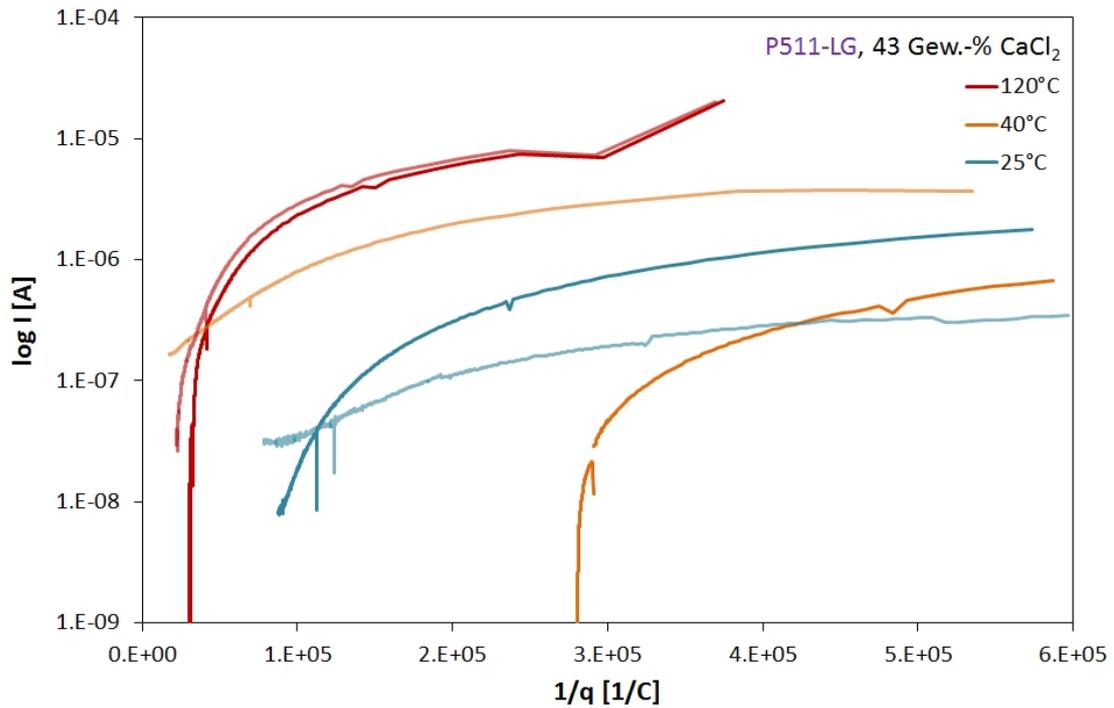
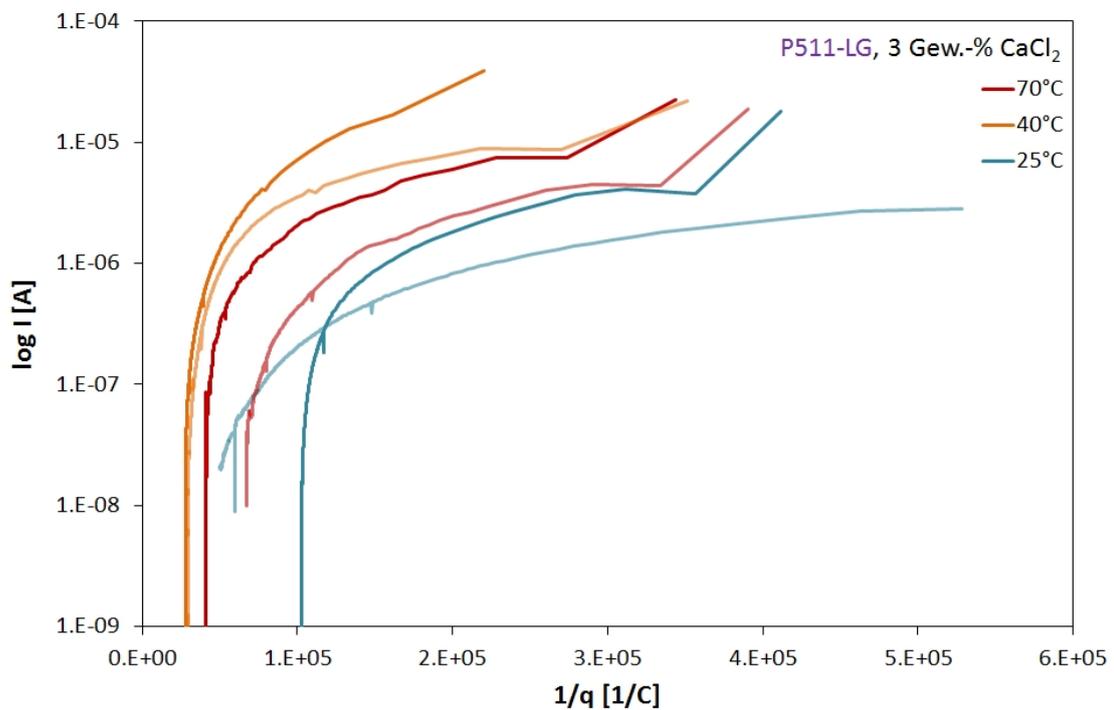


Abbildung 4.44: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P511-LG, 3 Gew.-% CaCl₂, 70°C, 40°C, 25°C, 200 mV/h

Die Repassivierungsmessungen wurden in 43 Gew.-% und 3 Gew.-% CaCl₂-Lösung bei den bereits angegebenen Temperaturen durchgeführt. Das Repassivierungsverhalten des Werkstoffes P511 in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung zeigt Abbildung 4.45, jenes in 3 Gew.-% CaCl₂-Lösung Abbildung 4.46. Es wurden pro Temperatur mindestens zwei Messungen durchgeführt.

In 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung mussten die Versuche teilweise (40°C und 25°C) nach 300 s gestoppt werden, bei beiden Messungen fiel zu diesem Zeitpunkt der Strom noch weiter ab. Eine hohe Reproduzierbarkeit zeigten die Messungen bei 120°C. Es ist davon auszugehen, dass der Werkstoff bei allen Temperaturen in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung vollständig repassiviert.

In 3 Gew.-% CaCl₂-Lösung ist die Reproduzierbarkeit der Werte im Allgemeinen deutlich höher und es kommt, wie in Abbildung 4.46 ersichtlich, jedesmal zur vollständigen Repassivierung des Werkstoffes. Bei 25°C wurde eine Messung wiederum nach 300 s gestoppt, um eine auswertbare Datei zu erhalten.

Abbildung 4.45: Repassivierungskurven des Werkstoffes P511-LG in 43 Gew.-% CaCl₂ bei 120°C, 40°C und 25°CAbbildung 4.46: Repassivierungskurven des Werkstoffes P511-LG in 3 Gew.-% CaCl₂ bei 70°C, 40°C und 25°C

Der zweite Werkstoff P576 weist mit 7.5 Gew.-% einen deutlich geringeren Gehalt an Nickel im Vergleich zu dem Werkstoff P511 auf. Die zyklischen Polarisationskurven des Werkstoffes P576 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C zeigt Abbildung 4.47. Der korrosive Angriff beschränkt sich hauptsächlich auf die Ausbildung vieler kleiner Lochkorrosionsstellen, was an der geprüften Probe im rechten unteren Eck von Abbildung 4.47 ersichtlich ist. Der Werkstoff weist unter diesen Bedingungen einen Passivbereich im Ausmaß von ca. 100 mV auf. Die Hysterese ist relativ schmal ausgebildet und schließt in der Mitte des Passivbereiches. Damit ist auch das Repassivierungspotential um ca. 50 mV positiver als das Ruhepotential.

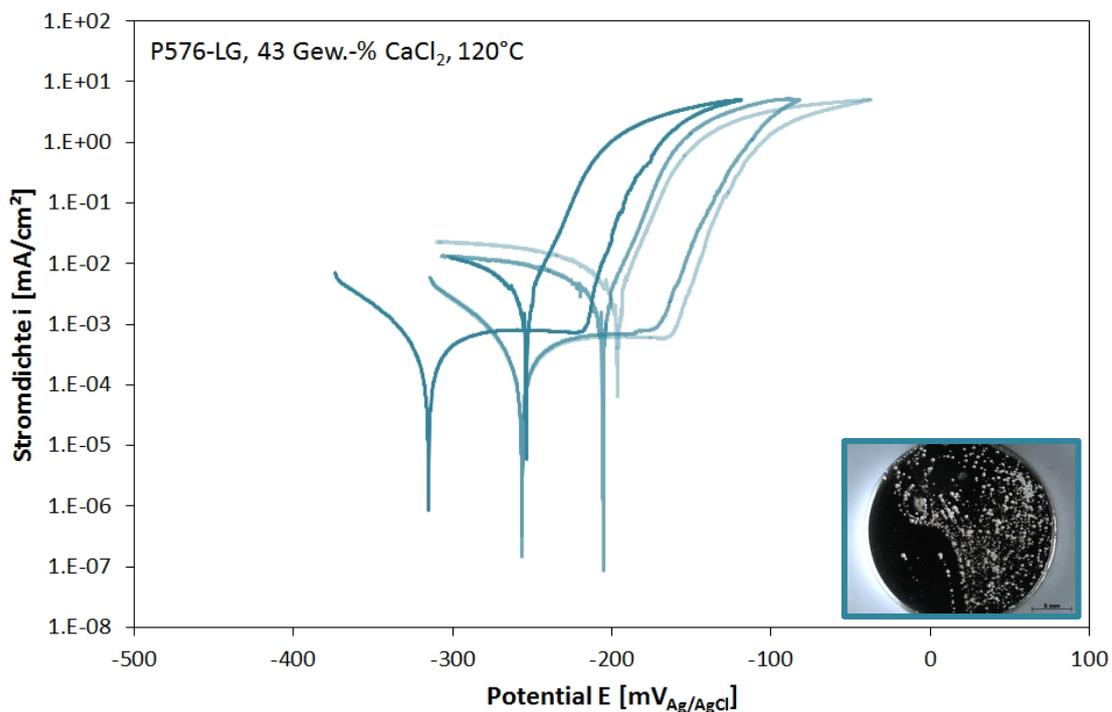


Abbildung 4.47: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P576-LG, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , 200 mV/h

Die Messkurven in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 25°C , 40°C und 70°C zeigt Abbildung 4.48. In diesem Elektrolyten ist das Verhalten vergleichbar mit dem Werkstoff P511. Bei niedrigen Temperaturen weist der Werkstoff einen breiten Passivbereich und eine geringe Lochkorrosionsneigung auf. Bei 70°C erstreckt sich der Passivbereich vom Ruhepotential bei -200 mV bis ca. 0 mV gegen Ag/AgCl.

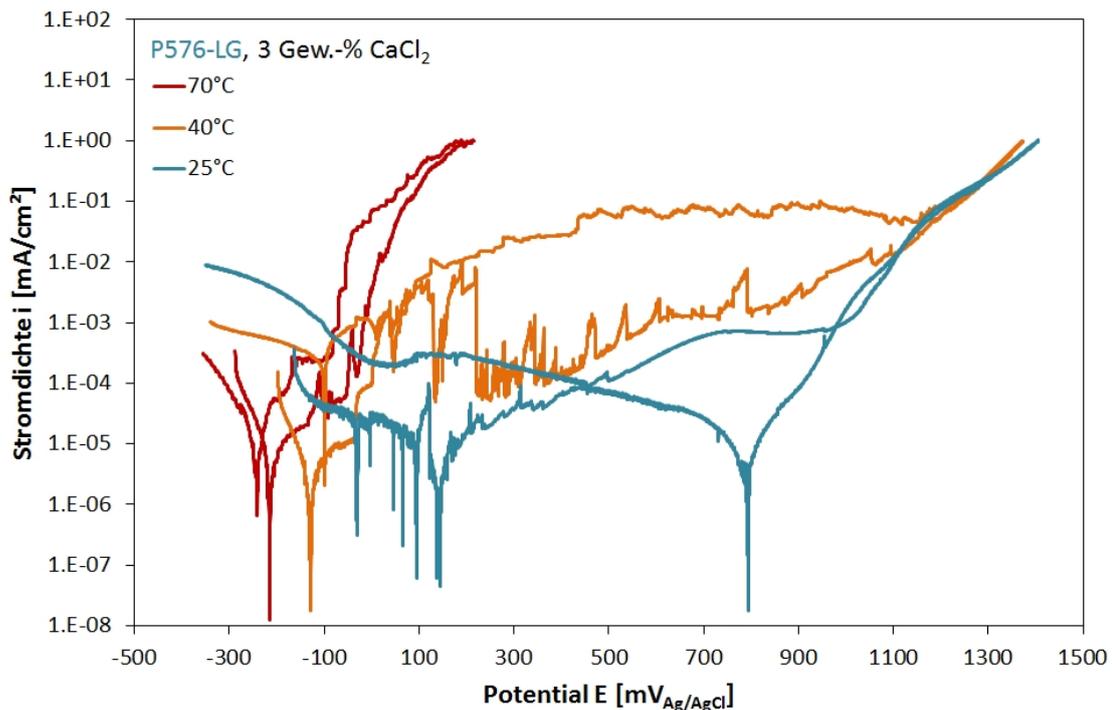
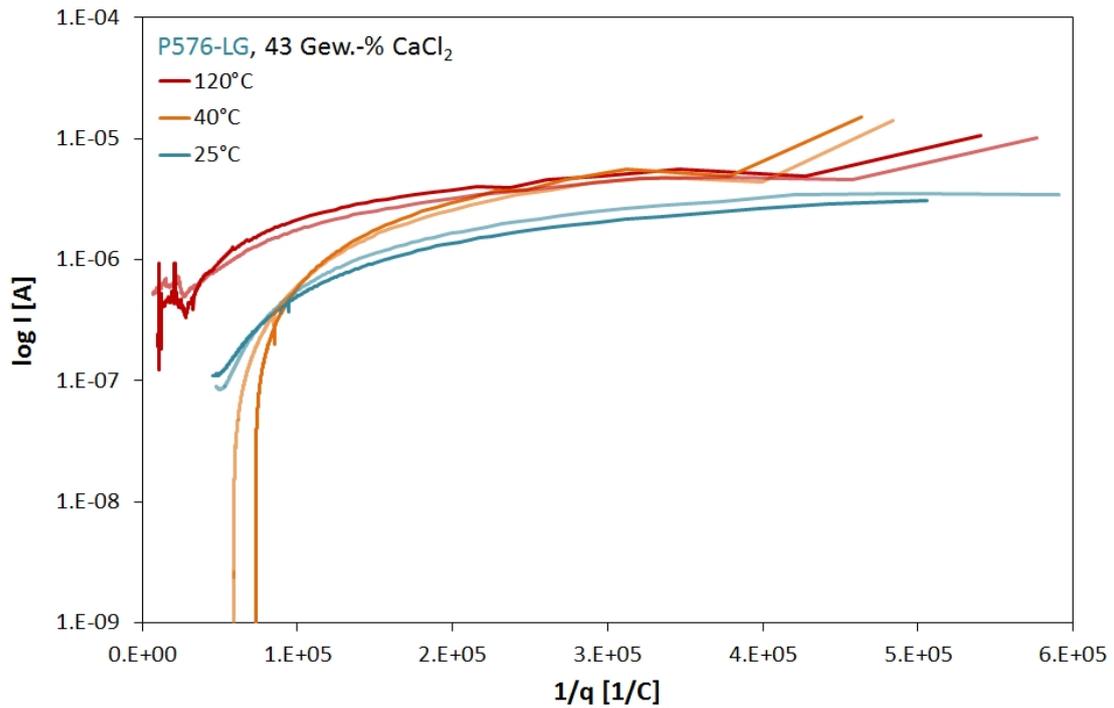
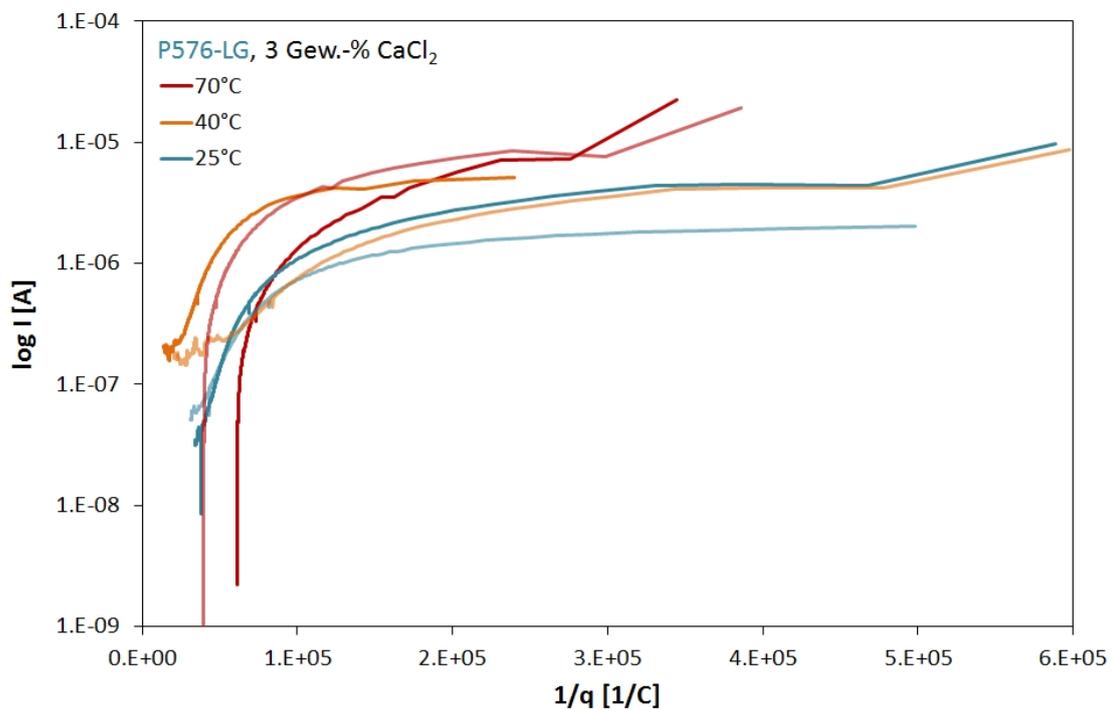


Abbildung 4.48: Zyklische Polarisationskurven des Werkstoffes P576-LG, 3 Gew.-% CaCl_2 , 70°C, 40°C, 25°C, 200 mV/h

Die Repassivierungsmessungen wurden unter denselben Bedingungen wie bei den anderen Werkstoffen durchgeführt.

Das Repassivierungsverhalten des Werkstoffes P576 in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung zeigt Abbildung 4.49. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen ist sehr hoch. Bei 25°C wurden die Messungen bei fallendem Strom wieder nach 300 s gestoppt. Bei 40°C kommt es zur vollständigen Repassivierung und bei 120°C wird das Repassivierungsverhalten als genügend bewertet. Nach einem anfänglichen Abfall und einem positiven Repassivierungsverhalten wird der Stromverlauf sehr unruhig. Obwohl der Werkstoff einen deutlichen Passivbereich von ca. 100 mV unter diesen Bedingungen aufweist, scheint die neuerliche Ausbildung der verletzten Passivität schwierig.

In 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung sind die Ergebnisse nicht sehr konsistent (Abbildung 4.50). Bei 25°C und 40°C wurde bei fallendem Strom die Messung jeweils nach 300 s gestoppt. Bei 40°C ist der Verlauf des Stromes wiederum sehr unruhig. Überraschend ist, dass es bei 70°C bei beiden Messungen zu einer deutlichen und vollständigen Repassivierung kommt.

Abbildung 4.49: Repassivierungskurven des Werkstoffes P576-LG in 43 Gew.-% CaCl_2 bei 120°C, 40°C und 25°CAbbildung 4.50: Repassivierungskurven des Werkstoffes P576-LG in 3 Gew.-% CaCl_2 bei 70°C, 40°C und 25°C

5. Diskussion

Elektrochemie und Repassivierung

Die CrNiMo basierten Werkstoffe A975 und A220 zeigen eine ausgezeichnete Beständigkeit in hochkonzentrierten, heißen Chloridlösungen. Beide Werkstoffe weisen einen breiten Passivbereich von ca. 200 mV bei einer sehr niedrigen Passivstromdichte auf (Abbildung 4.4, Abbildung 4.5). In demselben Medium besitzen die nickelfreien Werkstoffe P556 und P560 keinen Passivbereich (Abbildung 4.28, Abbildung 4.29). Bei allen Werkstoffen kommt es zu einer muldenförmigen bis beinahe gleichförmigen Auflösung, nachdem es zu einer lokalen Störung der Passivschicht durch das stetig steigende Potential gekommen ist. Die Auflösung erfolgt gleichmäßig und äußerst rasch, was durch den sehr geringen Unterschied der Potentiale bei Stromdichten von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ angezeigt wird. Der Grund dafür, dass es bei den CrMnN basierten Werkstoffe zu einer Auflösung um die ursprünglich gebildeten Löcher kommt, liegt am deutlich negativeren Potential.

Mangan ist im Unterschied zu Nickel deutlich unedler und nicht passivierbar. Daher werden bei Stählen mit 20 Gew.-% Mangan große Volumina selektiv gelöst und oftmals kann das Chrom deshalb keine schützende und dichte Passivschicht mehr ausbilden. Nickel ist edler als Eisen und löst sich in geringem Maß. Es kommt zur Ausbildung einer Chrom-reichen Passivschicht und eines darunter liegenden edlen, da Nickel-reichen Werkstoffes. Bei hohen Gehalten an Mangan wird dieses ebenfalls oxidiert, löst sich aber im Elektrolyten und liefert keinen Beitrag zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

Bei den hauptsächlich in dieser Arbeit untersuchten und unterschiedlich kaltverfestigten Werkstoffen, dem A220 und P560 konnte kein signifikanter Einfluss der Kaltverfestigung auf die elektrochemischen Eigenschaften festgestellt werden. Alle Werkstoffe weisen durch die ausgeprägte Hysterese eine deutliche Anfälligkeit auf Lochkorrosion auf [201,202,203]. Ein eindeutiger Einfluss zeigt sich auch in Bezug auf die Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion, was aber später diskutiert wird.

Die Überlegenheit der CrNiMo Werkstoffe bei den elektrochemischen Eigenschaften und die bessere Resistenz gegenüber Korrosion zeigen auch die Auslagerungsversuche und Repassivierungsmessungen. Bei den Auslagerungsversuchen zeigte der lösungsgeglühte A220 erst nach 7 Tagen Lochkorrosion und ist damit in diesem Zustand gleich beständig wie der Werkstoff A975 [129]. Bei zunehmender Kaltverfestigung steigt jedoch die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion, die durch Eigenspannungen, welche in das Material durch das Kaltziehen eingebracht worden sind, hervorgerufen wird. Kaltziehen verursacht Zugspannungen in tangentialer Richtung am Umfang, die dann für Spannungsrisskorrosionsrisse in radialer Richtung verantwortlich sind. Dass es sich bei den Rissen um Spannungsrisskorrosion handelt bestätigen die REM Aufnahmen der geöffneten Risse (Abbildung 4.10). Auf den Bruchflächen finden sich ausschließlich facettierte Spaltbrüche und die für Spannungsrisskorrosion in Cl^- -haltigen Medien typischen Mikrofacetten [135,138,139,140,141]. Zusätzlich weisen die Bruchflächen etliche verzweigte Sekundärrisse und angelöste Korngrenzen auf. Die überaus voluminöse Oxidschicht an der Oberfläche in der direkten Umgebung der Lochkorrosionsstelle, ist nicht gleichförmige Korrosion wie vermutet werden könnte. Hierbei handelt es sich um sekundäre Korrosionsprodukte, die sich um das gebildete Loch infolge von Hydrolyse Reaktionen ablagern.

Der Werkstoff A220 ist eine umgeschmolzene Güte, und damit frei von Ausscheidungen und nicht sensibilisiert. Zusätzlich waren die Proben elektropoliert, wodurch oberflächennahe Ausscheidungen aufgelöst wurden. Insofern ist Lochkorrosion, und wahrscheinlich in weiterer Folge Spannungsrisskorrosion, durch die Adsorption von Cl^- initiiert worden [2].

Die Messungen der Repassivierungseigenschaften haben bei den Werkstoffen A975 und A220 gezeigt, dass weder die Temperatur, noch die Konzentration von Cl^- -Ionen die Repassivierung signifikant beeinflussen (Abbildung 4.6 bis Abbildung 4.9). In 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung wird mit steigender Temperatur bei beiden Werkstoffen eine ausgeprägtere Repassivierung festgestellt. Dies wird mit dem schnelleren Ablauf von chemischen Reaktionen bei steigender Temperatur (*van't Hoff'sche Regel*) begründet [88]. Bei ausreichend langer Messung, ist auch bei niedrigen Temperaturen in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung dasselbe Ergebnis wie bei 120°C zu erwarten. In 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung ist ein ähnlicher Trend zu beobachten. Bei fallender Temperatur sind bei dem Werkstoff A220 zwar die Strompeaks geringer, aber die Kurven enden teilweise bei höheren Strömen als bei 70°C . Hauptsächlich liegt dies daran, dass die Aufzeichnung von Messwerten nach 300 s gestoppt werden musste, um eine auswertbare Datei zu erhalten. Des

Weiteren auch an der bereits erwähnten *van't Hoff'schen Regel* [88]. Der Werkstoff A975 zeigt mit sinkender Temperatur geringere Strompeaks und einen vollständigen Abfall zu geringsten Stromwerten, also in jedem Fall eine vollständig ausgeprägte Repassivierung.

Im Allgemeinen kann bei beiden Legierungslagen aufgrund der Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und Auslagerungsversuche davon ausgegangen werden, dass es unabhängig vom Kaltverfestigungsgrad, der Cl^- -Konzentration und der Temperatur immer zur Ausbildung einer ausreichenden Passivität und einer vollständigen Repassivierung kommt. Die weitere Diskussion konzentriert sich daher mehr auf die deutlich interessanteren CrMnN und CrMnNiN Werkstoffe.

Wie bereits erwähnt, weisen die Werkstoffe P556 und P560 keinen Passivbereich in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung mehr auf. Auch bei niedriger Temperatur kann der P560 keine stabile Passivität ausbilden, was sowohl durch zyklische Polarisierung als auch durch Repassivierungsmessungen bestätigt wurde (Abbildung 4.30). Auch bei 25°C steigt der Strom nach Aktivierung und begonnener Repassivierung wieder an (Abbildung 4.32). Für diese beiden Werkstoffe ist eine 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung, unabhängig von der Temperatur, ein eindeutig zu aggressives Medium. Belegt wird dies auch durch die Auslagerungsversuche, die zeigen, dass die Proben nach bereits einem Tag entweder Loch- oder Spannungsrisskorrosion aufweisen. Vor allem die kaltverfestigten Zustände des Werkstoffes P560 weisen bereits nach der Aufnahme einer Polarisationskurve, welche ca. 4-6 Stunden dauert, Risse auf. Auch bei diesem Werkstoff ist die Spannungsrisskorrosion auf Eigenspannungen infolge des Kaltziehens zurückzuführen. Nachdem der Werkstoff aber tendenziell fester und aus elektrochemischer Sicht unedler ist, steigt bei ihm im Allgemeinen die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion. Da die Bruchflächen der geöffneten und im REM untersuchten Risse hauptsächlich facettierte Spaltbrüche anzeigen, können diese auch rein auf Spannungsrisskorrosion zurückgeführt werden.

Die Messungen am Werkstoff P560 in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung haben gezeigt, dass bis zu einer scharf definierten Grenztemperatur zwischen 40°C und 50°C ein ausgeprägter Passivbereich vorliegt (Abbildung 4.31). Die Repassivierungsmessungen in diesem Elektrolyten zeigen auch eine vollständige Repassivierung unter 40°C (Abbildung 4.33). Ab dieser Temperatur zeigen die Repassivierungskurven ein sehr unruhiges und instabiles Verhalten, welches dennoch zu erfolgreicher Repassivierung bei 70°C führt. Mit steigender Temperatur läuft jede chemische Reaktion rascher ab, allerdings wird aufgrund der geringen chemischen Beständigkeit des

Werkstoffes P560 die Auflösung der unedlen Legierungselemente und nicht das neuerliche Ausbilden einer Passivschicht gefördert.

Die chemische Zusammensetzung hat einen starken Einfluss auf die Beständigkeit eines Werkstoffes in einem spezifischen Medium. In Cl^- -haltigen Medien wird vor allem dem Legierungselement Nickel besondere Bedeutung beigemessen, und das obwohl Nickel nicht Bestandteil der Passivschicht ist. Die Gehalte an dem die Passivschicht ausbildenden Element Chrom sind in allen untersuchten Werkstoffen, mit Ausnahme des Werkstoffes A975, in etwa gleich und liegen bei 20 Gew.-%. Deswegen beeinflussen die übrigen Legierungselemente das Korrosionsverhalten.

Deutlich gezeigt wird der Einfluss von Nickel durch einen direkten Vergleich der mit diesem Element legierten CrMnN Stähle P511 und P576 und dem annähernd nickelfreien P560 (Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2). Die drei Werkstoffe unterscheiden sich hauptsächlich im Gehalt an Nickel. Der P560 enthält 2 Gew.-%, der P576 7.5 Gew.-% und der P511 13.2 Gew.-%. In den beiden Elektrolyten mit 43 Gew.-% und 3 Gew.-% CaCl_2 weisen beide nickelhaltigen Werkstoffe einen ausgeprägten Passivbereich bei jenen Temperaturen auf, bei denen der P560 unbeständig ist. In 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung liegt der Werkstoff P560 zwar bei deutlich edleren Potentialen, was allerdings auf eine sehr unruhige und stark oszillierende Ruhepotentialmessung (kontinuierliche Aktivierung und Passivierung) zurückzuführen ist. Der lange kathodische Bereich der Kurve kann auch ein Anzeichen für eine nicht vollständig sauerstofffreie Lösung sein. Nichtsdestotrotz zeigte bereits die Messung bei 50°C (Abbildung 4.31) keinen ausgeprägten Passivbereich bei gleichem Ruhepotential. Da gerade das Ruhepotential von Edelstählen großen Streuungen unterliegt, ist davon auszugehen dass der Werkstoff P560 ab 50°C in 3 Gew.-% CaCl_2 -Lösung, unabhängig vom Potentialbereich, keinen Passivbereich mehr aufweist. Die Repassivierungsmessungen an den Werkstoffen P511 und P576 haben gezeigt, dass beide Werkstoffe uneingeschränkt repassivieren können (Abbildung 4.45 und Abbildung 4.49).

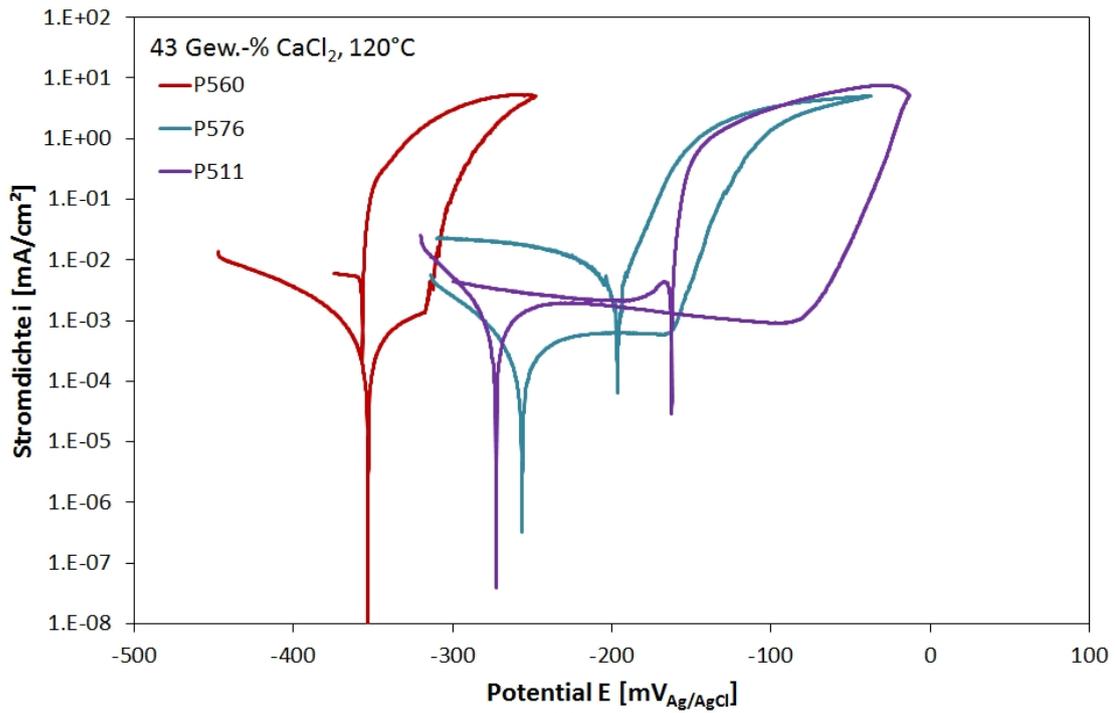


Abbildung 5.1: Zyklische Polarisationskurven der Werkstoffe P560-LG, P511-LG und P576-LG, 43 Gew.-% CaCl_2 , 120°C , 200 mV/h

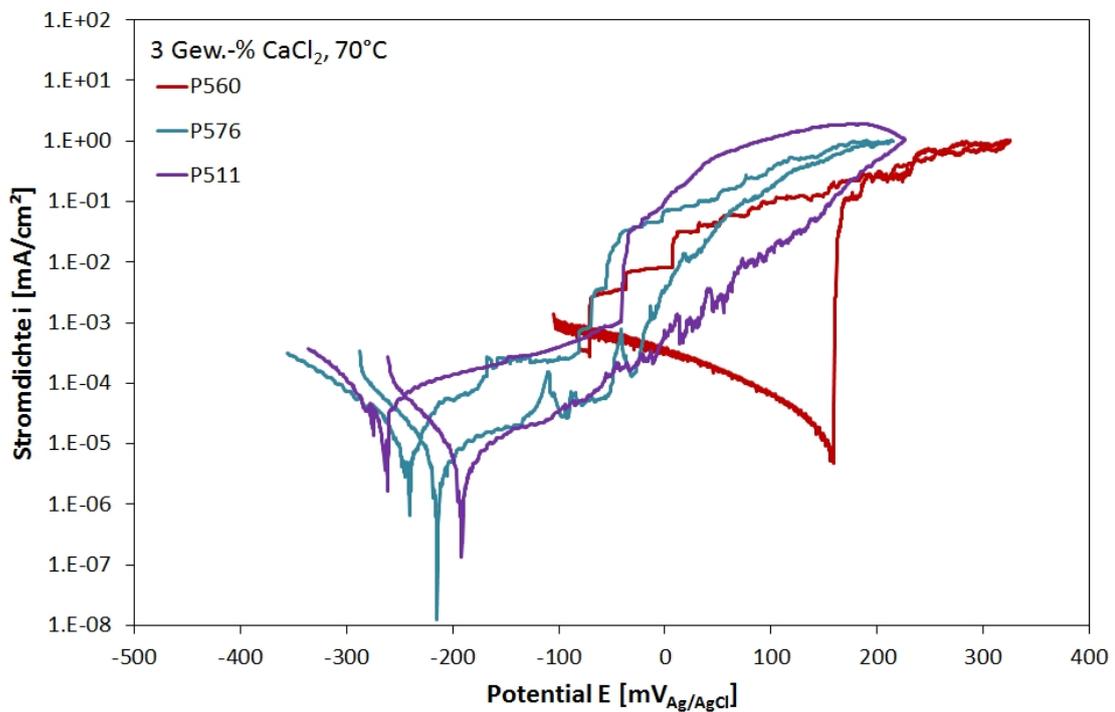


Abbildung 5.2: Zyklische Polarisationskurven der Werkstoffe P560-LG, P511-LG und P576-LG, 3 Gew.-% CaCl_2 , 70°C , 200 mV/h

Verdeutlicht wird die Bedeutung des Elementes Nickel, wenn der Passivbereich in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C als Funktion des Gehaltes an Nickel aufgetragen wird (Abbildung 5.3). Ab einem Gehalt von 13 Gew.-% steigt die Breite des Passivbereiches nicht mehr an. Es wurde bereits erwähnt, dass Nickel nicht Bestandteil der Passivschicht ist, sondern sich darunter anreichert [42]. Diese setzt sich hauptsächlich aus Chromoxiden, -hydroxiden sowie Eisen-Chrom-Spinell zusammen. Molybdän senkt die Fehlordnung der Schicht und Stickstoff wirkt der Ansäuerung im Fall von Loch- oder Spaltkorrosion entgegen [21,66,67,73]. Der in der Literatur beschriebene positive Effekt von Stickstoff (keine Ansäuerung durch Nitrat und NH_3 -Bildung) konnte bei den CrMnN Werkstoffen in 43 Gew.-% CaCl_2 Lösung nicht beobachtet werden. Ob dieses Element unterstützend gegen Lochkorrosion bei den übrigen Werkstoffen wirkt, wurde nicht strukturiert untersucht.

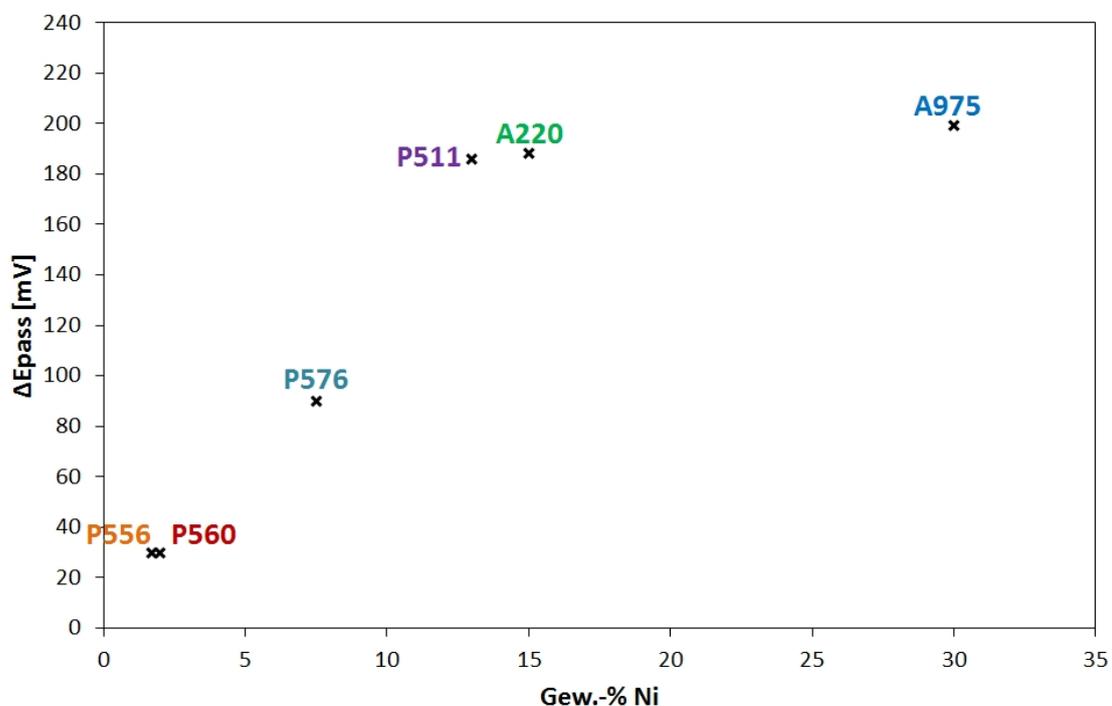


Abbildung 5.3: Passivbereich in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C als Funktion des Nickel Gehaltes der untersuchten Werkstoffe

Es stellen sich nun die Fragen: Warum einerseits diejenigen Werkstoffe mit Nickel besser repassivieren als andere. Andererseits warum auch die nickelfreie Werkstoffe P560 und P556 bis zu einer definierten Grenztemperatur ausgeprägt passiv sind. Der passive Zustand kann von diesen Werkstoffen nicht nur erhalten sondern auch wiederhergestellt werden.

Nickel lagert sich unter der Passivschicht an, was in einer vorherigen Arbeit an diesem Werkstoff gezeigt wurde [41]. Chrom ist das unedelste Legierungselement, aber jenes mit der höchsten Affinität zu Sauerstoff. Kommt es zu einer Verletzung der Passivschicht, reagiert das in der Matrix vorhandene Chrom wiederum mit Sauerstoff und bildet eine Passivschicht aus. Ist nun unterhalb der Passivschicht kein Nickel vorhanden, kommt es zum direkten Kontakt des Elektrolyten mit dem blanken Metall. Eisen und vor allem das noch unedlere Mangan werden aufgelöst. Verschärfend kommt hinzu, dass durch die nachfolgende Hydrolyse Reaktion es zu einer Absenkung des pH-Wertes und damit zu einem aggressiveren Elektrolyten kommt, der den Angriff verstärkt. Ist nun allerdings Nickel unterhalb der Schicht angereichert, wirkt es der weiteren Auflösung entgegen.

Damit lässt sich auch der Einfluss der Cl^- -Konzentration erklären. Bei Aktivierung der Oberfläche gehen die unedlen Legierungselemente in Lösung, Chrom oxidiert und bildet erneut eine Passivschicht aus. Geht man davon aus, dass mehr Cl^- eine stärkere Auflösung zur Folge hat, muss dementsprechend mehr Chrom oxidieren, um eine stabile Passivität zu erreichen. Damit kann das träge Repassivierungsverhalten der CrNiMo Werkstoffe bei hoher Cl^- -Konzentration und niedriger Temperatur erklärt werden. Das vorhandene Nickel reagiert nicht mit der Umgebung, Eisen wird gelöst und Chrom erneuert die Passivschicht.

Bei den nickelfreien CrMnN Werkstoffen ist Mangan in der Passivschicht angereichert und wieder gelöst worden [41]. Mangan wird noch schneller als Eisen aufgelöst, weswegen es bei hoher Cl^- -Konzentration unabhängig von der Temperatur die Repassivierung erschwert.

Bei den nickelhaltigen CrMnN Austeniten P511 und P576 kann Nickel der weiteren Auflösung entgegenwirken indem die Auflösung der unedlen Elemente verzögert wird, während Chrom oxidiert und die Passivität wiederherstellt. Auffallend ist, dass eine Verdopplung des Gehaltes an Nickel keine weitere Ausweitung des Passivbereiches bewirken kann (Abbildung 5.3), obwohl der positive Effekte auf die elektrochemischen Eigenschaften aus der Literatur hinlänglich bekannt ist [27,28,29,30].

Bei der Antwort auf die Frage, warum allerdings die annähernd nickelfreien Werkstoffe dennoch unter bestimmten Bedingungen eine stabile Passivität erhalten und auch nach erzwungener Aktivierung wieder ausbilden können, lässt sich wie folgt argumentieren. Das umgebende Medium besitzt bis zu der Grenztemperatur, ab der die Passivität zusammenbricht, tendenziell passivitätserzeugende Eigenschaften. Das heißt, dass die Reaktion von Chrom

aufgrund der hohen Affinität zu Sauerstoff bevorzugt und schneller abläuft als die Auflösung von Eisen oder Mangan. Ab der Grenztemperatur ist das Medium passivitätserhaltend, das heißt, dass sich ein Werkstoff sowohl aktiv als auch passiv verhalten kann [3]. Zusätzlich kommt die bereits erwähnte *van't Hoff'sche* Regel ins Spiel, die mit steigender Temperatur jegliche chemische Reaktion schneller ablaufen lässt. Des Weiteren sinkt mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Sauerstoff in wässrigen Lösungen, welcher zur Erzeugung der Passivschicht benötigt wird. Insofern steht den passivitätserzeugenden Elementen bei steigender Temperatur weniger Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung und die Auflösung der Matrixelemente nimmt zu. In weiterer Folge kommt es durch die Hydrolyse-Reaktionen wiederum zur Ansäuerung des Elektrolyten und einem einhergehend verstärktem korrosiven Angriff. Dem Elektrolyten ist es dann aufgrund seiner passivitätserhaltenden Eigenschaften lokal nicht mehr möglich die Passivität zu fördern und wiederherzustellen, wodurch es zur aktiven lokalen anodischen Auflösung kommt. Beweise hierfür sind das instabile und unruhige Verhalten des Stromverlaufs bei den Repassivierungsmessungen sowie ein starkes Oszillieren des Ruhepotentials.

Durch die vorliegenden Ergebnisse ist ersichtlich, warum eine Beurteilung eines Werkstoffes nicht einzig bezüglich des PREN Wertes getroffen werden kann. Der PREN Wert bezieht sich lediglich auf den Werkstoff, nicht aber auf das Medium. Die Passivität und das Repassivierungsverhalten hängen nicht nur vom Werkstoff, sondern sehr stark auch vom umgebenden Medium ab. Eine leichte Veränderung der Temperatur kann eine dramatische Änderung der Korrosionseigenschaften einer spezifischen Werkstoff-Medium-Kombination nach sich ziehen. Insofern ist jeglicher PREN- oder MARC-Wert, der nicht das umgebende Medium oder die Temperatur miteinbezieht, als obsolet zu betrachten.

Die Repassivierungsmessungen waren ein Hauptteil dieser Arbeit und die Messmethodik soll ebenfalls an dieser Stelle kurz kritisch diskutiert werden. Prinzipiell lassen sich mit dem aufgebauten Prüfstand und der entworfenen Messmethode Abschätzungen treffen, ob ein Werkstoff in einem Medium repassiviert oder nicht. Die Reproduzierbarkeit ist in den meisten Fällen hoch und auch die Ergebnisse stimmen gut mit den zyklischen Polarisationskurven überein. Nichtsdestotrotz sollte besser gemäß der Stromdichte und nicht gemäß dem gemessenen Strom ausgewertet werden. Die Ladungen verteilen sich auf die Fläche, die wiederum von dem zurückgelegten Weg und dem Anpressdruck der Diamantspitze abhängt. Zusätzlich sollte die Arbeitselektrode lackiert oder anderweitig überzogen werden, damit

tatsächlich nur die frisch erzeugte Oberfläche dem Medium ausgesetzt ist und als Anode wirkt. Der Grund dafür ist, dass unterbunden werden soll, dass die kathodische Teilreaktion auch auf der Arbeitselektrode abläuft. Diese sollte ausschließlich an der Gegenelektrode ablaufen, damit der gemessene Strom auch tatsächlich dem Repassivierungsstrom entspricht. Mit der derzeitigen Messmethodik ist dies allerdings nicht auszuschließen und eventuelle Ströme, die zwischen anodischen und kathodischen Bereichen an der Arbeitselektrode fließen, sind nicht messbar. Insofern sollte der Prüfstand weiter ausgebaut und die Messmethodik verfeinert werden, um aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten. Die Messung des Repassivierungsverhaltens am freien Korrosionspotential ist für das Versagensverhalten eines Werkstoffes in einem spezifischen Medium von großer Bedeutung.

Schwingungsrissskorrosion

Beide untersuchten Werkstoffe zeigen bei durch Kaltverfestigung gesteigerter Festigkeit eine Zunahme der Schwingfestigkeit in inertem Glycerin. Ein direkter Vergleich der absoluten Schwingfestigkeiten der Werkstoffe verdeutlicht die mechanische Überlegenheit des Werkstoffes P560 gegenüber dem Werkstoff A220 (Abbildung 5.4). Ein relativer Vergleich der Schwingfestigkeiten bezogen auf die jeweilige Zugfestigkeit, zeigt eine tendenzielle Verringerung der Schwingfestigkeit bei steigender Kaltverfestigung (Abbildung 5.5). Dies wird mit der gesteigerten Mittelspannungsempfindlichkeit höher fester Werkstoffe unter zyklischer Belastung und Entfestigungsvorgängen begründet [106,107,108,109].

Das Versagen beider Werkstoffe in inerter Umgebung ist auf die in den Fachbüchern erläuterten und allgemein akzeptierten Ermüdungsmechanismen zurückzuführen und soll nicht weiter diskutiert werden [106,107,108,109].

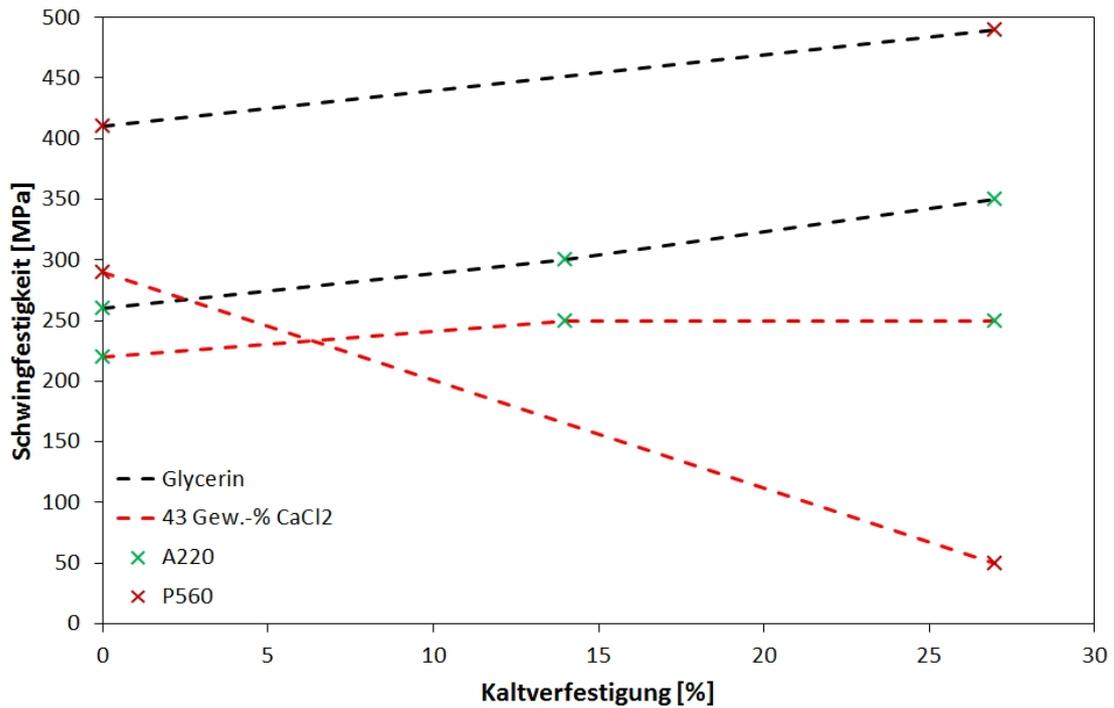


Abbildung 5.4: Absoluter Vergleich der Schwingfestigkeiten in Abhängigkeit der Kaltverfestigung der Werkstoffe A220 und P560 in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C

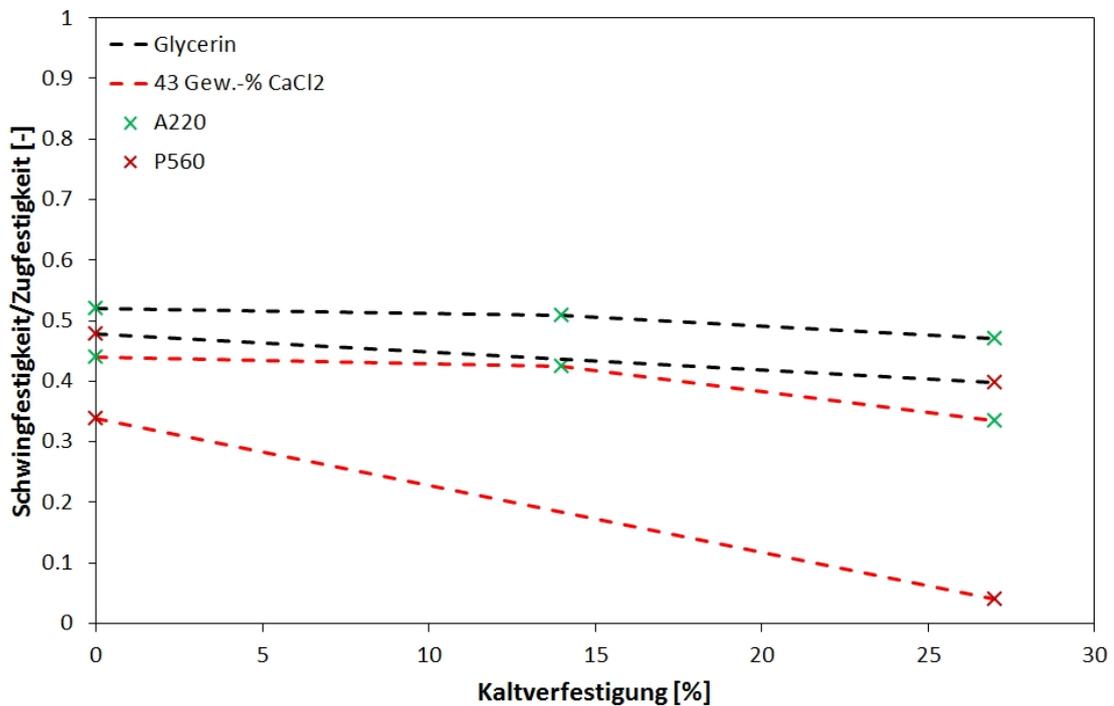


Abbildung 5.5: Relativer Vergleich der Schwingfestigkeiten in Abhängigkeit der Kaltverfestigung der Werkstoffe A220 und P560 in 43 Gew.-% CaCl₂ und Glycerin bei 120°C

In 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung kommt es bei dem Werkstoff A220 zu einer Anlösung ausgetretener Gleitstufen und folglich zu einer rascheren Ausbildung von Mikrokerben gemäß dem "Slip Step Dissolution" Mechanismus [114,115,116,117]. Zusätzlich bewirkt das Medium Spannungsrissskorrosion. Eine eindeutige Aussage ob die Rissinitiierung durch Spannungsüberhöhung an Mikrokerben oder durch Spannungsrissskorrosion stattgefunden hat, kann nicht getroffen werden. Bei beiden Vorgängen kommt es zu einer lokalen Störung der Passivschicht, gefolgt von einer Rissausbreitung. Auf den Bruchflächen werden am Initiierungspunkt auch Charakteristika beider Brucharten festgestellt. Facettierte Spaltbrüche deuten eindeutig auf Spannungsrissskorrosion hin, wobei ermüdungstypische Schwingstreifen ebenfalls auftraten. Des Weiteren treten am Initiierungspunkt Sekundärrisse in axialer Richtung auf, welche nur durch Spannungsrissskorrosion hervorgerufen werden können. Darauf haben auch die im Material vorherrschenden Eigenspannungen, zumindest bei den kaltverformten Materialien, einen erheblichen Einfluss.

Deutlich interessanter sind die sowohl auf der Bruchfläche als auch auf der Außenoberfläche auftretenden dicken Oxidschichten bei dem Werkstoff A220. An der Oberfläche handelt es sich hauptsächlich um Ablagerungen sekundärer Korrosionsprodukte, die sich aus in Lösung gegangenen und oxidierten Metallionen zusammensetzen. Für die Ermüdungsrisssausbreitung in korrosivem Medium sind die Oxidschichten auf der Bruchfläche wichtig, da sie Oxid-Induzierte-Risschließeffekte hervorrufen können.

Die Aggressivität des Mediums wird auch an der restlichen Bruchfläche sichtbar, da das Bruchgeschehen von trans- zu gemischt inter- und transkristallinem Bruchgeschehen wechselt. Bei dem Werkstoff A220 weisen die Kornflächen in diesem Fall deutliche, für Spannungsrissskorrosion typisch, verzweigte Risse auf [2,3,4,41,49,83,90]. Die Korngrenzen sind zusätzlich verstärkt angelöst. Da der Werkstoff A220 umgeschmolzen und ausscheidungsfrei ist, kann eine Sensibilisierung (interkristalline Korrosion) ausgeschlossen werden. Keine der Gefügeuntersuchungen ergab Anzeichen in diese Richtung. Insofern ist von einer hohen Selektivität der 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung auszugehen, die die elektrochemisch aktiveren Korngrenzen bevorzugt auflöst [10].

Die restlichen Bruchflächen der Proben des Werkstoffes A220 weisen tendenziell mehr zahnförmige Mikrofacetten (Abbildung 4.15g) als Schwingstreifen auf. Derartige Mikrofacetten sind Anzeichen für ein Versagen aufgrund von Spannungsrissskorrosion und deuten auf einen Einfluss von Wasserstoff hin ("Corrosion Enhanced Plasticity Model") [135,138,139,140].

Zusätzlich weisen diese Mikrofacetten auch noch eine Belegung mit Oxiden auf. Die Restgewaltbruchflächen zeigen ebenfalls verzweigte Spannungsrisskorrosionsrisse. Hier ist jedoch nicht klar, ob diese während dem Rissfortschritt, bei Überlastungsbruch oder erst nach dem Versagen, durch die beim Bruch massive plastische Verformung eingebrachten Spannungen, aufgetreten sind. Naheliegend ist jedoch, dass aufgrund der Bruchflächencharakteristika ein Versagen gemäß Spannungsrisskorrosion gegenüber einem rein mechanischen Schwingbruch dominierend war. Mit steigender Kaltverfestigung nimmt der Anteil interkristalliner Bruchflächen beim Werkstoff A220 ab, aber der Anteil an Spaltbrüchen zu. Des Weiteren kommt es bei den 27% kaltverfestigten Proben zu einer Zunahme an nicht gültig gebrochenen Proben und einer Abnahme der Schwingfestigkeit um fast 30%. Bei dem 14% kaltverfestigten Material kam es zu keinem außerordentlichen Versagen von Proben und die Schwingfestigkeit wurde im korrosiven Medium nur um 17% gegenüber dem inerten verringert.

Anhand der Rissfortschrittskurven ist ersichtlich, dass die Risse in dem Werkstoff A220 in korrosiver Umgebung langsamer wachsen als in inerter (Abbildung 4.16 bis Abbildung 4.18). Dadurch ist bewiesen, dass das Medium ausreichend Zeit während des Rissfortschrittes hat um Einfluss zu nehmen, Material aufzulösen und Spannungsrisskorrosion zu initiieren. Spannungsrisskorrosion hat definitiv einen Einfluss auf den Rissfortschritt bei dem Werkstoff A220, wie die fraktographische Auswertung ergab. Es scheint, dass die Verlangsamung der Risse durch Oxid-Induzierte-Risschließeffekte hierzu in Konkurrenz steht.

Der Einfluss und die Wichtigkeit der Komponente Zeit bestätigen die Versuche bei 2 Hz. Hier lassen sich auch gut die Ergebnisse der Auslagerungsversuche mit jenen der Ermüdungsversuche und der Repassivierungsmessungen verknüpfen. Die lösungsgeglühte Probe des Werkstoffes A220 brachte einen Durchläufer (75 Tage in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C) bei demselben Belastungsniveau wie bei 20 Hz hervor. Die Auslagerungsprobe zeigte bei rein korrosiver Belastung erst nach sieben Tagen Lochkorrosion. Bei dieser niedrigen Frequenz war es offensichtlich ständig möglich, die aktivierte Oberfläche zu repassivieren und Löcher nicht die kritische Größe für die Initiierung eines Ermüdungsrissses überschreiten zu lassen. Für ausgeprägte Spannungsrisskorrosion war die Belastung zu gering. Die Probe des 14% kaltverfestigten Materials versagte nach $4.3 \cdot 10^6$ Lastwechsel (ca. 25 Tage), was einem Zeitraum entspricht währendem auch die Auslagerungsproben Spannungsrisskorrosion aufwiesen. Ein direkte Korrelation dieser Untersuchungen ist zwar aufgrund der zyklischen Belastung nicht

möglich, aber es lässt den Schluss zu, dass es bei verringerter Frequenz zu einem Zusammenwirken von Eigenspannungen, Spannungsrisskorrosionsanfälligkeit und zyklischer Belastung kam, die in Summe zum Versagen führte.

Das Verhalten des Rissfortschrittes und der Risschließeffekte sind am hochbeständigen Werkstoff A975 untersucht worden. Erstaunlicherweise wurde bei sämtlichen Messungen festgestellt, dass die Risse in den CrNiMo basierten Werkstoffen um bis zu eine Zehnerpotenz langsamer wachsen als in inertem Glycerin. Einige auftretende Phänomene können gut beschrieben werden, andere werfen nach wie vor Fragen auf.

Bei einem R-Wert von 0.05 liegt der Schwellwert bei dem Werkstoff A975 je nach Festigkeit zwischen 8 und 12 MPa \sqrt{m} , obwohl der effektive Schwellwert bei ca. 3 MPa \sqrt{m} liegt. Der Grund hierfür sind hauptsächlich Rauigkeits-Induzierte-Risschließeffekte, was bedeutet dass es wegen dem nicht zusammenpassen der rauhen Bruchflächen zu einer Berührung derselben vor der vollständigen Entlastung kommt und die Risspitze somit nicht die voll Belastung erfährt [106,107,188]. Diese Risschließeffekte können weitgehend verhindert werden, wenn ein R-Wert von 0.7 oder höher eingestellt wird. Der Grund warum es in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung zu einer deutlichen Verringerung von ΔK_{th} unabhängig vom R-Wert kommt, ist damit zu begründen, dass der Elektrolyt jegliche Rissstopper auflöst, und dadurch eine vorzeitige Berührung der Bruchflächen wie in Glycerin unterbindet. Die Reduktion von ΔK_{th} basiert unabhängig vom Werkstoff auf einer Auflösung jener Bereiche der Bruchfläche, die sich bei Entlastung zuerst berühren. Es kommt also zu einem Abbau von lokalen Kontaktstellen, wodurch der Schwellwert so deutlich reduziert wird. Erstaunlich ist allerdings, dass der Rissfortschritt im Werkstoff A975 über den gesamten Bereich, aber vor allem im Bereich des Schwellwertes sehr sehr langsam, und ein bisher nicht beobachtetes bzw. erklärbares Phänomen ist. Für eine derartige Verlangsamung können Oxid-Induzierte-Risschließeffekte verantwortlich gemacht werden. Um den Schwellwert breitet sich der Riss mit einer Geschwindigkeit unter 1/10 nm/Lastwechsel aus. Danach können im Bereich bis zu 1 nm/Lastwechsel auch die auf der Bruchfläche gebildeten Oxidschichten mit einer Dicke zwischen 20 und 60 nm den Rissfortschritt ausreichend verlangsamen. Dass die Ausbildung der Oxidschichten ausreichend lange Zeit benötigt, konnte durch den Versuch bestätigt werden, der bei einem ΔK von 10 MPa \sqrt{m} gestartet wurde (Abbildung 4.22). Hier breitet sich der Riss sofort mit derselben Geschwindigkeit wie in Glycerin aus. Dass die in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung gebildeten Oxidschichten auch bei einem höheren Spannungsverhältnis wirken, wenn sie

einmal gebildet wurden, zeigt die Messung mit Variation des R-Wertes (Abbildung 4.21). Verwunderlich ist, dass sich Risse im Werkstoff A975 bei einem $R=0.05$ und einem hohen ΔK , sowie nach ausreichend großer Verlängerung immer noch langsam, nämlich mit ca. 1 nm/Lastwechsel ausbreiten. Der Rissfortschritt sollte jenem in Glycerin, mit einigen 10 nm/Lastwechsel, gleichen.

Die gebildeten Oxidschichten sind bereits makroskopisch auf der Bruchfläche als dunkle Verfärbung sichtbar (Abbildung 5.6) und reichen bis ca. zur Hälfte der auswertbaren Bruchfläche. Dies entspricht einer Risslänge von ca. 8 mm wo ein ΔK um 6.5 MPa \sqrt{m} vorherrscht. Makroskopisch verschwindet dann die Schicht, aber das Risswachstum bleibt auf demselben Niveau und nähert sich nicht jenem von Glycerin an.

Die Dicke der Oxidschicht im Anfangsbereich bei einem ΔK von ca. 3.2 MPa \sqrt{m} beträgt zwischen 20 und 60 nm (Abbildung 4.24g und h). Das zyklische "Crack Opening Displacement" (ΔCOD) beträgt bei dieser Risslänge und einem ΔK von ca. 3.2 MPa \sqrt{m} , gemäß Gleichung 11, ca. 25 nm. Das bedeutet, dass die Oxidschicht 70-90% des ΔCOD ausmacht, und die Risspitze somit kaum mehr eine Belastung erfährt. In Gleichung 11 ist E [GPa] der Elastizitätsmodul, σ_y [MPa] die Fließspannung und ΔK [MPa \sqrt{m}] der Spannungsintensitätsfaktor.



Abbildung 5.6: Stereomikroskopische Aufnahme einer CT-Proben Bruchfläche des Werkstoffes A975-27% KV geprüft in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung bei 120°C

$$\frac{\Delta K^2}{E} \times 2\sigma_y \propto \Delta COD$$

Gleichung 11

Bei einem ΔK von 10 beträgt das ΔCOD gemäß Gleichung 11 bereits ca. 250 nm. Hier müsste die Oxidschichtdicke bereits einige hundert nm betragen, um den Rissfortschritt derartig zu verlangsamen. Geht man davon aus, dass optisch aktive oxidische Schichten eine Dicke von einigen 1/10 nm besitzen, die Bruchfläche aber makroskopisch keine Oxide anzeigt, ist nicht verständlich warum das Risswachstum dennoch derartig langsam ist. Die Messung der Dicke der Oxidschicht erfolgt erst nach dem Bruch der Probe. Die Bereiche der Bruchfläche sind

insofern auch unterschiedlich lange dem Medium ausgesetzt, was sich auf die Ausbildung der Korrosionsprodukte auswirken kann. Deswegen geben die Dicken der gemessenen Oxidschichten zwar Anhaltswerte, können aber nicht als signifikant betrachtet werden. Es ist auch möglich, dass aufgrund der zyklischen Belastung und dem dadurch kontinuierlichen Austausches des Elektrolyten an der Riss Spitze, zuerst rissverlangsamende Korrosionsprodukte vorhanden sind, die bei weiterem Rissfortschritt oder nach dem Bruch der Probe verlorengehen. Für ein vollständiges Verständnis der vorherrschenden Effekte sind systematische und sehr aufwendige Versuche (vor allem wegen des überaus langsamen Rissfortschrittes) notwendig, die aber in jedem Fall zu einem besseren Verständnis des Risswachstums in korrosiven Medien beitragen würden.

Ein weiterer nicht eindeutig geklärt Umstand ist das Verhalten des Risswachstums bei einem Wechsel des Mediums. Bei jeder Probe des Werkstoffes A975 kommt es in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung zu kontinuierlichem Risswachstum ab $\Delta K=3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Dies wurde auch bei der Probe M (Abbildung 4.23) zunächst beobachtet, nur kam es daraufhin wieder zu mehrmaligen Rissstop. Nach der Entfernung des korrosiven Mediums trat Risswachstum erst wieder ab einem $\Delta K=11 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf, zunächst mit der Geschwindigkeit in korrosivem Medium, und ab $\Delta K=16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ mit jenem in Glycerin. Warum die Rissfortschrittsrate bei dieser Probe ein derartig anderes Verhalten zeigt als bei den übrigen Proben könnte an ungünstigen Eigenspannungen liegen. Dass in Luft zunächst zu langsamer Rissfortschritt vorliegt, könnte an den hygroskopischen Eigenschaften des CaCl_2 liegen und daran, dass es nicht vollständig aus dem Riss entfernt worden ist. Somit liegt lokal auch weiterhin ein deutlich aggressiveres Umgebungsmedium vor.

Interessant sind die fraktographischen Charakteristika auf den Bruchflächen des Werkstoffes A975. Im Teil der Probe, der in 43 Gew.-% CaCl_2 geprüft wurde finden sich hauptsächlich zahnförmige Mikrofacetten, die auf eine Versprödung des Materials und einen Einfluss von Wasserstoff hindeuten [130,134,135,139,140,141]. In dem an Luft geprüften Teil finden sich lediglich ermüdungstypische Schwingstreifen. Geht man davon aus, dass ein Sprödbbruch, bzw. auch die Überlagerung von Spröd- und duktilem Ermüdungsbruch immer schneller, respektive wirkungsvoller als ein rein duktiler Ermüdungsbruch sind, ist es unverständlich warum Risse in korrosiver Umgebung langsamer wachsen können als in inerter. Die präsenten Oxidschichten sprechen für verstärkte Riss schließeffekte und dadurch hervorgerufenen langsames Risswachstum, zumindest in einem bestimmten Bereich. Die Bruchflächenmorphologie weist

auf ein sprödes Versagen hin. Es besteht die Vermutung, dass gerade in hochkonzentrierten Cl⁻-haltigen Lösungen es nur zu einer Auflösung ausgewählter Legierungsbestandteile kommt, wie bereits diskutiert wurde. Eine Korrelation zwischen Auflösung und durch den kathodischen Teilprozess produzierten Wasserstoff liegt nahe. Umso mehr Auflösung stattfindet, desto stärker ist der Einfluss von Wasserstoff und die dadurch induzierte Spannungsrisskorrosion. Da sowohl Schwingungs- als auch Spannungsrisskorrosion ähnliche Bruchflächencharakteristika zeigen, ist eine eindeutige Trennung der beiden Korrosionsarten nur sehr schwer möglich [110,111,127,128,130]. Für eine restlose Klärung und ein Verständnis, was genau den Rissfortschritt in den CrNiMo basierten Werkstoffen dominiert und beeinflusst, sind weitere Versuche notwendig. Vor allem da auch unter statischer Belastung ein sehr langsamer Rissfortschritt bei gleichem Bruchbild beobachtet wurde, wie auch schon vorherige Arbeiten gezeigt haben [41,129].

Der CrMnN basierte Werkstoff P560 zeigt unter zyklisch mechanischer Belastung ein anderes Verhalten im Vergleich zu dem Werkstoff A220. Die Schwingfestigkeit wird in 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung im lösungsgeglühten Zustand bereits um fast 30% gegenüber Glycerin reduziert (Abbildung 4.35), und bei dem 27% kaltverfestigten Material geht sie komplett verloren (Abbildung 4.36). Nachdem die Auslagerungsproben sowie die Proben für zyklische Polarisierung bereits während der Messungen innerhalb kürzester Zeit Risse aufwiesen, ist dies auch keine große Überraschung. Der Versagensmechanismus ist bei dem Werkstoff P560 auch auf das "Slip Step Dissolution" Modell und Spannungsrisskorrosion zurückzuführen [114,115,116,117].

Der Werkstoff P560 ist von seiner Grundkomposition unedler als die CrNiMo Werkstoffe, allerdings deutlich mechanisch fester, wodurch er im Allgemeinen bereits anfälliger auf Spannungsrisskorrosion ist [1,3,6,90]. Sowohl auf den Oberflächen nahe dem Bruchausgang als auch auf den Bruchflächen wurden deutliche Auflösungen an entpassivierten Stellen festgestellt (Abbildung 4.37). Des Weiteren ist das Bruchgeschehen gemäß den Bruchflächen von Spannungsrisskorrosion dominiert. Dafür sprechen die facettierten Spaltbrüche, die durch Wasserstoff hervorgerufenen zahnförmigen Mikrofacetten und die verzweigten Sekundärrisse (Abbildung 4.37) [2,3,4,41,49,83,90,130,134,135,139,140,141]. Das besonders unedle und in dem umgebenden Medium nicht repassivierungsfähige Verhalten des Werkstoffes zeigen nicht nur die zyklischen Polarisierungs- und Repassivierungskurven, sondern auch die deutliche Auflösung der Bruchfläche in Abbildung 4.38c. Untermauert wird das durch Spannungsrisskorrosion dominierte Versagen durch die Rissfortschrittskurven des Werkstoffes

P556. Dieser Werkstoff ist von der chemischen Zusammensetzung her dem Werkstoff P560 ähnlich, aber geringfügig weniger fest ist. Aufgrund des Vergleiches der Ergebnisse der Ermüdungsversuche und fraktographischen Auswertungen der Werkstoffe P556 und P560 kann davon ausgegangen werden, dass das Rissausbreitungsverhalten in beiden Werkstoffen gleich ist (Ergebnisse P556 siehe [129,168]). Zwar scheinen auch hier Riss-schließeffekte aufzutreten, aber die allgemeine Auflösung des Materials und Spröbruchneigung durch Spannungsrissskorrosion treiben die Risse stärker voran (Abbildung 4.40 bis Abbildung 4.42).

Die punktuellen Versuche bei mildereren Bedingungen, bei denen der Werkstoff nicht unbedingt einen Passivbereich anzeigt, aber ein gewisses Vermögen zur Repassivierung, ergaben einen Wechsel des Versagensverhaltens. Es kommt einzig aufgrund der mildereren Bedingungen zu einem geringeren korrosiven Angriff auf den Werkstoff P560 und einem tendenziell mechanisch dominierten Versagen (Abbildung 4.39). Zwar ist bei dem durch Kaltverfestigung hochfesten P560-27% KV Spannungsrissskorrosion nicht vollständig auszuschließen, tritt aber weniger in Erscheinung als unter höchst korrosiven Bedingungen. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass Korrosionseigenschaften Systemeigenschaften sind.

Der annähernd nickelfreien Werkstoff P560 kann in einem entsprechenden Medium eine für technische Anwendungen interessante Schwingfestigkeit erreichen. Die nickelhaltige CrMnN basierte Austenite P576 und P511 scheinen die positiven Eigenschaften beider Werkstoffgruppen zu vereinen. Es konnte gezeigt werden, dass der Werkstoff P576, der eine ähnliche mechanische Festigkeit wie die Werkstoffe P560 oder P556 besitzt, auch einen ausgeprägten Passivbereich und ein gutes Repassivierungsverhalten in 43 Gew.-% CaCl_2 -Lösung bei 120°C aufweist. Insofern sollte sein Verhalten unter zyklisch mechanischer Belastung in höchst korrosiven Medien ebenfalls deutlich besser, wenn nicht sogar mit jenem der CrNiMo Austenite vergleichbar, sein.

Zurückgeführt wird dies wiederum auf das Legierungselement Nickel, dessen positive Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften und die allgemeine Beständigkeit bereits diskutiert wurden. Aus der Literatur ist auch bekannt, dass sich ein steigender Gehalt an Nickel positiv auf die Anfälligkeit gegenüber Spannungsrissskorrosion auswirkt [3,31,32,33,34,35,36,37,38,39]. Wegen seinem inerten Verhalten gegenüber Cl^- , ist sein Vorhandensein in Legierungen die in Cl^- -haltigen Lösungen eingesetzt werden, fast schon Voraussetzung. Bei zyklischem Rissfortschritt wird an der Risspitze kontinuierlich frische Oberfläche erzeugt, womit sich die Verbindung zu den elektrochemischen Eigenschaften und

dem Repassivierungsverhalten herstellen lässt. Durch Versetzung- und Spannungskonzentration an der Risspitze, ist dieser Bereich auch aus elektrochemischer Sicht unedler, wodurch der korrosive Angriff zusätzlich zu fallendem pH-Wert forciert wird.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften wirkt sich Nickel positiv auf die Verformungseigenschaften aus, indem es die Stapelfehlerenergie erhöht und damit Feingleitung forciert [40,41,160]. Dadurch wird weniger neue Oberfläche beim Auslaufen von Gleitstufen erzeugt. Dies wirkt sich auf die Ausbildung von Löchern und den im kathodischen Teilprozess entstehenden Wasserstoff aus.

Bezüglich dieses Elements zeigt Nickel ebenfalls positive Eigenschaften, da es den Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff in austenitischen Stählen erhöht [41]. Zwar wird an der Risspitze Material anodisch aufgelöst, aber auch Wasserstoff produziert. Wasserstoff wird an der Risspitze absorbiert, aber die Annahme besteht, dass dieser in nickelhaltigen Werkstoffen rascher von der Risspitze wegdiffundiert. Dies führt zu einem geringeren Ausmaß an wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion [41]. Zusätzlich kann angenommen werden, dass in Gegenwart von Nickel weniger Material in Lösung geht und konsequenterweise auch weniger Wasserstoff produziert wird. Dies führt wiederum zu einem geringeren Gehalt dieses Elements im Material und auch zu einer geringeren Aggressivität des Elektrolyten an der Risspitze.

Die Temperatur ist bei Diffusionsvorgängen auch nicht außer acht zu lassen. Bei 120°C sind beinahe alle vorhandenen Wasserstofffallen aktiv, wodurch immer gleich viel Wasserstoff ein- respektive ausdiffundiert. Dahingehend sind gezielte Versuche notwendig, die in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden um die Auswirkungen von Wasserstoff eindeutig zu belegen. Das Zusammenwirken aller Freiheitsgrade ist in den vorliegenden Systemen derart komplex, dass für ein tieferes Verständnis der Auswirkung aller Parameter strukturierte Versuche mit einer beschränkten Anzahl an Freiheitsgraden durchzuführen sind. Dies würde zu einem grundlegenden Verständnis des Versagensverhaltens austenitischer Stähle führen.

Fasst man alle erhaltenen Ergebnisse zusammen, lässt sich folgender Entscheidungsbaum ableiten mit dem eine Abschätzung für die Eignung eines Werkstoffes in einem spezifischen Medium getroffen werden kann. Dieser ist in Abbildung 5.7 aufgetragen.

Weist ein Werkstoff in einem Medium einen ausgeprägten Passivbereich sowie ein im Vergleich zum Ruhepotential positiveres Repassivierungspotential auf, so ist er passiv und kann auch

repassivieren. Damit sollte sich der Werkstoff auch bei zusätzlicher mechanischer Belastung gut verhalten. Weist der Werkstoff keinen Passivbereich auf, zeigt aber in dem Medium ein positives Repassivierungsverhalten, ist er, wenn auch nur bedingt, geeignet. Repassiviert der Werkstoff nicht, wird es in jedem Fall zur kontinuierlichen Auflösung und raschem Versagen kommen. Dieses Modell ist nicht nur auf austenitische Stähle beschränkt, es sollte prinzipiell auf alle passivierbaren Materialien anwendbar sein, die mechanischen Belastungen in wässrigen, korrosiven Medien unterliegen. Wenn die elektrochemischen Eigenschaften und das Repassivierungsvermögen einer Werkstoff-Medium-Kombination bekannt und verstanden sind, lassen sich Rückschlüsse auf das Versagensverhalten unter zusätzlicher mechanischer Belastung ziehen. Ist es dem System möglich, die Passivität zu erhalten bzw. zu erneuern, kann von einem rein mechanisch dominierten Versagen ausgegangen werden.

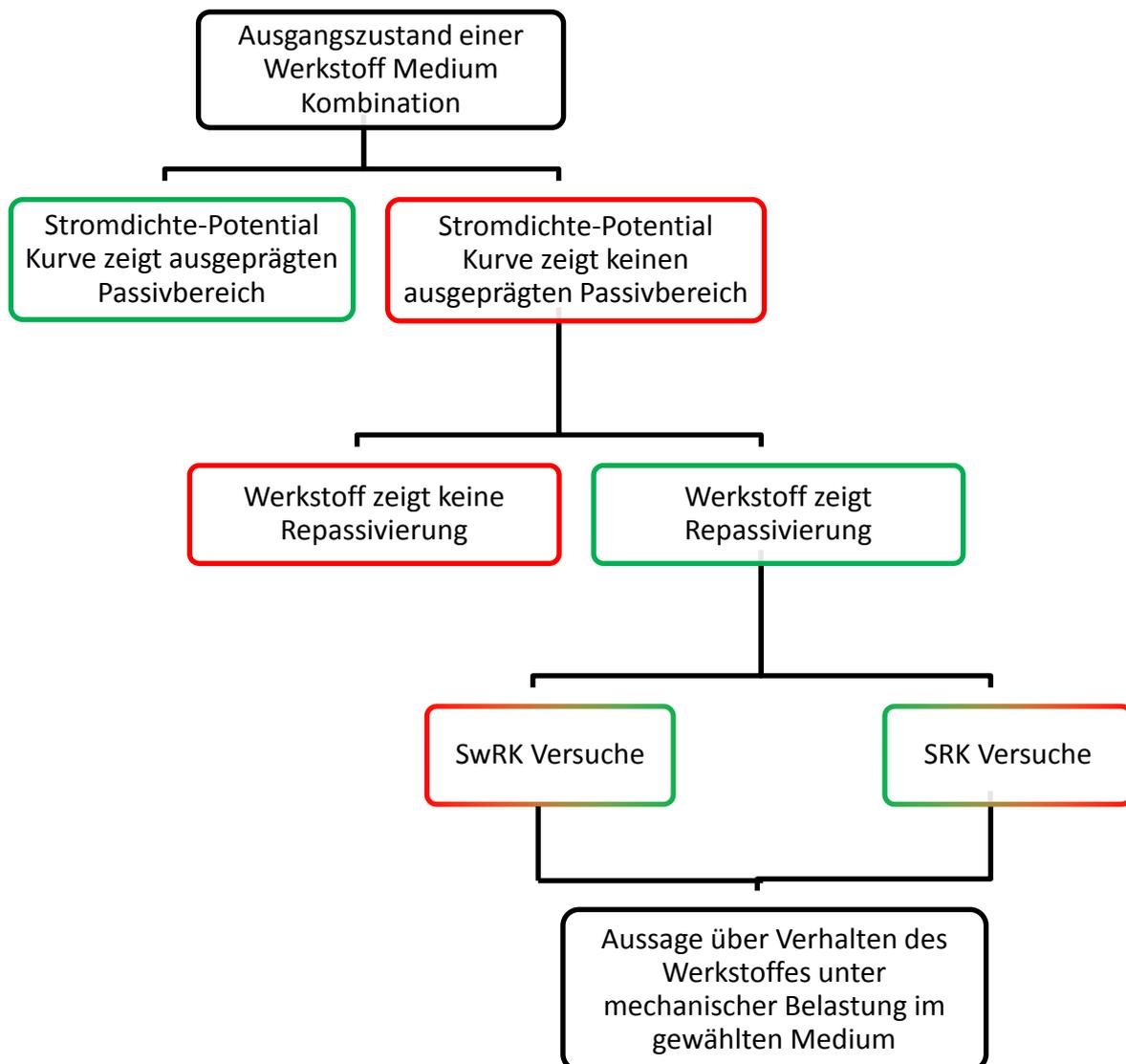


Abbildung 5.7: Entscheidungssequenz zur Eignung einer beliebigen Werkstoff-Medium Kombination

6. Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde das Schwingungsrisskorrosionsverhalten von austenitischen Stählen der Legierungsgruppen CrNiMo und CrMnN in hoch Cl⁻-haltigen Lösungen (43 Gew.-%) bei erhöhten Temperaturen (120°C) untersucht. Das Ziel war es, das Versagen zu verstehen und mögliche Konzepte zur Verbesserung des Verhaltens unter kombiniert zyklisch-mechanischer und korrosiver Belastung zu entwickeln. Der Einfluss der Kaltverfestigung, des Cl⁻-Gehalts, der Temperatur und der Legierungslage wurde untersucht. Hierzu wurden Stähle beider Gruppen mit unterschiedlichem Gehalt an Legierungselementen in lösungsgeglühtem, 14% und 27% kaltverfestigtem Zustand in korrosiver und inerer Umgebung untersucht. Die Herangehensweise war in rein elektrochemische und kombiniert mechanisch-korrosive Untersuchungen aufgeteilt.

Bei den elektrochemischen Versuchen wurden zyklische Polarisationskurven aufgenommen sowie das Repassivierungsverhalten der Werkstoffe am Ruhepotential untersucht. Durch strukturierte Untersuchungen (unterschiedlicher Cl⁻-Gehalt und variierende Temperaturen) konnte gezeigt werden, dass geringe Gehalte (ca. 7 Gew.-%) an Nickel die Korrosionseigenschaften von CrMnN Stählen deutlich verbessern. Die deutliche Überlegenheit von CrNiMo basierten Werkstoffen bei rein korrosiver Belastung bleibt jedoch bestehen.

Bei den kombiniert mechanisch-korrosiven Versuchen wurden sowohl Ermüdungsversuche als auch Rissfortschrittmessungen durchgeführt. In inerer Umgebung sind hier die CrMnN Stähle aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeit den CrNiMo Stählen deutlich überlegen. Unter höchst korrosiven Bedingungen versagen sie jedoch hauptsächlich aufgrund von Spannungsrisskorrosion und aktiver Auflösung bei Depassivierung der Oberfläche. Hier nimmt auch die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion mit gesteigerter Festigkeit deutlich zu, was einen Verlust der Schwingfestigkeit bewirkt. Die CrNiMo Stähle zeigen in höchst korrosiven Medien und unter zyklischer Belastung ein im Allgemeinen gutes Verhalten, obwohl auch hier

bei sinkendem Gehalt an Legierungselementen, und durch Kaltverfestigung gesteigerter Festigkeit, die Anfälligkeit auf Spannungsrisskorrosion zunimmt. Ein weiterer positiver Effekt dieser Werkstoffe ist, dass sich Ermüdungsrisse in Cl⁻-haltigen Elektrolyten aufgrund von Oxid-Induzierten-Riss-schließeffekten deutlich langsamer ausbreiten als in inerte Umgebung.

Es konnte gezeigt werden, dass die positiven Eigenschaften beider Legierungskonzepte vereint werden können, wenn Werkstoff und Medium sorgfältig aufeinander abgestimmt sind. Aus den gesammelten Ergebnissen konnte ein empirisches Modell entwickelt werden, durch das über die Aufnahme einer zyklischen Polarisationskurve und die Messung des Repassivierungsverhaltens einer beliebigen Werkstoff-Medium-Kombination, Rückschlüsse auf das Verhalten unter kombiniert mechanisch-korrosiver Belastung gezogen werden können. Anwendungsgrenzen können rasch bestimmt und langwierige Schwingungs- und Spannungsrisskorrosionsversuche auf ein Minimum reduziert werden.

7. Ausblick

Das Verhalten der CrMnNiMoN Werkstoffe unter kombiniert zyklisch-mechanischer und korrosiver Belastung wird zeigen, ob die bisherigen Ergebnisse und Hypothesen, die die positiven Eigenschaften dem Legierungselement Nickel zuschreiben, stimmen. Hierbei sollte unter Umständen auch eine Nickelbasis-Legierung untersucht werden. Zusätzlich sollte der Einfluss von Druckeigenspannungen untersucht werden, da diese mit Sicherheit einen großen Einfluss auf die Initiierung von Rissen haben.

Die Messungen des Repassivierungsverhaltens sollte verbessert und erweitert werden. Die Auswertung sollte sich auf die Stromdichte beziehen, und es muss sichergestellt sein, dass anodische und kathodische Teilreaktion voneinander getrennt ablaufen. Dann lässt sich das Repassivierungsverhalten am Ruhepotential exakt und verlässlich bestimmen.

Unter zyklischer Belastung können Risse oftmals von Lochkorrosion ausgehen bzw. kann es zur Initiierung von Spannungsrisskorrosion nach Aktivierung der Oberfläche kommen. Für ein besseres Verständnis der tatsächlichen Rissinitiierung und der Reaktion des Werkstoffes sollte sowohl unter als auch ohne mechanische Belastung gemessen werden, wann es zu einer Aktivierung (durch Loch- oder Spannungsrisskorrosion) der Oberfläche kommt. Eine Unterscheidung der Oberflächenschädigung (Lochkorrosion, Gleitstufe, Riss) wäre hierbei am interessantesten.

Der Einfluss der Oxid-Induzierten-Rissschließeffekte ist erkannt und bestätigt worden, deren Wirkungsweise aber nicht eindeutig verstanden. Mehr Versuche mit Proben unter definierten Bedingungen in Luft und CaCl_2 -Lösung sind für das weitere Verständnis notwendig.

Da für jede Korrosionsreaktion die Zeit die wichtigste Rolle, im Fall der untersuchten Werkstoffe für Oxidschichtbildung, Initiierung von Loch- und Spannungsrisskorrosion sowie Rissfortschritt, spielt, sollte die Auswirkungen derselben untersucht werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] P. Gümpel, N. Arlt, Nichtrostende Stähle, Stahleisen, Düsseldorf, 1989
- [2] H. Käsche, Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, 1990
- [3] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1 Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH, Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2001
- [4] A.J. Sedrik, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley and Sons Inc., Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 1996
- [5] D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River NJ, 1996
- [6] J. Kruger, Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley and Sons Inc., Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2011
- [7] B. MacDougall and M.J. Graham, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 2002
- [8] E. Hornbogen, H. Warlimont, Metalle – Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, 2006
- [9] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, Reports on Progress in Physics 12 (1948), pp. 163-184
- [10] Lexikon der Korrosion, Mannesmann Röhrenwerke, Düsseldorf, 1970
- [11] M.O. Speidel, Properties and Applications of high nitrogen steels, in: Proc. Int. Conf.: HNS 88, 18.-22.5.1988, Lille, France, The Institute of Metals, Paris, 1989
- [12] M.O. Speidel, Ultra high strength austenitic stainless steels, in: Proc. Int. Conf.: Stainless Steel World, KCI Publishing, Zutphen, Netherlands, 2001
- [13] G. Rondelli, B. Vincentini, A. Cigada, Influence of nitrogen and manganese on localized corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments, Materials and Corrosion 46 (1995), pp. 628-632
- [14] R.F.A. Jargelius-Petterson, Application of the pitting resistant equivalent concept to some high alloyed austenitic stainless steels, Corrosion 54 (1998), pp. 162-168
- [15] P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 2000
- [16] M.O. Speidel, Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 37 (2006), pp. 875-880

-
- [17] M.B. Rockel, M. Renner, Pitting, Crevice and stress corrosion resistance of high chromium and molybdenum stainless steels, *Werkstoffe und Korrosion* 35 (1984), pp. 537-542
- [18] S. Szklarska-Smialowska, *Localised Corrosion*, NACE, Virginia (1971)
- [19] P. Marcus, V. Maurice, Comparison of atomic structures of passive films on chromium and on ferritic and austenitic stainless steels, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 97-26 (1998), pp. 254-265
- [20] N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corrosion Science* 37 (1995), pp. 1809-1822
- [21] S. Ramya, T. Anita, H. Shaikh, R. K. Dayal, Laser raman microscopic studies of passive films formed on type 316LN stainless steels during pitting in chloride solutions, *Corrosion Science* 52 (2012), pp. 2114-2121
- [22] I. Olefjord, L. Wegrelius, Surface Analysis of passive state, *Corrosion Science* 31 (1990), pp. 89-98
- [23] U. Heubner, M. Rockel, E. Wallis, Ein neuer hochlegierter Nickel-Chrom-Molybdän-Stahl für den Chemie-Apparatebau, *Werkstoffe und Korrosion* 40 (1989), pp. 418-426
- [24] E.A. Cho, C. K. Kim, J. S. Kim, H. S. Kwon, Quantitative Analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model, *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 1933-1942
- [25] H.J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, 2008
- [26] K.G. Schmitt-Thomas, *Metallkunde für das Maschinenwesen Band 2*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, 1989
- [27] Z. Klenowicz, S. Krakowiak, Pitting corrosion behaviour of high alloyed steels in FGD simulating environment, *Proceedings of the FGD symposium*, Technical University of Gdansk, Danzig 20.06.1995, pp. 325-328
- [28] A. Azuma, T. Kudo, H. Miyuki, M. Yamashita, H. Ushida, Effect of nickel alloying on crevice corrosion resistance of stainless steels, *Corrosion Science* 46 (2004), pp. 2265-2280
- [29] J.H. Potgieter, P. A. Olumbambi, L. Cornish, C. N. Machio, El-S. M. Sherif, Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels, *Corrosion Science* 50 (2008), pp. 2572-2579
- [30] G. Kreysa, M. Schütze, *Corrosion Handbook, Corrosive Agents and Their Interaction with Materials*, Volume 7: Sodium Chloride, Wiley-VCH, Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2007
- [31] D.A. Martinez, I.A. Maier, Susceptibility to SCC of Fe-Cr-Ni Alloys in 1M HCl solution, *Corrosion Science* 32 (1991), pp. 1391-1395
- [32] X.C.Wang, R.W. Stähle, Effects of stress and temperature on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in concentrated magnesium chloride solutions, *Corrosion* 53 (1997), pp. 448-466
- [33] R. Oltra, J.C. Colson, A. Desestret, The electrochemical effect of Cr, Ni and Mo additions on the stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in a chloride solution, *Corrosion* 42 (1986), pp. 44-50
- [34] F.S. Lang, Effects of trace elements on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in chloride solutions, *Corrosion* 18 (1962), pp. 378-382

-
- [35] J.M. Silcock, Nucleation and growth of stress corrosion cracks in austenitic steels with varying Ni and Mo contents, *Corrosion* 38 (1982), pp. 144-156
- [36] V. Brücken, M. Rockel, Determination of resistance to stress corrosion cracking (SCC) of high alloy special steels in chloride containing aqueous media, *Materials and Corrosion* 39 (1988), pp. 269-279
- [37] M.O. Speidel, Stress corrosion cracking of stainless steels in NaCl solutions, *Metallurgical Transactions A*, Volume 12A (1981), pp. 779-789
- [38] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, 1998
- [39] A. Devasenapathi, R. C. Prasad, V. S. Raja, Passivation and stress corrosion cracking tendency of manganese stainless steels, *Journal of Materials Science* 31 (1996), pp. 3989-3993
- [40] S. Jin, A. Atrens, ESCA-studies of the structure and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion temperatures in 0.1 M NaCl solution, *Applied Physics A*. 45 (1988), pp. 83-91
- [41] S. Holzleitner, Zum Mechanismus der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion hochlegierter austenitischer Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2008
- [42] C.O.A. Olsson, The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS, *Corrosion Science* 37 (1995), pp. 467-479
- [43] R.F.A. Jargelius-Pettersson, Sensitisation behaviour and corrosion resistance of austenitic stainless steels alloyed with with nitrogen and manganese, *ISIJ International* 36 (1996), pp. 823
- [44] K.J. Park, H.S. Kwon, Effects of Mn on the localized corrosion behaviour of Fe-18Cr alloys, *Electrochimica Acta* 55 (2010), pp. 3421-3427
- [45] W. Fredriksson, K. Edström, C.-O. A. Olsson, XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.432 and the lean duplex 1.4162, *Corrosion Science* 52 (2010), pp. 2505-2510
- [46] B. Elsener, D. Addari, S. Coray, A. Rossi, Nickel-free manganese bearing stainless steel in alkaline media – Electrochemistry and surface chemistry, *Electrochimica Acta* 56 (2011), pp. 4489-4497
- [47] R. Sonnleitner, G. Mori, M. Panzenböck, R. Fluch, S. Eglsäer, Corrosion fatigue of a CrMnN stainless steel, in: *NACE Corrosion 2008*, 16.-20.3.2008, New Orleans, Louisiana, NACE, Houston, paper no. 08448
- [48] R. Sonnleitner G. Mori, M. Panzenböck, R. Fluch, Corrosion fatigue of a manganese-nitrogen stabilized austenitic stainless steel, *Materials and Corrosion* 61 (2010), pp. 97-104
- [49] D. Bauernfeind, Chloridinduzierte transkristalline Spannungsrisskorrosion hochlegierter austenitischer CrNiMo- und CrMnN-Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2006
- [50] R. Sonnleitner G. Mori, M. Panzenböck, R. Fluch, Corrosion fatigue and cold deformation of a CrMnN stainless steel, in: *17th International Corrosion Congress 2008*, 6.-10.10.2008, Las Vegas, Nevada, NACE, Houston, paper no. 3882
- [51] C. Vichytil, G. Mori, R. Pippan, M. Panzenböck, R. Fluch, Crack growth rates and corrosion fatigue of austenitic stainless steels in high chloride solutions, *Key Engineering Materials Vols. 488-489* (2012), pp. 97-100

-
- [52] C. Vichytil, R. Sonnleitner, G. Mori, M. Panzenböck, R. Fluch, Corrosion fatigue investigations on austenitic stainless steels with different alloying concepts, in: NACE Corrosion 2010, 14.-18.3.2010, San Antonio, Texas, NACE, Houston, paper no. 14458
- [53] C. Vichytil, G. Mori, R. Pippan, M. Panzenböck, R. Fluch et. al., Cracking behaviour under cyclic loading of austenitic stainless steels with different alloying concepts, in: 18th International Corrosion Congress 2011, 20.-24.11.2011, Perth, Australia, Australasian Corrosion Association, Victoria, paper no. 127
- [54] M.K. Ahn, H. S. Kwon, H. M. Lee, Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels, *Corrosion Science* 40 (1998), pp. 307-322
- [55] S. Nagarajan, N. Rajendran, Crevice corrosion behaviour of superaustenitic stainless steels: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies, *Corrosion Science* 51 (2009), pp. 217-224
- [56] P.I. Marshall, G.T. Burstein, Effects of alloyed molybdenum on the kinetics of repassivation on austenitic stainless steels, *Corrosion Science* 24 (1984), pp. 463-478
- [57] Kh. G. Schmitt-Thomas, H. Meisel, T. Kriner, Einfluss von Mo-Zulegierungen auf das SwRK-Verhalten eines ferritischen Cr-Stahles, *Werkstoffe und Korrosion* 34 (1983), pp. 14-26
- [58] C. Edeleanu, Transgranular stress corrosion cracking in chromium-nickel stainless steels, *Journal of the Iron and Steel Institute* 6 (1953), pp. 140-149
- [59] H. Ternes, Die Spannungsrissskorrosion von Eisenlegierungen unter besonderer Berücksichtigung nichtrostender austenitischer Werkstoffe, *Werkstoffe und Korrosion* 14 (1963), pp. 729-739
- [60] Kh. G. Schmitt-Thomas, Vergleichende Untersuchungen des SwRK-Verhaltens verschiedener Dampfturbinenschaufelstähle, *Werkstoffe und Korrosion* 37 (1986), pp. 215-222
- [61] H.E. Bock, Einfluss von Legierungselementen und Gefüge auf das Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle, *VDI-Berichte Nr. 600.2* (1986), pp. 55-79
- [62] V. Cihal, E. Pribil, The austenitic manganese-chromium steels resistant to stress corrosion cracking, *Werkstoffe und Korrosion* 43 (1992), pp. 131-135
- [63] J.W. Simmons, Overview: high nitrogen alloying of stainless steels, *Materials Science and Engineering A207* (1996), pp. 159-169
- [64] J. Bakajová, Influence of annealing conditions on microstructure and phase occurrence in high-alloy CrMnN steels, *Materials Characterization* 61 (2010), pp. 969-974
- [65] S. Ningshen, R.K. Dayal, Electrolyte and temperature effects on pitting corrosion of type 316LN stainless steels, *British Corrosion Journal* 36 (2001), pp. 36-41
- [66] H. Hänninen, Corrosion properties of HNS, *Materials Science Forum* 32, Vols 318-320 (1999), pp. 479-488
- [67] H. 67, Y. Katada, Effect of nitrogen on crevice corrosion and repassivation behaviour of austenitic stainless steel, *Materials Transactions* 49 (2008), pp. 579-586
- [68] J.W. Park, V. Shankar Rao, H. S. Kwon, Effects of nitrogen on the repassivation behaviour of Type 304L stainless steel in chloride solutions, *Corrosion* 60 (2004), pp. 1099-1103

-
- [69] F.M. Bayoumi, W.A. Ghanem, Effect of nitrogen on the corrosion behaviour of austenitic stainless steel in chloride solutions, *Materials Letters* 59 (2005), pp. 3311-3314
- [70] Y. Fu, X. Wu, E. H. Han, W. Ke, K. Yang, Z. Jiang, Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 54 (2009), pp. 4005-4014
- [71] H.Y. Ha, H. J. Jang, H. S. Kwon, S. J. Kim, Effects of nitrogen on the passivity of Fe-20Cr alloy, *Corrosion Science* 51 (2009), pp. 48-53
- [72] O. Lavigne, C. Alemany-Dumont, B. Normand, M. H. Berger, C. Duhamel, P. Delichere, The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers, *Corrosion Science* 53 (2011), pp. 2087-2096
- [73] I. Olefjord, L. Wegrelius, The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, *Corrosion Science* 38 (1996), pp. 1203-1220
- [74] R.F.A. Jargelius-Pettersson, Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 41 (1999), pp. 1639-1664
- [75] L. Bourdeau, J. Vogt, T. Magnin, M. Theobald, Nitrogen ion implanted stainless steel type 316L influences on fatigue, corrosion and corrosion fatigue properties, *Corrosion-Deformation Interactions, Fontainebleau 1993*, pp. 773-789
- [76] A. Sadough Vanini, J. P. Audouard, P. Marcus, The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels, *Corrosion Science* 36 (1994), pp. 1825-1834
- [77] H. Leinonen, H. Hänninen, Stress corrosion cracking susceptibility of nitrogen alloyed stainless steels in 50% CaCl₂ solution, *Materials Science Forum Vols. 318-320* (1999), pp. 545-552
- [78] R.S. Dutta, P. K. De, H. S. Gadiyar, The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen-containing stainless steels, *Corrosion Science* 34 (1993), pp. 51-60
- [79] G. Kreysa, M. Schütze, *Corrosion Handbook, Corrosive Agents and Their Interactions with materials, Volume 1: Sodium Hydroxide, Mixed Acids*, Wiley-VCH, Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2004, pp. 87-107
- [80] F.F. Berg, *Korrosionsschaubilder*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1965
- [81] M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A.M.P. Simoes, M. Da Cunha Belo, Influence of the temperature of film formation on the electronic structure of oxide films formed on 304 stainless steel, *Electrochimica Acta* 46 (2001), pp. 3767-3776
- [82] C.-O.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta* 48 (2003), pp. 1093-1104
- [83] E. Kunze, *Korrosion und Korrosionsschutz, Band 2 Korrosion der verschiedenen Werkstoffe*, Wiley-VCH, Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2001
- [84] E.C. Souza, S. M. Rossitti, J. M. D. A. Rollo et. al., Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel, *Materials Characterisation* 61 (2010), pp. 240-244

-
- [85] S. Ningshen, U.K. Mudali, R. K. Dayal, Electrolyte and temperature effects on pitting corrosion of type 316LN stainless steels, *British Corrosion Journal* 36 (2001), pp. 36-41
- [86] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE International, Houston, 2005
- [87] T.P. Hoar, J.E. Slater, The electrochemical behaviour of 18Cr-8Ni stainless steel in hot concentrated aqueous magnesium chloride solution, *Corrosion Science* 14 (1974), pp. 415-429
- [88] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1971
- [89] J.E. Truman, The influence of chloride content, pH and temperature of test solutions on the occurrence of stress corrosion cracking with austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 17 (1977), pp. 737-746
- [90] R.H. Jones, *Stress-Corrosion Cracking, Materials Performance and Evaluation*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992
- [91] G. Herbsleb, F. Theiler, Stress corrosion cracking of austenitic chromium-nickel stainless steels at ambient temperature, *Materials and Corrosion* 40 (1989), pp. 467-480
- [92] T. Fröhlich, W. Schwenk, W. Dahl, Investigations on stress corrosion cracking of austenitic steels in cold chloride solutions, *Materials and Corrosion* 48 (1997), pp. 207-215
- [93] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE International, Houston, 1974
- [94] P.I. Marshall, G.T. Burstein, The effects of pH on the repassivation of 304L stainless steel, *Corrosion Science* 23 (1983), pp. 1219-1228
- [95] J.Y.Zou, B. X. Gu, Y. P. Liu, Effects of stress on cracking velocity and critical pH value inside stress corrosion cracks, *Corrosion* 47 (1991), pp. 47-55
- [96] F.J. Graham, H. C. Brookes, J. W. Bayles, Nucleation and Growth of anodic films on stainless steel alloys, II. Kinetic of repassivation of freshly generated metal surfaces, *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990), pp. 45-53
- [97] A. Alamr, D.F. Bahr, M. Jacroux, Effects of alloy and solution chemistry on the fracture of passive films on austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 48 (2006), pp. 925-936
- [98] A. Umgeher, *Repassivierungskinetik von austenitischen Stählen*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011
- [99] G.T. Burstein, P.I Marshall, The coupled kinetics of film growth and dissolution of stainless steel repassivating in acid solutions, *Corrosion Science* 24 (1984), pp. 449-462
- [100] G.T. Burstein, G.W. Ashley, Kinetics of repassivation of scratch scars generated on iron in aqueous solutions, *Corrosion* 40 (1984), pp. 110-115
- [101] F.M. Song, K.S. Raja, D.A. Jones, A film repassivation kinetic model for potential-controlled slower electrode straining, *Corrosion Science* 48 (2006), pp. 285-307
- [102] H.S. Kwon, E. A. Cho, K. A. Yeom, Prediction of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels based on repassivation kinetics, *Corrosion* 56 (2000), pp. 32-40
- [103] F. Bernard, V. S. Rao, H. S. Kwon, A study on the repassivation kinetics and SCC behaviour of duplex stainless steel in chloride solution, *Journal of the electrochemical society* 152 (2005), pp. B415-B420

-
- [104] K.A. Yeom, E. A. Cho, H. S. Kwon, J. J. Kim, Predicting SCC susceptibility of austenitic stainless steels by rapid scratching electrode technique, *Materials Science Forum* Vols. 289-292 (1998), pp. 969-978
- [105] E.A. Cho, C. K. Kim, J. S. Kim, H. S. Kwon, Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model, *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 1933-1942
- [106] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [107] D. Radaj, M. Vormwald, *Ermüdungsfestigkeit Grundlagen für Ingenieure*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2007
- [108] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanische Verhalten der Werkstoffe*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2008
- [109] G. Schott, *Werkstoffermüdung-Ermüdungsfestigkeit*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1985
- [110] T. Magnin, *Corrosion Fatigue Mechanisms in Metallic Materials*, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 2002
- [111] T. Magnin, Recent Advances for Corrosion Fatigue Mechanisms, *ISIJ International* 35, 1995, pp. 223-233
- [112] R. Spähn, Elektrochemische Untersuchung der Rissbildung bei Schwingungsrisskorrosion im stabil-passiven Zustand, *Werkstoffe und Korrosion* 42 (1991), pp. 109-117
- [113] D. Kuron, *Wasserstoff und Korrosion*, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000
- [114] T.J. Smith und R.W. Staehle, Role of slip step emergence in the early stages of stress corrosion cracking in face centred iron-nickel-chromium alloys, *Corrosion* 23 (1967), pp. 117-129
- [115] H. Spähn, Zur Schwingungsrisskorrosion metallischer Werkstoffe, IX. Passivierungs- und Aktivierungsvorgänge bei der Schwingungsrisskorrosion rostbeständiger Stähle (1965), pp. 1-25
- [116] H. Spähn, Untersuchungen über den Mechanismus der Schwingungsrisskorrosion von Stählen, *Metalloberfläche* 16 (1962), pp. 299-307
- [117] X. Mao, D. Li, Slip-Step dissolution and micromechanical analysis to model stress-corrosion crack growth of type 321 stainless steel in boiling $MgCl_2$, *Metallurgical and Materials Transactions* 26A (1995), pp. 641-646
- [118] H.Y. Ha, H.S. Kwon, Effects of Cr_2N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels, *Electrochimica Acta* 52 (2007), pp. 2175-2180
- [119] R. Ebara, Corrosion fatigue crack initiation in 12% chromium stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 468-470 (2007), pp. 109-113
- [120] Y.R. Qian, J.R. Cahoon, Crack initiation mechanisms for corrosion fatigue of austenitic stainless steels, *Corrosion* 53 (1997), pp. 129-135
- [121] M. Goto, H. Nisitani, Crack initiation and propagation behaviour of a heat-treated carbon steel in corrosion fatigue, *Fatigue Fract. Engng Mater. Struct* 15 (1992), pp. 353-363
- [122] R. Akid, I. M. Dmytrakh, J. Gonzales-Sanchez, Fatigue damage accumulation: the role of corrosion on the early stages of crack development, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 41 (2006), pp. 328-335

-
- [123] R. Akid, The influence of environment upon the accumulation of damage under corrosion fatigue conditions, *Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.* 19 (1996), pp. 277-285
- [124] D.D. Macdonald, Towards a mechanism based theory for crack initiation, in: *NACE Corrosion 2001*, 11.-16.3.2001, Houston, Texas, NACE, Houston, paper No. 01116
- [125] S. Nana, R. Paton, Corrosion fatigue or stress-corrosion cracking, What are the clues?, *J.S. Afr. Stainl. Steel Dev. Assoc.* 29 (1993), pp. 17-18
- [126] T. Magnin, D. Desjardins, M. Puiggali, The influence of the mechanical test conditions on the corrosion fatigue behaviour of austenitic stainless steel in chloride solutions, *Corrosion Science* 29 (1989), pp. 567-576
- [127] R.W. Staehle, Stress corrosion cracking (and corrosion fatigue), *Materials Science and Engineering* 25 (1976), pp. 207-215
- [128] H. Spähn, U. Steinhoff, Vergleichende Betrachtungen zur Spannungs- und Schwingungsrissskorrosion, *Werkstoffe und Korrosion* 20 (1969), pp. 733-749
- [129] R. Sonnleitner, Zur Schwingungsrissskorrosion hochfester austenitischer Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2009
- [130] S.P. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, in: *NACE Corrosion 2007*, 11.-15.3.2007, Nashville, Tennessee, NACE, Houston, paper no. 07439
- [131] R.P. Wei, Electrochemical reactions and corrosion fatigue crack growth, *Mechanical Behaviour of Materials V*, Vol 1, Beijing 1988, pp. 129-140
- [132] R.P. Wei, Corrosion fatigue crack growth and reactions with bare steel surfaces, in: *NACE Corrosion 1989*, New Orleans, Louisiana, NACE, Houston, paper no. 569
- [133] R.P. Wei, Micromechanism for corrosion fatigue crack growth in metastable austenitic stainless steels, *Corrosion Deformation Interactions*, Fontainebleau 1993, pp. 619-629
- [134] J.M. Olice, J. Cwiek, D. Desjardins, Quantification of the hydrogen produced during corrosion fatigue crack propagation, *Corrosion Science* 41 (1999), pp. 1067-1078
- [135] T. Magnin, D. Delafosse, B. Bayle, C. Bosch, D. Tanguy, Overview of corrosion-deformation interactions during stress corrosion cracking and corrosion fatigue, *Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions*, The Minerals, Metals & Materials Society (2003), pp. 563-576
- [136] T. Michler, J. Neumann, Hydrogen embrittlement of Cr-Mn-N austenitic stainless steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), pp. 1485-1492
- [137] T. Havn, A. Kvaerner, A review of previous work in the field of hydrogen embrittlement, corrosion fatigue, stress corrosion cracking and hydrogen in steel, in: *EUROCORR I 2006*, Maastricht, Dechema, Frankfurt am Main, pp. 1-17
- [138] T. Magnin, r. Chieragatti, R. Oltra, Mechanism of brittle fracture in a ductile 316 alloy during stress corrosion, *Acta Metallica Materialia* 38 (1990), pp. 1313-1319
- [139] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metallurgica* 36 (1988), pp. 2639-2661

-
- [140] T. Magnin, A. Chambreuil, B. Bayle, The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys, *Acta Materialia* 44 (1996), pp. 1457-1470
- [141] E.I. Meletis, A review of present mechanisms of transgranular stress corrosion cracking, *Journal of the Mechanical Behaviour of Materials* 7 (1996), pp. 1-14
- [142] D. Gross, T. Seelig, *Bruchmechanik, Mit einer Einführung in die Mikromechanik*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2007
- [143] V.G. Gavriljuk, H. Bern, *High Nitrogen Steels-Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999
- [144] M. Panzenböck, R. Ebner, U. Locker, H. Aigner, H. Pohl, Fatigue behaviour of austenitic Cr-Mn-N steels, *Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.* 13 (1990), pp. 563-578
- [145] L. Peguet, B. Malki, B. Baroux, Effect of austenite stability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steels, *Corrosion Science* 51 (2009), pp. 493-498
- [146] H. Kohl, Die Spannungsrissskorrosion bei austenitischen nichtrostenden Stählen, *Radex Rundschau* (1965), pp. 606-617
- [147] R. Akid, *Corrosion Fatigue in Shreir's Corrosion Volume 2, Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation*, Elsevier, Oxford-Auckland-Boston-Johannesburg-Melbourne-New Dehli, 2010
- [148] M.P. Müller, A. Atrens, J. E. Allison, Effect of cold work on the corrosion fatigue and stress corrosion cracking properties of the duplex stainless steel A905, *Material und Technik* (1987), pp. 3-8
- [149] K. Hirakawa, I. Kitaura, Corrosion fatigue of steel in sea water, *The Sumitomo Search* 26 (1981), pp. 136-151
- [150] B. Tabernig, R. Pippan, Determination of the length dependence of threshold for fatigue crack propagation, *Engineering Fracture Mechanics* 69 (2002), pp. 899-907
- [151] R. Pippan, The growth of short cracks under cyclic compression, *Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.* 9 (1987), pp. 319-328
- [152] S. Suresh, Crack initiation in cyclic compression and its applications, *Engineering Fracture Mechanics* 21 (1985), pp. 453-463
- [153] R. Pippan, L. Ploch, F. Klanner, H. P. Stüwe, The use of fatigue specimens precracked in compression for measuring threshold values and crack growth, *ASTM Journal of Testing and Evaluation* 22 (1994), pp. 98-103
- [154] A. Burkert, K. Schilling, A. Heyn, Einfluss der Schleifbehandlung auf das Korrosionsverhalten von Chrom-Nickel-Stählen, *Materials and Corrosion* 55 (2004), pp. 787-793
- [155] T.M. Rust, V.P. Swaminathan, Corrosion fatigue testing of steam turbine blading alloys, *Workshop on Corrosion Fatigue of Steam Turbine Blade Materials, Palo Alto 1981*, pp. 107-127
- [156] F.M. Koshnaw, A. I. Kheder, F. S. M. Ali, Corrosion behaviour of nitrided low alloy steel in chloride solution, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 54 (2007), pp. 173-179
- [157] K. Tokaji, S. Takahashi, Corrosion fatigue behaviour and fracture mechanisms in nitrided low alloy steel, *Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.* 26 (2003), pp. 215-221

-
- [158] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2007
- [159] Kh.G. Schmitt-Thomas, *Metallkunde für das Maschinenwesen, Band I Aufbau und Eigenschaften metallischer Werkstoffe*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1990
- [160] T.H. Lee, C. S. Oh, M. K. Lee, S. W. Han, Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic stainless steels, *Acta Materialia* 58 (2010), pp. 3173-3186
- [161] J.-B. Vogt, Fatigue Properties of high nitrogen steels, *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001), pp. 364-369
- [162] S. Kibey, J. B. Liu, M. J. Curtis, D. D. Johnson, H. Sehitoglu, Effect of nitrogen on generalized stacking fault energy and stacking fault widths in high nitrogen steels, *Acta Materialia* 54 (2006), pp. 2991-3001
- [163] R.W. Staehle, Predictions and experimental verification of the slip dissolution model for stress corrosion cracking of low strength alloys, *Proceedings of the 1st International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals*, Kohler, Wisconsin 1988, pp. 180-207
- [164] G. Hénaff, J. Petit, Pure corrosion fatigue crack propagation in steels, *Corrosion-Deformation Interactions*, Fontainebleau France 1992, pp. 599-617
- [165] M.O. Speidel, Stress corrosion cracking and corrosion fatigue fracture mechanics, *Corrosion in Power generating equipment*, Baden, Switzerland 1983, pp. 85-132
- [166] S. Suresh, G. F. Zamiski, D. R. O. Ritchie, Oxide-Induced crack closure: An explanation for near-threshold corrosion fatigue crack growth behaviour, *Metallurgical Transactions* 12A (1981), pp. 1435-1443
- [167] R.P. Gangloff, D.J. Duquette, Corrosion fatigue of metals: A survey of recent advances and issues, *Chemistry and Physics of Fracture*, Bad Reichenhall 1987, pp. 612-645
- [168] C. Vichytil, Rissfortschrittmessungen an Stickstoff legierten austenitischen rostfreien Stählen unter korrosiven Bedingungen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2009
- [169] C.-K. Lin, W.-J. Tsai, Corrosion fatigue behaviour of a 15Cr-6Ni precipitation-hardening stainless steel in different tempers, *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct* 23 (2000), pp. 489-497
- [170] H. Sun, P. J. Uggowitzer, M. Diener, R. Magdowski, M. O. Speidel, Fatigue and corrosion fatigue of high nitrogen austenitic stainless steels, *Applications of stainless steel*, Stockholm, Sweden 1992, pp. 53-61
- [171] M. Jakubowski, Fatigue crack propagation in austenitic stainless steel under low frequency loading and salt water conditions, *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct* 21 (1998), pp. 937-946
- [172] P.C.H. Ament, M. Janssen, C. J. van der Wekken, Corrosion Fatigue of structural steel in artificial seawater, *European Conference on Fracture* 11, Poitiers-Futuroscope France 1996, pp. 1463-1468
- [173] K. Endo, K. Komai, S. Murayama, Influence of Cl⁻ concentration on corrosion fatigue crack growth of an austenitic stainless steel, *Bulletin of the JSME* 26 (1983), pp. 1281-1287
- [174] M. Nakajima, M. Akita, K. Tokaji, T. Shimizu, Fatigue crack initiation and early growth behaviour of a ferritic stainless steel in laboratory air and in 3% NaCl aqueous solution, *JSME International Journal Series A* 46 (2003), pp. 575-581

-
- [175] M. Schemmer, W. Magin, D. Fricke, Schwingungsrissskorrosion und Risswachstum beim Generator-Kappenringwerkstoff P900, VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988), pp. 76-88
- [176] C.-M. Tseng, H. Y. Liou, W. T. Tsai, The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behaviour of duplex stainless steel, Materials Science and Engineering A244 (2003), pp. 190-200
- [177] I. Aho-Mantila, Corrosion fatigue of three austenitic stainless steel in sea-water at 20°C and 80°C, Applications of Stainless Steel, Stockholm, Sweden 1992, pp. 458-467
- [178] R. Pippan, C. Zelger, E. Gach, C. Bichler, H. Weinhandl, On the mechanism of fatigue crack propagation in ductile metallic materials, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct 34 (2011), pp. 1-16
- [179] S.A. Shipilov, Mechanisms for corrosion fatigue crack propagation, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct 25 (2002), pp. 243-259
- [180] C.-H. Lin, I.-L. Lan, Fatigue behaviour of AISI 347 stainless steel in various environments, Journal of Materials Science 39 (2004), pp. 6901-6908
- [181] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 3: Korrosionsschutzverfahren, Wiley-VCH, Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2001
- [182] R.P. Gangloff, Environmental Effects on Fatigue Crack Propagation, ASM Handbook Vol 8 Mechanical Testing, ASM International, Materials Park, Ohio, 1985
- [183] T. Magnin, Simultaneous evolution of microcracks and electrochemical reactions during corrosion fatigue, Mechanical Behaviour of Materials V. Vol. 2, Beijing China 1987, pp. 803-809.
- [184] Y.Z. Wang, R. Akid, K. J. Miller, The effect of cathodic polarization on corrosion fatigue of a high strength steel in salt water, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct. 18 (1995), pp. 293-303
- [185] R. Pippan, Threshold and effective threshold of fatigue crack propagation in ARMCO iron, II: The influence of environment, Materials Science and Engineering A138 (1991), pp. 15-22
- [186] W. Elber, Fatigue crack closure under cyclic tension, Engineering Fracture Mechanics 2 (1970), pp. 37-45
- [187] F.O. Riemelmoser, R. Pippan, Mechanical reasons for plasticity-induced crack closure under plane strain conditions, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct. 21 (1998), pp. 1425-1433
- [188] R. Pippan, G. Strobl, H. Kreuzer, C. Motz, Asymmetric crack wake plasticity-a reason for roughness induced crack closure, Acta Materialia 52 (2004), pp. 4493-4502
- [189] P.K. Liaw, T. R. Liaw, T. R. Fabis, J. K. Donald, Fatigue crack growth behaviour in an Mn-Cr austenitic steel, Engineering Fracture Mechanics 26 (1987), pp. 1-13
- [190] M.F. Chiang, M. C. Young, J. Y. Huang, Effects of hydrogen water chemistry on corrosion fatigue behaviour of cold-worked 304L stainless steel in simulated BWR coolant environments, Journal of Nuclear Materials 411 (2011), pp. 83-89
- [191] J. Göllner, A. Heyn, M. Bierwirth, H. Sarmiento Klapper, Untersuchungen zur Stabilität von Passivschichten, in: 3-Länder-Korrosionstagung 2008, 24.-25.4.2008, Wien, Österreich, GfKorr, Frankfurt am Main, 2008
- [192] E. Roeder, J. Vollmar, Schwingungsrissskorrosion der Stähle Teil 1, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1992

- [193] C. Madduri, R. V. Prakash, Corrosion fatigue crack growth studies in Ni-Cr-Mn steel, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 72 (2010), pp. 489-494
- [194] A.D.B. Gingell, J.E. King, The effect of frequency and microstructure on corrosion fatigue crack propagation in high strength aluminium alloys, *Acta Materialia* 45 (1997), pp. 3855-3870
- [195] R.P. Gangloff, *Environmental Cracking-Corrosion Fatigue*, Corrosion Tests and Standards, Chapter 26, ASTM International, 2005
- [196] K.N. Krishnan, Mechanism of corrosion fatigue in super duplex stainless steel in 3.5 percent NaCl solution, *International Journal of Fracture* 88 (1997), pp. 205-213
- [197] S. Sivaprasad, S. Tarafder, V.R. Ranganath, M. Tarafder, K.K. Ray, Corrosion fatigue crack growth behaviour of naval steels, *Corrosion Science* 48 (2006), pp. 1996-2013
- [198] R. Akid, I. M. Dmytrakh, J. Gonzales-Sanchez, Fatigue Damage Accumulation: Aspects of environmental interaction, *Materials Science* 42 (2006), pp. 42-53
- [199] H.E. Bock, Beitrag zum Spannungs- und Schwingungsrissskorrosionsverhalten stickstofflegierter austenitischer und ferritisch-austenitischer Chrom-Nickel-(Molybdän)-Stähle, *Tech. Mitt. Krupp Forsch.-Ber.* 36 (1978), pp. 49-60
- [200] J. Pokluda, G. Trattig, G. Martinischitz, R. Pippan, Straightforward comparison of fatigue crack growth under modes II and III, *International Journal of Fatigue* 30 (2008), pp. 1498-1506
- [201] R.L. Leroy, Range of validity of the linear polarization method for measurement of corrosion rates, *Corrosion* 29 (1973), pp. 272-276
- [202] F. Mansfield, Effect of uncompensated IR drop on polarization resistance measurements, *Corrosion* 32 (1976), pp. 143-146
- [203] E.A. Lizlovs, A.P. Bond, Anodic polarization behaviour of high purity 13 and 18% chromium stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975), pp. 719-722
- [204] ASTM E466-96, Conducting force controlled constant amplitude axial fatigue tests of metallic materials, ASTM International (2002)
- [205] ASTM E647-00, Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates, ASTM International
- [206] H.H. Johnson, Calibrating the electric potential method for studying slow crack growth, *Materials Research & Standards* (1965), pp. 442-445