

Dissertation

Thema:

Chloridinduzierte Korrosion an austenitischen Stählen unter schwingender Beanspruchung



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

Ersteller:

Dipl.-Ing. Anna Visser

Leoben, Oktober 2016

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.

Leoben, Oktober 2016

Dipl.-Ing. Anna Visser

Danksagung

Gleichsam als Vorwort zu dieser Arbeit möchte ich mich beim Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben und bei seinem Leiter O.Univ.-Prof. Wolfhard Wegscheider für die Möglichkeit bedanken, ein Doktorat zu machen, in dessen Rahmen ich diese Dissertation verfasst habe.

Besonders herzlich danke ich meinem Doktorvater Ao.Univ.-Prof. Gregor Mori, der mich mit seiner Expertise, aber auch mit viel Lebenserfahrung und dem nötigen Humor in diesen drei Jahren der wissenschaftlichen Arbeit angeleitet und gefordert hat.

Mein Dank gilt insbesondere den Industriepartnern, der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG und der Firma Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology GmbH, die meine Arbeit finanziell ermöglicht haben. Ganz besondere möchte ich dabei Marianne Kapp, Rainer Fluch und Bernd Holper danken, die meine Dissertation fachlich unterstützt und gefördert haben.

Ich möchte zudem Univ.-Prof. Reinhard Pippan meinen Dank für die Betreuung dieser Arbeit und das Einbringen seiner wissenschaftlichen Expertise aussprechen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Kollegen am Lehrstuhl bedanken, insbesondere bei Jojo Vidic, für seine freundschaftliche Unterstützung und den regen fachlichen Austausch. Bei Hubert Falk möchte ich mich für seine erfahrene Hilfe im Labor und bei Raphael Tscheliesnig für seine verlässliche Unterstützung bei meinen Versuchen bedanken.

Natürlich wurde meine Zeit als Doktorandin ganz besonders von Freunden geprägt, wobei ich allen voran meinem Freund, Tim Haslinger, für die schöne Zeit, die hitzigen Diskussionen und seine moralische Unterstützung danken möchte.

Bei meinen Eltern, Petra und Wibren Visser, möchte ich mich von ganzem Herzen für die Unterstützung während dem Studium bedanken. Mit ihrem Rat und dem liebevollen Ansporn haben sie mich in allen Lebensphasen bedingungslos unterstützt, verlässlich begleitet und im besten Sinne geprägt.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	LITERATUR	3
2.1	Materialermüdung	3
2.1.1	Schädigungsmechanismen	3
2.1.2	Einfluss der Beanspruchungsart	15
2.1.3	Einfluss der Prüfparameter	16
2.1.4	Einfluss des Werkstoffs	17
2.2	Passivität	20
2.2.1	Elektrochemie	20
2.2.2	Passivschicht	23
2.2.3	Wirkung der Legierungselemente	25
2.2.4	Lochkorrosion	31
2.2.5	Spannungsrisskorrosion	35
2.3	Schwingungsrisskorrosion	40
2.3.1	Schädigungsmechanismen	40
2.3.2	Einflüsse von Beanspruchungsart und Prüfparametern	49
2.3.3	Einflüsse des Werkstoffs	51
2.3.4	Einflüsse des Mediums	58
2.3.5	Wechselwirkung mit Lochkorrosion	61
2.3.6	Wechselwirkung mit Spannungsrisskorrosion	62
3.	PRAKTISCHE VERSUCHE	66
3.1	Werkstoffe	66
3.2	Medien	71
3.3	Versuchsdurchführung	72
3.3.1	Schwingversuche	72

3.3.2	Auslagerungsversuche	75
3.3.3	Stromdichte-Potentialkurven	76
3.3.4	Repassivierungsversuche	78
3.3.5	Atomsondenuntersuchungen	82
4.	ERGEBNISSE	83
4.1	Schwingversuche	83
4.2	Auslagerungsversuche	105
4.3	Stromdichte-Potentialkurven	110
4.4	Repassivierungsversuche	119
4.5	Atomsonden-Tomographie	124
5.	DISKUSSION	130
6.	ZUSAMMENFASSUNG	140
7.	AUSBLICK	142
8.	LITERATURVERZEICHNIS	143

1. Einleitung

Im Bereich der Erdöl- und Erdgasexploration kommen sogenannte Schwerstangen zum Einsatz, welche aus nichtmagnetischen, austenitischen Stählen gefertigt werden. Diese müssen hohen mechanischen Beanspruchungen durch Biegeumlaufbelastung in heißen chloridhaltigen Umgebungen standhalten. Die Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG stellt speziell für diese Anwendungen geeignete Stähle her, aus welchen die Firma Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology GmbH durch Umformung und Bearbeitung Schwerstangen fertigt. Dabei haben sich vor allem die beiden Legierungskonzepte CrNiMo und CrMnN bewährt. Während die CrNiMo-Stähle eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit aufweisen, zeichnen sich die CrMnN-Stähle durch eine höhere Festigkeit und deutlich geringere Materialkosten aus. Nachdem sich vorangegangene Dissertationen bereits mit Stählen dieser beiden Typen eingehend befasst haben, widmet sich die vorliegende Arbeit einem neuen austenitischen Stahl, welcher beide Konzepte in einer CrMnNiMoN-Legierung vereint.

Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit liegt in der Untersuchung der Schädigung dieses neuen Werkstoffs unter schwingender Belastung in unterschiedlich aggressiven Medien. Dazu wurden Schwingversuche mit der neuen Legierung analog zu früheren Prüfungen der Vergleichslegierungen unter hoch aggressiven Bedingungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden anwendungsnahe, korrosive Prüfbedingungen entwickelt, unter welchen sowohl der neue Werkstoff als auch jeweils ein Stahl der beiden anderen Legierungskonzepte getestet wurden. Für ein besseres Verständnis der Schädigung in Abhängigkeit unterschiedlicher Prüfparameter, wie Spannungsverhältnis, Chloridgehalt, Temperatur und pH-Wert, erfolgte zusätzlich eine Charakterisierung der Korrosionserscheinungen unter variierten Versuchsbedingungen. Durch die Kombination aus zyklisch-mechanischer und (elektro-)chemischer Beanspruchung kommt es neben Schwingungsrissskorrosion auch zu Loch- und Spannungsrissskorrosion, wobei sich die verschiedenen Schädigungsarten gegenseitig überlagern und beeinflussen. Für eine genaue Analyse der auftretenden Korrosionserscheinungen wurden alle Schwingbruchflächen mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht und die Ergebnisse in den Wöhlerkurven graphisch dargestellt.

In Ergänzung zu den Schwingversuchen wurde eine systematische elektrochemische Charakterisierung der drei Werkstoffe durch Stromdichte-Potentialkurven in den gleichen Prüfmedien durchgeführt. Zusätzlich wurde auch der Korrosionsangriff ohne den Einfluss der externen Polarisierung in Form von Auslagerungsversuchen untersucht. Da für die Korrosionsbeständigkeit eines passiven Werkstoffs unter schwingender Beanspruchung vor allem die Fähigkeit zur raschen und vollständigen Repassivierung entscheidend ist, erfolgten entsprechende Repassivierungstests.

Erklärtes Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis der Einflüsse von Werkstoffeigenschaften und mechanisch-korrosiver Beanspruchung auf die wirkenden Schädigungsmechanismen zu schaffen und damit einen Beitrag zur Optimierung bestehender sowie zur Entwicklung neuer Werkstoffe für diesen Anwendungsbereich zu leisten.

2. Literatur

Der Literaturteil dieser Arbeit spannt einen Bogen von der Theorie der Materialermüdung über den Einfluss korrosiver Medien auf Werkstoffe unter schwingender Beanspruchung bis hin zur detaillierten Betrachtung der Passivität und elektrochemischer Vorgänge in ihrer Wechselwirkung mit mechanischer Schädigung.

2.1 Materialermüdung

Die wissenschaftliche Beschäftigung mit der Ermüdung von Werkstoffen hat eine etwa 200 Jahre lange Geschichte, wobei Wöhler 1870 als Erster den Zusammenhang zwischen Spannungsamplitude, Mittelspannung und Materialversagen unterhalb der statischen Festigkeit beschrieb. Seither wurde intensive Forschung auf dem Gebiet der Materialermüdung, der Rissinitiierung und des Rissfortschritts betrieben. Der aktuelle Stand der Wissenschaft in Bezug auf die Schädigung von Werkstoffen durch schwingende Beanspruchung sowie die Theorie über den Einfluss der mechanischen Parameter und der Materialeigenschaften werden in diesem Kapitel beschrieben. [1]

2.1.1 Schädigungsmechanismen

Die Schädigung durch schwingende Beanspruchung beginnt mit der Rissinitiierung in Form von mikroskopischen Riskeimen in Gleitbändern an der Probenoberfläche [2, 3] Darauf folgt die Phase des Rissfortschritts, wobei im Falle einer geringen Belastung nahe dem Dauerfestigkeitsniveau meist nur ein einzelner Rissansatz zu einem größeren Riss heranwächst. Bei höheren Belastungen hingegen breiten sich tendenziell mehrere Risse parallel aus, da der erforderliche Schwellenwert der Spannungsintensität an mehreren Stellen überschritten wird. In weiterer Folge wachsen diese Risse zusammen, wodurch in der Nähe der Probenoberfläche Stufen zwischen den einzelnen Rissausbreitungsebenen zurückbleiben. Auf die Phase des stabilen Risswachstums, in welcher eine durch Rastlinien gekennzeichnete Schwingbruchfläche entsteht, folgt schließlich der Restbruch. [3]

Rissinitiiierung

Die Theorie zur Initiierung von Schwingungsrisskeimen basiert auf zyklischen Abgleitvorgängen, welche Versetzungsbewegungen voraussetzen. Da Ermüdung, makroskopisch gesehen, bei Spannungen unterhalb der Fließgrenze auftritt, ist für die Erklärung eine mikroskopische Betrachtung erforderlich [2]. So kommt es auch bei Spannungen weit unter der Fließgrenze zu mikroplastischen Verformungsvorgängen in einzelnen Körnern eines heterogenen Werkstoffs, da die Spannungszustände aufgrund der elastischen Anisotropie sowie der unterschiedlichen Beschaffenheit und Orientierung der Körner sehr unterschiedlich sind. Ermüdungsrisskeime entstehen durch Gleitverschiebung zwischen zwei benachbarten kristallographischen Gleitebenen, wenn die kritische Schubspannung örtlich überschritten wird. [3]

Bei niedrigen zyklischen Belastungen wirkt nur in jenen Körner, die eine besonders günstige Orientierung aufweisen, eine ausreichend hohe Schubspannung, um einen Gleitvorgang zu initiieren. Die Lage der Gleitebene und der Gleitrichtung werden durch die Winkel κ und λ bestimmt. Die Definition dieser Winkel ist der nachfolgenden Abbildung 2.1 zu entnehmen.

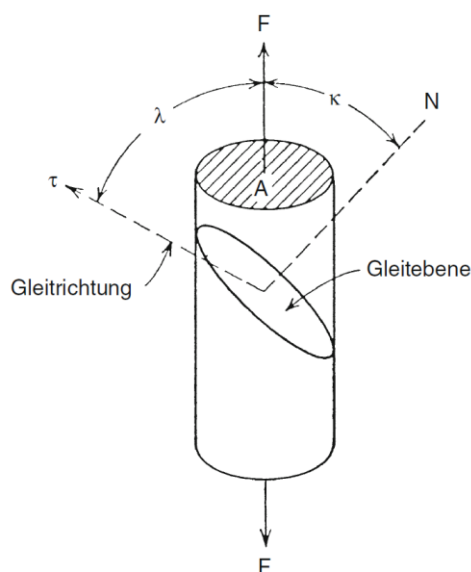


Abbildung 2.1: Lage von Gleitebene und Gleitrichtung zur wirkenden Kraft [4]

Die Schubspannung τ des Gleitsystems, errechnet sich aus Gleichung (1) und erreicht einen maximalen Wert, wenn der sogenannte Schmid-Faktor $\cos(\kappa) \cdot \cos(\lambda)$ den höchstmöglichen Wert (0,5) annimmt. Dies ist der Fall, wenn sowohl die Gleitebene, als auch die Gleitrichtung in einem Winkel von 45° zur externen Kraft stehen. [4, 5]

$$\tau = F/A \cdot \cos(\kappa) \cdot \cos(\lambda) \quad (1)$$

Betrachtet man die Verformungsvorgänge speziell in Bezug auf das kubisch flächenzentrierte (kfz) Gitter, so ist zunächst grundlegend festzuhalten, dass die Gleitung auf den vier verschiedenen, dichtestgepackten $\{111\}$ -Ebenen in jeweils drei $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit zwei Vorzeichen erfolgen kann, sodass sich in Summe 12 Gleitsysteme für das kfz-Kristallgitter ergeben [6]. Eine $\{111\}$ -Ebene mit den möglichen Gleitrichtungen ist links in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Versetzungen weisen im nicht aufgespaltenen Zustand einen Burgersvektor von $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ auf [7]. Bei Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie kommt es zur Zwillingsbildung oder zum Aufspalten der Versetzungen in Shockley-Teilversetzungen mit den Burgersvektoren $\frac{1}{6} \langle 211 \rangle$ und $\frac{1}{6} \langle 12\bar{1} \rangle$, welche einen Stapelfehler aufspannen (siehe Abbildung 2.2 rechts) [8].

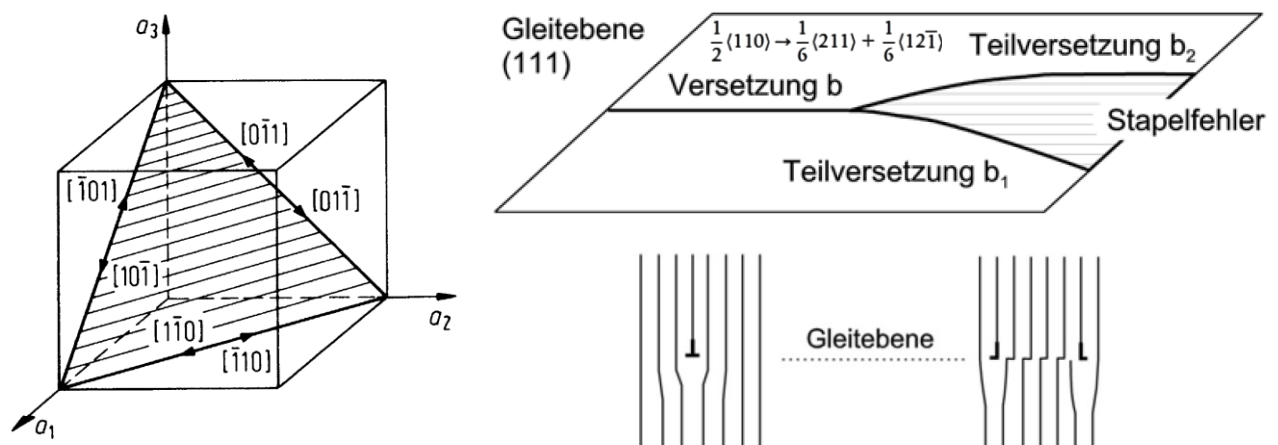


Abbildung 2.2: Gleitsysteme im kfz-Gitter (links) [9] und schematische Darstellung eines Stapelfehlers (rechts) [10]

Je kleiner die Stapelfehlerenergie (SFE) ist, desto größer ist die Aufspaltungsweite der Teilversetzungen und umso stärker ist die Gleitung an die $\{111\}$ -Ebene gebunden. Bei Werkstoffen mit niedriger SFE findet somit bevorzugt planares Gleiten statt, da die Schraubenversetzungen am Quergleiten, d. h. dem Gleiten auf eine parallele Gleitebene, gehindert werden [10, 11]. Austenitische CrNi- und CrMnN-Stähle weisen beispielsweise eine niedrige SFE auf, wobei diese bei etwa 20 bis 70 mJ/m² liegt [12, 13]. Die SFE wird durch Ni erhöht und durch Cr abgesenkt [13]. Im Gegensatz dazu wird bei Werkstoffen mit hoher SFE, wie etwa Aluminium, von welligem Gleiten gesprochen, da Quergleiten zur Umgehung von Hindernissen für die Versetzungen leicht möglich ist [2, 14, 15].

Die Abgleitvorgänge finden bevorzugt an der Werkstoffoberfläche statt, da die Gleitebenen dort weniger durch das umliegende Material an ihrer Bewegung gehindert werden und somit schon bei geringeren Spannungen auftreten können. Darüber hinaus kommt es an der Oberfläche häufig zu Spannungskonzentrationen etwa durch Oberflächenrauigkeit oder die Kerbwirkung von Löchern. Bevorzugte Stellen für die Rissinitiierung sind zudem oberflächennahe Einschlüsse, welche die Spannungsverteilung in ihrer unmittelbaren Umgebung beeinflussen und als Kerben wirken können. [2]

Infolge eines Abgleitvorgangs entsteht eine Gleitstufe an der Materialoberfläche, wodurch der nun hervorstehende Teil der Gleitebene freigelegt wird und der blanke Werkstoff erstmals mit der Umgebung in Kontakt kommt, wie Abbildung 2.3 schematisch darstellt.

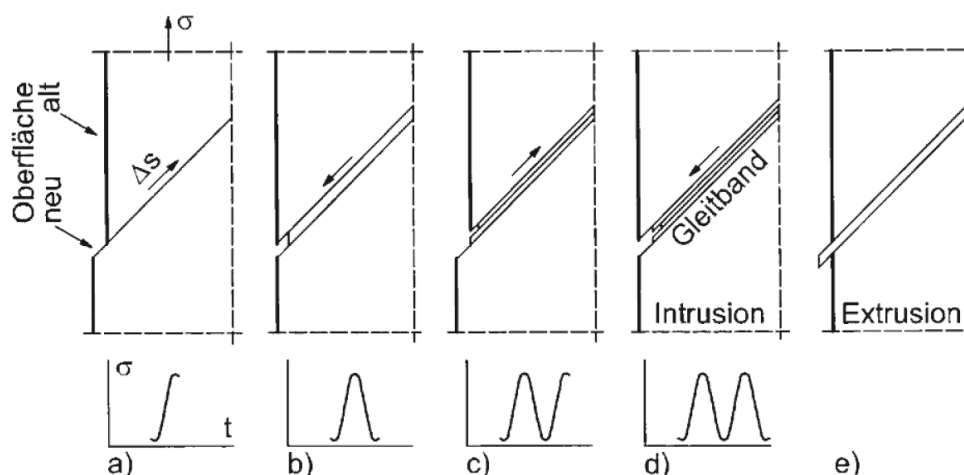


Abbildung 2.3: Bildung von Intrusionen und Extrusionen durch irreversible Gleitvorgänge [3]

An Luft bilden Edelmetalle dabei in kürzester Zeit eine sehr dünne Oxidschicht, welche ausgezeichnet am Grundmaterial haftet. Gleichzeitig kommt es in der Phase zunehmender Zugbelastung infolge der Gleitverschiebung auch zu einer Kaltverfestigung in dem aktiven Gleitband. Dadurch entsteht in der Entlastungsphase eine höhere Scherspannung in demselben Gleitband, jedoch diesmal in die entgegengesetzte Richtung. Aufgrund der Oxidschichtbildung und der Kaltverfestigung sind diese, durch Schwingbeanspruchung wiederholt auftretenden, Abgleitvorgänge nicht vollständig reversibel, sodass es zur Entstehung von Intrusionen und Extrusionen kommt. Auf diesem Schädigungsmechanismus basiert die Initiierung von Mikrorissen in Gleitbändern. [2]

Im Gegensatz zum monotonen Zugversuch, bei welchem die plastische Verformung über den gesamten Querschnitt der Probe stattfindet, lokalisiert sich das plastische Fließen unter Schwingbeanspruchung in einzelnen Gleitbändern, wie die Gegenüberstellung in Abbildung 2.4 deutlich macht. Milella vergleicht diese Struktur mit der eines Verbundwerkstoffs, wobei die Matrix sich elastisch verhält und die plastische Verformung innerhalb von Gleitbändern stattfindet, in welchen sich die Ermüdungsschädigung konzentriert. [1]

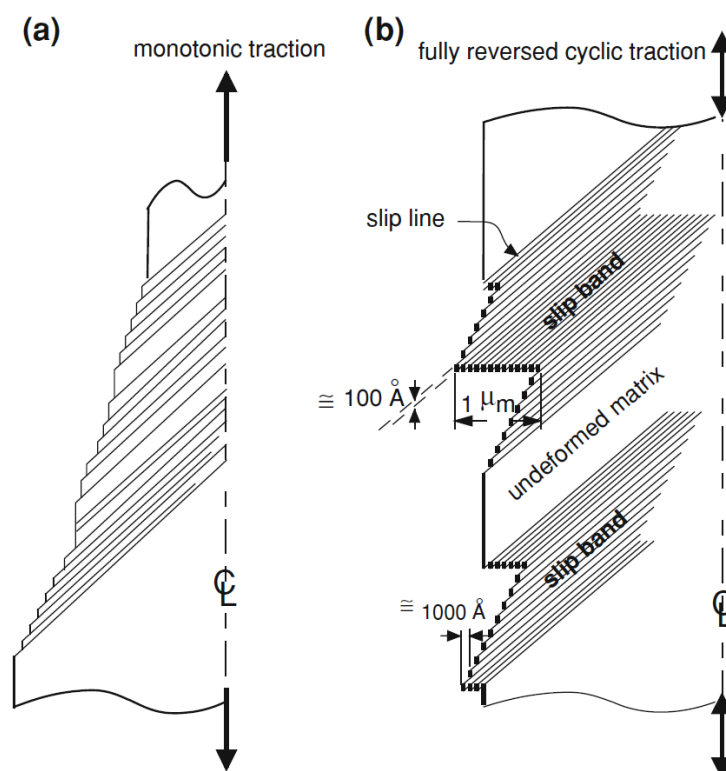


Abbildung 2.4: Vergleich der Verformungsstrukturen bei monotoner (a) und zyklischer (b) Belastung [1]

Bei zyklischer mikroplastischer Dehnung entstehen im kfz-Gitter parallel zur ursprünglichen Gleitebene charakteristische persistente Gleitbänder („Persistent Slip Bands“, PSBs), in welchen sich die Gleitvorgänge konzentrieren [15]. Thompson et al. [16] entdeckten diese Gleitbänder, die nach der Entfernung durch Elektropolieren an derselben Stelle wieder entstehen. Dieses Phänomen tritt bei Vielkristallen vor allem an der freien Oberfläche auf, wo es zu Intrusionen und Extrusionen führt, welche als Kerbe wirken und örtliche Spannungskonzentrationen hervorrufen und damit Keimstellen für Risse darstellen [9]. Die Formung von PSBs konnte auch unterhalb der Dauerfestigkeit festgestellt werden [1].

Weidner et al. untersuchten die Lokalisation zyklischer Abgleitprozesse im planar gleitenden austenitischen Stahl 316L. Der Schädigungsvorgang beginnt in diesem Werkstoff mit der örtlichen Konzentration der plastischen Verformung in PSBs, die eine spezielle Versetzungsanordnung (Leiterstruktur) aufweisen [15]. In weiterer Folge bilden sich scharfe Anrisse auf Basis von Extrusionen und Intrusionen durch teils irreversible Abgleitvorgänge an der Oberfläche, welche als „Persistent Slip Markings“ PSMs bezeichnet werden. Dabei konnte auch festgestellt werden, dass sich PSMs nur entlang der primären Gleitebenen $\{111\}$ bilden, während die sekundären Gleitsysteme nur Gleitstufen bildeten. Des Weiteren fand Gleitung entlang der primären Gleitsysteme im gesamten Korn statt, wohingegen sekundäre Gleitsysteme in den Bereichen nahe den Korngrenzen aktiviert wurden. Der austenitische Stahl zeigte schon nach 1000 Lastzyklen erste Bereiche örtlich verdichteter Versetzungen. Im Gegensatz zu wellig gleitenden Materialien wie reinem Nickel kommt es außerdem zu einer zyklischen Entfestigung. [14]

Man et al. [17] untersuchten die Grundlagen der Schädigung durch Schwingbeanspruchung insbesondere in Bezug auf Versetzungsstrukturen und die Lokalisierung der Verformung. Die Bildung von PSBs wird allgemein als erstes Zeichen der Schädigung durch Ermüdung angesehen. Der Autor stellte fest, dass die gut dokumentierte Leiterstruktur innerhalb von PSBs, die von versetzungsreichen Wänden und versetzungsarmen Kanälen ausgeht, nur eine Art der Versetzungsstruktur in PSBs. Details zum inneren Aufbau sind nach wie vor nicht vollständig geklärt. Die infolge der PSBs entstehenden scharfen Oberflächenmarken, PSMs, sind die Vorstufe von Schwingungsrisskeimen und können anhand des Oberflächenreliefs festgestellt werden. Die Abbildung 2.5 stellt die Versetzungsstruktur in einem PSB, sowie die Extrusionen und Intrusionen, welche ein PSM formen, in einem Oberflächenquerschnitt schematisch dar. [17]

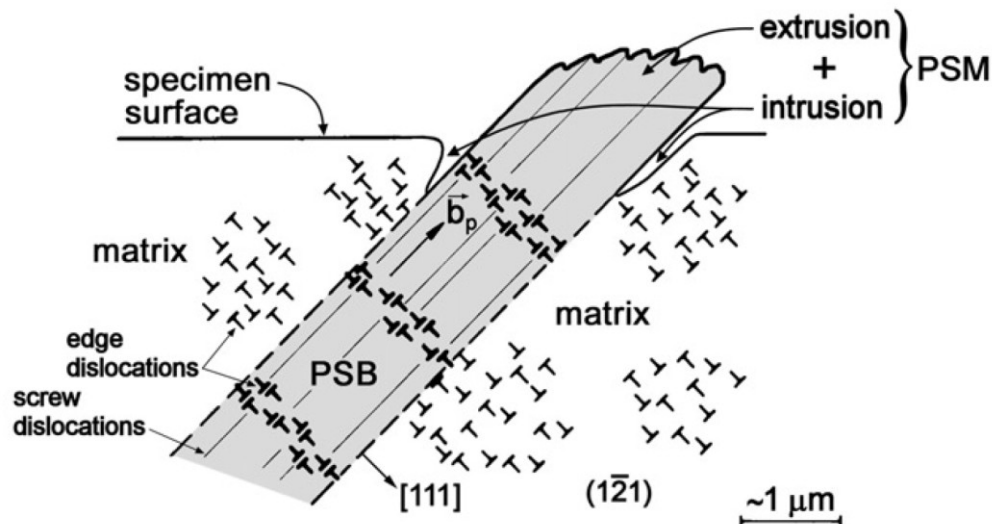


Abbildung 2.5: Oberflächenprofil durch ein Korn mit PSM an der Austrittsstelle des PSB mit Versetzungen in Leiterstruktur [17]

Es existiert eine Vielzahl an Modellen für die Ermüdungsrissinitiierung:

- „Surface-stress-assisted crack nucleation“-Modell: Interne Spannungsfelder in PSBs und deren Wechselwirkung mit der Materialoberfläche bewirken eine Dekohäsion, die zu Risskeimen an der Grenzfläche zwischen PSB und Matrix führen kann. (Modell von Brown et al.)
- Leerstellen-Modell (EGM-Modell und Polak-Modell): Durch die Produktion und Auslöschung von Stufenversetzungen und Punktdefekten bilden sich Leerstellen in den PSBs und Ansammlungen von Versetzungen an den Grenzflächen zwischen PSB und Matrix. Durch die Wechselwirkung von Versetzungen und Leerstellen kommt es zur Bildung von Extrusionen und Intrusionen, gefolgt von einer Aufrauung der Oberfläche.
- Mikromechanische Modelle: Es existieren unterschiedliche mikromechanische Modelle, die energetische Betrachtungen innerer Spannungen, lokale Anreicherungen von Versetzungen und Wechselwirkungen mit Leerstellen berücksichtigen.

Die verschiedenen Modelle gehen zum Großteil davon aus, dass Ermüdungsrisse bevorzugt oder sogar ausschließlich an der Grenzfläche zwischen PSB und Matrix initiiert werden. Die bislang erhobenen experimentellen Daten reichen noch nicht aus, um eine zuverlässig anwendbare Theorie zu erstellen. Unbestritten ist die Tatsache, dass sowohl Extrusionen als auch Intrusionen zu Spannungskonzentrationen führen,

wobei Intrusionen offensichtlich aufgrund ihres geringeren Radius höhere Spannungsspitzen erzeugen als Extrusionen. [17]

Man et al. untersuchten insbesondere auch die Bildung von Extrusionen und Intrusionen an dem austenitischen Stahl 316L. Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Großteil der PSMs bei etwa 15 % der Gesamtlebensdauer ausgebildet hat. Diese bestehen aus bandförmigen Extrusionen mit meist ein oder zwei dünnen parallelen Intrusion an einer bzw. beiden Grenzflächen zur Matrix, so wie sie auch in Abbildung 2.5 dargestellt sind [18, 19]. Die Beobachtungen stimmen gut mit dem Leerstellen-Modell von Polak überein, welches von einer schnellen Bildung einer statischen Extrusion ausgeht, gefolgt von einer Leerstellenanreicherung im PSB, der Migration von Leerstellen vom PSB in die Matrix und der resultierenden Bildung von Intrusionen an den Grenzflächen zwischen PSB und Matrix. Die PSMs bilden sich hauptsächlich in den primären Gleitsystemen $\{111\} \langle 101 \rangle$ aus, wobei nahe an den Korngrenzen auch schwache PSMs an sekundären Gleitsystemen, wie etwa $\{111\} \langle 101 \rangle$, zu finden sind. Nach einer kurzen Phase der Verfestigung während der Bildung feiner Gleitstufen am Beginn dominiert durch die Konzentration der Verformung in PSMs bis zum Versagen die zyklische Entfestigung. Für die Untersuchung von PSMs eignet sich vor allem die Atomsonde-Technologie, mit welcher die Oberflächentopographie besonders genau abgebildet werden kann. [19]

Rissfortschritt

Der Übergang von der Phase der Rissinitiierung in die des Rissfortschritts findet statt, sobald das Mikrorisswachstum nicht mehr vom Oberflächenzustand abhängt, sondern vornehmlich vom Risswiderstand des Werkstoffs bestimmt wird [2]. Bereits in dieser Anfangsphase wird das örtliche Spannungsfeld durch den Mikroriss beeinflusst und führt zu einer Spannungskonzentration an der Mikrorisspitze. Die Fortschrittsgeschwindigkeit von Mikrorissen ist zu Beginn sehr unstetig. Hindernisse, wie beispielsweise Korngrenzen, bremsen die Wachstumsgeschwindigkeit oder stoppen den Mikroriss komplett. Außerdem wird die Gleitbewegung mit zunehmendem Abstand von der freien Oberfläche zusätzlich durch die umliegenden Körner erschwert. Sobald der Riss die ersten Korngrenzen überwunden hat kommt es zur Aktivierung weiterer Gleitebenen. Dadurch kann der Rissfortschritt der günstigsten Gleitebene folgen und von der Richtung des ursprünglichen Gleitbandes abweichen. Es bildet sich dann eine

Rissfront, die, abhängig vom Risswiderstand des Werkstoffs, mit steigender Geschwindigkeit fortschreitet. [2]

Während die Ermüdungsrisse in ihrer Anfangsphase entlang der maximalen Schubspannung, etwa in einem 45° -Winkel zur wirkenden Zugspannung, entstehen und wachsen, breiten sie sich ab einer Risslänge von mehreren μm meist in der Ebene normal zur maximalen Zugspannung aus, wie Abbildung 2.6 veranschaulicht [20].

Je eingeschränkter die Auswahl an leicht aktivierbaren Gleitsystemen ist, desto länger bewegt sich der Mikroriss entlang kristallographischer Richtungen bevor er sich entlang der Ebene normal zur Zugspannung orientiert. Daher ist die schubspannungsbestimmte Rissphase bei Ni- und Cu-Legierungen in der Größenordnung von 1 mm, während sie bei Aluminium unter 0,1 mm liegt. [2]

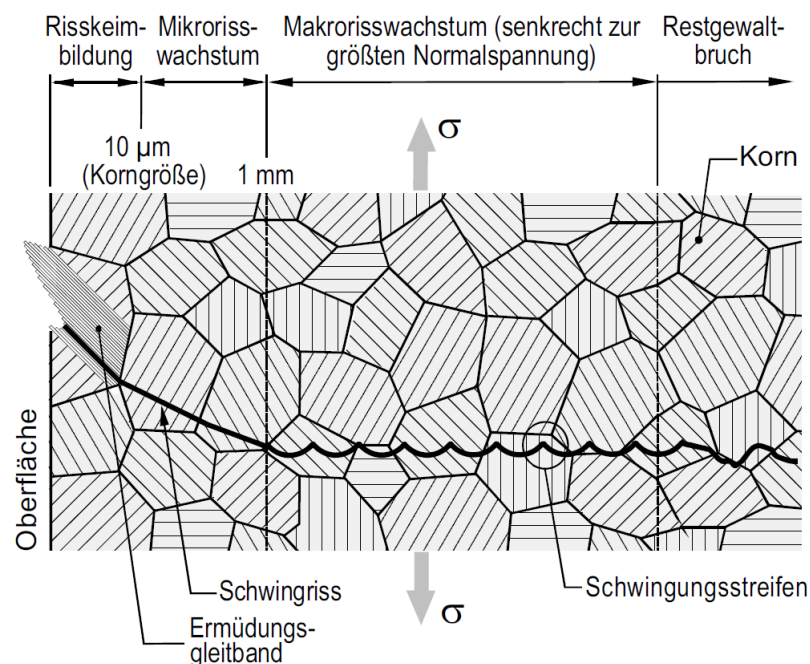


Abbildung 2.6: Rissinitiierung und Rissfortschritt [21]

Die Phase der Rissinitiierung und des Mikrorisswachstums nimmt aufgrund der geringen Rissfortschrittsgeschwindigkeit oft einen großen Teil der Gesamtlebensdauer ein. Der Verlauf der Risslänge ausgehend von drei verschiedenen Risskeimlängen ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die untere Kurve zeigt, dass im Fall einer polierten Oberfläche die Rissinitiierung und das Mikrorisswachstum die meiste Zeit in Anspruch nimmt. Auch bei Rissen, die von feinen Einschlüssen an der Oberfläche ausgehen dominiert die Phase des Mikrorisswachstums, in welcher der Riss nur sehr langsam fortschreitet oder sogar vollständig zum Erliegen kommt. Im Gegensatz dazu nimmt mit

steigender Defektgröße (obere Kurve) der Anteil des Makrorisswachstums an der Gesamtlebensdauer zu. Folglich sind Risse, die von polierten Oberflächen und feinen Einschlüssen ausgehen, für den Großteil der Lebensdauer deutlich kleiner als 1 mm und damit praktisch unsichtbar. [2]

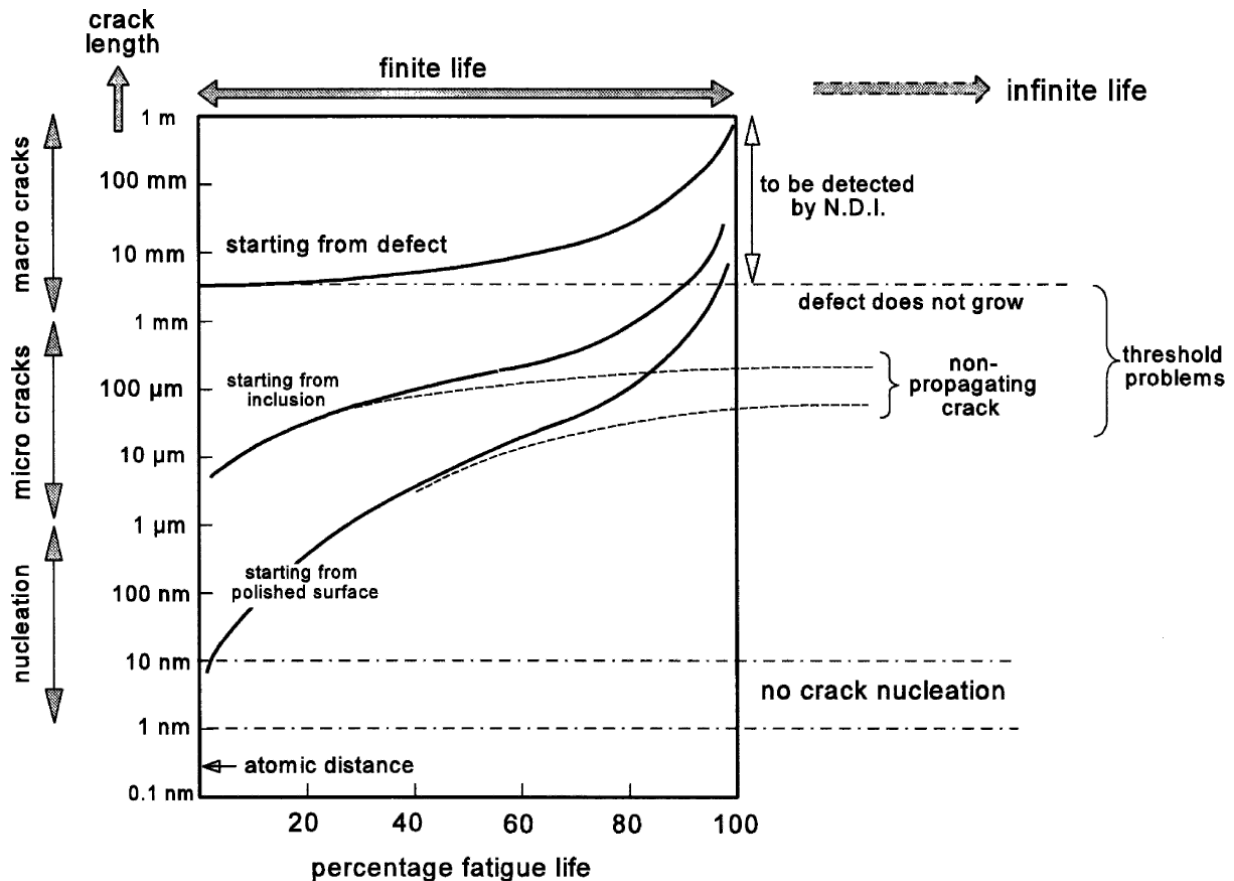


Abbildung 2.7: Verlauf des Risswachstums ausgehend von drei verschiedenen Risskeimlängen [2]

Auch bei Beanspruchungen unterhalb der Dauerfestigkeit können sogenannte mikrostrukturell kurze Risse festgestellt werden, wie Abbildung 2.8 veranschaulicht. Ihr Wachstum endet an mikrostrukturellen Barrieren, wie etwa einer einfachen Korngrenze oder einer Zweiphasengrenzfläche. Sie entwickeln sich somit nicht zu einem Makroriss und führen nicht zum Versagen der Probe. Die maximale Größe dieser nicht weiter wachsenden Mikrorisse entspricht somit etwa dem Abstand zwischen den mikrostrukturellen Barrieren im Werkstoff. Daraus kann eine neue Definition der Dauerfestigkeit abgeleitet werden: Die Dauerfestigkeit ist die maximal Spannungsamplitude, bei welcher auf die Riskeimbildung kein kontinuierliches Risswachstum bis zum Versagen folgt. [2]

Das Versagen durch zyklische Belastung erfolgt meist durch einen einzigen Makroriss. Dabei können an den gebrochenen Proben meist weitere Riskeime entdeckt werden, die sich aufgrund der langen Rissinitiierungsphase noch im Mikrorissstadium befinden. Insbesondere bei Spannungsamplituden, die nur knapp über der Dauerfestigkeit liegen, tritt in den meisten Fällen nur ein Makroriss auf, da die erforderliche Spannungskonzentration nur an der schwächsten Stelle erreicht wird. Unter diesen Voraussetzungen ist die Phase der Rissinitiierung sehr lang und die Streuung der Ergebnisse groß, da das lokale Erreichen der kritischen Spannung stark vom Zustand und den Schwachstellen der jeweiligen Probe abhängig ist. Mit zunehmender Spannungsamplitude sinkt die Dauer der Rissinitiierungsphase, da die mikrostrukturellen Barrieren immer leichter überwunden werden. Infolgedessen steigt auch die Zahl an Mikrorissen, die zu Makrorissen heranwächst und die Ergebnisse weisen eine geringere Streuung auf. [2]

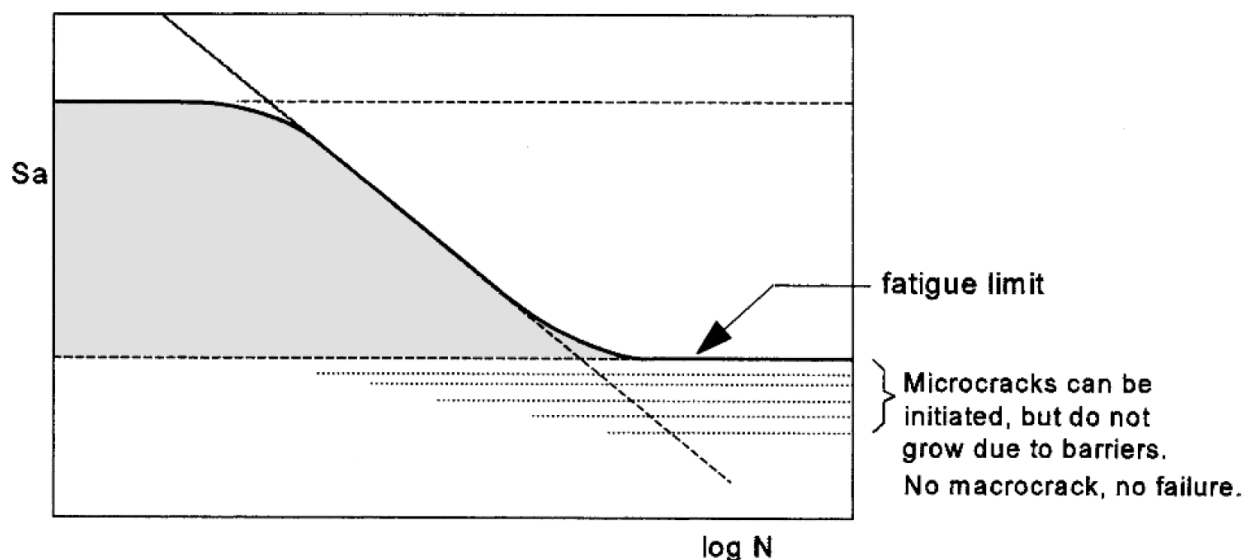


Abbildung 2.8: Mikrostrukturell kurze Risse bei Beanspruchung unterhalb des Dauerfestigkeitsniveaus einer ungekerbten Probe [2]

Sobald die Rissinitiierungsphase abgeschlossen ist und die Rissfortschrittsphase beginnt hat die Oberfläche keinen Einfluss auf die Rissspitze und das Wachstum erfolgt normal zur Zugspannung. In dieser Phase erfolgt der Abgleitprozess entlang mehrerer Gleitebenen. Während der Belastung öffnet sich der Riss durch plastische Verformung an der Rissspitze. Eine Illustration dieses Wachstumsprozesses entlang zweier symmetrischer Gleitsysteme in Richtung der maximalen Schubspannung ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Der Rissfortschritt erfolgt dabei durch Dekohäsion, welche durch ein- oder auslaufende Versetzungen an der Rissspitze bewirkt wird.

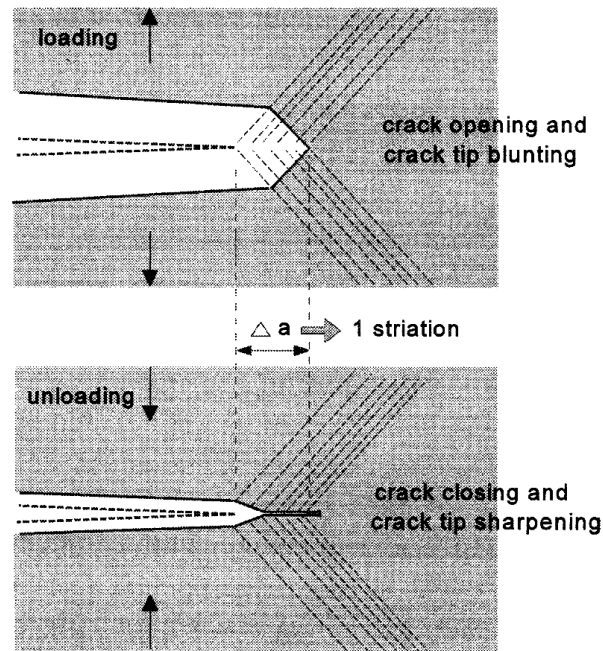


Abbildung 2.9: Rissfortschritt während eines Lastwechsels [2]

Es gibt zwei gängige Modelle des Rissfortschritts, welche die Bildung von Schwingstreifen erklären und in Abbildung 2.10 dargestellt sind. Das Modell von McMillan und Pelloux (links in Abbildung 2.10) geht davon aus, dass sich der Riss beginnend mit der Risspitze schließt und wurde für Aluminiumlegierungen entwickelt. Im Gegensatz dazu zeigt das Modell von Laird für reine Metalle, dass sich, infolge der Abstumpfung der Risspitze, eine Art Ohr bildet und sich der Riss entsprechend hinter der Risspitze schließt. [2]

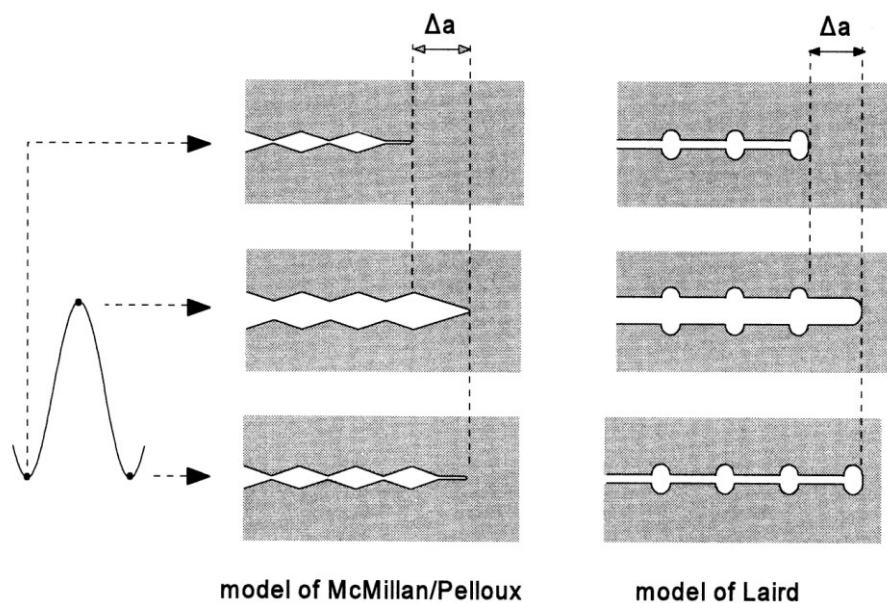


Abbildung 2.10: Rissfortschritt während eines Lastwechsels [2]

2.1.2 Einfluss der Beanspruchungsart

Schwingversuche werden vorwiegend mit einachsiger zyklischer Zug-Druck-Beanspruchung oder Umlaufbiegebeanspruchung durchgeführt. Daneben gibt es auch Versuche mit reiner Biege- oder Torsionsbelastung und eine Vielzahl an komplexen, mehrachsigen Beanspruchungsvarianten. In diesem Abschnitt soll auf die beiden erstgenannten Belastungsarten näher eingegangen werden.

Für die Aufbringung einer einachsigen Beanspruchung in Form einer Zugschwell- oder einer Zug-Druck-Belastung wird meist eine servohydraulische Prüfmaschine eingesetzt, welche eine konstante Spannungsamplitude über den gesamten Probenquerschnitt erzeugt, wie Abbildung 2.11(a) veranschaulicht.

Der Umlaufbiegeversuch erfordert eine vergleichsweise einfache Prüfanlage, mit welcher eine zylindrische Probe rotiert wird, an deren Ende eine definierte Last aufgebracht wird, die ein Biegemoment erzeugt. Dabei wird, wie in Abbildung 2.11(b) dargestellt, ein linearer Spannungsgradient über die Querschnittsfläche der Probe wirksam, sodass die maximalen Spannungen nur an der obersten und untersten Faser des Zylinders wirken und in Richtung der neutralen Faser abnehmen.

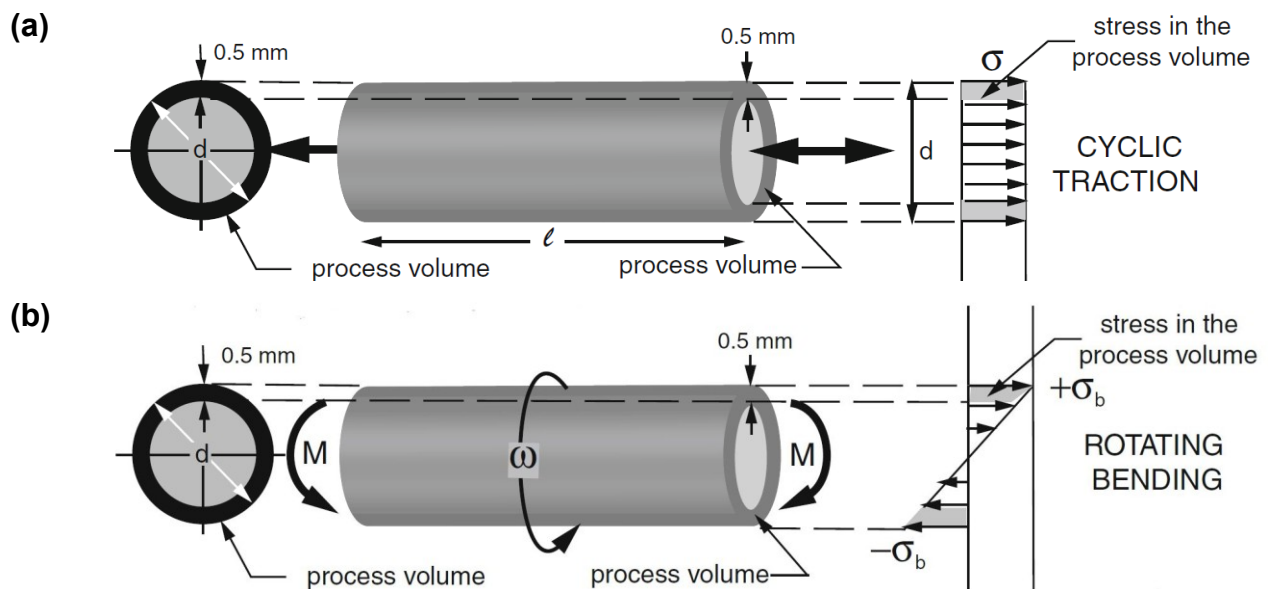


Abbildung 2.11: Spannungsverteilung im Probenquerschnitt bei Zug-Druck (a) und Umlaufbiege-Beanspruchung (b) [1]

Die Rissinitiation findet im Falle der Ermüdung bei hoher Lastspielzahl, high-cycle fatigue (HCF), in der etwa $500\ \mu\text{m}$ dicken äußeren Schicht der Probe statt. Diese Oberflächenschicht kann als dünner Hohlzylinder dargestellt werden, welcher als

Prozessvolumen angesehen werden kann und in Abbildung 2.11 dunkel dargestellt ist. Bei Zug-Druck-Beanspruchung wirkt die definierte Nennspannung im gesamten Prozessvolumen. Im Falle der Biegeumlaufbelastung hingegen sinkt die Spannung, bedingt durch den Spannungsgradienten, unterhalb der Probenoberfläche mit abnehmender Distanz zur neutralen Faser ab, sodass je nach Probendurchmesser die wirkende Spannung im Prozessvolumen auf ca. 90-95 % der Nennspannung abfällt. Die tatsächlich wirkende Spannung im Prozessvolumen ist also von der Steilheit des Spannungsgradienten und damit vom Probendurchmesser abhängig. Infolgedessen ist die gemessene Schwingfestigkeit im Umlaufbiegeversuch höher als unter Zug-Druck-Beanspruchung. [1]

Ein weiterer Einflussfaktor sind mögliche Ausrichtungsfehler, die insbesondere bei Zug-Druck-Versuchen zu einer Exzentrizität der Belastung und damit zu einer überlagerten Biegebeanspruchung führen können. Dadurch können Maximalspannungen oberhalb der Nennspannung verursacht werden.

Unter Berücksichtigung der angeführten Einflussfaktoren lässt sich erklären, weshalb in Vergleichsversuchen mit dem gleichen Werkstoff die Schwingfestigkeit unter Zug-Druck-Belastung nur 60-90 % der Schwingfestigkeit unter Umlaufbiegebelastung beträgt. [1, 22]

2.1.3 Einfluss der Prüfparameter

Spannungsverhältnis und Mittelspannung

Ermüdungsversuche werden meist bei einem konstanten Spannungsverhältnis R durchgeführt. Der R -Wert steht für das Verhältnis der Unterspannung σ_U zur Oberspannung σ_O . Ein Großteil der Schwingversuche wird bei $R = -1$, also unter Wechselbelastung durchgeführt, da diese Versuche mit verhältnismäßig geringem Aufwand im Biegeumlauftest realisiert werden können. Die Mittelspannung σ_m ist dabei Null und die Oberspannung entspricht der Spannungsamplitude σ_a . Die Dauerfestigkeit wird in diesem Fall als Wechselfestigkeit σ_w bezeichnet. Schwingversuche mit positiver Mittelspannung werden meist unter einachsiger Zug-Druck- oder Zug-Schwell-Belastung mithilfe einer servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführt. Mit steigender Mittelspannung sinkt die ertragbare Spannungsamplitude. Dieser Zusammenhang kann mit dem Smith- oder dem Haigh-Diagramm (Abbildung 2.12) gut veranschaulicht werden.

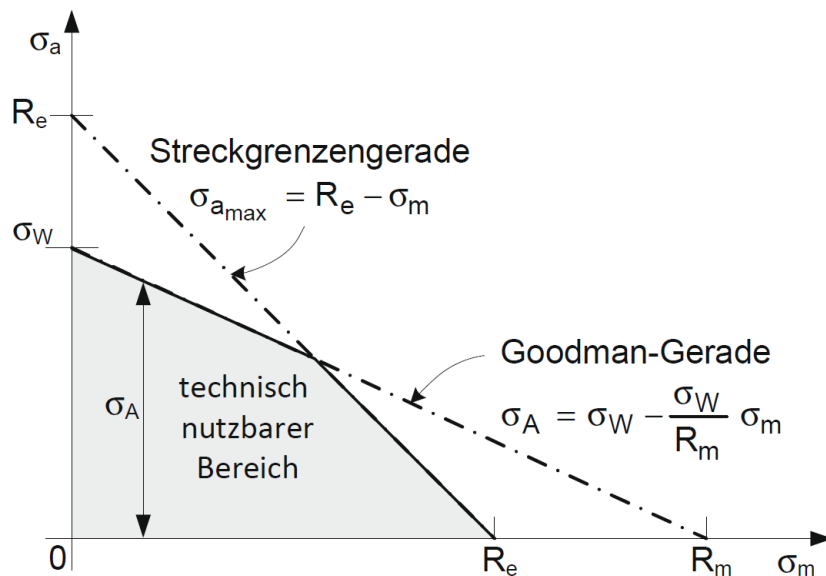


Abbildung 2.12: Dauerschwingfestigkeitsdiagramm nach Haigh [23]

Das Dauerschwingfestigkeitsdiagramm nach Haigh zeigt die ertragbaren Spannungsamplituden, welche in Abhängigkeit der Mittelspannung von der Goodman-Gerade und der Streckgrenzen-Gerade eingegrenzt werden. Diese Abschätzung der Dauerschwingfestigkeit gilt als konservative Einschränkung für den technisch nutzbaren Bereich.

Frequenz

Bei niedrigen Temperaturen und unter inerten Prüfbedingungen hat die Frequenz der Schwingbeanspruchung bei Stählen keinen signifikanten Einfluss. Lediglich bei hohen Frequenzen ab etwa 150 Hz bzw. im Falle einer stark ausgeprägten Hysterese bei entsprechendem plastischem Dehnungsanteil ist darauf zu achten, dass keine Erwärmung der Probe auftritt. Bei hohen Prüftemperaturen hingegen müssen Kriechvorgänge berücksichtigt werden, die von der Belastungszeit abhängig sind und daher bei niedrigen Prüffrequenzen ein Problem darstellen können. [23, 24]

2.1.4 Einfluss des Werkstoffs

Gitter

Die Wöhlerkurven kubisch-raumzentrierter Eisenlegierungen weisen im Anschluss an den Zeitfestigkeitsbereich ein scharfes „Knie“ auf, in welchem die ertragbare Spannungsamplitude unabhängig von der Anzahl weiterer Lastzyklen einen konstanten Wert annimmt, welcher als Dauerfestigkeit bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu existiert

für kubisch-flächenzentrierte Werkstoffe wie Nickel und austenitische rostfreie Stähle keine echte Dauerfestigkeit, da die ertragbare Spannungsamplitude mit steigender Zyklenzahl stetig abnimmt. Daher wird die Dauerfestigkeit für diese Werkstoffe als die ertragbare Spannungsamplitude bei einer bestimmten Anzahl an Lastwechseln, etwa bei 10^7 Zyklen, definiert. [1]

Festigkeit

Zu den bedeutendsten werkstoffseitigen Einflussfaktoren zählt die statische Festigkeit. Für eine grobe Abschätzung kann von einer Wechselfestigkeit von 20 bis 50 % der Zugfestigkeit R_m ausgegangen werden. Dabei ist aber zu beachten, dass eine Festigkeitssteigerung, etwa durch Kaltverfestigung, die Dauerfestigkeit nicht im gleichen Maße anhebt. Im Gegensatz dazu hat die Verfestigung durch Kornfeinung auf die Schwingfestigkeit einen ähnlichen Effekt wie auf die Streckgrenze – beide folgen dem Hall-Petch-Gesetz. Korngrenzen stellen für einen beginnenden Riss eine Barriere dar, weil der Riss seine Richtung beim Überwinden der Korngrenze an das jeweilige neue Gleitsystem anpassen muss. [1, 5, 25]

Auch bezogen auf die ertragbare Dehnungsamplitude hat die Festigkeit des Werkstoffs einen großen Einfluss. So weisen weiche Werkstoffe bei niedrigen Zykluszahlen mit definierten Dehnungsamplituden ein besseres Ermüdungsverhalten auf, da sie aufgrund ihrer Duktilität der aufgezwungenen Deformation besser folgen können, ohne einen Riss zu bilden. Bei hohen Lastspielzahlen hingegen, verhalten sich höherfeste Werkstoffe günstiger, da sie bei geringen Dehnungsamplituden eine plastische Verformung der oberflächennahen Körner hemmen, an welchen sich sonst bevorzugt Risse infolge lokaler Abgleitprozesse bilden. [1]

Des Weiteren kann im Bereich der Zeitfestigkeit eine Verfestigung oder Entfestigung infolge der plastischen Verformung auftreten. Dabei neigen weiche Werkstoffe bzw. Materialien mit hohem $R_m/R_{p0.2} > 1,4$ eher zur Verfestigung, da die zyklische Belastung analog zu einer Kaltverfestigung Versetzungen in das versetzungsarme Gitter einbringt. Dagegen zeigen Werkstoffe mit hoher Festigkeit bzw. niedrigem $R_m/R_{p0.2} < 1,2$ eher eine Entfestigung, die durch eine Neuordnung der Versetzungsstruktur und der Verformung im Bereich von Ausscheidungen durch die Gleitprozesse hervorgerufen wird. Im Bereich hoher Lastspielzahlen tritt der Effekt der Ver- oder Entfestigung kaum auf, da die Spannungs- oder Dehnungsamplituden im elastischen Bereich liegen und nur einzelne Oberflächenkörner plastische Verformung erfahren [1]. Zudem ist zu

beachten, dass mit steigender Festigkeit im Normalfall die Duktilität eines Werkstoffs abnimmt, wodurch seine Kerbempfindlichkeit ansteigt und folglich bereits kleinere Kerben, beispielsweise in Form von Oberflächenfehlern, die Schwingfestigkeit reduzieren können [26].

Auch die Homogenität und Reinheit des Werkstoffs ist dabei ein wichtiger Faktor, da innere Kerben durch Gefügeinhomogenitäten und nichtmetallische Einschlüsse oder Ausscheidungen in der oberflächennahen Prozesszone die Schwingfestigkeit herabsetzen können. An Einschlüssen kommt es zur örtlichen Spannungskonzentrationen, die besonders bei niedriger Nominalbeanspruchung eine Rolle spielen, bei welchen Gefügeinhomogenitäten zum Erreichen kritischer lokaler Spannungen führen können [27]. Mit der Zugfestigkeit steigt außerdem die Mittelspannungsempfindlichkeit von Stählen, was auf die geringere zyklische Relaxationsfähigkeit höherfester Güten zurückgeführt wird [3]. Auch die Eigenspannungsempfindlichkeit erhöht sich mit der Zugfestigkeit, was durch den erschwerten Abbau innerer Spannungen in diesen Materialien erklärt wird.

Oberfläche

Neben den reinen Werkstoffeigenschaften hat auch die Beschaffenheit der Probenoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Schwingfestigkeit. Während Zugeigenspannungen, Kerben (abhängig von Tiefe und Radius) und Entfestigungen an der Probenoberfläche die Schwingfestigkeit herabsetzen, können Druckeigenspannungen und Festigkeitssteigerungen die Dauerfestigkeit bzw. die Lebensdauer erhöhen. Druckeigenspannungen bewirken, dass Riskeime und kurze Risse zusammengedrückt werden und durch die verminderte Rissöffnung weniger rasch wachsen. [28]

Beim Zerspanen wird die bearbeitete Oberfläche durch Kaltumformung verfestigt, wobei überwiegend Zugeigenspannungen eingebracht werden. Vergleicht man daher eine mechanisch polierte Oberfläche mit einer elektrolytisch polierten, so überwiegen im Schwingversuch meist die positiven Effekte der tendenziell spannungsfreien elektropolierten Oberfläche.

2.2 Passivität

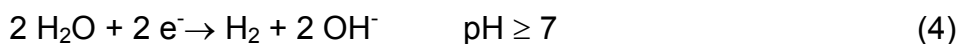
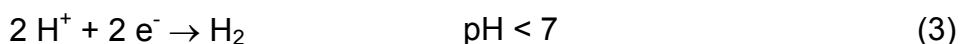
Im folgenden Kapitel sind neben elektrochemischen Grundlagen die Struktur und Zusammensetzung von Passivschichten sowie die Mechanismen der Loch- und Spannungsrisskorrosion beschrieben.

2.2.1 Elektrochemie

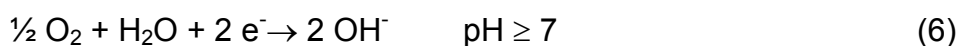
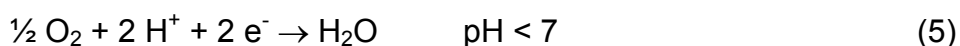
Bei der Korrosion von Metallen in wässrigen Lösungen laufen parallel zueinander anodische, und kathodische Reaktionen ab. Ein Beispiel für eine anodische Reaktion ist die Oxidation von Eisen, wobei die Reaktionsgleichung (2) nur eine vereinfachte Form darstellt. Tatsächlich laufen die nachfolgenden Reaktionen meist in mehreren Teilschritten ab [25].



Unter Sauerstoff-freien Bedingungen verbrauchen die kathodischen Reaktionen die freigesetzten Elektronen je nach pH-Wert des Mediums in Form einer Reduktion entsprechend der Gleichungen (3) und (4) [29].



In belüfteten Lösungen (bei Anwesenheit von Sauerstoff) sind zusätzlich die kathodischen Reaktionen (5) und (6) möglich [29].



Die anodische Metallauflösung ist von der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung abhängig. Wenn sich an der Metalloberfläche noch keine Schicht gebildet hat, wird diese Potentialdifferenz durch die elektrochemische Doppelschicht bestimmt. Dabei grenzt an die Metalloberfläche die sogenannte „innere Helmholtzschicht“ (IHP) welche spezifisch adsorbierte Ionen (ohne Hydrathülle) enthält. Auf diese folgt die „äußere Helmholtzschicht“ (OHP), welche aus hydratisierten Ionen besteht und über eine Diffusionszone in die restliche Lösung übergeht, wie Abbildung 2.13 zu entnehmen ist [30, 31]. Durch die gegensätzliche Ladung verhalten sich diese beiden Schichten wie die Kapazität eines Kondensators [32].

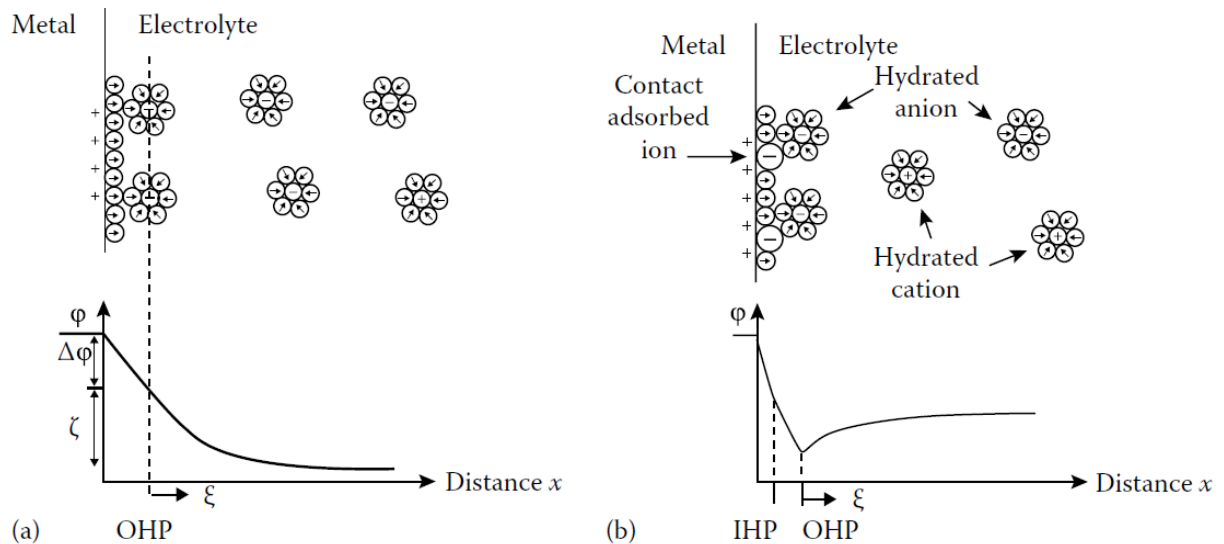


Abbildung 2.13: Innere und äußere Helmholtzschicht [31]

Die Abbildung 2.14 stellt schematisch den örtlich getrennten Ablauf der anodischen und der kathodischen Reaktion sowie den Transfer der Elektronen durch das Metall dar. An der Anode und der Kathode stellen sich elektrische Potentialdifferenzen $\Delta\phi_a$ bzw. $\Delta\phi_c$ zwischen Metalloberfläche und Lösung ein.

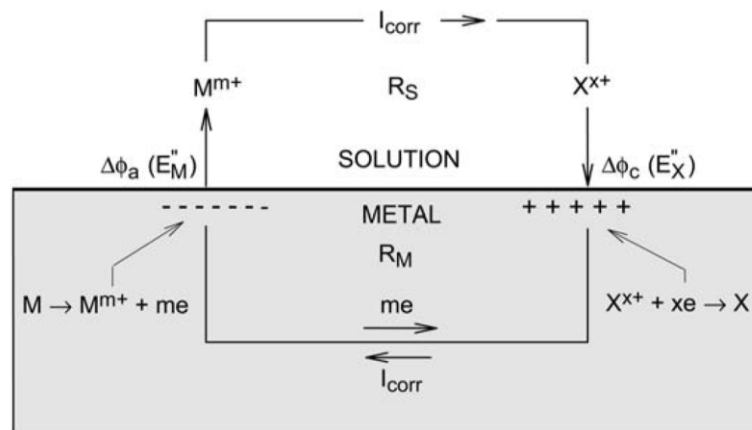


Abbildung 2.14: Anodische und kathodische Teilreaktionen an der Metalloberfläche [29]

Das Diagramm in Abbildung 2.15 zeigt die Teilstromdichte-Kurven von einem Metall M mit dem Gleichgewichtspotential $E_{(M/M^{z+})}$ und einer Wasserstoffelektrode mit dem Gleichgewichtspotential $E_{(H_2/2H^+)}$. Aufgrund des unedlen Charakters des Metalls in Bezug auf die Wasserstoffreaktion ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Teilstromdichtekurven $i_{ox,M}$ und $i_{red,X}$ die Korrosionsstromdichte i_{Korr} und das Korrosionspotential E_{Korr} . Im

Gegensatz zu den Teilstromdichtekurven (strichliert) kann die Summenstromkurve (graue Linie) etwa mittels potentiodynamischem Scan gemessen werden.

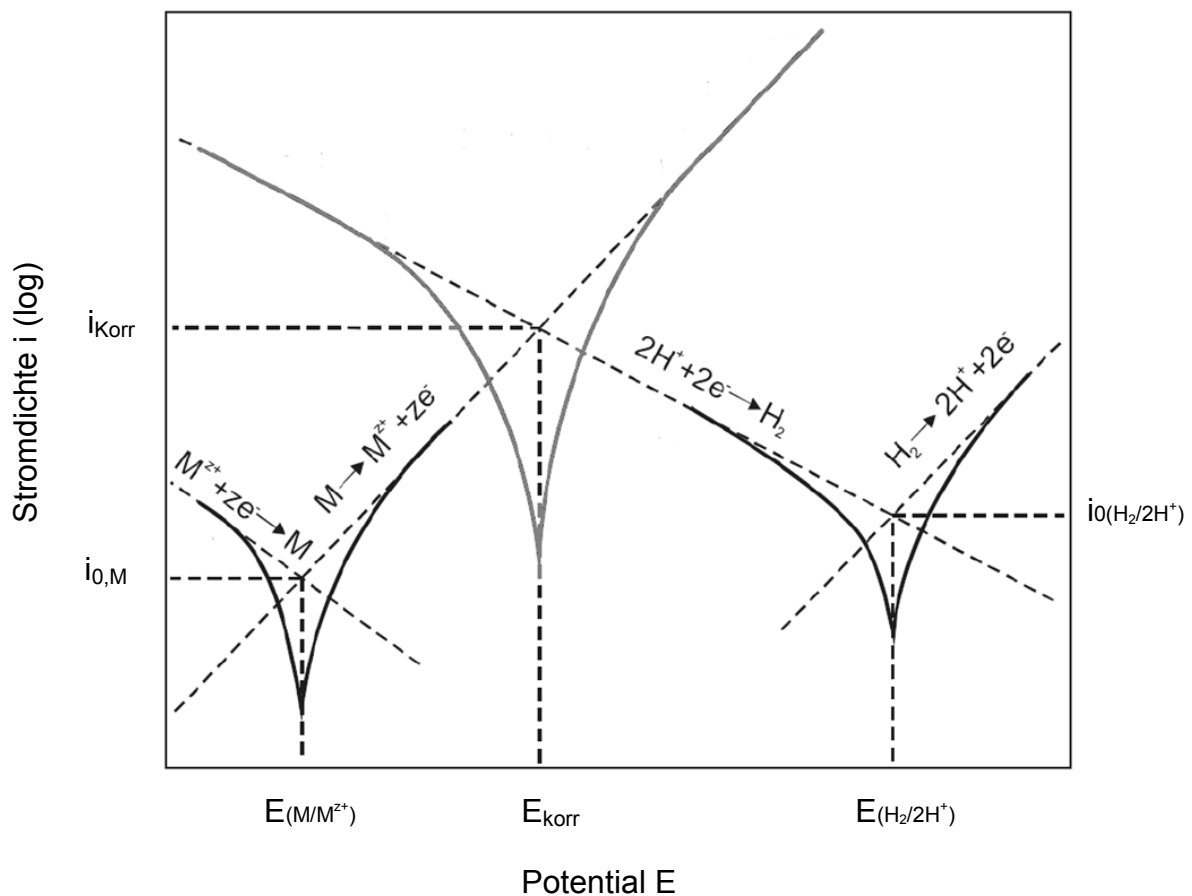
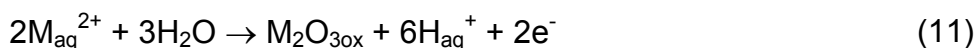


Abbildung 2.15: Teilstromdichte-Kurven und Summenstromdichte-Potentialkurven einer Metall- und einer Wasserstoff-Elektrode sowie der Korrosionsreaktion nach [29]

Ein Beispiel für eine Stromdichte-Potentialkurve eines passiven Werkstoffs ist in Abbildung 2.16 angeführt. Neben den wichtigsten Kennwerten (Korrosionspotential E_{korr} , Passivierungspotential E_{pass} , Aktivierungspotential E_{akt} , Durchbruchpotential E_{d} , Passivstromdichte i_{p} , Passivierungsstromdichte i_{pass}) sind zusätzlich die Einflüsse von Legierungselementen und Medienbestandteilen auf die Lage der Kurve eingetragen.



Auf reinem Eisen bildet sich in wässrigen Lösungen bevorzugt Fe_3O_4 , welches anschließend zu $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ oxidiert. Während die übrigen Eisenoxide rasch in Lösung gehen, stellt nur $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ eine schützende Schicht dar. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich eine Doppelschicht aus $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ an der Elektrolytseite und Fe_3O_4 an der Metalloberfläche bildet, welche beide eine inverse Spinellstruktur aufweisen und vollständig mischbar sind. [35]

Die Beschreibung der Passivschichten von Legierungen ist deutlich komplexer, als die der reinen Metalle, da ihre Zusammensetzung sowohl von der Sauerstoffaffinität bzw. der Oxidationsrate der einzelnen Legierungsbestandteile an der Metalloberfläche, als auch von der Übertragungsrate durch die Schicht und die Grenzfläche zum Elektrolyt abhängt. Die chemische Zusammensetzung und die vorkommenden Verbindungen der Passivschicht und des darunterliegenden Interface können etwa mit XPS-Messungen und Atomsondentomographie bestimmt werden [36, 37]. Die Schutzwirkung einer Passivschicht ist neben der chemischen Zusammensetzung vor allem von der Defektdichte des entsprechenden Oxids und der Löslichkeit im jeweiligen Medium abhängig. So geht beispielsweise bei FeCr-Legierungen in sauren Medien bevorzugt Fe^{3+} in Lösung, da Cr^{3+} -Ionen extrem langsam durch die Oberfläche des Films transportiert werden, wodurch es zu einer Anreicherung von Cr^{3+} in Form von Cr_2O_3 in der Passivschicht kommt. [35]

Der Passivfilm besteht meist aus zwei Schichten: einer inneren oxidischen Barrierschicht und einer oft dünneren und stärker hydratisierten Außenschicht. Clayton geht dabei von einem bipolaren Charakter dieses Passivfilms aus. Demnach ist die äußere Lage mit negativen Ladungen angereichert und wirkt als Kationen-selektive Schicht (nur durchlässig für Kationen), wodurch das Eindringen von Chloridionen erschwert wird. Die innere Lage ist nach diesem Modell Anionen-selektiv (nur durchlässig für Anionen) und bildet eine Barriere für nach außen drängende Metallkationen. [38]

Bildet sich die Passivschicht in einem Chlorid-haltigen Medium, so wird Chlorid sowohl im inneren als auch im äußeren Teil der Passivschicht eingebaut. Es wird vermutet, dass die Chloridkonzentration im Oxidfilm bei etwa 1-5 % liegt und die Chloridionen Sauerstoff ersetzen und dadurch die Stabilität des Passivfilms vermindern [33]. Es werden neben einigen anderen vor allem die folgenden 3 Modelle zum

Schädigungsmechanismus durch Chlorid diskutiert: Adsorption, die zu lokaler Filmauflösung führt; Penetration, wobei Anionen in den Film eindringen und die Oxidbindungen schwächen; Filmbruch an Defekten wie Rissen und Versetzungen.

2.2.3 Wirkung der Legierungselemente

Im folgenden Teil wird die Wirkung der wichtigsten Legierungselemente auf die Passivität und die Korrosionsbeständigkeit von Stählen beschrieben.

Chrom

Die Korrosionsbeständigkeit von Stählen wird hauptsächlich über den Chromgehalt eingestellt. Bei Stahlwerkstoffen ist ein Mindestgehalt von etwa 12,5 % gelöstem Chrom in der Matrix erforderlich, damit eine schützende Passivschicht gebildet werden kann. Cr ist in der gesamten Passivschicht vorwiegend als Cr^{3+} in Form von Cr-Hydroxid, Cr_2O_3 oder einem FeCr_2O_4 -Spinell angereichert (Abbildung 2.17 und Abbildung 2.18) [39].

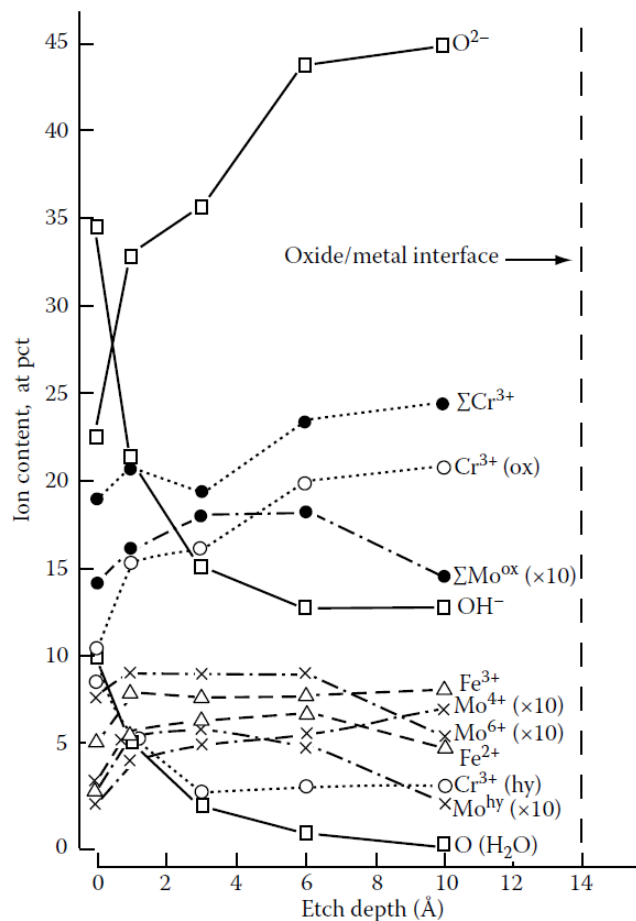


Abbildung 2.17: Tiefenprofil der Passivschicht eines CrNiMo18-14-2 Stahls [38]

Die Löslichkeit der Cr-Oxide in einem wässrigen Elektrolyt ist sehr gering, weshalb die Fe-Kationen viel eher in Lösung gehen und durch Cr-Ionen ersetzt werden. Der Cr-Anteil der Kationen von Passivschichten in sauren Lösungen liegt daher mit etwa 50-70 % weit über dem Cr-Gehalt des Grundmaterials, wie Abbildung 2.18 am Beispiel der chemischen Tiefenprofile der Passivschichten zweier korrosionsbeständiger Stähle zeigt [33].

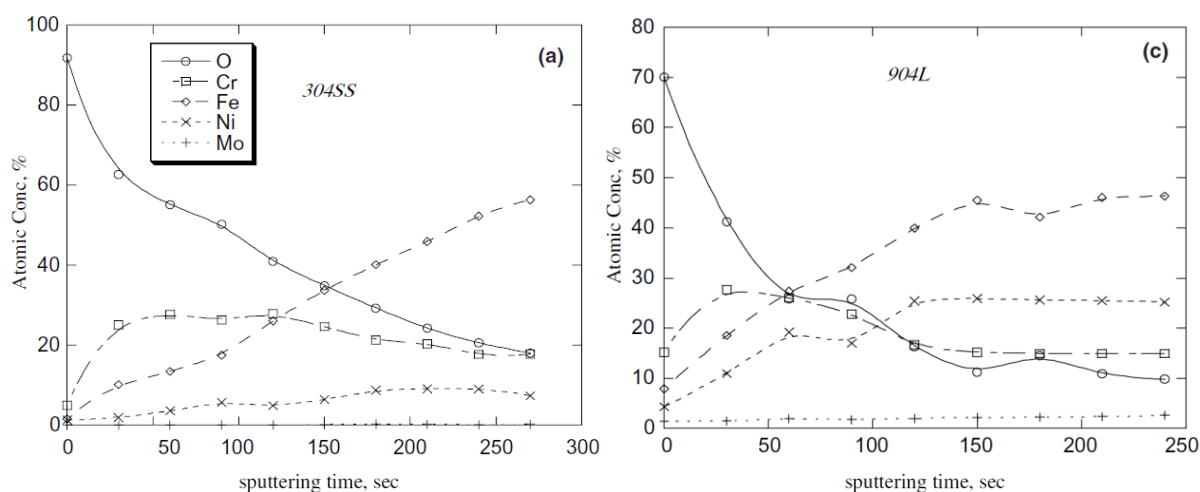


Abbildung 2.18: Chemisches Tiefenprofil von Passivschichten [40]

Mit zunehmendem Chromgehalt verbessert sich die schützende Wirkung der Passivschicht, wodurch die Passivstromdichte sinkt. Zudem nehmen die kritische Passivierungsstromdichte und das Passivierungspotential ab, sodass die Passivierung rascher stattfinden kann [41]. Eine Steigerung des Chromgehalts macht Legierungen auch in zunehmend aggressiveren Lösungen passiv und erhöht das Lochkorrosionspotential [25]. Alarn et al. konnten feststellen, dass ein höherer Cr-Gehalt die mechanische Belastbarkeit von Passivschichten steigert, während diese bei höheren Fe-Gehalten abnimmt [40].

Molybdän

Mo existiert in der Barrierschicht (innen) des Passivfilms hauptsächlich als Mo^{4+} in Form eines Oxids (MoO_2) oder Hydroxids und liegt in der Außenschicht vorwiegend als Mo^{6+} vor. Molybdän trägt dadurch entscheidend zum bipolaren Charakter der Passivschicht bei, der Chloridionen vor dem Durchtritt hemmt [42]. Es gibt unterschiedliche Vorstellungen über die vorliegenden Verbindungen und Wechselwirkungen mit Fehlstellen in der Passivschicht [38]. Ein mit XPS gemessenes Tiefenprofil des Gehalts an Mo und seiner Oxide bzw. Hydroxide in der Passivschicht

eines superaustenitischen Stahls mit 6 % Mo nach Auslagerung in einer FeCl_3 -Lösung ist in Abbildung 2.19 angegeben.

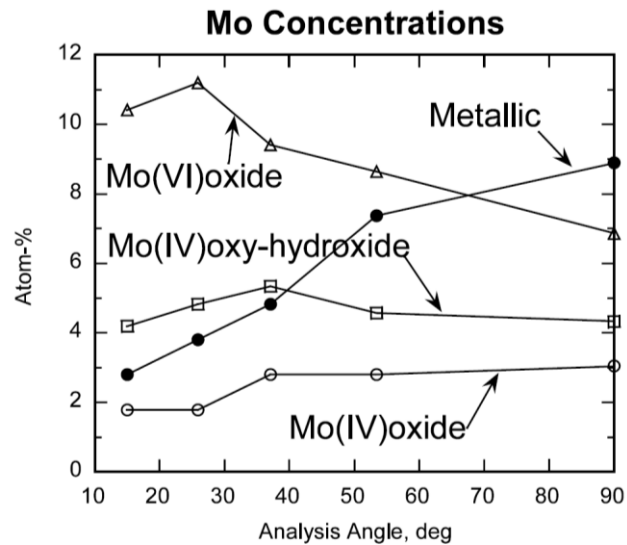


Abbildung 2.19: Konzentrationsverläufe von Mo^{4+} -Oxid/Hydroxid sowie Mo^{6+} -Oxid in der Passivschicht eines superaustenitischen Stahls mit 6 % Mo nach Auslagerung in einer FeCl_3 -Lösung [33]

Molybdän ist ein wichtiges Legierungselement zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion. Es konnte festgestellt werden, dass Mo durch Komplexbildungen und die Verstärkung des bipolaren Charakters den Chlorid-Gehalt in der Passivschicht reduziert. Damit verbessert Mo die Stabilität und Beständigkeit des Passivfilms und hebt die kritische Pitting-Temperatur an. Es wird davon ausgegangen, dass Mo mit Fe und Ni ein Molybdat bildet, das auch im für Mo transpassiven Bereich stabil ist und damit den Stahl auch bei höheren Potentialen schützt. Molybdän dürfte zudem unlösliche Chloridkomplexe ($\beta\text{-MoCl}_2$, $\alpha\text{-MoCl}_3$, MoOCl , MoOCl_2 und MoO_2Cl) in Korrosionslöchern bilden, welche die Chloridionen im Loch abbinden und damit nachweislich die Chlorid-Aktivität in Pits reduzieren. Dadurch wird die Auflösungsrate gesenkt und die Bildung von löslichen Metallchloriden gehemmt, die eine Ansäuerung des Lochelektrolyten nach sich ziehen würden. Auf diese Weise erleichtert Mo zusätzlich die Repassivierung [38]. Auch die Beständigkeit gegen SRK wird durch Mo verbessert [43].

Nickel

Ni ist in den beiden Lagen von Passivschichten kaum enthalten. In der Phase eines anodischen Auflösungsprozesses sind Ni, Mo und Cr an der Oberfläche angereichert.

Während Mo und Cr bei der Passivierung in die Passivschicht übergehen, bleibt Ni zum Großteil im Metall und reichert sich unterhalb der Oxidschicht an, wie Abbildung 2.20 veranschaulicht [33]. Des Weiteren konnte mit XPS-Analysen festgestellt werden, dass sich, entsprechend dem sogenannten „Engel-Brewer“-Modell, eine Schicht der intermetallischen Ni-Mo-Verbindung an der Metalloberfläche bildet. Die Bindungen insbesondere zwischen Mo und Ni, aber auch jene zwischen Mo und Cr, erfordern demnach eine weit höhere Aktivierungsenergie für die anodische Auflösung als die deutlich schwächere Bindung zwischen Mo und Fe. Infolgedessen wird Fe selektiv aus der Metalloberfläche herausgelöst und geht in die wässrige Lösung über. Ni trägt dadurch indirekt zur Stabilität der Passivschicht bei, indem es Mo und Cr vor der Auflösung schützt. [38]

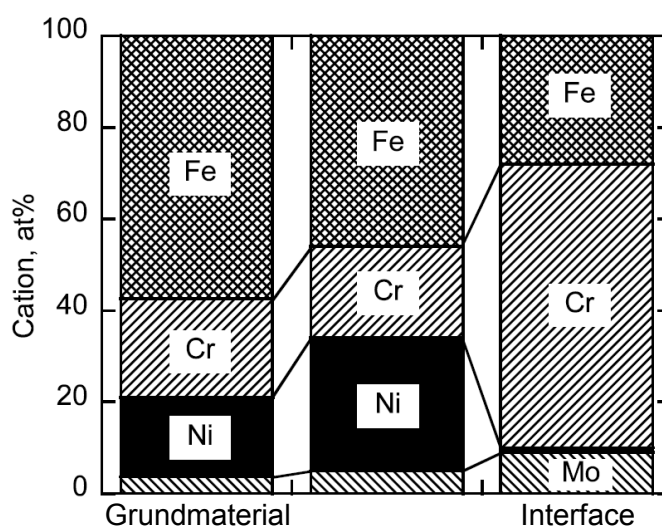


Abbildung 2.20: Zusammensetzung von Interface und Passivschicht im Vergleich zum Grundmaterial in einer Lösung mit 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl [33]

Zwar kommt Ni in der Passivschicht nur eine untergeordnete Rolle zu, dafür hemmt Ni die Auflösung im anodischen Bereich [44]. Zudem liegt das Korrosionspotential von austenitischen CrNiMo-Stählen höher als jenes von reinem Cr oder Fe und näher an dem von Ni und Mo. Das liegt daran, dass sich Ni und Mo nahe der Metalloberfläche anreichern und dadurch das Korrosionspotential bestimmen. [38]

Die Wirkung des Nickelgehalts auf die Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit ist nicht vollständig geklärt. Es wird davon ausgegangen, dass Ni zwar nicht die Initiierung dieser Form von lokaler Korrosion hemmt, wohl aber die Wachstumsrate reduziert. Teilweise wird jedoch ein leicht negativer Einfluss von Ni auf die Lochkorrosionsbeständigkeit angenommen. [45].

Mangan

Mangan erhöht zum einen die Festigkeit des Werkstoffs, zum anderen bewirkt dieses Legierungselement jedoch eine Reduktion der Korrosionsbeständigkeit. Mn schwächt die Passivschicht indem es sich im Film anreichert und zur Bildung einer dickeren und damit weniger gut schützenden Passivschicht beiträgt [46]. Die Passivschicht von einem Fe-18Cr-12Mn-Stahl besteht, nach Park, aus einem an Cr und Mn angereicherten (Fe,Cr,Mn)-Oxid. [47]

In der Literatur wird beschrieben, dass Mangan als Legierungselement das Lochkorrosionspotential absenkt (Abbildung 2.21), die Repassivierung verlangsamt und die Anfälligkeit für SRK erhöht. Die Anfälligkeit für Lochkorrosion wird zudem häufig durch, im Werkstoff enthaltene, Mn-Oxide und -Sulfide erhöht. In austenitischen CrMn-Stählen kommen vor allem (Fe,Cr,Mn)-Mischoxide vor. [46]

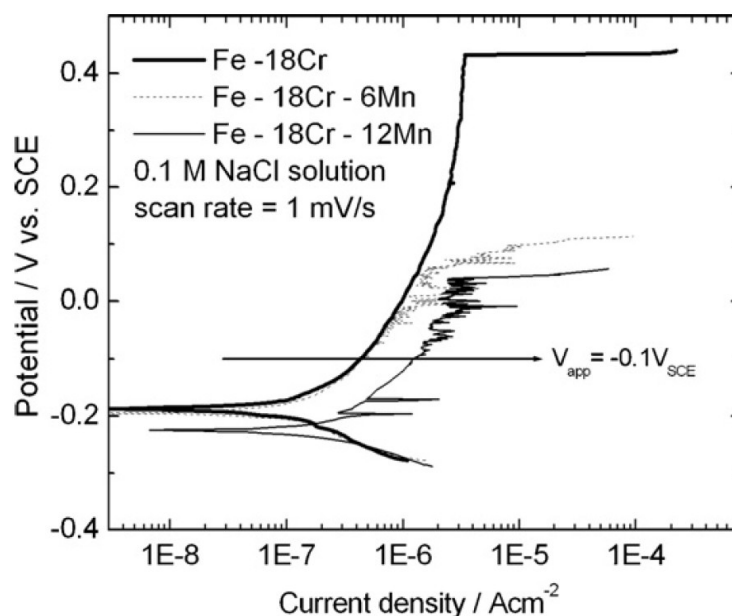


Abbildung 2.21: Stromdichte-Potentialkurven von ferritischen Cr-Stählen mit unterschiedlichen Mn-Gehalten [47]

Mangan wird vor allem zur Steigerung der Löslichkeit von N und Mo zulegiert [33]. Zu diesem Zweck empfehlen Uggowitzer et al. einen Mangangehalt von 10-12 % für nickelfreie, austenitische CrMnN-Stähle, wobei aufgrund der negativen Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit und der Gefahr der Bildung intermetallischer Phasen jedenfalls ein Gehalt von 18 % nicht zu überschreiten sei [48].

Stickstoff

Stickstoff hat unterschiedliche positive Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit von austenitischen Stählen. Es konnte gezeigt werden, dass sich N im Interface zwischen Metall und Passivschicht anreichert und dabei Nitride bildet, die eine anodische Auflösung des Metalls hemmen und kontinuierlich regeneriert werden [33, 49]. Nitride wirken offensichtlich wie eine kinetische Barriere und werden durch die Oxidschicht vor zu rascher Reaktion zu Ammoniak bzw. Ammonium geschützt. Tritt Lochkorrosion auf, so kann N den Überschuss an H^+ -Ionen, welcher durch Hydrolyse entsteht, durch Bildung von NH_4^+ abbinden und damit das Absinken des pH-Werts hemmen [49]. Dadurch wird die Repassivierung erleichtert und zwar insbesondere dann, wenn die Auflösungsrate durch Mo niedrig gehalten wird, was einen Synergieeffekt zwischen N und Mo bewirkt.

Stickstoff verbessert die Passivschicht von austenitischen rostfreien Stählen zusätzlich durch Zusammenwirken mit Ni und Mo durch die Bildung eines gemischten Nitrids Ni_2Mo_3N , das im Gegensatz zu den einzelnen Nitriden von Mo und Ni eine hohe thermodynamische Stabilität aufweist. Diese Nitride bilden sich bevorzugt an Stellen hoher Aktivität, wie etwa Korngrenzen und Versetzungen an der Oberfläche, welche gleichzeitig bevorzugt Angriffspunkte für Lochkorrosion sind. Dadurch wird eine besonders stabile Passivschicht gewährleistet. [38]

Des Weiteren fördert N die Anreicherung von Cr in der Passivschicht, wie die chemischen Tiefenprofile von zwei Cr-Stählen in Abbildung 2.22 zeigen. Dadurch wird die Beständigkeit der Passivschicht verbessert und eine raschere Repassivierung ermöglicht. [49, 50]

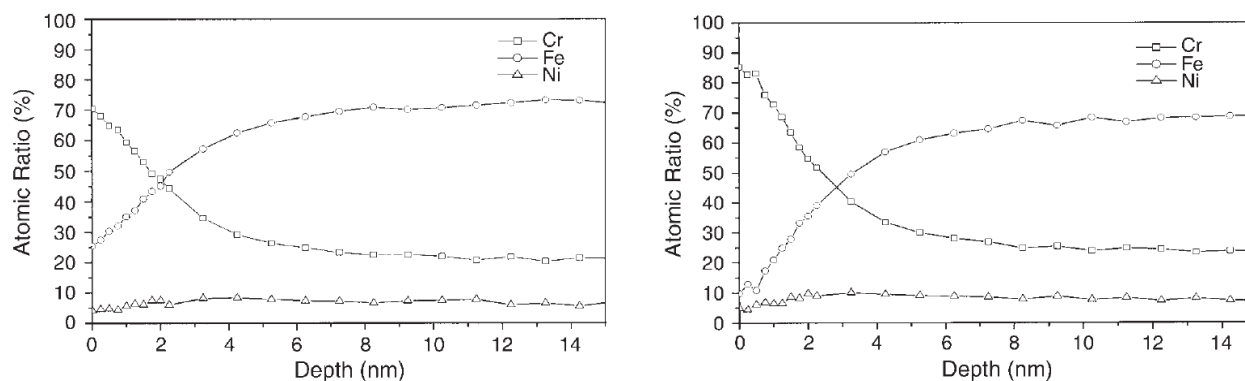


Abbildung 2.22: Chemisches Profil der Passivschicht von Cr-Stählen (links 304L mit 0,01 % N, rechts 304LN mit 0,1 % N) mit unterschiedlichen N-Gehalten [50]

Um höhere Stickstoffgehalte in Legierungen erreichen zu können, ist der Einfluss anderer Legierungselemente auf die Löslichkeit von N in Stahl zu beachten. Während Cr, Mn und Mo die Stickstofflöslichkeit erhöhen, reduzieren C, Si und Ni diese. [51]

2.2.4 Lochkorrosion

Lochkorrosion tritt bei passivierten Metalloberflächen auf, deren dünne Oxidschicht von aggressiven Anionen angegriffen wird. Dabei findet örtlich eine intensive Auflösung mit etwa $1-10 \text{ A/cm}^2$ statt, während der Rest der Metalloberfläche als eine große Kathode wirkt, an welcher die kathodische Gegenreaktion stattfindet [25]. Es stehen drei verschiedene Mechanismen im Fokus mit welchen die Zerstörung der Passivschicht erklärt wird: Der Passivschicht-Penetrationsmechanismus, der Filmbruch-Mechanismus und der Adsorptionsmechanismus. [52]

Der Passivschicht-Penetrationsmechanismus, auch Chloridionen-Durchschlag genannt, basiert darauf, dass kritische Anionen wie Cl^- infolge der hohen Feldstärke den Passivfilm durchdringen. Das elektrische Feld zwischen Metall-Passivschicht-Interface und Passivschicht-Elektrolyt-Oberfläche erstreckt sich nur über wenige Nanometer und bewegt sich in einer Größenordnung von etwa 10^6 V/cm . Dieses elektrische Feld kontrolliert die Wanderung der Metallionen Me^{z+} , der Sauerstoffionen O^{2-} , der aggressiven Anionen wie Cl^- und der Elektronen durch den Film (Abbildung 2.23). Der Einbau von Chloridionen erhöht die Leitfähigkeit der Schicht, wodurch auch Metallionen die Passivschicht leichter passieren können. Es wird davon ausgegangen, dass sich zudem Kationen-Leerstellen durch die Passivschicht von der Elektrolytseite zur Metallseite bewegen, während analog dazu Kationen in die entgegengesetzte Richtung wandern. Durch unterschiedlich schnellen Transfer von Kationen und Kationen-Leerstellen kommt es zu einem Aufstau von Metallchloriden an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxidschicht. Durch das höhere Molvolumen der Metallchloride, verglichen mit den entsprechenden Oxiden, kommt es zu Spannungen, welche zur örtlichen Zerstörung der Passivschicht führen. Diese Vorgänge sind ebenfalls von der Potentialdifferenz und vom Transport der Cl^- -Ionen und der O^{2-} -Ionen abhängig. [25, 52, 53]

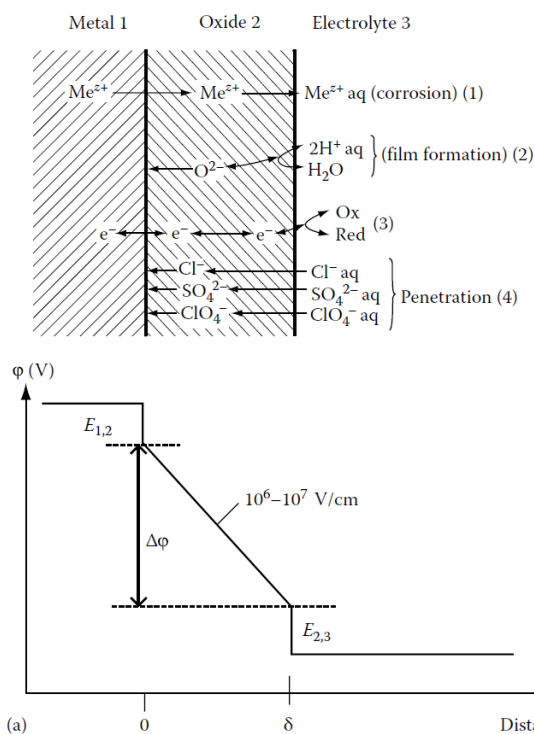


Abbildung 2.23: Potentialdifferenz der Passivschicht und Wanderung von Ionen und Elektronen [54]

Der Filmbruchmechanismus (Abbildung 2.24) basiert darauf, dass Verletzungen in der Passivschicht die aggressiven Anionen direkt zur blanken Metalloberfläche vordringen lassen. Im Falle eines örtlichen Aufreißens der Passivschicht oder infolge kurzzeitiger Potentialschwankungen kommt es zu einer raschen Selbstheilungsreaktion der Passivschicht, die jedoch Fehler hinterlässt. Dringen Chloridionen an einer defekten Stelle der Passivschicht bis zur ungeschützten Metalloberfläche vor, so entsteht eine Konkurrenzsituation zwischen der Schädigung durch örtliche aktive Auflösung mit beginnender Lochkorrosion und einer raschen Repassivierung. Es wird auch vermutet, dass unabhängig von der Anwesenheit aggressiver Anionen, der Passivfilm fortlaufend örtlich aufbricht und erneuert wird. Dadurch entsteht eine hohe Anzahl von Lochkeimen, die jedoch nur durch die kritischen Anionen wachsen. Demnach würden die Chloridionen nicht für die Lochinitiation sondern nur für das Lochwachstum verantwortlich sein. [25, 52, 53]

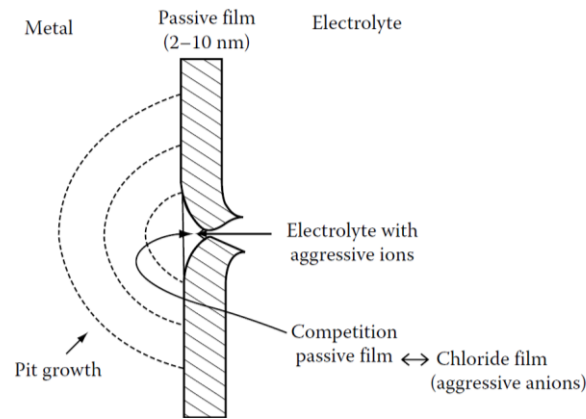


Abbildung 2.24: Filmbruchmechanismus [54]

Der Adsorptionsmechanismus geht davon aus, dass Chloridionen an der Passivschicht adsorbiert werden, OH^- oder O^{2-} in der Passivschicht ersetzen und so Oxyhalide bilden, die rascher in Lösung gehen. Adsorbierte Chloridionen können dabei den Transfer von Metallkationen aus der Oxidschicht in den Elektrolyten katalytisch beschleunigen. Diese Vorgänge führen dazu, dass die Passivschicht kontinuierlich dünner wird bis sie örtlich nicht mehr vorhanden ist und Lochkorrosion beginnt, wie Abbildung 2.25 veranschaulicht. [53, 54]

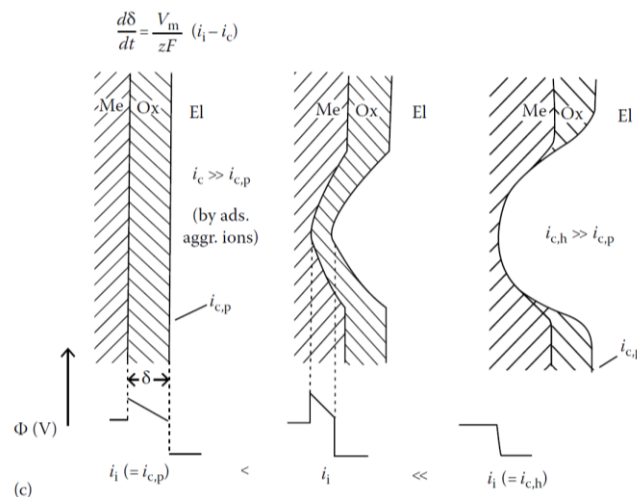


Abbildung 2.25: Adsorptionsmechanismus [54]

Lochkorrosionsbeständigkeit

Die Lochkorrosionsbeständigkeit eines passiven Werkstoffs in einem chloridhaltigen Medium wird vor allem von der Legierungszusammensetzung bestimmt, wobei auch die Mikrostruktur (Reinheitsgrad) und die Oberflächenbeschaffenheit wichtige Einflussfaktoren darstellen. Nichtmetallische Einschlüsse, wie etwa Mangansulfide, aber

auch Fe-reiche Cluster und andere elektrochemisch aktive Stellen, an welchen das Metall bevorzugt in Lösung geht, führen zur Freisetzung von Metallkationen und der Anreicherung von Chloridionen, sodass günstige Bedingungen für die Entstehung von Lochkorrosion gegeben sind [55]. Auch eine höhere Oberflächenrauigkeit führt zu vermehrter Lochinitiiierung und zu einer Absenkung des Lochkorrosionspotentials [56].

In Bezug auf die Legierungszusammensetzung ist der PREN-Wert (Pitting Resistance Equivalent Number) die am häufigsten verwendete Kennzahl zur Abschätzung der Lochkorrosionsbeständigkeit von Stählen in chloridhaltigen Lösungen. Der PREN-Wert, auch Wirksumme, wird nach Gleichung (12) berechnet [57, 58]:

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + x \cdot \%N \quad (\text{mit } 0 \leq x \leq 30) \quad (12)$$

Aufgrund der fehlenden Berücksichtigung weiterer Legierungselemente wurden zahlreiche abgewandelte Wirksummen aufgestellt. So baut etwa Jonsson auf dem klassischen PREN-Wert auf. Er verwendet bei hochlegierten austenitischen Stählen den Faktor 30 für Stickstoff und berücksichtigt zusätzlich den Wolframgehalt, wie in Gleichung (13) angeführt ist [59, 60]:

$$\text{PRENW} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 1,65 \cdot \%W + 30 \cdot \%N \quad (13)$$

Klapper wendet für austenitische CrMnN-Stähle einen modifizierten PREN-Wert (Gleichung 14) an, in welchem der schädigende Effekt von Mn auf die Lochkorrosionsbeständigkeit einbezogen wird [61]:

$$\text{PREN-Mod} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N - 0,5 \cdot \%Mn \quad (14)$$

Pettersson quantifiziert in seiner Wirksumme (Gleichung 15) den Synergieeffekt von Mo und N, sowie den negativen Einfluss von Mn [62]:

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 36 \cdot \%N + 7 \cdot \%Mo \cdot \%N - 1,6 \cdot \%Mn \quad (15)$$

Speidel schlägt als Alternative zum PREN-Wert den sogenannten MARC-Wert (Gleichung 16) vor, der neben Cr, Mo und N auch Mn und Ni in die Wirksumme miteinbezieht [45, 63]:

$$\text{MARC} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 20 \cdot (\%N + \%C) - 0,5 \cdot \%Mn - 0,25 \cdot \%Ni \quad (16)$$

Beispiele für die Wirkung unterschiedlicher Mo- und Mn-Gehalte auf die Stromdichte-Potentialkurven und die kritische Lochkorrosionstemperatur austenitischer Stähle sind in Abbildung 2.26 dargestellt. Das Medium betreffend fördern vor allem steigende Temperatur und zunehmende Chloridionen-Konzentration das Auftreten von

Lochkorrosion. So nimmt etwa das Lochkorrosionspotential E_p mit dem Logarithmus der Anionen-Konzentration ab.

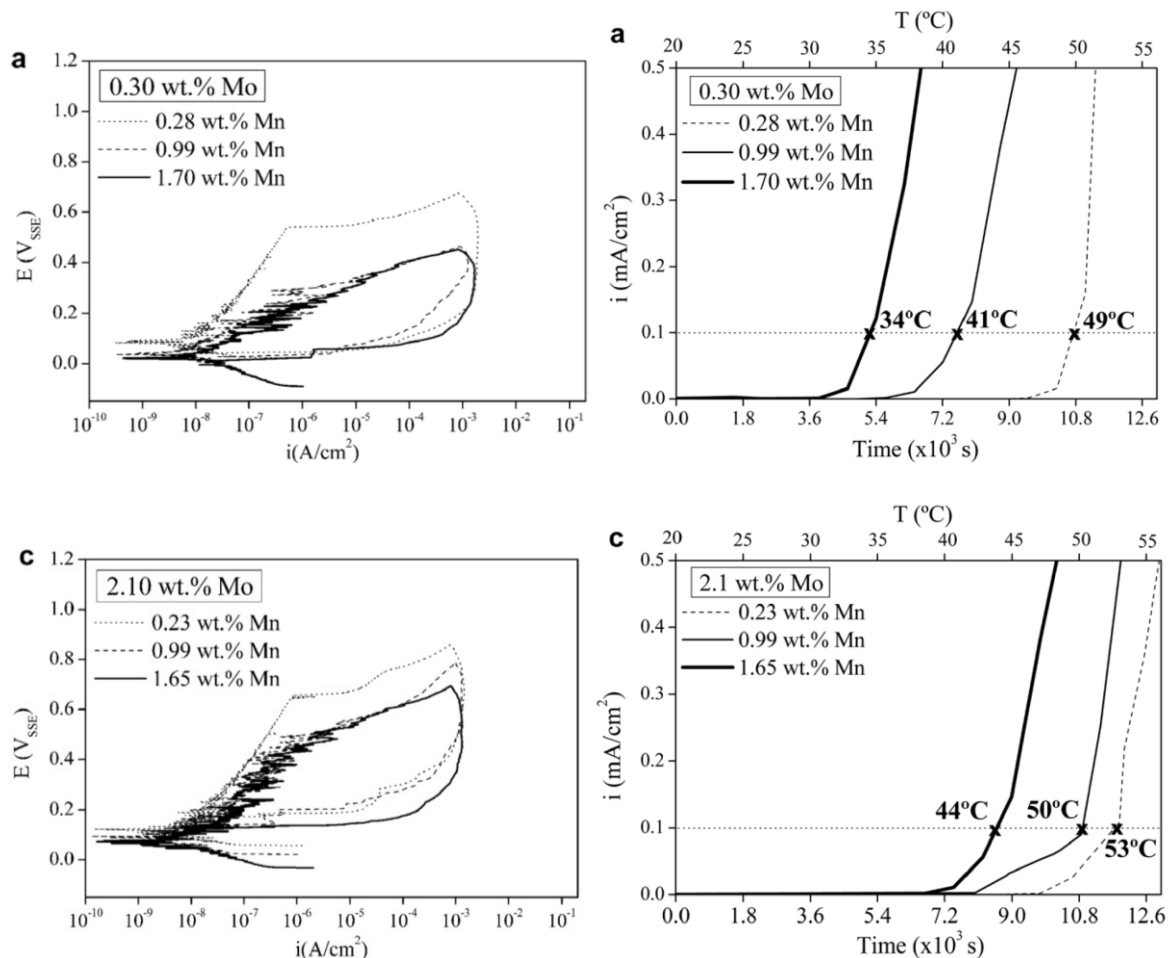


Abbildung 2.26: Stromdichte-Potentialkurven und kritische Pitting-Temperaturen von den austenitischen Stählen AISI 304 und AISI 316 mit unterschiedlichen Mo- und Mn-Gehalten [42]

2.2.5 Spannungsrisskorrosion

Grundsätzlich wird zwischen anodischer und kathodischer SRK unterschieden. Bei der anodischen SRK haben sich zwei Schädigungsmodelle durchgesetzt:

Das „Slip-Dissolution“ Modell (links in Abbildung 2.27) basiert auf der stark lokalisierten anodischen Auflösung an einer Stelle der Metalloberfläche, an welcher die sonst gut schützende Passivschicht durch Gleitvorgänge aufreißt. Der entstehende Riss wächst durch alternierende Abgleit- und Auflösungsprozesse.

Das „Film-Induced Cleavage“ Modell (rechts in Abbildung 2.27) geht von einem nanoporösen, spröden Film aus, der infolge von Zugspannungen einen Riss erzeugt,

der mit hoher Geschwindigkeit wächst und erst im Material zum Stehen kommt, wo sich der Prozess wiederholt, wodurch scharfe Rastlinien entstehen, welche Schwingstreifen ähneln.

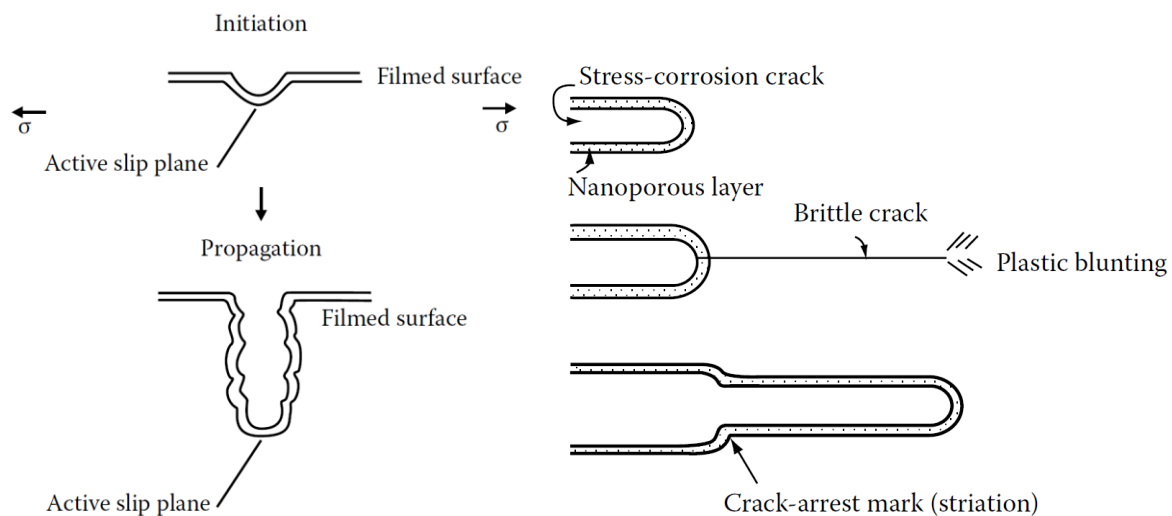


Abbildung 2.27: Slip-Dissolution Modell (links) und Film-Induced Cleavage Modell (rechts)

Austenitische CrNi-Stähle besitzen in chloridhaltigen Lösungen meist nur eine sehr dünne Passivschicht, weshalb das Filmriss-Modell in diesem Fall nicht geeignet ist, um die Entstehung von transkristalliner SRK zu erklären. Stattdessen läuft die Rissausbreitung annähernd kontinuierlich ab. Im Zuge der mikroplastischen Verformung an der Risspitze bildet sich infolge der Versetzungsbewegung eine Gleitstufe, an welcher es zur aktiven Metallauflösung kommt, bis diese durch Repassivierung wieder gestoppt wird. Dementsprechend wird dieser Vorgang als „slip-step dissolution“ bezeichnet und kann durch rasches Aufeinanderfolgen als quasi-kontinuierlicher Prozess betrachtet werden. Insbesondere durch das Grobgleiten von Werkstoffen mit niedriger Stapelfehlerenergie kommt es zu relativ großen Gleitstufen, die eine entsprechend große aktive Metalloberfläche freilegen, an welcher das Metall dem Umgebungsmedium ausgesetzt ist und mikroskopische Lochkorrosion auftreten kann [64]. Während Kaesche davon ausgeht, dass bei Feingleitung im Idealfall keine lokale Aktivierung des Metalls stattfindet, haben andere Messungen gezeigt, dass selbst Gleitstufen mit geringer Höhe die Dicke der Passivschicht übersteigen und somit blankes Metall an die Oberfläche tritt. [65]

Die kathodische SRK hingegen wird durch Wasserstoff initiiert. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Rissbildung und den Rissfortschritt wird vor allem den kubisch

raumzentrierten Werkstoffen zugeschrieben. Da es bei der Kaltumformung austenitischer Stähle zu einer Phasenumwandlung in eine kurz α -Phase oder eine hexagonal-dichtest-gepackte ϵ -Phase kommen kann, wird meist zwischen stabilen austenitischen Stählen, in welchen eine Phasentransformation unwahrscheinlich ist, und instabilen Austeniten, welche zu Umwandlungen neigen, unterschieden. [66]

Die Schädigung durch Wasserstoff kann in Kombination mit anodischer Auflösung auch in stabilen kfz-Werkstoffen wirken. Einen möglichen Schädigungsmechanismus durch Wasserstoff beschreibt das AIDE (Adsorption-induced dislocation emission) Modell, das in Abbildung 2.28 schematisch dargestellt ist. Demnach schwächt adsorbierter Wasserstoff die intermetallischen Bindungen und fördert damit die Bildung von Versetzungen, die sich von der Rissspitze wegbewegen und dadurch zum Rissfortschritt beitragen.

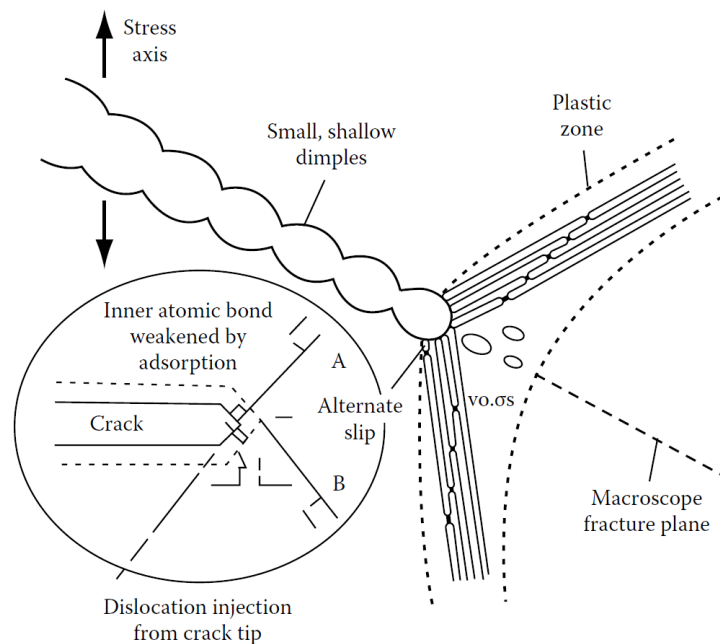


Abbildung 2.28: Schädigung durch Wasserstoff nach dem AIDE (Adsorption-induced dislocation emission) Modell [67] nach [68]

In Abbildung 2.29 ist der HEDE (Hydrogen enhanced decohesion) Mechanismus schematisch dargestellt. Hinter der Rissspitze bildet sich ein Maximum im Spannungsfeld, wodurch sich in dieser Zone Wasserstoff anreichert. Infolgedessen reduziert sich die lokale Kohäsionskraft im Material und gleichzeitig wird die Versetzungsbewegung erschwert. Wird eine kritische Menge an Wasserstoff überschritten, so entsteht ein Mikroriss. Dieser Vorgang wiederholt sich und führt zu einem diskontinuierlichen Risswachstum. [69]

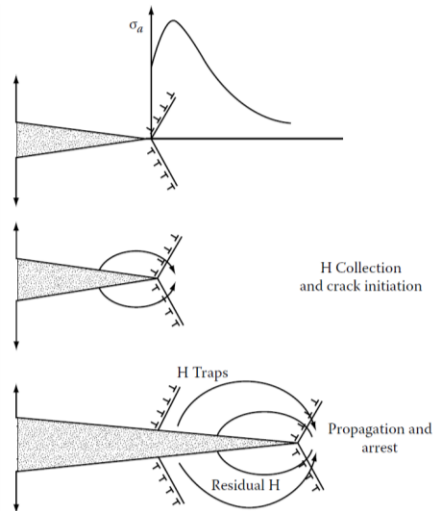


Abbildung 2.29: Schädigung durch Wasserstoff nach dem HEDE (Hydrogen enhanced decohesion) Mechanismus [67, 69]

Ein anderes Schädigungsmodell wird durch den HELP (Hydrogen-enhanced localized plasticity) Mechanismus beschrieben. Dieses Modell basiert darauf, dass der Wasserstoff, welcher sich im Spannungsfeld von Versetzungen anreichert, die elastischen Wechselwirkungen mit weiteren Versetzungen und Hindernissen abschirmt und dadurch die Fließspannung lokal herabsetzt. Somit wird das Versetzungsgleiten von der Risspitze in die plastische Zone erleichtert und führt zu einem Risswachstum durch alternierendes Abgleiten sowie zur Bildung von Poren vor der Risspitze. Dieser Mechanismus trägt zur Initiierung von Gleitbandrissen speziell in austenitischen rostfreien Stählen und Nickel-Basis-Superlegierungen bei [70]. Mehrere Autoren konnten die wasserstoffinduzierte Lokalisierung der Plastizität in Werkstoffen mit kfz-Gitter und insbesondere auch bei austenitischen rostfreien Stählen nachweisen [71–73].

Vor allem Kombinationen der verschiedenen Mechanismen sind gut vorstellbar, wie Abbildung 2.30 schematisch darstellt.

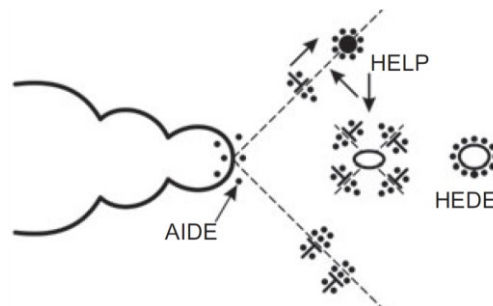


Abbildung 2.30: Risswachstum durch eine Kombination aus HELP-, HEDE- und AIDE-Mechanismus [70]

In kfz-Materialien fördert Wasserstoff das planare Gleiten und hemmt das Quergleiten. Wasserstoff interagiert mit Versetzungen indem er sich in den Zugbereichen der partiellen Versetzungen anreichert und dabei die Anziehungskräfte zwischen den aufgespaltenen Versetzungen abschirmt. Somit wird die nötige Arbeit für die Rekombination gesteigert und die Stapelfehlerenergie reduziert. Dadurch erhöht sich die Aufspaltungsweite [67]. Aufgrund des Abschirmungseffekts können sich die Versetzungen bereits bei niedrigeren Spannungen fortbewegen, wodurch das plastische Verhalten lokal erleichtert wird und die Festigkeit örtlich sinkt [70]. Birnbaum et al. konnten jedoch zeigen, dass trotz der lokalen Steigerung der Versetzungsmobilität, die makroskopische Fließspannung infolge der Wasserstoff-induzierten Verformungslokalisation zunehmen kann [71, 74].

Delafosse et al. stellten fest, dass interstitiell gelöster Wasserstoff auch im Stahl 316L, welcher von Grund auf eine niedrige Stapelfehlerenergie aufweist, die Tendenz zum planaren Gleiten und der Verformungslokalisation in Gleitbändern verstärkt. Mittlere Wasserstoffgehalte reduzieren die Zähigkeit des Werkstoffs in gewissem Maße, wobei das Material dennoch duktil bricht. [75]

Michler [76] konnte nachweisen, dass überwiegend planar gleitende Stähle mit höherer Gleitlokalisierung stärker durch Wasserstoff geschädigt werden. Während Nickel eine homogene Verformung fördert, tragen Stickstoff und Kohlenstoff zur Gleitlokalisierung bei. Die Ergebnisse der Studie zeigten, dass Wasserstoff die Duktilität auch ohne die Anwesenheit von α' -Martensit signifikant senken kann. Der Einfluss von Nickel auf die Anfälligkeit für den HELP-Mechanismus ist umstritten und ist offensichtlich von weiteren Parametern abhängig. Wasserstoff reduziert den lokalen Schermodul und erleichtert damit die Aktivierung von Versetzungsbewegungen.

Raquet et al. [77] stellten wasserstoffinduzierte SRK in Form von transkristallinen Rissen an rein austenitischen Stählen fest, wobei die Anfälligkeit mit steigendem Kaltumformungsgrad zunahm.

2.3 Schwingungsrissskorrosion

Schwingungsrissskorrosion entsteht durch ein komplexes lokales Zusammenspiel mechanischer, (elektro-)chemischer und mikrostruktureller Parameter und resultiert in einer verringerten Zeit- und Dauerfestigkeit eines Werkstoffs in einem korrosiven Umgebungsmedium. Trotz der umfangreichen Forschung auf diesem Gebiet werden die Schädigungsmechanismen nach wie vor kontrovers diskutiert und die Vorhersage der Lebensdauer eines Werkstoffs unter schwingender Beanspruchung in einem korrosiven Medium ist immer noch empirisch. Während sich das Langrisswachstum mithilfe der linearelastischen Bruchmechanik gut darstellen lässt und entsprechende Grenzwerte für den Spannungsintensitätsfaktor festgestellt werden können, lässt sich die Rissinitiierungsphase noch unzureichend nachvollziehen und modellieren. So können kurze Risse an glatten, ungekerbten Oberflächen, bedingt durch die Wechselwirkung von örtlichem Korrosionsangriff und mikroplastischer Verformung, bereits unterhalb bisher angenommener Grenzwerte gebildet werden und wachsen. Die Schwierigkeit besteht dabei vor allem in der Abschätzung und Vorhersage von lokalen Synergieeffekten zwischen Umgebungseinflüssen und zyklisch-mikroplastischen Verformungsvorgängen. [67]

2.3.1 Schädigungsmechanismen

Bei dem Phänomen der Schwingungsrissskorrosion (SwRK) handelt es sich um eine Kombination bzw. Synergie von mechanischer Ermüdung und korrosiver Schädigung durch das Umgebungsmedium. Folgende Vorgänge sind zu berücksichtigen [78]:

- **Verstärkte Irreversibilität:** Gleitvorgänge werden durch Oxidation der austretenden Gleitebenen unumkehrbar.
- **Anodische Auflösung:** Mechanisch entpassivierte Stellen der Metalloberfläche und insbesondere Zonen, in welchen sich die plastische Verformung konzentriert (PSBs), verhalten sich gegenüber der passiven Metalloberfläche bzw. geringer verformten Bereichen anodisch.
- **Entfestigung:** Anodische Auflösung kann zur Bildung von Leerstellen führen, die ins Material wandern, die Versetzungsbewegung an der Oberfläche erleichtern und zu einer Entfestigung führen [69, 79].

- Lochkorrosion: Löcher, die durch örtliche Korrosion entstehen, können durch die Kerbwirkung und den aggressiven Lochelektrolyt günstige Ausgangspunkt für Riskeime darstellen.
- Spannungsrisskorrosion: Sowohl Rissinitiiierung als auch Risswachstum können durch SRK beeinflusst werden.
- Riss-schließeffekte: Korrosionsprodukte im Ermüdungsriß können die Spannungsintensität an der Risspitze reduzieren.
- Spezielle Effekte: Die Adsorption einer Spezies aus dem Umgebungsmedium kann zur Reduktion der Oberflächenenergie des Werkstoffs führen, durch welche die Risswachstumsrate zunimmt. Durch Reaktionen zwischen Werkstoff und Medium kann es zudem zur Adsorption und Absorption von Wasserstoff sowie zu Filmeffekten kommen, welche das Rissgeschehen beeinflussen.

Allgemeines

Schwingungsrissskorrosion kann sowohl im aktiven als auch im passiven Werkstoffzustand stattfinden. In beiden Fällen sind die Gleitbereiche elektrochemisch aktiver und unterliegen einer bevorzugten Auflösung, die zu einem beschleunigten Wachstum des Ermüdungsrissses führt. Während im aktiven Zustand oft mehrere Risse parallel zueinander wachsen, entsteht im passiven Zustand meist nur ein Makroriss. Damit Schwingungsrissskorrosion an einem passiven Werkstoff auftreten kann, muss die Passivschicht lokal verletzt werden. Dies geschieht zum einen durch Gleitbänder, welche die Passivschicht durchstoßen und aufgrund irreversibler Gleitprozesse Extrusionen und Intrusionen hinterlassen an deren Flanken blankes Metall mit dem Medium in Berührung kommt. Zum anderen können lokal abgegrenzte aktive Bereiche durch Lochkorrosion oder interkristalline Korrosion entstehen, an welchen sich ein Riskeim bilden kann. [80]

Im Gegensatz zu Spannungsrisskorrosion (SRK) kann bei Schwingungsrissskorrosion aufgrund der zyklisch-plastischen Verformung an der Risspitze jedes korrosive Medium zum Rissfortschritt beitragen, während unter konstanter Last eine Passivierung möglich ist, die dazu führt, dass SRK nur unter bestimmten Bedingungen (Werkstoff, Medium, Spannung) stattfinden kann. Der Unterschied zwischen SRK und SwRK liegt also darin, dass der Passivfilm unter SwRK ohnehin aufreißt und fortlaufend Angriffsstellen erzeugt werden, während bei SRK kritische Grenzwerte bestehen,

unterhalb derer Angriffsstellen passivieren und somit deaktiviert werden können ohne dass neue entstehen. [81]

Bei der Schwingungsrisskorrosion passivierbarer Werkstoffe kann die Schädigung innerhalb verschiedener Potentialbereiche unterschieden werden, wie sie in Abbildung 2.31 dargestellt sind. In Zone 1, oberhalb des Lochkorrosionspotentials E_L kommt es nach einer Inkubationszeit zu Lochkorrosion, wobei Löcher entstehen, deren Tiefe in Abhängigkeit der Zeit gut abgeschätzt werden kann. Je nach angelegter zyklischer Spannung $\Delta\sigma_0$, Probengeometrie (Faktor G), Schwingfestigkeit σ_{CF} und kritischem Spannungsintensitätsfaktor für den Schwingungsrissfortschritt ΔK_0 ergibt sich eine kritische Lochtiefe d_{CL} für die Initiierung eines Schwingungsrisses, welche die Lebensdauer einschränkt. [67]

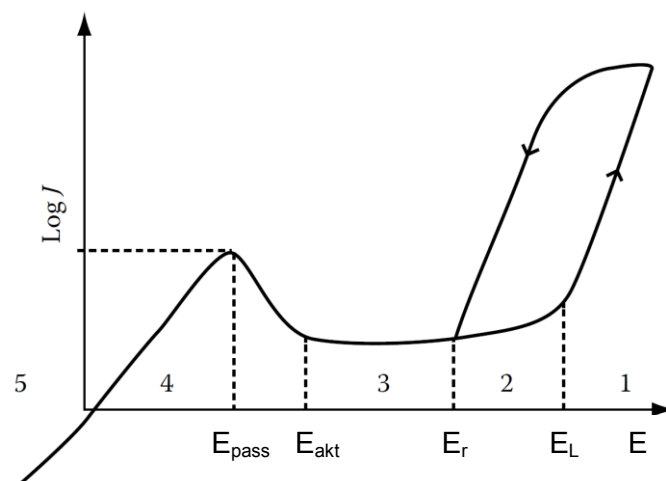


Abbildung 2.31: Stromdichte-Potentialkurve eines passiven Stahls in einem chloridhaltigen Medium unterteilt in 5 Zonen [67]

In Zone 2 $E_r < E < E_L$ werden zum einen keine neuen Löcher mit stabilem Wachstum gebildet, zum anderen können die bereits bestehenden Löcher jedoch nicht repassivieren. Wenn die Dehnungsamplitude zu gering ist, um eine lokale Entpassivierung an austretenden Gleitbändern zu bewirken, verhält sich der Werkstoff ähnlich wie an Luft. Führt die mikroplastische Verformung jedoch zum lokalen Durchstoßen der Passivschicht, so repassiviert der Werkstoff ebenfalls. Durch dauerndes Entpassivieren kann das Werkstoffverhalten ähnlich dem in Zone 1 werden. [67]

In Zone 3 konkurriert die Repassivierung mit der Entpassivierung durch Gleitprozesse. Dabei spielen vor allem die Dehnungsamplitude und die Dehngeschwindigkeit bzw.

Betrachtet man die Potentialentwicklung innerhalb der einzelnen Zyklen, so stellt man fest, dass sich die Potentialverläufe in der Belastungs- und Entlastungsphase mit zunehmender Zykluszahl deutlich verändern. Die Form der Potentialkurven während Entpassivierung und Repassivierung kehrt sich nach mehreren tausend Lastwechseln um. Dies ist ein Hinweis auf die komplexen Wechselwirkungen der mechanischen und elektrochemischen Prozesse, welche die Schwingungsrisskorrosion ausmachen. [67]

In Zone 4 der Stromdichte-Potentialkurve findet aktive Auflösung und damit gleichförmige Korrosion statt. Zum einen führt dies zu einer Schädigung des Materials auch unter spannungsfreien Bedingungen, zum anderen können Risse dadurch abgestumpft und eingerundet werden, wodurch das Schwingverhalten in seltenen Fällen sogar verbessert werden kann. [67]

In Zone 5 finden bevorzugt kathodische Reaktionen, wie die Reduktion von Wasserstoff, an der Werkstoffoberfläche statt, die zu einer Aufnahme von Wasserstoff und in weiterer Folge zu wasserstoffinduzierter Dekohäsion, Versetzungsemission bzw. Versprödung führen kann.

Irreversibilität

Die anodische Auflösung spielt eine besondere Rolle, da bei den Gleitprozessen die freigelegten Gleitebenen angegriffen werden und durch die Bildung von Korrosionsprodukten das Rückgleiten erschwert wird, sodass von teilweise irreversiblen Gleitvorgängen gesprochen wird [18]. Eine schematische Darstellung der irreversiblen Gleitvorgänge in der schubspannungskontrollierten Phase und des daraus resultierenden Risswachstums ist in Abbildung 2.33 zu sehen. In Kombination mit der bevorzugten anodischen Auflösung aktivierter Bereiche tritt ein Slip-Dissolution-Mechanismus auf, der jenem der Spannungsrisskorrosion ähnelt.

Die Reversibilität der Gleitvorgänge hängt auch vom Grad der Kaltverfestigung und Erholung auf der Gleitebene ab [69]. In kubisch flächenzentrierten Materialien finden diese Gleitprozesse wechselseitig entlang von (111)-Ebenen nahe der Risspitze statt. Es wird davon ausgegangen, dass vor allem die Bildung von hydratisierten Oxiden in der schubspannungskontrollierten Phase das Risswachstum bei austenitischen rostfreien Stählen in Chloridlösungen bestimmt.

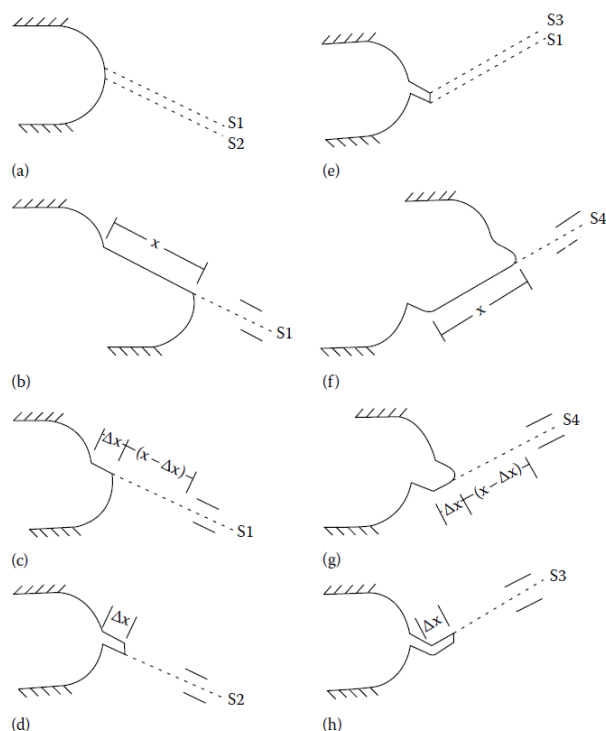


Abbildung 2.33: Wechselseitige Gleitprozesse mit beschränkter Reversibilität an der Risspitze [67]

Basinski et al. fanden außerdem durch Untersuchungen an verschiedenen Materialien, dass Riskeime an Luft, durch die Chemisorption von Sauerstoff und die resultierende Hemmung der Rückgleitung, um mehr als eine Größenordnung schneller wachsen als unter inerten Bedingungen (Vakuum, Stickstoff, Argon, Helium). [17, 82]

Anodische Auflösung

Für ein besseres Verständnis der Einflüsse korrosiver Medien auf die Rissinitiation und den Rissfortschritt wurde die Entwicklung kurzer Risse in unterschiedlichen Stadien untersucht und festgestellt, dass die anodische Auflösung unter Schwingbeanspruchung zu einer rascheren Bildung von Riskeimen (Typ I < 1 Korndurchmesser) führt, die Überwindung der ersten Korngrenze erleichtert und dadurch auch die Entwicklung zu Rissen vom Typ II (1 bis 3 Korndurchmesser) und Typ III (3 bis 10 Korndurchmesser) beschleunigt. Somit können Risse vom Typ IV (> 10 Korndurchmesser) aufgrund der rascheren Anfangsphase früher entstehen und zu einem vorzeitigen Versagen führen. [67]

Magnin zeigte am Beispiel des planar gleitenden rostfreien austenitischen Stahls 316L, dass die Reduktion der Dauerfestigkeit im korrosiven Medium mit dem rascheren Zusammenwachsen mechanisch induzierter Riskeime infolge der Auflösungsprozesse

zusammenhängt. Die Auflösung findet bevorzugt in den Rissen statt, wodurch diese unter dem Einfluss der Korrosion leichter Barrieren wie Korngrenzen überwinden können als unter inerten Bedingungen. Damit wird der Übergang vom mikrostrukturell kurzen Riss zum Makroriss erleichtert und beschleunigt. [83]

Ähnlich wie bei Lochkorrosion kann sich das Medium an der Rissspitze signifikant vom Bulk-Medium unterscheiden und hängt vom Massentransport in den Riss sowie von der Thermodynamik und Kinetik der elektrochemischen Reaktionen im Riss ab. Die Darstellung in Abbildung 2.34 zeigt schematisch die anodische Auflösung des Metalls an der Rissspitze, die Metallhydroxidbildung und Ansäuerung durch überschüssige H^+ -Ionen, den Elektronentransport durch das Metall an die kathodische Metalloberfläche und die kathodische Gegenreaktion außerhalb des Risses. [67]

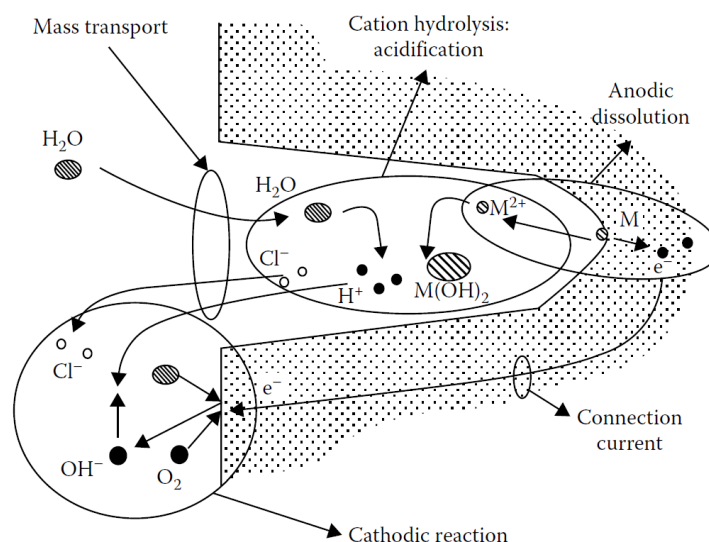


Abbildung 2.34: Elektrochemische Vorgänge im Riss und an der Probenoberfläche [67]

Für den beschleunigten Rissfortschritt unter korrosiven Bedingungen ist insbesondere die verstärkte anodische Auflösung unter plastischer Dehnung verantwortlich. Aufgrund des hohen plastischen Verformungsanteils an der Rissspitze eines Schwingungsrisses geht das Metall in dieser Stelle rascher in Lösung und beschleunigt damit das Schwingungsrisswachstum [84, 85]. Auch absorbiertes Wasserstoff, der im Zuge der anodischen Auflösung gebildet wird, kann die lokale zyklische Plastizität fördern. [67]

Schwingversuche mit definierten Dehnungsamplituden haben des Weiteren ergeben, dass in korrosiven Medien bei anodischer Auflösung, noch vor der Bildung erster Mikrorisse, eine Entfestigung eintritt. Dieser Effekt ist auf Leerstellen infolge der

Auflösung zurückzuführen, welche die Mobilität der Versetzungen verbessern und in weiterer Folge die plastische Verformung auf die entfestigten Bereiche konzentrieren. Die anodische Auflösung hat also eine zyklische Entfestigung und Gleitlokalisierung zur Folge, wie auch im „Corrosion Enhanced Plasticity Model“ (CEPM) beschrieben wird [86–88]. Dies konnte belegt werden, indem der Korrosionsprozess durch kathodische Polarisation der Probe angehalten wurde und die Spannungsamplitude daraufhin konstant blieb. [67]

Repassivierungsverhalten

Die Anfälligkeit für SRK und SwRK wird nicht nur von der allgemeinen Korrosionsbeständigkeit bestimmt, sondern hängt insbesondere von der Fähigkeit eines Werkstoffes ab, an entpassivierten Stellen einer Materialoberfläche rasch zu repassivieren. Risse im Passivfilm, die etwa durch austretende Gleitstufen entstehen können, legen blankes, aktives Metall frei, das idealerweise sofort repassiviert, ohne dass eine intensive anodische Auflösung stattfindet. Um das Repassivierungsverhalten eines Materials zu charakterisieren werden Repassivierungstests durchgeführt, in welchen die Passivschicht gezielt verletzt wird und der anodische Strom oder der Spannungsverlauf zur Auswertung herangezogen wird. Es existieren viele Veröffentlichungen, in welchen Repassivierungstests an polarisierten Proben beschrieben werden [89–92]. Meist wird dabei eine Probe mittels Potentiostat im Passivbereich polarisiert und mit einer nichtleitenden Spitze (Aluminiumoxid, Diamant) gekratzt oder, seltener, mittels kathodischem Puls entpassiviert [92]. Währenddessen wird der anodische Strom gemessen, der unmittelbar nach der mechanischen Entpassivierung einen starken Anstieg erfährt und danach sogleich wieder absinkt. Das Ergebnis kann in Form des Stromdichte-Zeit-Verlaufs interpretiert werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung der reziproken Ladungsdichte auf der x-Achse und der Stromdichte auf der y-Achse. [46, 89]

Wloka et al. diskutieren die Vor- und Nachteile der Polarisation während des Repassivierungstests und kommen zu dem Schluss, dass eine Messung ohne Polarisation für eine realitätsnahe Einschätzung des Repassivierungsverhaltens besser geeignet ist [93].

Versetzungsstruktur

Auf die mikrostrukturellen Vorgänge während der Schwingbeanspruchung wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 ausführlich eingegangen. Diese spielen auch unter korrosiven Bedingungen eine besonders wichtige Rolle. Die Messung der anodischen Stromdichte an einer zyklisch belasteten Probe in wässriger Lösung ergab, dass die Stromdichte während der ersten Zyklen stark ansteigt, da die Verformung relativ homogen über die gesamte Oberfläche stattfindet und der Passivfilm an vielen Stellen verletzt wird. Im Zuge der Lokalisierung der Verformung sinkt die Stromdichte wieder leicht ab, da die Verformung zunehmend in eingegrenzten Bereichen stattfindet. Sobald sich erste persistente Gleitbänder (PSBs) bilden, in welchen sich Gleitvorgänge konzentrieren und an welchen sich die ersten Mikrorisse bilden, steigt die Stromdichte erneut stark an.

Unter korrosiven Bedingungen wirken die Gleitbänder und insbesondere PSBs, sowohl in passiven Werkstoffen als auch unter gleichförmiger Korrosion, als stark lokalisierte Anoden. Der deutliche Anstieg der anodischen Stromdichte beim Auftreten erster PSBs ist auf deren Versetzungsstruktur sowie deren Einfluss auf die freie Lösungsenthalpie ($-\Delta G$) und die Aktivierungsenergie (ΔG^*) zurückzuführen [94]. Auch Zwillingsbildung führt zu einem steilen Anstieg der Stromdichte. [67]

Die elektrochemischen Vorgänge an der Oberfläche haben zudem auch einen Einfluss auf die Morphologie der Verformung. So reduziert sich sowohl die Distanz zwischen den PSBs als auch die Absatzhöhe der austretenden Gleitstufen. Um das komplexe Zusammenspiel von Medium und Werkstoff besser vorhersagen zu können, wird in manchen Fällen eine Mikrostruktur-basierte Bruchmechanik angewandt. [67]

Morphologie

Schwingungsrissskorrosion weist im Normalfall eine transkristalline Rissmorphologie auf. Eine Ausnahme bildet jedoch die Wechselwirkung mit SRK, die sowohl trans- als auch interkristallin verlaufen kann. Die für SwRK typischen Schwingstreifen sind, im Fall reiner Korrosionsermüdung ohne den Einfluss von Wasserstoffversprödung, duktil (siehe Abbildung 2.35 oben). Wird der Schädigungsvorgang hingegen von Wasserstoff beeinflusst, so treten spröde Schwingstreifen auf (siehe Abbildung 2.35 unten). Diese sind an ihrem fächerartigen Erscheinungsbild und ihre Ausbreitung in konzentrischen Bögen, unterteilt durch radiale Stufen, zu erkennen. [1]

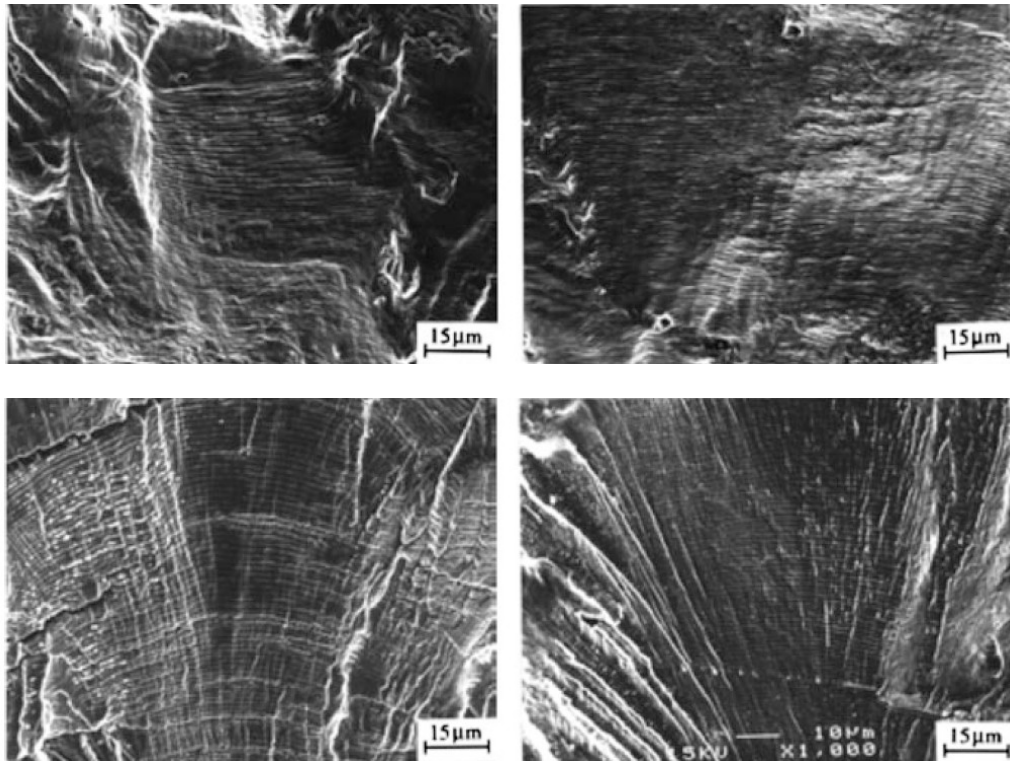


Abbildung 2.35: Duktile (oben) und spröde (unten) Schwingstreifen [1]

2.3.2 Einflüsse von Beanspruchungsart und Prüfparametern

Die Bedeutung der Beanspruchungsart wurde für die allgemeine Werkstoffermüdung bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben und gilt, insbesondere in Bezug auf die Unterschiede zwischen Axial- und Biegebeanspruchung, ebenso unter korrosiven Bedingungen. Ein entscheidender Unterschied besteht jedoch bei der Wirkung der Lastfrequenz in aggressiven Umgebungen. Im folgenden Abschnitt wird auf die Rolle der Frequenz und die möglichen Auswirkungen einer erhöhten Mittelspannung eingegangen.

Frequenz

Die Frequenz der Schwingbeanspruchung spielt unter inerten Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die Dauerfestigkeit, etwa infolge einer Erwärmung bei hoher Frequenz oder durch Kriechen bei sehr geringer Frequenz [95]. Im Gegensatz dazu hat die Frequenz bei Schwingungsrissskorrosion sehr wohl einen bedeutenden Einfluss, da die Wirkung eines aggressiven Mediums auf einen Werkstoff von der Dauer der Exposition abhängig ist. Die Dauer entspricht dem Produkt aus der Zahl an Lastzyklen und dem Kehrwert der Frequenz, sodass bei geringer Frequenz aufgrund der längeren Einwirkzeit von einem größeren Effekt des Mediums und damit von einer

geringeren Dauerfestigkeit und einer höheren Rissfortschrittsrate ausgegangen werden kann [1]. Analog zur Frequenz kann auch der Einfluss der Dehnrates betrachtet werden.

Bei hoher plastischer Dehnrates (10^{-2} s^{-1}) treibt die anodische Auflösung an austretenden Gleitbändern die mechanische Bildung transkristalliner Mikrorisse voran und setzt damit die Schwingfestigkeit herab. Bei mittlerer Dehnrates (10^{-3} s^{-1}) spielt Lochkorrosion eine bedeutende Rolle bei der Rissinitiierung, da nun mehr Zeit für die Bildung ausreichend großer Löcher mit entsprechender Kerbwirkung gegeben ist. Im Gegensatz dazu steigt bei niedriger Dehnrates (10^{-5} s^{-1}) die Schwingfestigkeit wieder an, da die Rissspitze durch Lochkorrosion, die lokal wie ein gleichförmiger Angriff wirkt, abgestumpft und eingerundet wird. Wird die Dehnrates auf sehr niedrige Werte (10^{-6} s^{-1}) herabgesetzt, so fällt die Schwingfestigkeit infolge meist interkristalliner Spannungsrisskorrosion, aufgrund des hohen statischen Anteils der Beanspruchung, stark ab. Bei vielen Werkstoff-Medium-Kombinationen resultiert aus diesen konkurrierenden Prozessen eine Frequenz, die sogenannte Sättigungsfrequenz, welche eine maximale Rissfortschrittsrate zur Folge hat. [67, 96]

Ein Beispiel für den Einfluss der Frequenz auf die Risswachstumsgeschwindigkeit auf einen an Luft und in 3%iger NaCl-Lösung geprüften Stahl ist in Abbildung 2.36 (links) zu sehen.

Spannungsverhältnis und Mittelspannung

Der Einfluss von Spannungsverhältnis und Mittelspannung wurde in Abschnitt 2.1.3 bereits für den Schwingversuch ohne Korrosionseinfluss erläutert. Unter aggressiven Bedingungen gelten dieselben Zusammenhänge, wobei ein zusätzlicher Effekt eintreten kann. Mit zunehmendem Spannungsverhältnis R kann, aufgrund der höheren Mittelspannung, Spannungsrisskorrosion auftreten, welche die Dauerfestigkeit empfindlich reduziert. Ein Beispiel für den Einfluss des R -Wertes auf die Rissfortschrittskurve ist in Abbildung 2.36 (rechts) dargestellt, wobei dieses Diagramm auch die zunehmende Neigung zu SRK mit zunehmender Mittelspannung zeigt. Auf das Zusammenwirken von SRK und SwRK wird in Abschnitt 2.3.6 detailliert eingegangen. [1]

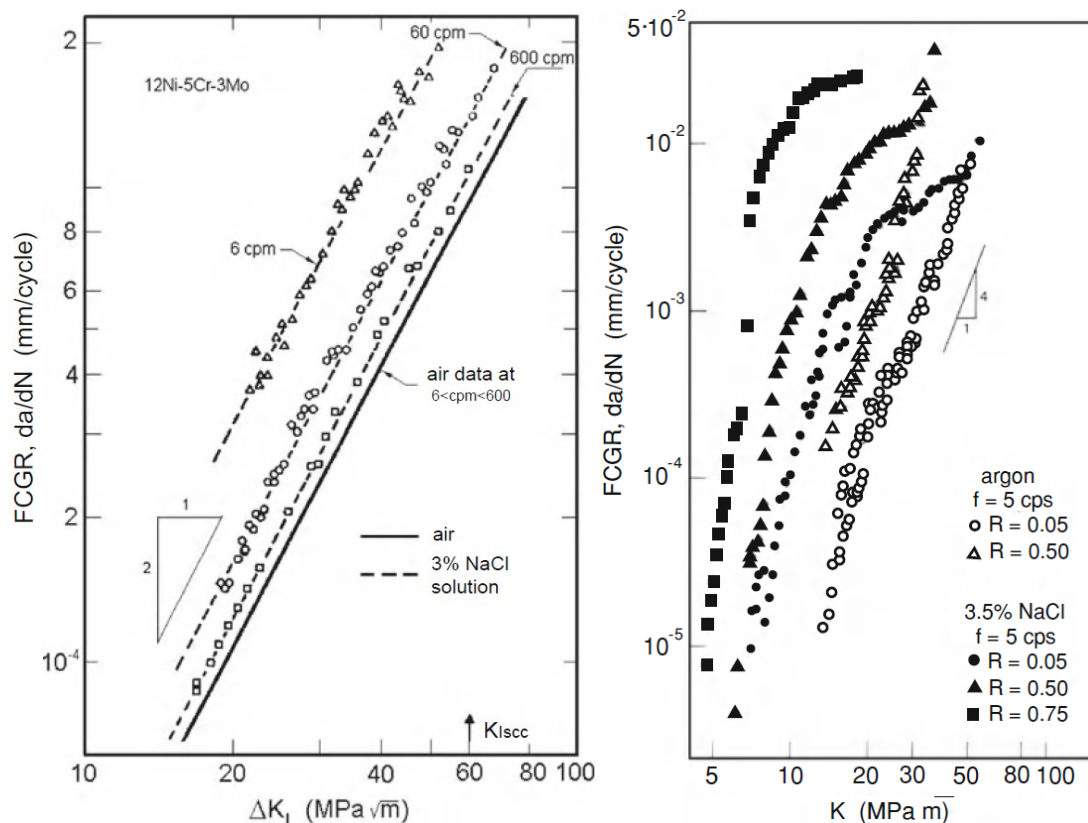


Abbildung 2.36: Rissfortschrittskurven bei unterschiedlichen Frequenzen nach [96] (links) und variierten R-Werten (rechts) [1]

2.3.3 Einflüsse des Werkstoffs

Das Verhalten eines Werkstoffs unter zyklischer mechanischer Beanspruchung in einem aggressiven Medium hängt von einer Vielzahl an Werkstoffeigenschaften ab, deren Einflüsse in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Legierungszusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung, die Mikrostruktur und der Reinheitsgrad haben einen bedeutenden Einfluss sowohl auf die Korrosionsbeständigkeit als auch auf die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffs. Bei den in dieser Arbeit untersuchten austenitischen rostfreien Stählen spielen vor allem die Legierungselemente Cr, Ni, Mn, Mo und N eine entscheidende Rolle. In Abschnitt 2.2.3 wurde die Wirkung dieser Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit und insbesondere die Passivität detailliert beschrieben.

Um sicherzustellen, dass auch nach einer Kaltverfestigung ein rein austenitisches Gefüge ohne verformungsinduzierten Martensit vorliegt, muss ein ausreichend hoher Anteil an austenitstabilisierenden Legierungselementen enthalten sein. Als

Austenitstabilisatoren werden vor allem Ni und N eingesetzt. Eine ferritstabilisierende Wirkung haben die Elemente Cr und Mo [97]. Mangan hingegen hat einen ambivalenten Einfluss auf die Austenitstabilität. Während es in geringen Mengen austenitstabilisierend ist, beginnt Mn ab einem Gehalt von etwa 10 % leicht destabilisierend zu wirken [48, 98]. Mit steigendem Cr-Gehalt (ab ca. 16 %) fördert Mn zunehmend die Ferritbildung, wobei es dennoch die Martensitumwandlung und die Bildung von M_2N -Ausscheidungen hemmt [99, 100]. Die Aufgabe von Mangan ist demnach in höher legierten austenitischen Stählen weniger die Austenitstabilisierung, als vielmehr, zusammen mit Cr, die Erhöhung der Löslichkeit von N, welcher in Ni-armen Legierungen der wichtigste Austenitstabilisator ist [101]. In Abbildung 2.37 sind Phasendiagramme für die Lösungsglühung bei 1050 °C für CrMnN-Stähle mit 0,5 % und 1 % N angeführt. Die gestrichelte Linie zeigt die Löslichkeitsgrenze des jeweiligen Stickstoffgehalts bei 1500 °C unter 1 bar N_2 -Druck. Bei dem höheren N-Gehalt wächst das Gebiet in welchem Nitride der Form M_2N , wie etwa Cr_2N , gebildet werden. Gleichzeitig verschiebt sich aber auch der Bereich der Entstehung von δ -Ferrit zu höheren Cr-Gehalten. [100]

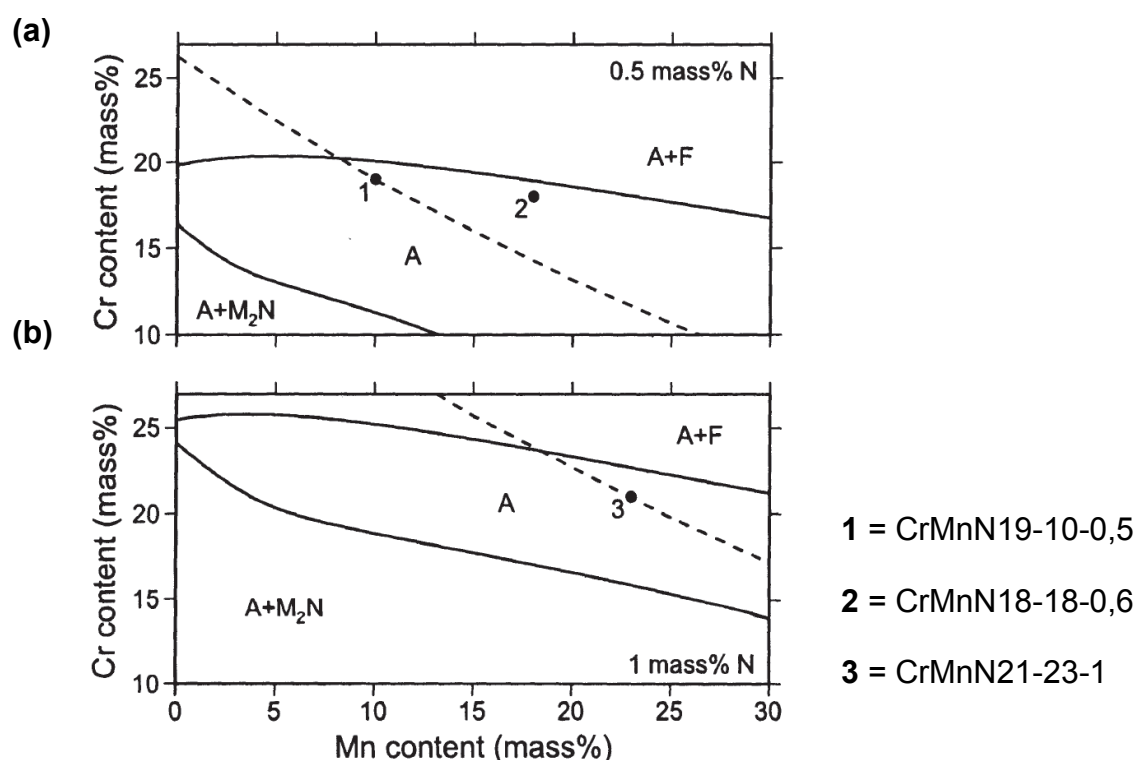


Abbildung 2.37: Phasendiagramme von CrMnN-Stählen bei 1050 °C für (a) 0,5 % und (b) 1 % N [100]

Nickel wirkt austenitstabilisierend und trägt zur Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegen SRK, bei. Das Zulegieren von Nickel erhöht außerdem die Stapelfehlerenergie und bewirkt somit, dass sich die Versetzungen weniger weit aufspalten, Quergleiten erleichtert wird und damit feinere Gleitstufen gebildet werden. Damit wird die Passivschicht weniger weit aufgerissen und damit die SRK-Beständigkeit erhöht, wie Abbildung 2.38 zeigt [102].

Nickel hat jedoch den Nachteil, die Löslichkeit von Stickstoff im Stahl herabzusetzen. Des Weiteren löst Nickel bei manchen Menschen allergische Reaktionen aus. Diese Gründe und nicht zuletzt auch der hohe Nickelpreis haben zur Folge, dass in vielen Fällen versucht wird, Nickel durch andere Legierungselemente, wie etwa die Kombination aus Mangan und Stickstoff, zu ersetzen. [103]

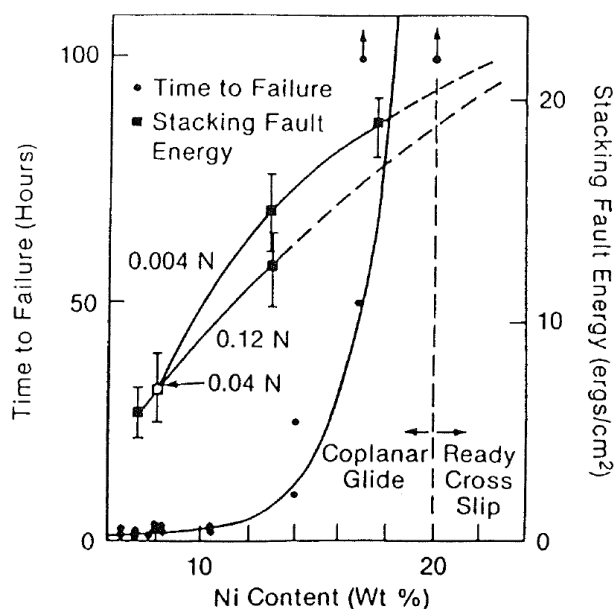


Abbildung 2.38: SRK-Beständigkeit und Stapelfehlerenergie in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt [102]

Stickstoff wirkt austenitstabilisierend und wird in hochlegierten austenitischen Stählen bis zu einem Gehalt von etwa 1 % technisch genutzt. Stickstoff kann durch die Zugabe der festen Verbindung Si_3N_4 oder über die Gasphase unter Druck dem Stahl zulegiert werden [51]. Stickstoff kann in austenitischen Stählen Nickel teilweise oder sogar vollständig ersetzen. Die Vorteile von Stickstoff als Legierungselement sind zum einen niedrigere Herstellkosten und zum anderen die höhere Festigkeit in Kombination mit einer vergleichsweise guten Duktilität. Durch das Zulegieren von Stickstoff steigt der Verfestigungsexponent deutlich an, sodass die Kaltumformung besonders wirksam ist.

Durch das Zulegieren von N wird der Passivbereich breiter und die Beständigkeit gegen örtliche Korrosion stark verbessert. [58, 104, 105]

Der Verformungsmechanismus, die Art der Gleitung, die Höhe der Gleitstufen und die Versetzungsstruktur werden ebenfalls von den Legierungselementen beeinflusst. So erhöhen etwa N und Ni im Gegensatz zu Cr, Mn, Mo und C die Zahl der freien Elektronen und stärken damit die metallisch-duktilen Materialeigenschaften und insbesondere die Zähigkeit. Mit zunehmender Anzahl freier Elektronen erhöht sich zudem die Nahordnung, welche die Verformung durch planares Gleiten und Zwillingsbildung fördert. [13, 99, 106]

Stickstoff befindet sich im gelösten Zustand in Oktaederlücken und wirkt sowohl durch eine gewisse Gitterverzerrung als auch infolge der gesteigerten Nahordnung mischkristallverfestigend und verstärkt zusätzlich den Effekt der Kaltverfestigung [99]. In Abbildung 2.39 ist der Einfluss des N-Gehalts und der Kaltumformung auf die Streckgrenze dargestellt.

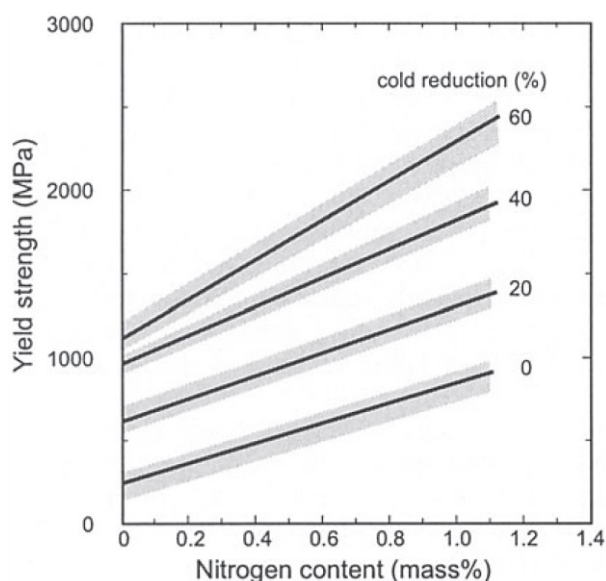


Abbildung 2.39: Effekt von Stickstoffgehalt und Kaltumformungsgrad auf die Streckgrenze austenitischer CrMnN- und CrNiN-Stähle [100]

Der Einfluss von Stickstoff auf die Stapelfehlerenergie (SFE) ist ambivalent und von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs abhängig [14, 107].

Petrov konnte nachweisen, dass die SFE in dem austenitischen Stahl CrNiMnN18-16-10-x mit dem N-Gehalt bis etwa 1,5 % N stetig zunimmt und dabei von ca. 45 auf 65 mJ/m^2 ansteigt. Im Gegensatz dazu wird die SFE in dem Ni-freien Stahl CrMnN15-17-x

bis zu einem Gehalt von 2 % N kaum von N beeinflusst und liegt beständig bei niedrigen Werten zwischen 20 und 25 mJ/m². [108]

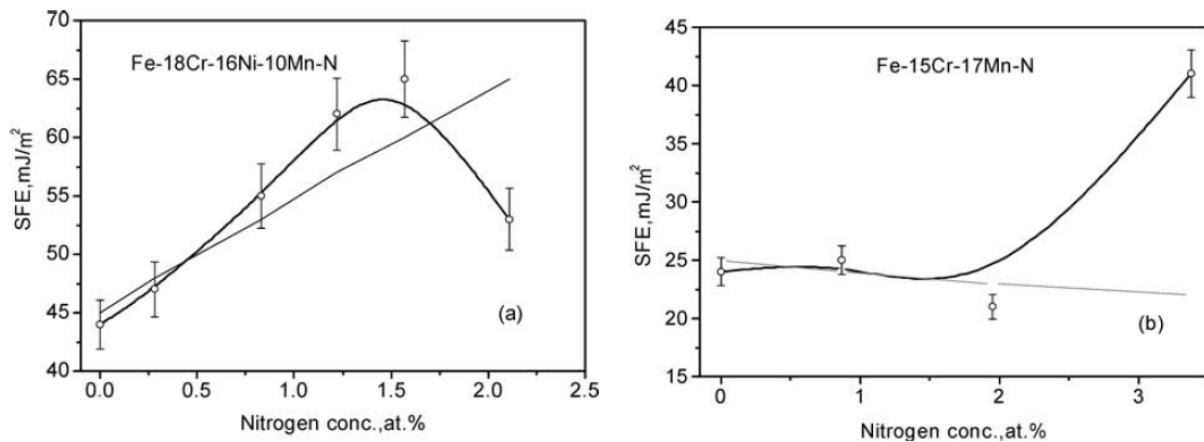


Abbildung 2.40: Einfluss von Stickstoff auf die Stapelfehlerenergie (SFE) in zwei austenitischen Stählen [108]

Reinheitsgrad

Neben der Legierungszusammensetzung ist vor allem auch der Reinheitsgrad des Werkstoffs von großer Bedeutung. Ein hoher Reinheitsgrad ist erforderlich, um eine zuverlässig schützende Passivschicht zu gewährleisten und wird bei austenitischen Stählen beispielsweise mit dem Druck-Elektroschlack-Umschmelzverfahren (DESU) erreicht, in welchem auch die Aufstickung durchgeführt werden kann. [3]

Oberflächennahe nichtmetallische Einschlüsse (NME) sind bevorzugte Ausgangspunkte für Ermüdungsrisse. Dies gilt insbesondere für jene NME, die eine kritische Mindestgröße überschreiten und eine geringe Verformbarkeit aufweisen. In Stählen sind daher Aluminiumoxide, Kalziumaluminat, Spinelle und Sulfide problematisch. Rund um den Einschluss kommt es zu lokalen Spannungen und einer Konzentration der plastischen Verformung, welche die Schwingfestigkeit reduzieren. Unter korrosiven Bedingungen sind auch die elektrochemischen Eigenschaften der NME entscheidend, da diese im Medium möglicherweise in Lösung gehen und offene Poren an der Werkstoffoberfläche hinterlassen, die als Kerbe wirken [109]. Eine Untersuchung an hochfesten Stählen zeigte etwa, dass die Ermüdungsrisse an Luft bevorzugt an den eckigen Kalziumaluminaten initiiert werden, während sie in eine NaCl-Lösung vor allem von sulfidischen Einschlüssen ausgehen, an welchen zuvor Lochkorrosion auftritt [110, 111].

Kaltumformungszustand

In technischen Anwendungen werden häufig kaltumgeformte Stähle eingesetzt, da sie eine höhere Festigkeit aufweisen. Gleichzeitig nimmt jedoch auch die Duktilität des Werkstoffs ab. Allgemein weisen Stähle nach der Kaltverfestigung eine flachere Wöhlerkurve auf, da sich die Kurzzeitfestigkeit durch die geringere Duktilität vermindert und die Dauerfestigkeit mit dem Anstieg der statischen Festigkeit zunimmt. [3]

Durch Kaltverfestigung werden in das Material Verformungsstrukturen eingebracht, die etwa aus Versetzungsnetzwerken, Zellstrukturen, Zwillingen und Verformungsbändern bestehen können. Die Auswirkung der Kaltumformung auf das Korrosionsverhalten wird kontrovers diskutiert, da mehrere Aspekte eine Rolle spielen können. Die Bildung von dehnungsinduziertem Martensit bei metastabilen Austeniten und die Einbringung von Zugeigenspannungen führen zu einer erhöhten Zahl an aktiven anodischen Bereichen an der Oberfläche und wirken sich dementsprechend negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Es konnte jedoch auch festgestellt werden, dass bis zu einem Kaltumformungsgrad von 20 % durchaus positive Effekte dominieren können. Kamachi Mudali et al. [105] vermuten, dass sich, infolge einer höheren Defektdichte im Metall, die Oberflächendiffusion verbessert und dies zur Bildung einer stabileren Passivschicht führen kann, wodurch die negativen Effekte gebildeter Verformungsbänder mehr als ausgeglichen werden.

Untersuchungen von Ramirez et al. zeigten bei Umformgraden von 30 % und 50 % negative Auswirkungen der Kaltumformung auf das Korrosionsverhalten, wohingegen bei 70 % Kaltumformung eine deutliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften zu beobachten war. Die Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit wird mit der Fragmentierung von oxidischen Einschlüssen infolge ihrer geringeren Plastizität sowie der Bildung von Mikroporen und Risskeimen an den Grenzflächen zwischen Grundmaterial und Einschlüssen aufgrund deren unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften erklärt. Erst bei dem sehr hohen Umformgrad von 70 % wurden die entstehenden Poren, Spalte und Risskeime durch Grundmaterial aufgefüllt. [112]

Zwar hat die Kaltumformung makroskopisch gesehen auf das Korrosionspotential nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss von wenigen Millivolt, in Mikrobereichen hingegen kann durch hohe Konzentrationen an Versetzungen und Fehlstellen ein verstärkter Korrosionsangriff begünstigt werden. Aus thermodynamischer Sicht sind diese gestörten Kristallbereiche aufgrund ihres höheren Energiegehalts bevorzugte

Stellen für anodische Auflösung, wobei daraus noch nicht auf die Kinetik dieser elektrochemischen Vorgänge geschlossen werden kann. [65]

In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen zur negativen Wirkung der Kaltverfestigung auf die SRK-Beständigkeit [77, 102, 113–115]. Ein Beispiel für den Zusammenhang von Streckgrenze und SRK-Grenzwert zeigt Abbildung 2.41 anhand des hochfesten Stahls AISI 4340. Während der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} mit steigender Streckgrenze leicht abnimmt, fällt der SRK-Grenzwert K_{ISCC} steil ab [25]. Der Grund für die geringere Korrosionsbeständigkeit liegt zum einen in der höheren Anzahl an Gitterfehlern [116], zum anderen scheinen jedoch Art und Struktur der Defekte noch bedeutender zu sein. Diese wiederum sind von der Zusammensetzung und Mikrostruktur des Werkstoffs abhängig. Stähle mit niedriger Stapelfehlerenergie neigen etwa eher zur Zwillingsbildung. [105]

Ein besonderer Schwerpunkt von Forschungsarbeiten liegt bei der Prüfung des austenitischen Stahls AISI 304 und anderer teilweise instabiler austenitischer Stähle. Diese sind im kaltverfestigten Zustand besonders anfällig für SRK, da sie zusätzlich zur Veränderung der Versetzungsstruktur auch verformungsinduzierten Martensit bilden, welcher der Hauptfaktor für die beschleunigte SRK darstellt. Der Grund dafür liegt in der wasserstoff-induzierten SRK, für die Martensit, u. a. wegen der geringeren H-Löslichkeit und des höheren H-Diffusionskoeffizienten im krz-Gitter, weit anfälliger ist als das austenitische kfz-Gitter [117]. Es konnte jedoch von Kuniya et al. festgestellt werden, dass auch bei diesem Werkstoff die Kaltverfestigung selbst, unabhängig vom Martensitgehalt, zur SRK-Anfälligkeit beiträgt. [114]

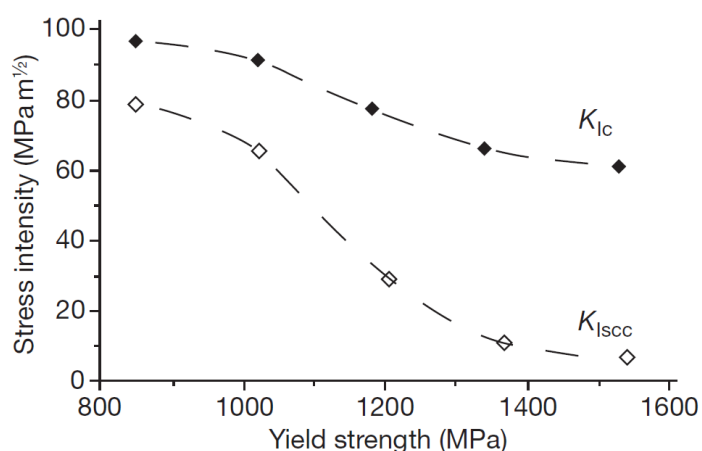


Abbildung 2.41: Abhängigkeit des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{IC} und des SRK-Grenzwerts K_{ISCC} von der Streckgrenze [25]

Bei der Kaltumformung besteht zusätzlich das Risiko, dass Eigenspannungen im Oberflächenbereich des Materials zurückbleiben. Wenn es sich dabei um Zugeigenspannungen handelt, kann der Werkstoff dadurch zusätzlich geschädigt werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

Eigenspannungen

Es werden Eigenspannungen im makroskopischen Bereich (1. Art), über mehrere Körner (2. Art) und innerhalb eines Kornes (3. Art) unterschieden, wobei für die Ermüdungsfestigkeit vor allem die Eigenspannungen erster Art von Bedeutung sind. Im Herstellungsprozess, etwa bei der Kaltumformung oder der mechanischen Bearbeitung, können Eigenspannungen in das Material eingebracht werden. Bei einer anschließenden Belastung überlagert diese Eigenspannung die angelegte Spannung und trägt zur Schädigung bei. Unter Schwingbeanspruchung wirken Eigenspannungen im Werkstoff wie überlagerte Mittelspannungen. Sie können aber im Laufe der zyklischen Belastung durch Entspannungsvorgänge, Überschreiten der Fließgrenze oder Kriechen abgebaut werden.

Kritisch sind vor allem Zugeigenspannungen im Prozessvolumen, das heißt, in der äußeren etwa 500 µm dicken Oberflächenschicht, da in diesem Bereich die Schwingungsrisse initiiert werden. Zudem werden entstehende Riskeime und Mikrorisse an der Oberfläche durch die Zugeigenspannung aufgedehnt und sind dem Medium dadurch stärker ausgesetzt. [3]

Auch der Oberflächenzustand gewinnt unter korrosiven Bedingungen zusätzlich an Bedeutung. Im Gegensatz zur mechanischen Bearbeitung entsteht beim Elektropolieren eine spannungsfreie Oberfläche mit geringerer Rauheit, die eine höhere Beständigkeit gegen einen örtlichen Korrosionsangriff aufweist und sich vorteilhaft auf die Schwingfestigkeit auswirkt [1, 118].

2.3.4 Einflüsse des Mediums

Um Umgebungseinflüsse so weit wie möglich auszuschließen ist eine Prüfung im Vakuum notwendig, denn bereits trockene Luft kann eine geringfügige Herabsetzung der Dauerfestigkeit bewirken. Neben den im Detail erläuterten Einflussfaktoren wie Temperatur, pH-Wert und Chloridionen-Konzentration spielt eine beträchtliche Zahl weiterer Faktoren ebenfalls eine wichtige Rolle. Ein viel diskutiertes Thema ist etwa der Gehalt an gelöstem Sauerstoff in wässrigen Lösungen, welcher die kathodische

Reaktion der Sauerstoffreduktion bestimmt. Auch anodische bzw. kathodische Polarisation können angewendet werden und zu verstärkter anodischer Auflösung bzw. zum Schutz vor Auflösung und möglicherweise Gefährdung durch Wasserstoffversprödung führen.

Temperatur

Temperaturerhöhungen führen allgemein zu einer Beschleunigung der Korrosionsreaktionen und einer höheren elektrochemischen Aktivität. Besonders gut untersucht ist der Einfluss der Temperatur auf die Lochkorrosion. Dabei kann eine kritische Temperatur festgestellt werden, unterhalb derer keine stabile Lochkorrosion für eine bestimmte Werkstoff-Medium-Kombination stattfindet. Infolge einer Temperatursteigerung konnten Klapper et al. [119, 120] an austenitischen CrMnN-Stählen in einer Chlorid-haltigen Lösung eine Reduktion des Korrosionspotentials sowie eine Absenkung des Lochkorrosionspotentials und des Repassivierungspotentials feststellen. Darüber hinaus kam es zu einer starken Erhöhung der Korrosionsstromdichte sowie einer Verringerung der Breite des Passivbereichs (Abbildung 2.42) [119–121].

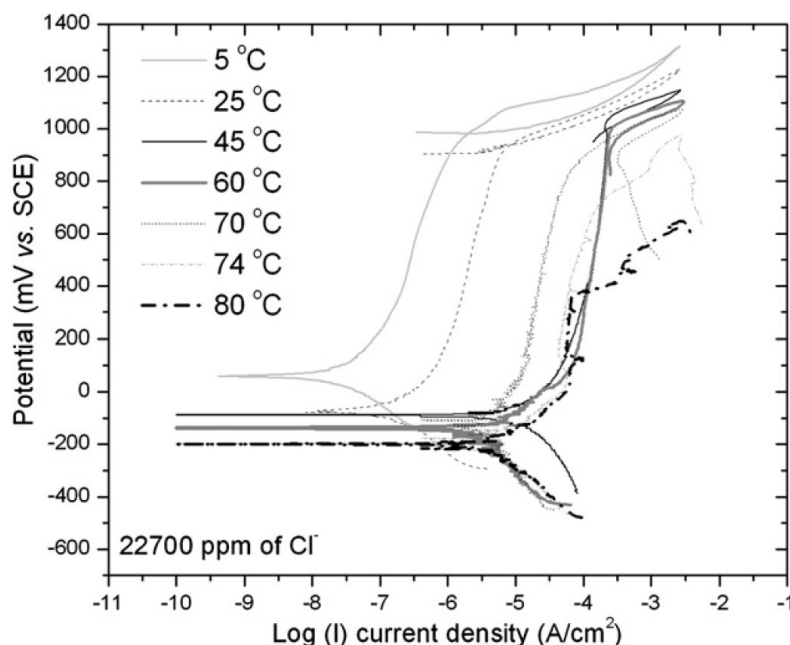


Abbildung 2.42: Stromdichte-Potentialkurven eines Superduplex-Stahls bei unterschiedlichen Temperaturen [121]

Die Höhe der Temperatur beeinflusst somit nicht nur die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktionen, sondern ist für die Initiierung einiger Schädigungsformen wie

Lochkorrosion und SRK sogar Voraussetzung. Dementsprechend wirkt sich die Prüftemperatur auch auf das Schwingungsrissskorrosionsverhalten aus.

pH-Wert

Die Herabsetzung des pH-Werts mindert die Korrosionsbeständigkeit austenitischer Stähle etwa durch die Reduktion der Passivbereichsbreite und des Lochkorrosionspotentials [119].

Eine Ausnahme stellt das Repassivierungsverhalten dar, welches sich mit zunehmender Basizität scheinbar verschlechtert. Klapper vermutet als Grund die höhere Stromdichte, welche zur Lochbildung nötig ist, sodass die Passivschicht stärker geschädigt wird und weniger gut repassivieren kann. [119]

Mit steigendem pH-Wert sinkt die anodische Auflösungsrate (Abbildung 2.43) und die Passivschicht von rostfreien Stählen wird dabei tendenziell dicker und weist niedrigere Cr^{3+} -Gehalte sowie höhere Fe^{3+} -Gehalte auf, da Eisenoxide in basischen Lösungen stabiler sind [33]. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass das Lochkorrosionspotential bis pH 8 vom pH-Wert unabhängig ist und erst bei noch höheren pH-Werten ein Anstieg des Lochkorrosionspotentials auftritt [25].

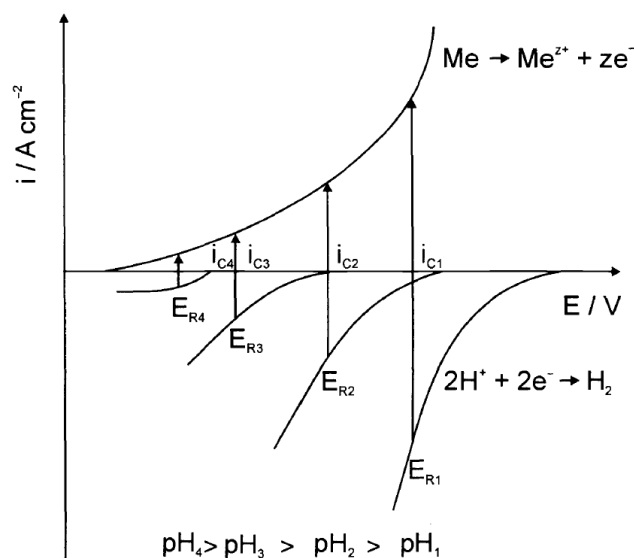


Abbildung 2.43: Teilstromdichtekurven der H^+ -Reduktion bei unterschiedlichen pH-Werten [54]

Chloridionen-Konzentration

Die Chloridionen in einem wässrigen Medium haben, wie zuvor beschrieben, eine stark schädigende Wirkung auf die Passivschicht. Zusätzlich tragen sie zu einer

Verbesserung der Leitfähigkeit bei, was besonders in stark verdünnten Elektrolyten mit niedriger Leitfähigkeit von Bedeutung ist. Untersuchungen von Passivschichten in unterschiedlichen Medien haben zudem gezeigt, dass die Zugabe von Chloridionen dazu führt, dass die Außenschicht des Passivfilms, der vorwiegend aus Hydroxiden besteht, dicker wird [40].

Austenitische Stähle sind besonders empfindlich gegenüber chloridhaltigen Medien, da diese etwa Lochkorrosion und chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion auslösen können. Im Passivbereich führt die Anwesenheit von Chloridionen zu verstärktem Rauschen der Passivstromdichte. Höhere Chlorid-Konzentrationen bewirken tendenziell eine Reduktion des Lochkorrosions- und des Repassivierungspotentials (Abbildung 2.44) und bewirken eine verstärkte anodische Auflösung an der Risspitze auch unterhalb des Lochkorrosionspotentials, die das Fortschreiten beginnender Risse fördert. [25, 119]

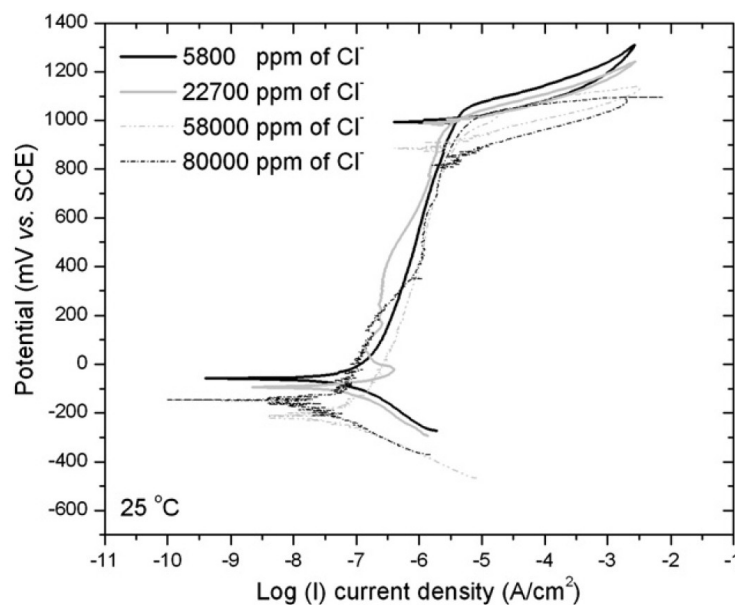


Abbildung 2.44: Stromdichte-Potentialkurven eines Superduplex-Stahls bei unterschiedlichen Chlorid-Konzentrationen [121]

2.3.5 Wechselwirkung mit Lochkorrosion

Die Beständigkeit eines Werkstoffs gegen Lochkorrosion ist für das SwRK-Verhalten von großer Bedeutung, da Lochkorrosion günstige Verhältnisse für die Rissinitiierung schafft. Zum einen bilden sich dabei Spannungskonzentrationen, welche durch die Kerbwirkung der Löcher verursacht werden. Zum anderen entsteht örtlich ein besonders aggressiver Lochelektrolyt, der die anodische Auflösung beschleunigt und eine

Repassivierung behindert [1, 109]. Die Lochkorrosionsbeständigkeit hängt vor allem von der Legierungszusammensetzung (siehe Abschnitt 2.2.4), der Mikrostruktur (Reinheitsgrad) und der Oberflächenbeschaffenheit ab.

2.3.6 Wechselwirkung mit Spannungsrissskorrosion

Bei zyklischer mechanischer Beanspruchung insbesondere in relativ milden Medien wird meist nur auf reine Schwingungsrissskorrosion, auch „True Corrosion Fatigue“ (TCF) genannt, und ihr Zusammenwirken mit Lochkorrosion eingegangen. Dabei wird vorausgesetzt, dass der maximal wirkende Spannungsintensitätsfaktor $K_{I_{max}}$ den Grenzwert für Spannungsrissskorrosion $K_{I_{SCC}}$ nicht überschreitet und SRK somit keine Bedeutung zukommt. In diesem Fall bewirkt die Schwingbeanspruchung das Aufbrechen der Passivschicht und ermöglicht die anodische Auflösung des freigelegten Metalls an der Risspitze. Abhängig von der Aggressivität des Mediums, der Frequenz und des R-Werts kann jedoch auch unter Schwingbeanspruchung SRK auftreten, wenn $K_{I_{max}}$ den Grenzwert $K_{I_{SCC}}$ überschreitet und die Rissfortschrittsgeschwindigkeit durch SRK jene durch SwRK übertrifft. In diesem Fall wird SRK zum wirkenden Rissfortschrittsmechanismus. Die Überschneidungen der Schädigungsarten sind in Abbildung 2.45 schematisch dargestellt. [1]

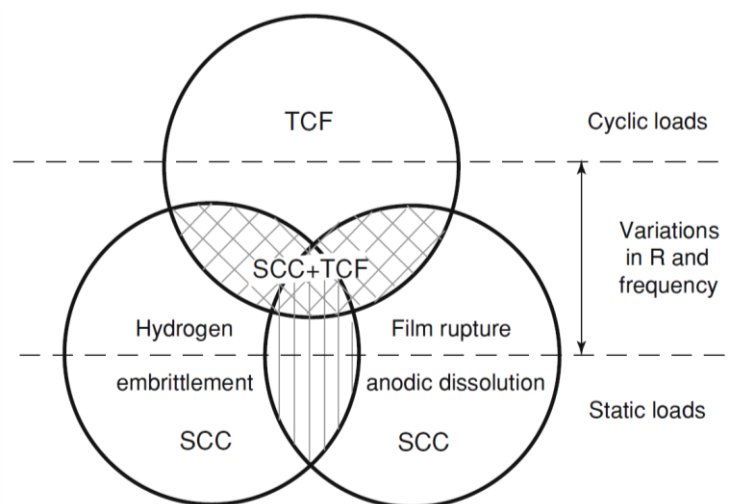


Abbildung 2.45: Wirkungsbereiche von SwRK und anodischer bzw. kathodischer SRK [1]

Es gibt Untersuchungen die zeigen, dass SRK auch dann unter Schwingbeanspruchung auftreten kann, wenn bei statischen Tests keine SRK-Anfälligkeit festgestellt wird. Dieses Phänomen wird durch die lange Inkubationszeit begründet, die unter statischer

Last erforderlich ist, um SRK auszulösen. Im Ermüdungsversuch hingegen kann die Inkubationszeit dramatisch reduziert werden, sodass SRK gewissermaßen durch die zyklische Belastung ausgelöst wird. [1]

Rissfortschrittmessungen sind eine häufig angewandte Methode, um festzustellen, ob SRK einen Anteil am Schädigungsprozess hat. In diesem Fall weist die Rissfortschrittsskurve ein für SRK charakteristisches Plateau auf, in welchem die Rissfortschrittsgeschwindigkeit unabhängig von ΔK konstant bleibt. Der Grund dafür ist, dass die SRK-Schädigung zeitkontrolliert abläuft [1]. Zur Untersuchung der SRK-Beständigkeit eines Werkstoffs in einem aggressiven Medium an ungekerbten Proben eignen sich insbesondere Langsamzugversuche (Slow Strain Rate Tests; SSRTs) bei definierten Dehnraten. Dabei kann an der Reduktion der Bruchdehnung sowie an der Abnahme der Brucheinschnürung im Vergleich zu inerten Versuchsbedingungen die SRK-Anfälligkeit abgeschätzt werden. [88]

Ein weiteres Phänomen besteht in der Verzweigung von SRK-Rissen, die zu einer Verlangsamung des Risswachstums führt, da sich die Spannungsintensität auf mehrere Risse verteilt [122]. Die wirkende Spannungsintensität an den einzelnen Risspitzen fällt dadurch möglicherweise unter den SRK-Grenzwert K_{ISCC} , nicht jedoch unter den SwRK-Grenzwert $\Delta K_{I,th}$. In diesem Fall wird das Risswachstum durch Schwingungsrisskorrosion fortgesetzt [1].

Mehrere Autoren [1, 123, 124] zeigten anhand von Schwingversuchen an Stählen und Nichteisenmetalllegierungen, dass jenes für SRK charakteristische Plateau in Rissfortschrittsskurven auch bei Schwingbeanspruchung und selbst bei höheren Prüffrequenzen auftreten kann. Dies ist der Fall, wenn ein ausreichend aggressives Medium vorliegt, in welchem K_{ISCC} unterhalb des kritischen SwRK-Grenzwerts $\Delta K_{I,th}$ liegt. Dabei dominiert jener Mechanismus, der eine höhere Risswachstumsrate bewirkt, wie Abbildung 2.46 zeigt. Es wird zwischen reiner SwRK, SRK und einer Mischform von SwRK und SRK unterschieden.

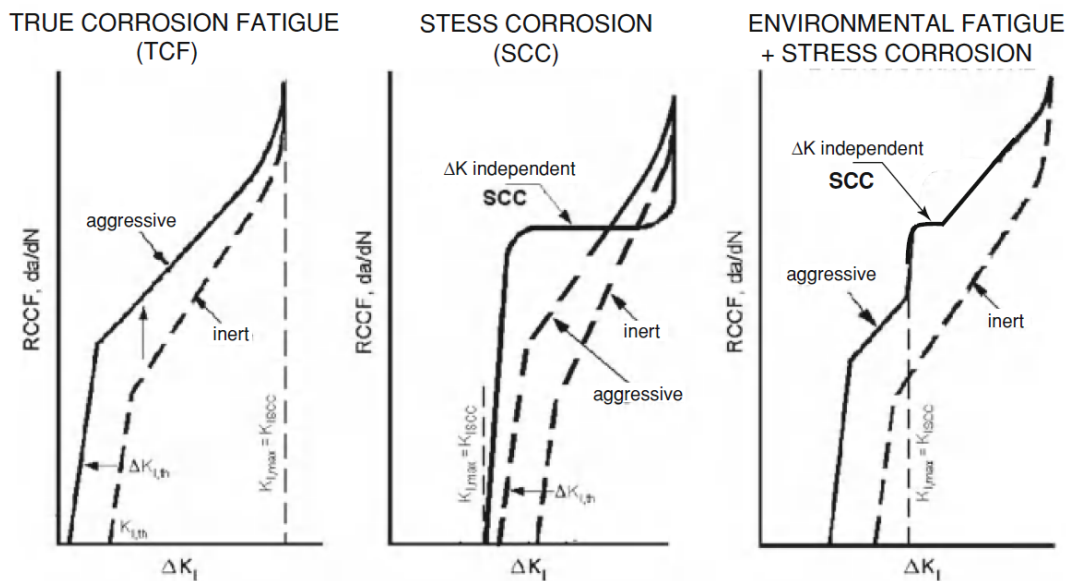


Abbildung 2.46: Rissfortschrittskurven bei SwRK, SRK und beim Zusammenwirken beider Mechanismen [1]

Für das Zusammenspiel von SRK und SwRK wird vor allem zwischen zwei Modellen unterschieden. Das Superpositionsmodell nach Wei und Landes geht von einer Addition der einzelnen Anteile von rein mechanischer Ermüdung und SRK aus, die in Summe die Risswachstumsrate ergeben [125, 126]. Eine Erweiterung dieses Modells um die reine Korrosionsermüdung vertritt Wei in einer späteren Publikation [127]. Im Gegensatz dazu wirkt im Superpositionsmodell nach Austen und Walker der jeweils schneller Vorgang, also reine Ermüdung oder Korrosion. [3]

SRK kann sowohl in der Phase der Rissinitiierung als auch während des Risswachstums mit SwRK interferieren. In vielen Fällen sind die beiden Schädigungsmechanismen anhand der Bruchflächen schwer voneinander zu unterscheiden, da auch SRK diskontinuierlich ablaufen kann und Schwingstreifen-ähnliche Rastmarken hinterlässt.

Mit steigender Dehngeschwindigkeit tritt SRK zunehmend in den Hintergrund. Abhängig von Werkstoff, Umgebungsbedingungen und Prüfparametern existieren möglicherweise kritische Dehngeschwindigkeiten, oberhalb derer keine Wechselwirkung mit SRK stattfinden kann. Zu beachten ist dabei jedoch, dass die Angabe von Dehnraten vor allem bei Low-Cycle-Fatigue-Beanspruchung (LCF) üblich ist und dabei häufig plastische Dehnraten angegeben werden, die deutlich geringer sein können als die entsprechenden elastischen Dehnraten. Wie bereits erwähnt, steigt die SRK-Anfälligkeit mit zunehmender Zug-Mittelspannung bzw. mit steigendem R-Wert. Der Einfluss von

Frequenz (Abbildung 2.47b) und R-Wert (Abbildung 2.47c) auf die Rissfortschrittskurve, verglichen mit statischer Belastung in Abbildung 2.47a, dargestellt.

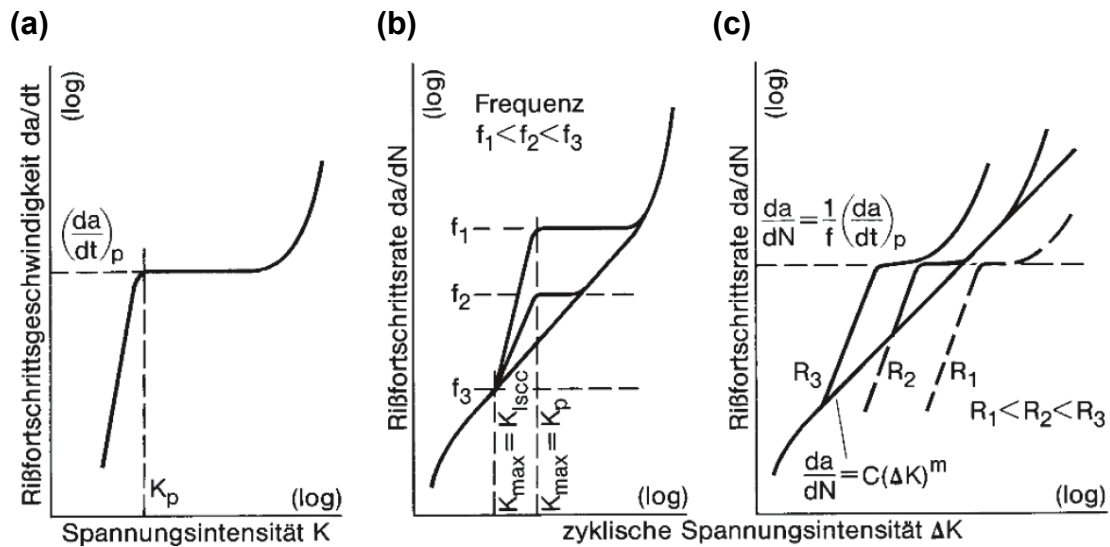


Abbildung 2.47: Rissfortschrittskurven bei statischer (a) und zyklischer (b,c) Beanspruchung [3]

Interkristalline Bruchflächen können die Unterscheidung erleichtern, da sie für SRK charakteristisch sind und bei SwRK praktisch nicht auftreten. Im Falle von austenitischen Stählen sind jedoch auch für SRK transkristalline Bruchflächen typisch und zeigen meist kristallographische Facetten [77, 88, 113]. SwRK-Risse weisen außerdem in den meisten Fällen keine Verzweigungen auf, während, im Gegensatz dazu, SRK-Risse meist verzweigen [128]. Besonders austenitische Cr-Ni-Stähle weisen vorwiegend transkristalline SRK auf, wobei der Rissverlauf meist stark verzweigt ist [129]. Gerade für diese Stähle wurde auch das „slip-step-dissolution“-Modell entwickelt, das auf der raschen anodischen Auflösung an Gleitstufen basiert [65].

Ausgehend von den theoretischen Grundlagen, den wissenschaftlichen Veröffentlichungen und den vorangegangenen Forschungsarbeiten von Robert Sonnleitner [130] und Clemens Vichytil [131] bleiben einige Lücken in Bezug auf das Verständnis der örtlichen Korrosion der im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden austenitischen Stähle. Dabei stellt sich die Frage nach den auftretenden Schädigungsarten unter gleichzeitiger zyklisch-mechanischer und (elektro-)chemischer Beanspruchung unter variierten Versuchsbedingungen. Insbesondere der Einfluss der Legierungsgehalte an Cr, Ni, Mn, Mo und N sowie der Kaltverfestigung auf die Beständigkeit der Werkstoffe ist durch entsprechende Versuche festzustellen.

3. Praktische Versuche

3.1 Werkstoffe

Die geprüften Werkstoffe sind rein austenitische Stähle unterschiedlicher Legierungskonzepte. Der Stahl P556 ist ein CrMnN-Austenit, dessen kfz-Gitter hauptsächlich durch N stabilisiert wird und der sich vor allem durch seine mechanischen Eigenschaften auszeichnet. Im Gegensatz dazu zählt der Werkstoff A975 als hochlegierter CrNiMo-Stahl zu den Superausteniten und weist eine exzellente Korrosionsbeständigkeit auf. Der Werkstoff P576 kombiniert diese beiden Legierungskonzepte als CrMnNiMoN-Stahl und soll dabei gute mechanische Eigenschaften mit hoher Korrosionsbeständigkeit vereinen. Die chemische Zusammensetzung dieser Legierungen sind in Tabelle 3.1 angeführt.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Legierung		Cr	Mn	Ni	Mo	N	PREN*
P556	CrMnN18-21-0.6	18,2	21,2	1,7	0,5	0,6	29,5
P576	CrMnNiN20-20-7-0.7	20,0	20,0	7,0	2,3	0,7	38,8
A975	CrNiMo28-30-3	27,4	2,8	29,4	3,3	0,3	43,1

$$*PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$$

Die Legierungen wurden im lösungsgeglühten (LG) und in zwei kaltverfestigten Zuständen untersucht. Die Kaltumformung erfolgte zum einen mittels Stangenzug (27%KV) durch die Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG und zum anderen mittels Schmieden (S) durch die Firma Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology GmbH. Die aus den unterschiedlichen Behandlungen resultierenden mechanischen Kennwerte der geprüften Werkstoffe sind in Tabelle 3.2 für die jeweils relevanten Prüftemperaturen angegeben.

Tabelle 3.2: Mechanische Kennwerte der untersuchten Werkstoffe bei Raumtemperatur und den jeweiligen Prüftemperaturen

Werkstoff	T [°C]	R_{p0.2} [N/mm²]	R_m [N/mm²]	A [%]
P556-LG	23	550	860	48
	120	388	760	48
P556-S	23	1102	1210	20
	80	1025	1070	20
P556-27%KV	23	1122	1380	18
	120	1060	1220	15
P576-LG	23	508	890	51
	80	400	828	52
	120	365	790	55
P576-S	23	1190	1280	18
	80	1045	1120	17
	120	990	1060	16
P576-27%KV	23	1180	1350	19
	80	1030	1217	18
	120	975	1150	16
A975-LG	23	406	792	51
	120	315	710	54
A975-S	23	1100	1200	20
	80	1030	1090	17
A975-27%KV	23	1055	1170	18
	120	945	1047	16

Das Gefüge der verschiedenen Werkstoffe wurde an polierten und mit heißer V2A-Lösung geätzten Schlifflinien mit einem ZEISS-Lichtmikroskop untersucht. Die Mikrostrukturaufnahmen sind in Abbildung 3.1 bis Abbildung 3.6 zu finden. Anhand der

Legierung P576 ist die Auswirkung der Kaltverfestigung auf die Gefügestruktur gut erkennbar: Während der lösungsgeglühte Werkstoff (Abbildung 3.1) keine sichtbaren Gleitlinien aufweist, sind diese infolge der Kaltumformung bei der geschmiedeten (Abbildung 3.2) und der stangengezogenen Güte (Abbildung 3.3) deutlich ausgeprägt.

Vom Schliff des Werkstoffs P576-27%KV wurden sowohl außen (nahe am Rand der Querschnittsfläche des Stangenmaterials), als auch in der Prüfzone (im Abstand von ca. 4 mm vom Mittelpunkt des Stangenquerschnitts) und im Zentrum (Mittelpunkt des Stangenquerschnitts) Gefügebilder angefertigt (siehe Abbildung 3.4). Diese zeigen anhand der Dichte der durch das Ätzen sichtbaren Gleitlinien deutlich, dass der Rand der Stange stärker kaltverformt wurde als die Prüfzone. Die geringsten Spuren der Kaltumformung liegen im Zentrum vor.

Bei den geschmiedeten Werkstoffen (siehe Abbildung 3.3, 3.5 und 3.6) ist kein Unterschied der Mikrostruktur zwischen Rand, Prüfzone und Zentrum zu erkennen, weshalb von diesen Werkstoffen jeweils nur die Schliffbilder der Prüfzone gezeigt werden. Die drei geschmiedeten Materialien weisen untereinander ein sehr ähnliches Gefüge auf, wobei auch hier Gleitlinien sichtbar sind.

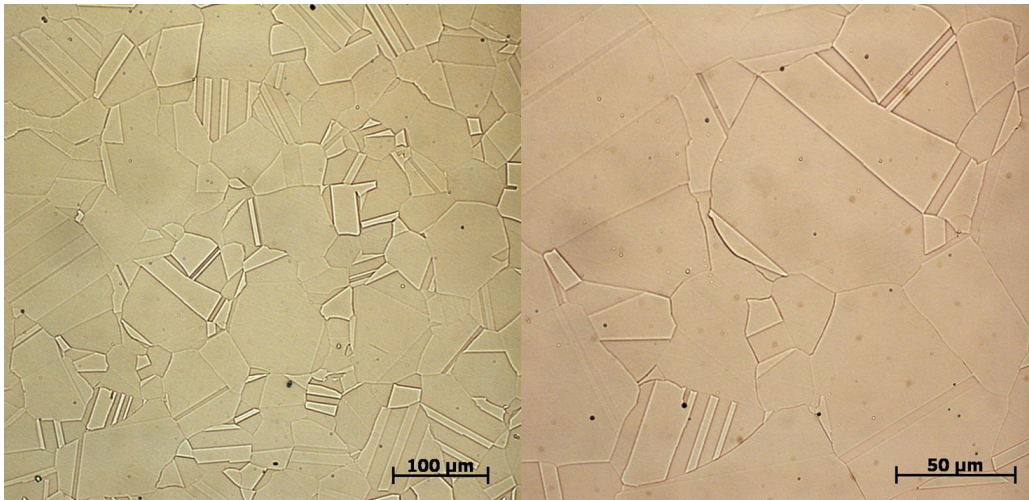


Abbildung 3.1: Gefügebild von P576-LG (lösungsgeglühter Zustand)

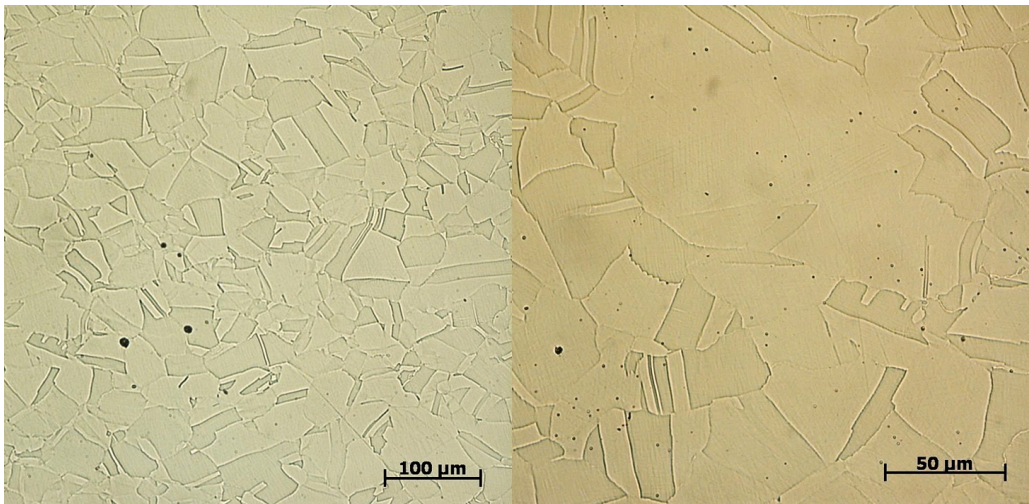


Abbildung 3.2: Gefügebild von P576-S (geschmiedeter Zustand)

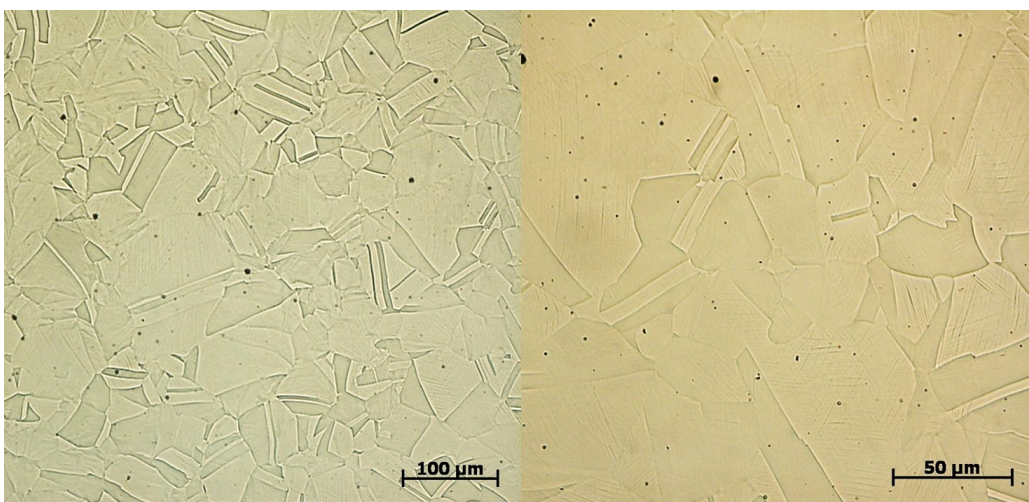


Abbildung 3.3: Gefügebild von P576-27%KV (stangengezogener Zustand)

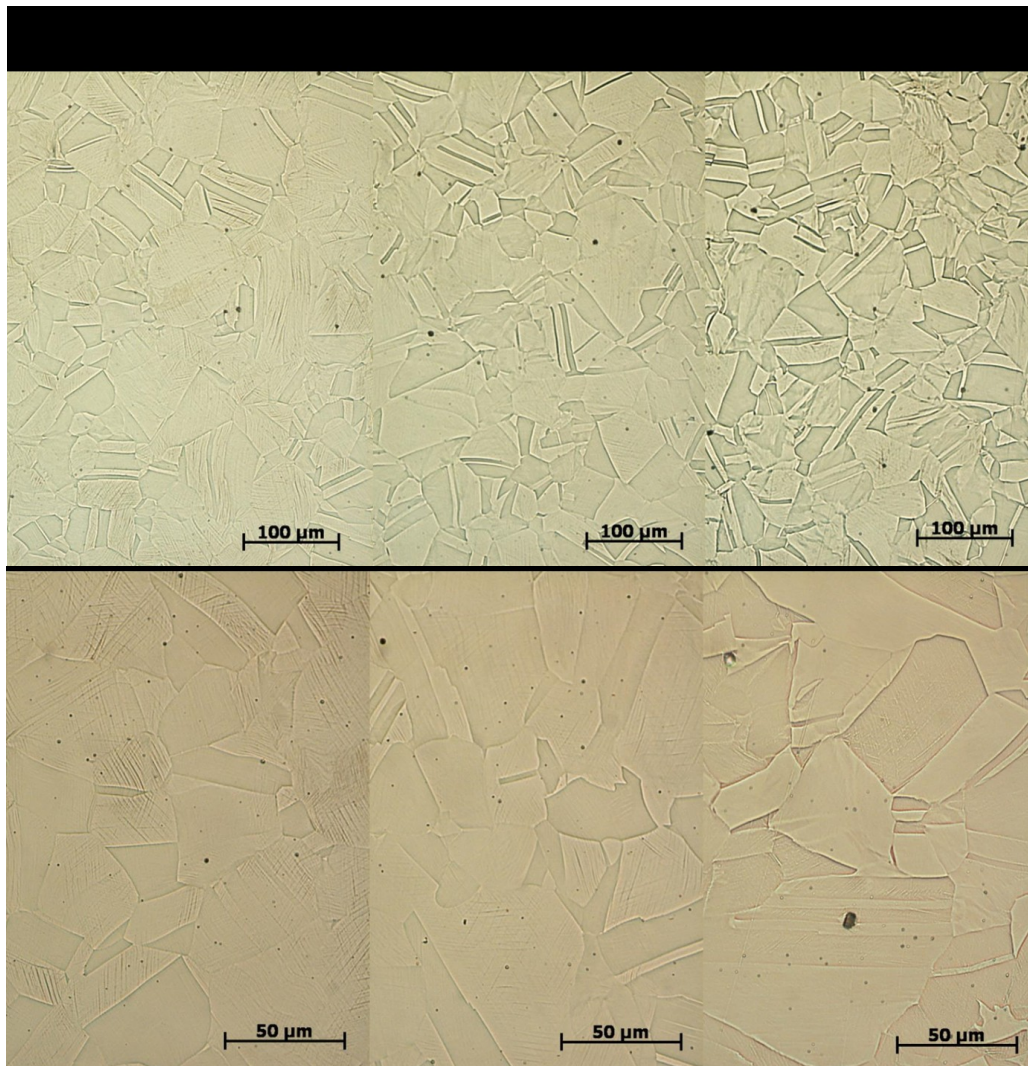


Abbildung 3.4: Gefügebilder von P576-27%KV (stangengezogener Zustand): außen (am äußeren Rand des Stangenquerschnitts), in der Prüfzone (etwa 4 mm von der Mitte) und im Zentrum

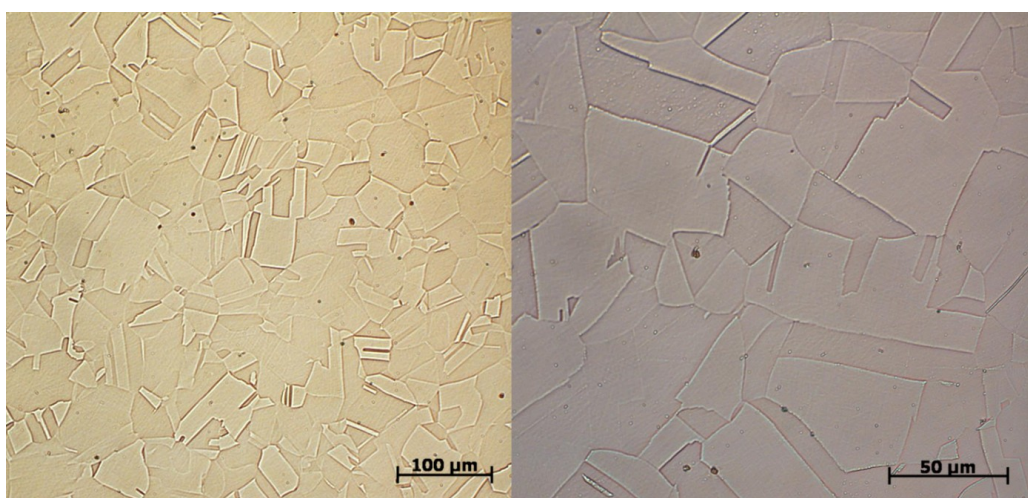


Abbildung 3.5: Gefügebilder von P556-S (geschmiedeter Zustand)

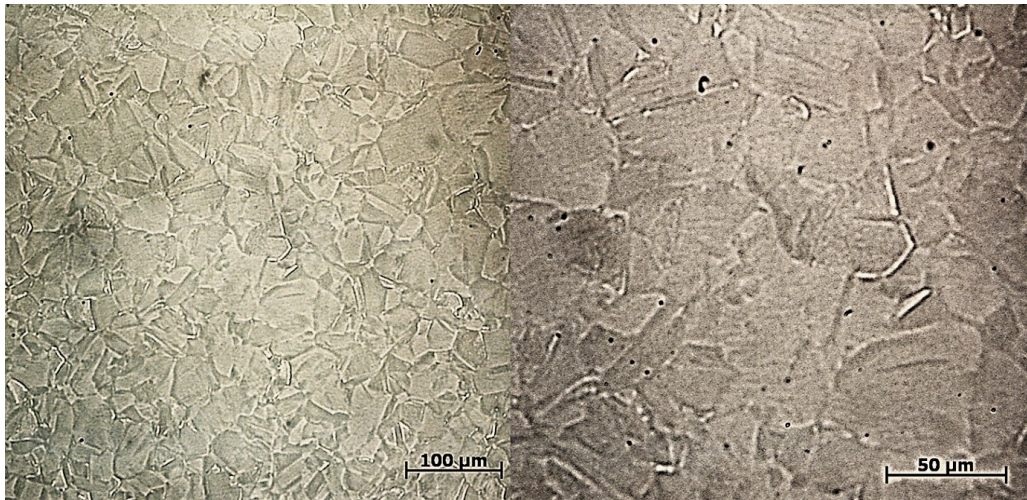


Abbildung 3.6: Gefügebilder von A975-S (geschmiedeter Zustand)

3.2 Medien

Als Prüfmedium für die Versuche unter inerten Bedingungen wurde Glycerin (Glyc.) verwendet. Mithilfe dieser für Stähle inerten Flüssigkeit konnte die jeweilige Prüftemperatur in der gleichen Weise wie bei wässrigen Medien eingestellt werden, ohne chemische Reaktionen bzw. Korrosion an der Probenoberfläche hervorzurufen.

Die Versuche unter korrosiven Bedingungen wurden in wässrigen Lösungen auf Basis von deionisiertem Wasser mit unterschiedlichen Gehalten an NaCl oder CaCl₂ durchgeführt. Die verwendeten Lösungen sind in Tabelle 3.3 angeführt, wobei die Medien bei Prüfbedingungen 5 und 6 gleich sind, da sich diese Prüfbedingungen lediglich in Bezug auf das Spannungsverhältnis R unterscheiden. Es wurden zwei verschiedene Chloridionen-Konzentrationen festgelegt. Die milderen Lösungen enthalten 80.000 ppm Cl⁻, dies entspricht einem Salzgehalt von 13,2 Gew.-% NaCl bzw. 12,5 Gew.-% CaCl₂. Die aggressiveren Lösungen enthalten 275.000 ppm Cl⁻ und wurden durch einen Salzgehalt von 43 Gew.-% CaCl₂ realisiert. Die CaCl₂-Lösungen wurden mit dem Dihydrat CaCl₂·2H₂O hergestellt, weshalb der Gehalt an Kristallwasser bei der Einwaage zu berücksichtigen war.

Für die Salzlösungen ist jeweils der pH-Wert angegeben. Im Falle der 43 Gew.-% CaCl₂-Lösung handelt es sich um den natürlichen pH-Wert 4, der sich in der Lösung von selbst einstellt. Bei allen anderen Prüflösungen wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge auf pH 8 bzw. mittels Salzsäure auf pH 4 eingestellt.

Die flüssigen Medien wurden nicht mit Gas gespült und standen während des Versuchs mit der Umgebungsluft in Kontakt.

Tabelle 3.3: Verwendete wässrige Prüflösungen der Prüfbedingungen 1 bis 6

Prüfbedingung	Salzgehalt [Gew.-%]	Salz	pH-Wert	Cl ⁻ -Konz. [ppm]	T [°C]	R-Wert
1	12,5	NaCl	8	80.000	80	-1
2	13,2	CaCl ₂	8	80.000	80	-1
3	13,2	CaCl ₂	4	80.000	80	-1
4	43,0	CaCl ₂	4	120.000	80	-1
5	43,0	CaCl ₂	4	120.000	120	-1
6	43,0	CaCl ₂	4	120.000	120	0,05

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Schwingversuche

Die Schwingversuche wurden mit servohydraulischen Prüfmaschinen unter einachsiger Beanspruchung mit einer Lastfrequenz von 20 Hz durchgeführt. Mithilfe eines Thermostat und eines Pt-100 Temperaturfühlers wurde das jeweilige Prüfmedium in einer doppelwandigen Glaszelle temperiert. Die gesamte Messlänge der Schwingproben wurde vom Medium umschlossen und durch Schraubverschlüsse mit Silikonringen oben und unten abgedichtet. Mittels Kühler wurde eine Änderung der Zusammensetzung des heißen Mediums durch entweichenden Dampf verhindert. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.7 dargestellt, wobei links eine lange Probe in der entsprechend höheren Glaszelle und rechts eine kurze Probe in der flacheren Glaszelle zu sehen ist. Die langen Schwingproben wurden in den Versuchen mit Zug-Schwellbeanspruchung eingesetzt, während die kurzen Proben unter Zug-Druck-Wechselbeanspruchung geprüft wurden. Die Messlängen beider Probengeometrien haben die gleichen Abmessungen, wie Abbildung 3.8 zu entnehmen ist.

Da unter korrosiven Bedingungen kein echtes Dauerfestigkeitsniveau existiert, wurde die Dauerfestigkeit als die höchste Spannungsamplitude definiert, bei der drei Proben mindestens $1,2 \cdot 10^7$ Lastwechsel ohne Bruch ertragen.

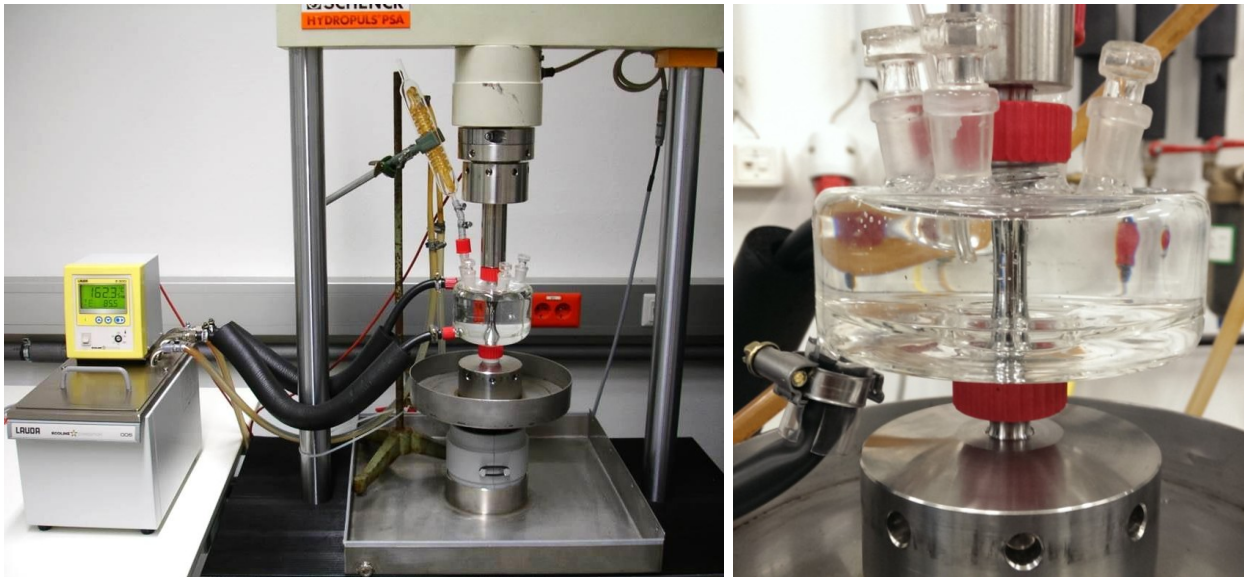


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau der Schwingversuche

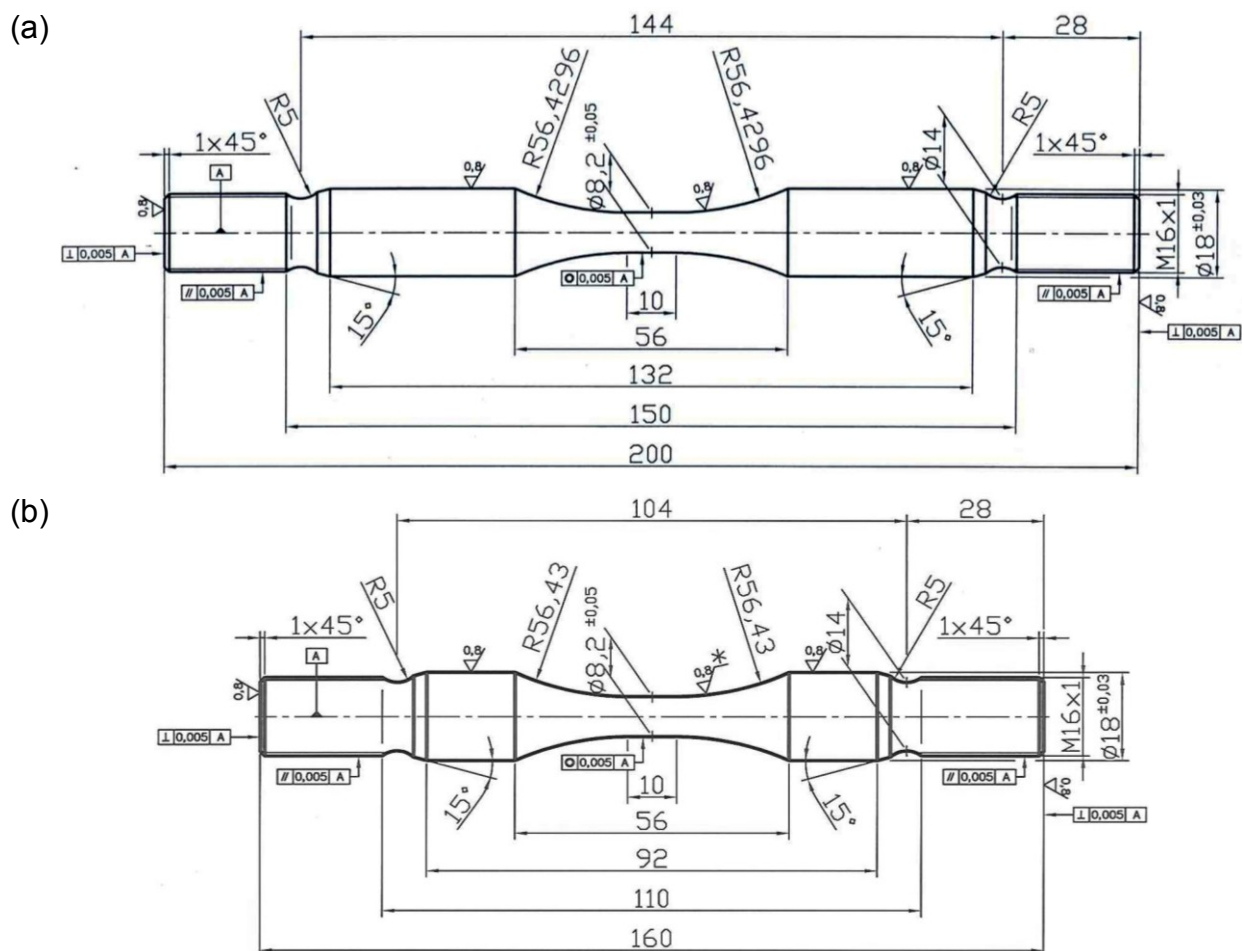


Abbildung 3.8: Geometrie der langen (a) und der kurzen (b) Schwingprobe

Bei den Schwingversuchen wurden sechs verschiedene korrosive Prüfbedingungen festgelegt (siehe Tabelle 3.3), wobei sich von Bedingung 1 bis 6 fortlaufend jeweils ein

Parameter (Kation des Salzes, pH-Wert, Chloridionen-Konzentration, Temperatur und R-Wert) ändert. Als inertes Referenzmedium wurde Glycerin verwendet, sodass auch bei Änderungen von Temperatur und R-Wert der korrosive Einfluss des Mediums auf die Dauerfestigkeit eindeutig festgestellt werden konnte. Wie bereits erwähnt, erfolgte die Prüfung entweder unter Zug-Beanspruchung im Schwellbereich ($R = 0,05$) oder unter Zug-Druck-Wechselbeanspruchung ($R = -1$). Die daraus resultierenden Spannungsverhältnisse sind in Abbildung 3.9 in einem Smith-Diagramm dargestellt.

Im Anschluss an die Versuche wurden die Proben zunächst mit deionisiertem Wasser und anschließend mit Alkohol gereinigt. Die Bruchausgänge der geprüften Schwingproben wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und Lichtmikroskop untersucht.

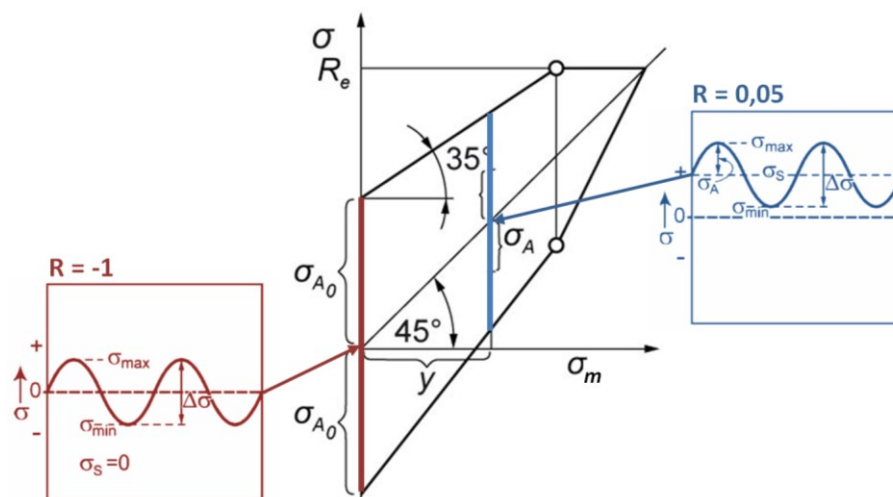


Abbildung 3.9: Angewendete R-Werte in den Schwingversuchen

Zusätzlich zu den Versuchen unter zyklischer Beanspruchung wurden auch Langsamzugversuche (slow strain rate tests; SSRTs) durchgeführt, um die Beständigkeit gegen SRK unter langsamer Dehnung zu prüfen. Dazu wurden elektroplolierte Zugproben mit einem Durchmesser von 5,3 mm in doppelwandigen Glaszellen mit einer konstanten Dehnrates von $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ auf Zug bis zum Bruch belastet. Anhand der Reduktion der Bruchdehnung im aggressiven Medium verglichen mit jener in inertem Glycerin bei der gleichen Temperatur kann auf die SRK-Anfälligkeit der Werkstoff-Medium-Kombination geschlossen werden.

3.3.2 Auslagerungsversuche

Um den korrosiven Angriff eines Mediums auf einen Werkstoff ohne mechanische Einwirkung festzustellen, wurden Proben für 1 bis 21 Tage im entsprechenden Prüfmedium ausgelagert und anschließend auf Lochkorrosion (LK) und Spannungsrisskorrosion (SRK) untersucht. Die Auslagerungsproben haben je nach untersuchter Probenlage im Ausgangsmaterial die Form runder Scheiben (20 bis 30 mm Durchmesser) oder rechteckiger Plättchen (20-30 x 40 mm) mit jeweils einer Dicke von 5 mm. Die Proben wurden in der Vorbereitung geschliffen, elektroliert, vermessen sowie mit deionisiertem Wasser und Alkohol gereinigt. Vor der Prüfung erfolgte eine Auslagerung an Luft bei Raumtemperatur für mindestens einen Tag, um die vollständige Bildung einer Passivschicht für jede Probe sicherzustellen.

Die Durchführung der Auslagerungstests erfolgte in einem doppelwandigen Glasgefäß mit Kugelkühler. Die Temperatur des Mediums konnte mittels Thermostat und Pt-100 Temperaturfühler kontrolliert werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.11 veranschaulicht. Das Lösungsvolumen betrug jeweils mindestens 20 ml pro cm² ausgelagerter Probenoberfläche. Die Proben wurden in Probenhaltern aus Glas eingesetzt und erst nach Ablauf der Auslagerungsdauer wieder entnommen. Zur Untersuchung des Korrosionsangriffs der geprüften Proben dienen das Stereo- und das Lichtmikroskop.



Abbildung 3.10: Versuchsaufbau der Auslagerungsversuche

3.3.3 Stromdichte-Potentialkurven

Die Stromdichte-Potentialkurven, kurz i-U-Kurven, wurden erstellt, um das Ruhepotential, die Breite des Passivbereichs, die Passivstromdichte sowie das Repassivierungspotential der Stähle in den verschiedenen Prüfmedien zu ermitteln. Sowohl Probengeometrie als auch Probenvorbereitung entsprachen jenen der Auslagerungsproben. Der Versuch wurde, ebenfalls analog zum Auslagerungstest, in einem beheizbaren doppelwandigen Glasgefäß durchgeführt.

Vor Versuchsbeginn wurde das Medium auf die Prüftemperatur aufgeheizt. Die Probe wurde in den Probenhalter eingesetzt, sodass über einen Platinknopf ein elektrisch leitender Kontakt hergestellt war. Anschließend wurde die Probe bis zur Hälfte in die temperierte Lösung eingetaucht, wobei die Kontaktstelle mit dem Platinknopf über dem Spiegel des Prüfmediums blieb. Die Prüffläche entsprach somit der halben Probenoberfläche.

Als Bezugselektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode, deren Potential jeweils vor dem Versuch gegen eine Kalomel-Elektrode gemessen wurde, um ihre Genauigkeit zu überprüfen. Die Bezugselektrode wurde in einem Abstand von ca. 5 mm neben der Probe eingebaut. Bei Versuchen unter 100 °C wurde eine Ag/AgCl-Elektrode in einer Kapillare mit gesättigter KCl-Lösung verwendet, welche über ein Schliff-Diaphragma mit der Prüflösung in leitender Verbindung steht. Da die KCl-Lösung bei Temperaturen knapp über 100 °C zu sieden beginnt, würde diese bei einer Prüftemperatur von 120 °C verdampfen. Daher wurde bei dieser Temperatur eine selbst hergestellte Elektrode, bestehend aus einem Silber-Draht mit einer Spitze aus Silberchlorid, eingesetzt. Vor Versuchsbeginn wurde das Potential zwischen dieser Elektrode und einer gekauften Ag/AgCl-Elektrode in einer gesättigten KCl-Lösung gemessen. Lag die Potentialabweichung konstant unter 5 mV, so konnte die Elektrode im Versuch eingesetzt werden. Dabei wurde die Elektrode direkt in die hoch chloridhaltige Prüflösung getaucht. Das Potential der Ag/AgCl-Elektrode in der 120 °C heißen 43 % CaCl₂-Lösung liegt etwa 270 mV unter jenem der Ag/AgCl-Elektrode in der gesättigten KCl-Lösung, wie durch mehrere Messungen ermittelt werden konnte. Die Ergebnisse sind bereits um diese Potentialdifferenz korrigiert. Die angegebenen Potentiale beziehen sich somit jeweils auf die Ag/AgCl Referenzelektrode in gesättigter KCl-Lösung bei 80 °C. Deren Bezugspotential liegt bei dieser Temperatur, nach Angaben

des Herstellers Sensortechnik Meinsberg GmbH, bei +138 mV gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE).

Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech eingesetzt, das vor jedem Versuch mit HCl gereinigt und anschließend über einer Flamme ausgeglüht wurde. Die Gegenelektrode wurde in einem Abstand von etwa 10 mm neben der Probe eingesetzt.

Alle Elektroden wurden an einen Potentiostat (Gamry Instruments Reference 600) angeschlossen und die Erdung wurde über den Faraday'schen Käfig hergestellt. Die Messung begann mit der Aufzeichnung des freien Korrosionspotentials für 1 Stunde. Danach startete die zyklische Polarisation automatisch bei einem Potential von 100 mV unter dem zuletzt gemessenen Ruhepotential. Das Potential wurde mit einer Scanrate von 200 mV pro Stunde erhöht bis die Umkehrstromdichte von 5 mA/cm² erreicht wurde. Danach wurde das Potential mit der gleichen Geschwindigkeit gesenkt bis wieder eine kathodische Polarisation erreicht wurde.

Eine schematische Darstellung der wichtigsten Kennwerte und Parameter von Stromdichte-Potentialkurven ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

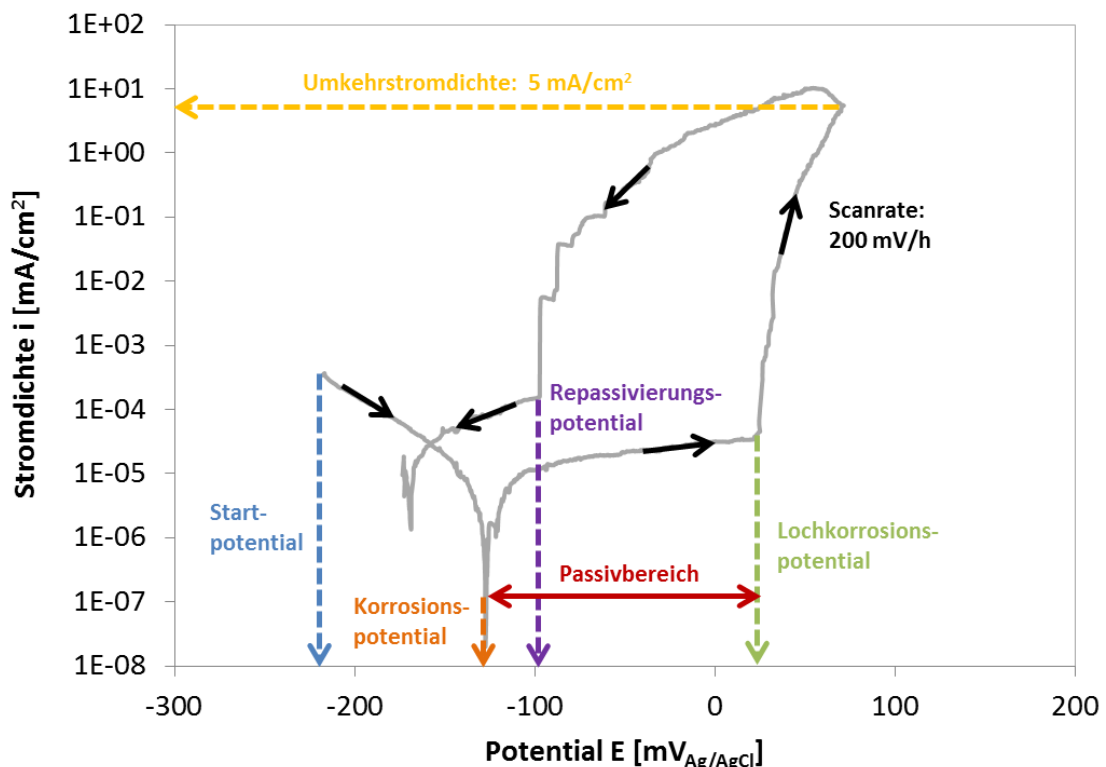


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Kennwerte einer Stromdichte-Potentialkurve

3.3.4 Repassivierungsversuche

Die Repassivierungsversuche oder Scratch-Tests wurden durchgeführt, um das Verhalten der Werkstoffe nach einer mechanischen Entpassivierung zu untersuchen.

Diese Versuche wurden in einem beheizbaren doppelwandigen Glasgefäß durchgeführt, welches einen Probenhalter mit Kratzvorrichtung enthält. Spannung und Strom konnten auch hier mit einem Potentiostat (Gamry Instruments Reference 600) aufgebracht bzw. gemessen werden. Bei den Repassivierungstests wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 5 mm, einer Länge von 17 mm und einer stirnseitigen Bohrung verwendet. In der Probenvorbereitung wurde zur Herstellung einer festen, leitfähigen Verbindung ein Nickeldraht mit Leitsilber in der Bohrung verankert und die Probe elektropoliert und gereinigt. Danach folgte eine Auslagerung an Luft bei Raumtemperatur für mindestens einen Tag, um zum einen das Leitsilber zu trocknen und zum anderen die Bildung einer vollständigen Passivschicht sicherzustellen. Die Probe, der Nickeldraht und die Verbindungstelle wurden mit Schrumpfschlauch und Teflonband so isoliert, dass während des Versuchs nur die Stirnfläche und etwa 1 mm der Mantelfläche der Probe dem Medium ausgesetzt wurden. Es wurden 2 Messmethoden angewendet. Bei dem Versuch nach Methode 1 wurden zwei Proben des gleichen Werkstoffs eingesetzt. Eine der Proben wurde als Arbeitselektrode in der Halterung gegenüber der Diamantspitze fixiert. Die andere fungierte als Gegenelektrode und wurde in geringem Abstand zur Arbeitselektrode befestigt, wie in Abbildung 3.12 zu sehen ist. Als Bezugselektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, eingesetzt. Bei Versuchen nach Methode 2 wurde ein Platinblech als Gegenelektrode eingesetzt.

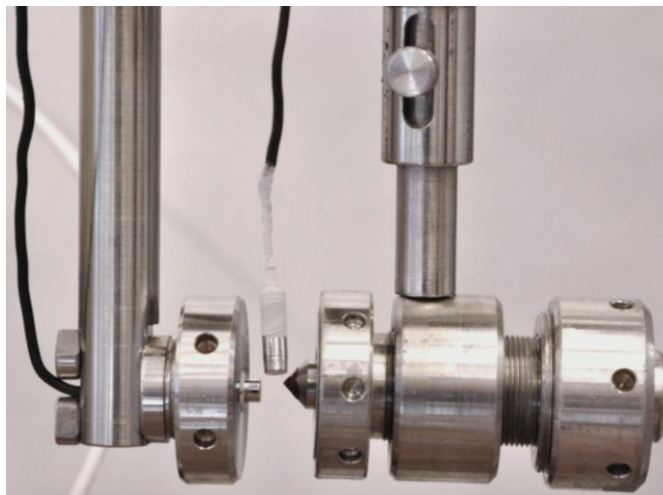


Abbildung 3.12: Proben und Kratzvorrichtung im Repassivierungstest

Die Versuchsdurchführung erfolgte in folgenden Schritten: Die Prüflösung wurde auf die erforderliche Temperatur aufgeheizt. Anschließend wurden die Elektroden eingetaucht und an den Potentiostat angeschlossen. Der Faraday'sche Käfig wurde geschlossen und als Erde mit dem Messgerät verbunden. Aufgrund der geringen Ströme, die bei gut repassivierenden Werkstoffen auftreten, wurde das Gefäß mit einer Aluminiumfolie umschlossen, die als Faraday'scher Käfig verwendet wurde und der Erdung diente. Es folgte die Messung des Ruhepotentials für eine Dauer von 30 Minuten. Danach wurden die Arbeits- und Gegenelektrode kurzgeschlossen und der Ladungsaustausch gemessen. Es wurde so lange gewartet, bis der Strom einen konstanten Wert annahm. Dieser, vor dem Kratzen gemessene, positive oder negative Strom wurde als Null-Niveau definiert. Dann wurde die Arbeitselektrode durch horizontales Schwingen der Diamantspitze angekratzt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass die Probe vor dem Kratzen noch nicht mit der Diamantspitze kontaktiert wird und daher unverletzt bleibt. Die Höhe der Diamantspitze ist verstellbar, sodass auch mehrere Kratzer übereinander möglich sind. Die Strommessung dauerte an, bis sich wieder ein konstanter Strom einstellte.

Nach Beendigung der Messung wird die Proben ausgebaut und gereinigt. Die Fläche des Kratzers kann unter dem Lichtmikroskop ausgemessen und entsprechend dem Winkel der Diamantspitze berechnet werden. Die Berücksichtigung der Kratzerfläche bei der Erstellung der Repassivierungskurven ist nötig, da sich die mechanisch entpassivierten Bereiche, trotz der Bemühungen, jede Proben mit dem gleichen Kratzer zu versehen, in ihren Abmessungen unterscheiden. Daher wurde der gemessene Strom auf die ausgemessene und korrigierte Kratzerfläche bezogen, wodurch diese Fehlerquelle vermieden werden konnte. Die Korrektur besteht in einer Multiplikation der projizierten Fläche mit dem Faktor $\sqrt{2}$, wodurch der Winkel von 120° der kegeligen Diamantspitze berücksichtigt wird. Die Auswertung der i-t-Kurve erfolgte über die Berechnung der Stromdichte bezogen auf die tatsächliche Kratzerfläche. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.13 ein Beispiel für die lichtmikroskopische Aufnahme einer gekratzten Probe wiedergegeben.

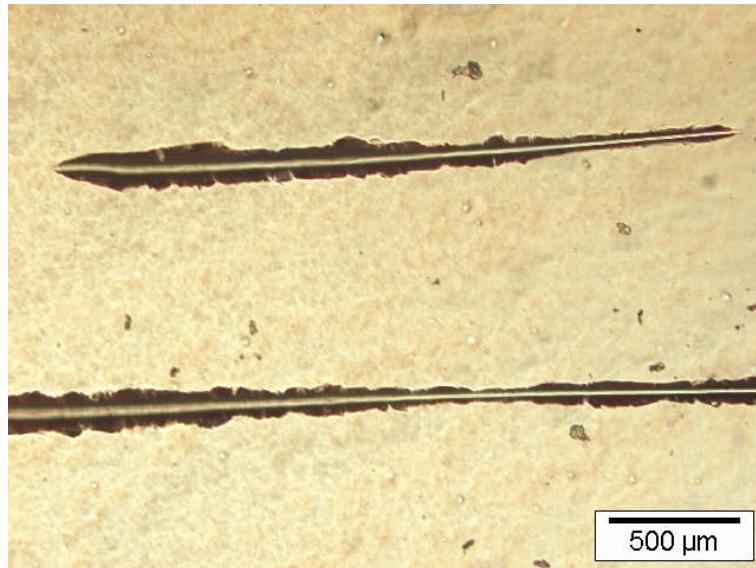


Abbildung 3.13: Lichtmikroskopische Aufnahme einer gekratzten Probe

Ein Beispiel für eine während des Kratzens aufgezeichnete Stromdichte-Zeit-Kurve, abzüglich jener vor dem Kratzen gemessenen Stromdichte, ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Diese wird, wie Abbildung 3.15 schematisch zeigt, durch Berechnung der Ladungsdichte mittels Integration in eine Repassivierungskurve umgewandelt. Aufgrund der Auftragung der reziproken Ladungsdichte auf der x-Achse ist die Repassivierungskurve von rechts nach links zu lesen. Je niedriger die Ladungsdichte nach Abfall der Stromdichte ist, desto weniger Material ist bis zur Repassivierung in Lösung gegangen. Dementsprechend kann die Fähigkeit des Werkstoffs, in dem jeweiligen Prüfmedium schnell und vollständig zu repassivieren, quantitativ dargestellt werden.

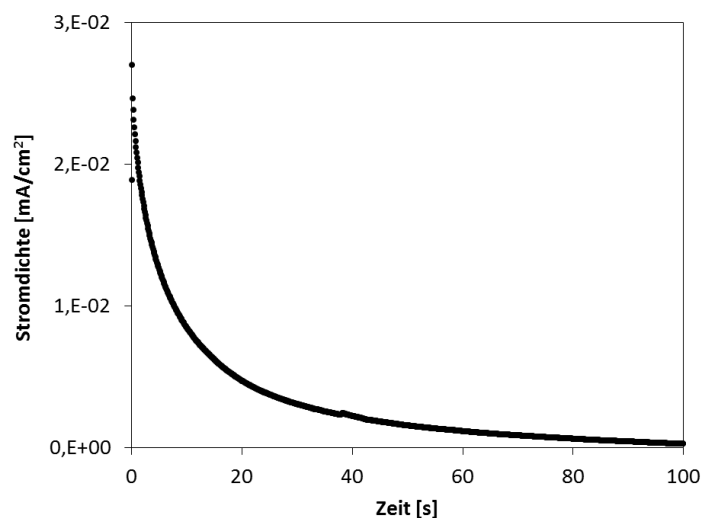


Abbildung 3.14: Stromdichte-Zeit-Verlauf nach dem Kratzen

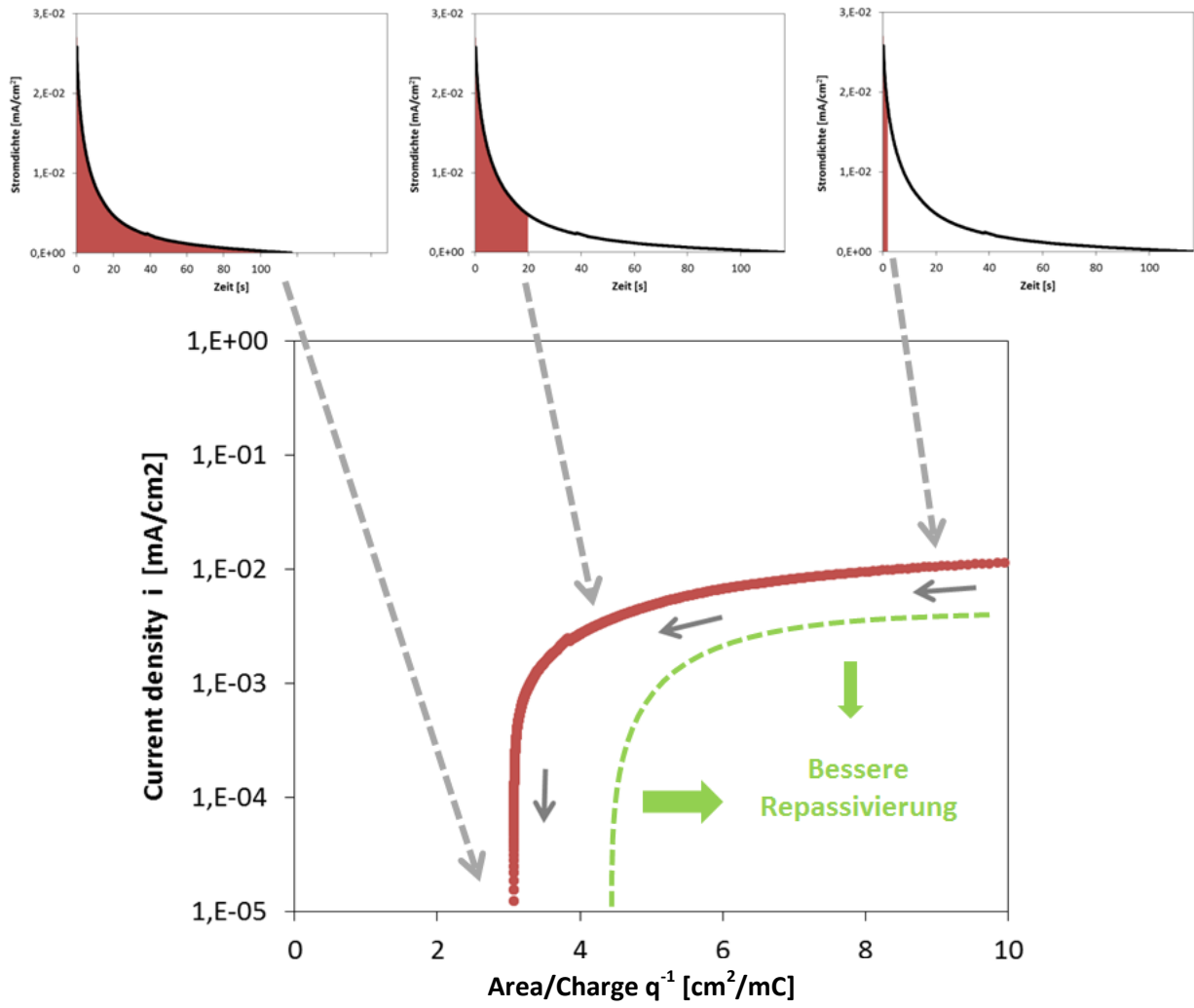


Abbildung 3.15: Prinzip der Repassivierungskurve

3.3.5 Atomsondenuntersuchungen

Zur Charakterisierung der Passivschicht und des darunterliegenden Werkstoffs wurden Atomsondenuntersuchungen am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt. Dazu wurden Proben der drei geschmiedeten Werkstoffe zunächst einen Tag an Luft ausgelagert, um die Bildung einer vollständigen Passivschicht sicherzustellen. Anschließend wurden zum Schutz der Passivschicht 400 nm Titan mittels PVD-Verfahren aufgetragen. Die Präparation der Spitzen erfolgte durch Platinabscheidung, Entnahme durch „lift out“-Technik und ringförmiges Abtragen mittels „Focused Ion Beam“ (FIB). Abbildung 3.16 zeigt die REM-Aufnahme einer präparierten Spitze.

Die Atomsonden-Tomographie (ATP) wurde mit einer Atomsonde vom Typ LEAP 3000X HR durchgeführt. Durch laserunterstützte Feldverdampfung der Atome an der Probenoberfläche und deren Beschleunigung auf einen positionssensitiven Detektor kann über ein Flugzeitmassenspektrometer der chemische Aufbau der abgetragenen Spitze bestimmt und anschließend rückkonstruiert werden.

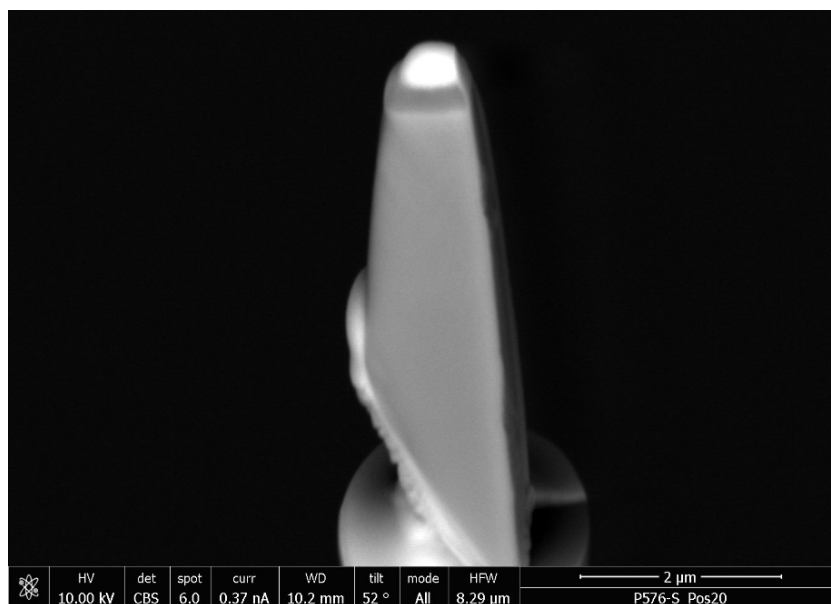


Abbildung 3.16: REM-Aufnahme der mittels FIB präparierten ATP-Spitze

4. Ergebnisse

4.1 Schwingversuche

Die Wöhlerdiagramme stellen die bis zum Bruch ertragenen Lastspielzahlen in Abhängigkeit der aufgetragenen Spannungsamplitude einfach logarithmisch dar. Sie enthalten jeweils die Angaben zum untersuchten Werkstoff und den Prüfbedingungen, wobei die Ergebnisse der jeweiligen korrosiven Bedingungen immer zusammen mit der dazugehörigen Wöhlerkurve in inertem Glycerin dargestellt sind. Die Glycerin-Kurven wurden bei gleicher Temperatur und gleichem R-Wert erstellt und sind in grau gehalten. Die Wöhlerkurve der jeweiligen korrosiven Prüfbedingung ist schwarz dargestellt, wobei die farbigen Punkte jene Proben markieren, bei welchen Lochkorrosion (LK) bzw. Hinweise auf Spannungsrisskorrosion (SRK) am Bruchausgang gefunden wurden. Die vollen Punkte stehen für Proben, die vor Erreichen der festgelegten Dauerfestigkeitsgrenze von $1,2 \cdot 10^7$ Lastwechseln versagten, während die offenen Symbole für Proben stehen, die das Dauerfestigkeitskriterium erfüllten und als „Durchläufer“ bezeichnet werden.

Die Bruchausgänge der geprüften Schwingproben wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) hinsichtlich ihrer Schädigung untersucht. Um eine nachvollziehbare und vergleichbare Bewertung aller Proben gewährleisten zu können, wurden die verschiedenen Schädigungsarten genau definiert und abgegrenzt. Proben, die weder Lochkorrosion am Bruchausgang noch verzweigte Risse an der Probenoberfläche zeigen, versagten durch reine (Korrosions-)Ermüdung (siehe Abbildung 4.1). Davon unterschieden werden Proben, deren Bruch von einem Korrosionsloch ausgeht (Abbildung 4.2), sowie Proben, die verzweigte Risse an der Probenoberfläche im Bereich des Bruchausgangs aufweisen, welche Zeichen für eine Wechselwirkung von SRK und SwRK sind (Abbildung 4.3).

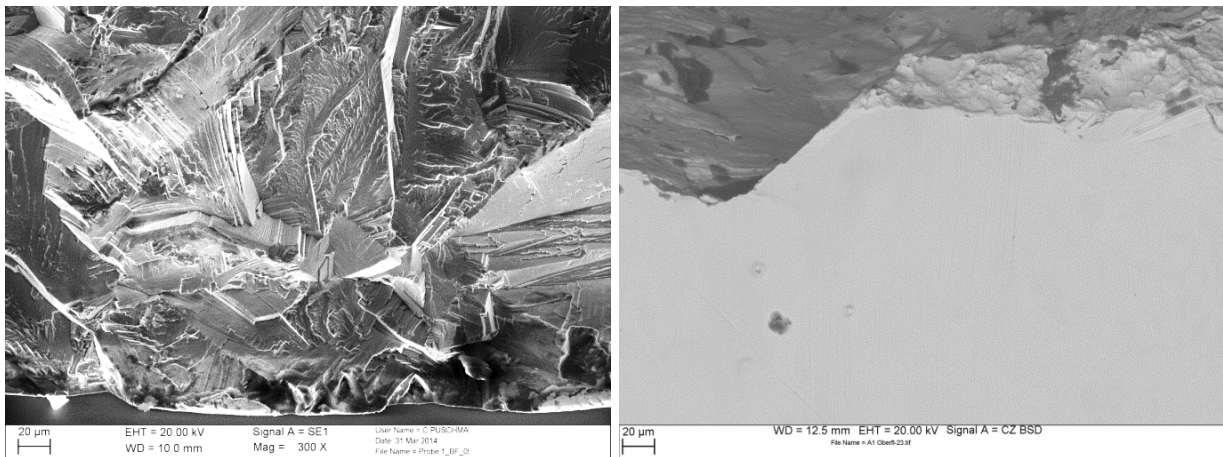


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen von Bruchfläche (links) und Oberfläche (rechts) einer Probe mit reinem Ermüdungsbruch

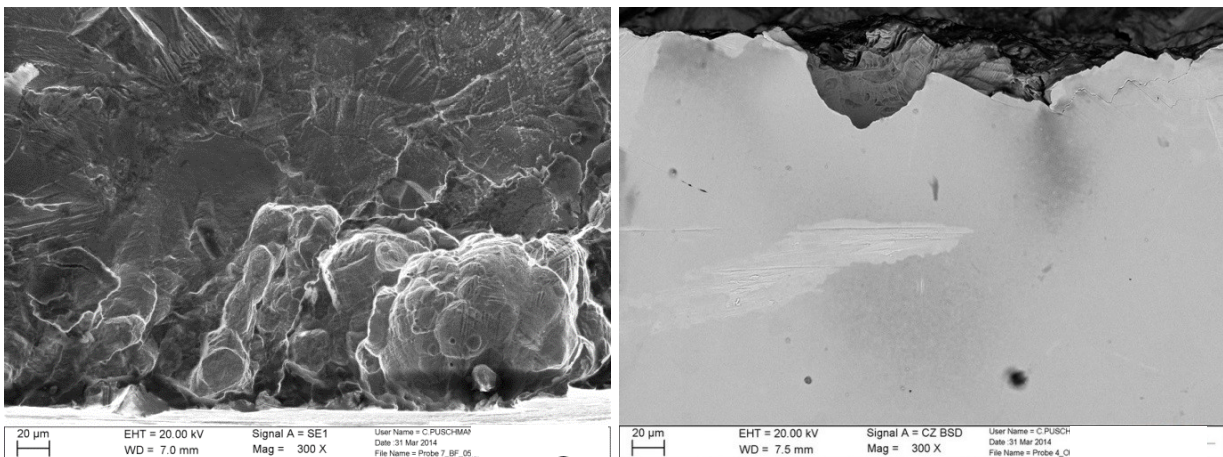


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von Bruchfläche (links) und Oberfläche (rechts) einer Probe mit Lochkorrosion am Bruchausgang

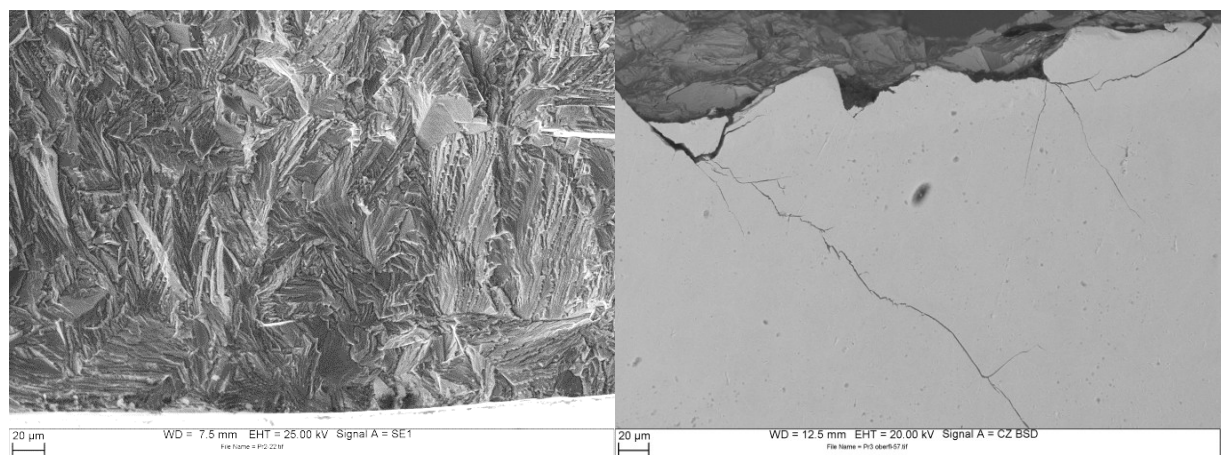


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von Bruchfläche (links) und Oberfläche (rechts) einer Probe mit Zeichen von SRK am Bruchausgang

Die Versuche zur Schwingungsrisskorrosion haben vor allem die Legierung P576 im Fokus. Ihr Verhalten soll unter Prüfbedingungen mit zunehmender Aggressivität (siehe Tabelle 3.3) charakterisiert und jenem höher und niedriger legierter Werkstoffe gegenübergestellt werden.

Versuche der geschmiedeten Werkstoffe unter Prüfbedingung 1

Beginnend mit dem mildesten Medium (Prüfbedingung 1), das heißt in 13,2 % NaCl-Lösung mit pH 8 bei 80 °C, werden zunächst die Versuchsergebnisse der drei geschmiedeten Werkstoffe P556-S, P576-S und A975-S behandelt.

Die Wöhlerkurven des Werkstoffs P576-S, dargestellt in Abbildung 4.4, ergeben sowohl im milden Medium als auch unter den entsprechenden inerten Prüfbedingungen eine Dauerfestigkeit von 210 MPa. Erst bei Belastungen oberhalb der Dauerfestigkeit verschiebt sich die NaCl-Kurve zu geringeren Lastspielzahlen. Es wurde nur an einer Probe Lochkorrosion am Bruchausgang gefunden. REM-Aufnahmen dieser Probe sind in Abbildung 4.18 a-b dargestellt. Aufgrund der Zug-Druck-Beanspruchung ist die Bruchfläche zum Teil verschlagen.

Im Falle der hohen Legierungslage, dem Stahl A975-S, ist eine mindestens ebenso gute SwRK-Beständigkeit zu erwarten. Tatsächlich liegen die Kurven von Glycerin und NaCl-Lösung in Abbildung 4.5 sehr nah beieinander und die Bruchausgänge zeigen weder LK noch SRK.

Bei der Prüfung des Stahls P556-S im milden Medium tritt, wie in Abbildung 4.6 ersichtlich, im Vergleich zur Prüfung in Glycerin eine Absenkung der Dauerfestigkeit von 180 MPa auf 130 MPa. Es konnte außerdem an fast allen Bruchausgängen Lochkorrosion festgestellt werden, wie auch die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 anhand dreier Proben zeigen. Die Korrosionslöcher sind sehr groß und die Proben weisen bei höherer Spannungsamplitude zahlreiche Risse auf. Zudem konnten auf den Bruchflächen einige Einschlüsse gefunden werden, bei welchen es sich hauptsächlich um Kalziumaluminat handelt.

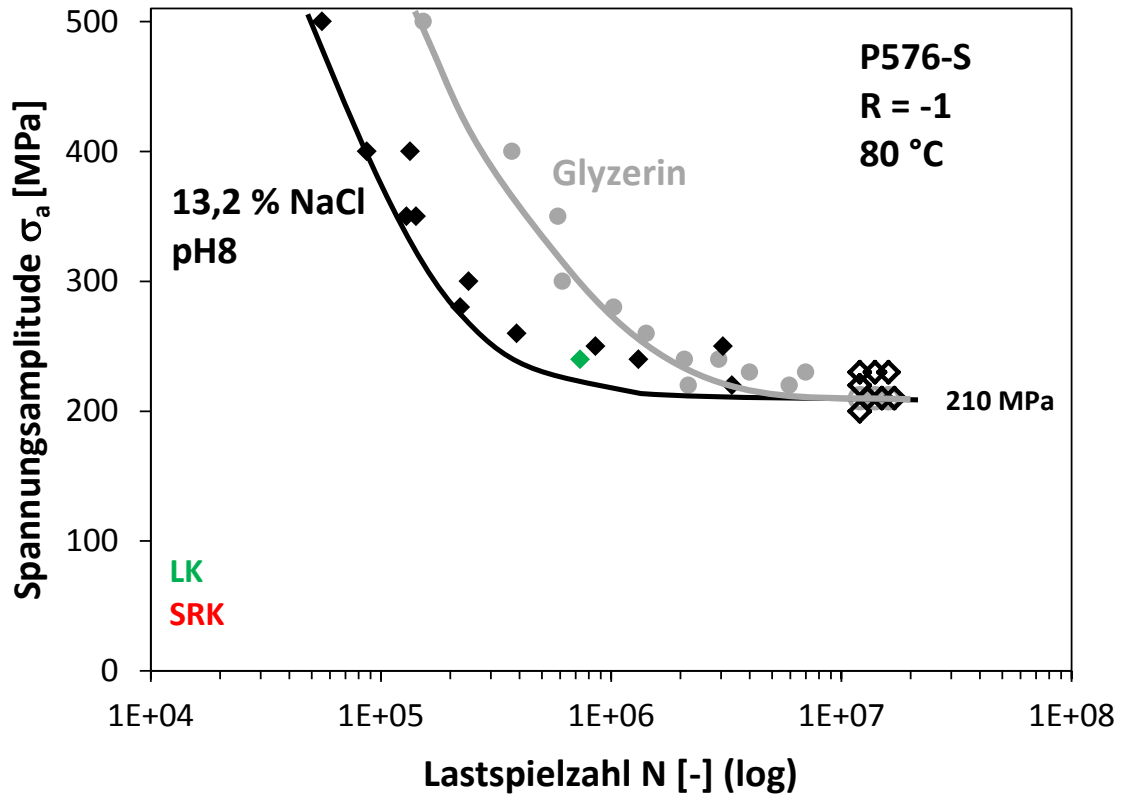


Abbildung 4.4: Wöhlerkurven von P576-S unter Prüfbedingung 1

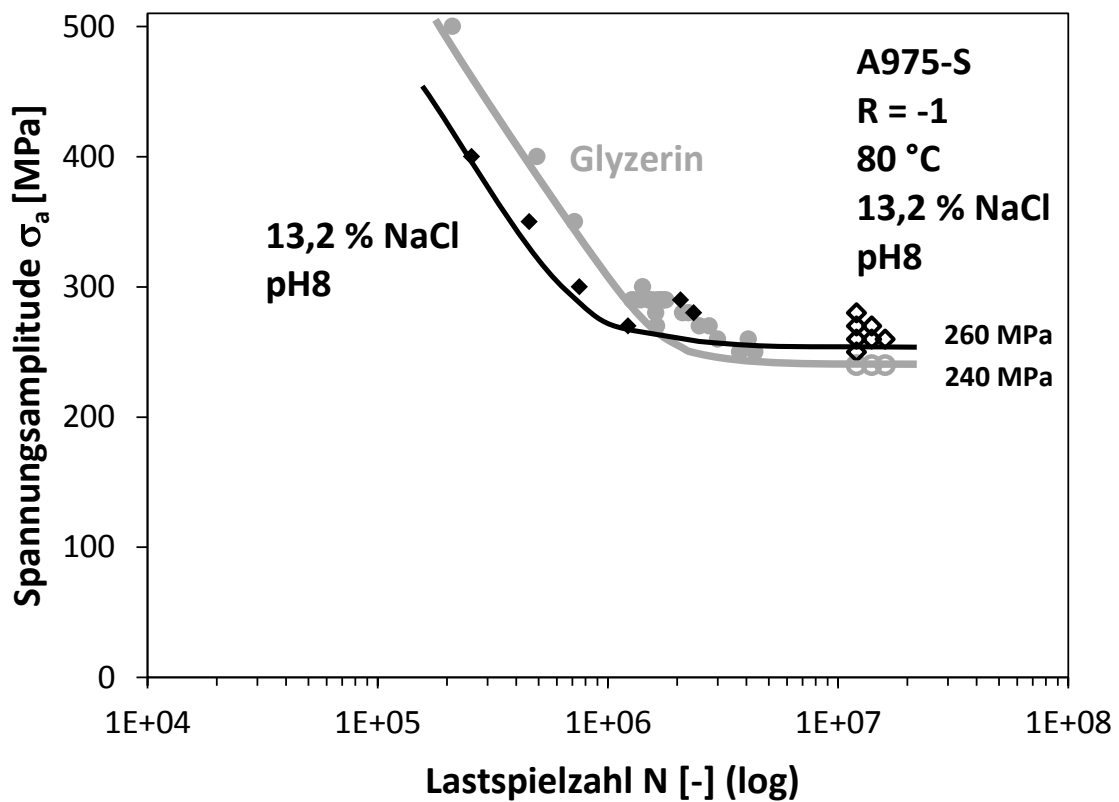


Abbildung 4.5: Wöhlerkurven von A975-S unter Prüfbedingung 1

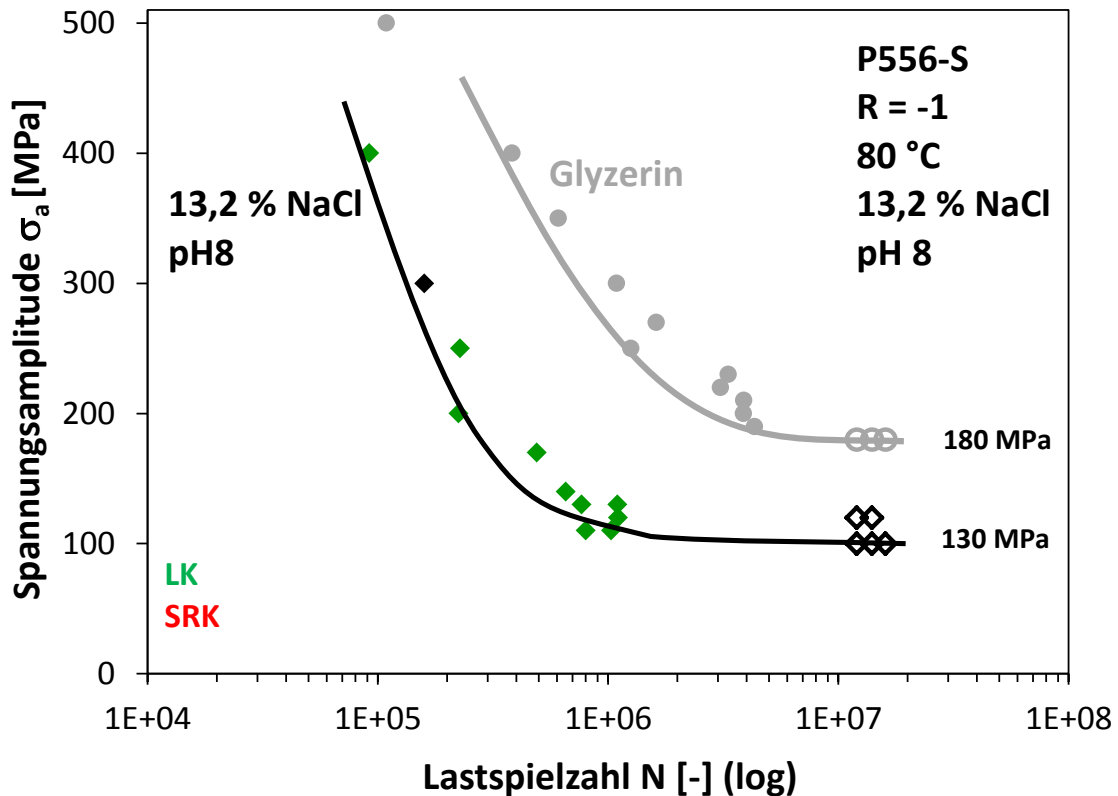


Abbildung 4.6: Wöhlerkurven von P556-S unter Prüfbedingung 1

Versuche mit P576-S unter den Prüfbedingungen 2 bis 6

Die Prüfbedingungen wurden für den Werkstoff P576 ausgehend von der Prüfbedingung 1 mit 13,2 % NaCl (80.000 ppm Cl⁻), pH 8, 80 °C und R = -1 in den Prüfbedingungen 2 bis 6 schrittweise, wie folgt, verändert bzw. verschärft:

- Prüfbedingung 2: Austausch des Kations von Na zu Ca
- Prüfbedingung 3: Absenkung des pH-Werts von pH8 auf pH4
- Prüfbedingung 4: Erhöhung der Cl⁻-Konz. von 80.000 ppm auf 275.000 ppm
- Prüfbedingung 5: Erhöhung der Temperatur von 80 °C auf 120 °C
- Prüfbedingung 6: Anheben des R-Werts von -1 auf 0,05

Damit ist ein Übergang von der mildesten zur aggressivsten Prüfbedingung mit 43 Gew.-% CaCl₂ (275.000 ppm Cl⁻), pH 4, 120 °C und R=0,05 geschaffen.

Unter Prüfbedingung 2 wird das Prüfmedium lediglich in Bezug auf das verwendete Salz verändert, sodass anstelle von 13,2 Gew.-% NaCl, der gleiche Chloridgehalt mittels 12,5 Gew.-% CaCl₂ eingestellt wird. Wie in Abbildung 4.7 erkennbar, ändert sich der Verlauf der Kurve im Vergleich zu Prüfbedingung 1 nicht signifikant. Die ermittelte

Dauerfestigkeit liegt bei 200 MPa. Auch das Schädigungsbild gleicht dem unter Prüfbedingung 1. Ein Bruchausgang aus dieser Versuchsreihe ist in Abbildung 4.18 c-d dargestellt. Die Probe weist kein Loch an der Stelle der Rissinitiierung auf, stattdessen sind an der Oberfläche deutliche Gleitstufen erkennbar, entlang derer ein Sekundärriss verläuft, der nicht als Zeichen für SRK zu deuten ist, da er lediglich entlang des abgescherten Korns am Bruchausgang verläuft.

Bei Prüfbedingung 3 erfolgt eine Absenkung des pH-Werts auf 4, wodurch es, wie in Abbildung 4.8 dargestellt, zu einer Verschiebung der Wöhlerkurve zu niedrigeren ertragenen Spannungsamplituden und einer deutlich geringeren Dauerfestigkeit von 140 MPa kommt. Die transkristallinen Bruchflächen zeigen in den meisten Fällen Lochkorrosion am Bruchausgang, wie auch die REM-Aufnahmen einer repräsentativen Probe in Abbildung 4.18 e-f zeigen.

Die Änderung des Mediums für Prüfbedingung 4 besteht in einer Erhöhung des Chloridgehalts auf 275.000 ppm Cl⁻ durch Anhebung des CaCl₂-Gehalts von 12,5 auf 43 Gew.-%. Die dazugehörige Wöhlerkurve in Abbildung 4.9 zeigt ein geringfügiges zusätzliches Absinken der Dauerfestigkeit auf 130 MPa. Die Untersuchung der Bruchausgänge ergab ebenfalls Lochkorrosion und in einzelnen Fällen auch verzweigte Risse am Bruchausgang, die als Zeichen für SRK gewertet werden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.19 a-d zeigen eine für die Versuchsreihe typische Probe. Sie weist neben einem kleinen Loch am Bruchausgang auch einen langen Sekundärriss auf, welcher selbst zwei klaffende Löcher durchläuft. Die Bruchfläche zeigt, im Gegensatz zu jenen unter den Prüfbedingungen 1-3, geringe interkristalline Anteile. Dabei ist anzumerken, dass die Rauten mit rotem Rand und grüner Füllung das gleichzeitige Auftreten von LK und SRK an derselben Probe bedeuten.

Für Prüfbedingung 5 wird die Temperatur auf 120 °C erhöht. Die Folge ist eine Verschiebung der Kurve (Abbildung 4.10) im Bereich der Zeitfestigkeit zu geringeren Lastspielzahlen. Die ermittelte Dauerfestigkeit bleibt jedoch trotz der Temperaturerhöhung bei 130 MPa. Auch hier lassen sich sowohl Schädigungen durch LK am Bruchausgang, als auch vereinzelt durch SRK feststellen. In Abbildung 4.19 ist eine Probe mit kleinen Löchern und leichtem Angriff entlang der Gleitlinien an der Oberfläche zu sehen.

Unter Prüfbedingung 6 wird der R-Wert von -1 (Wechselbeanspruchung) auf 0,05 (Zug-Schwellbeanspruchung) erhöht und sorgt dadurch für eine Mittelspannung, die

geringfügig über dem Betrag der jeweiligen Spannungsamplitude liegt. Bei diesen Versuchen wurden lange Proben (siehe Abschnitt 3.3.1) verwendet. Infolge der dauernden Zugbelastung ohne Druckphasen ($R = 0,05$) bleiben zudem die Bruchflächen besser erhalten und werden weniger verschlagen. Wie die Wöhlerkurven in Abbildung 4.11 zeigen, sinkt die Dauerfestigkeit von P576-S bei $R = 0,05$ von 185 MPa in Glyzerin auf 67 MPa im aggressiven Medium. Bei der Untersuchung der Bruchflächen wurden einige Proben mit Lochkorrosion und Spannungsrisskorrosion gefunden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.20 zeigen zunächst eine unter inerten Vergleichsbedingungen erzeugte Bruchfläche. Sie veranschaulicht das kristallographische Risswachstum im Bereich des Bruchausgangs, welches in einen Schwingungsriss mit duktilen Schwingstreifen übergeht. Die darunter abgebildeten Aufnahmen zeigen die Bruchflächen dieses Werkstoffs unter aggressiven Prüfbedingung 6. Die verzweigten Risse auf der Restbruchfläche werden nicht in die Bewertung der Schädigungsart mit einbezogen.

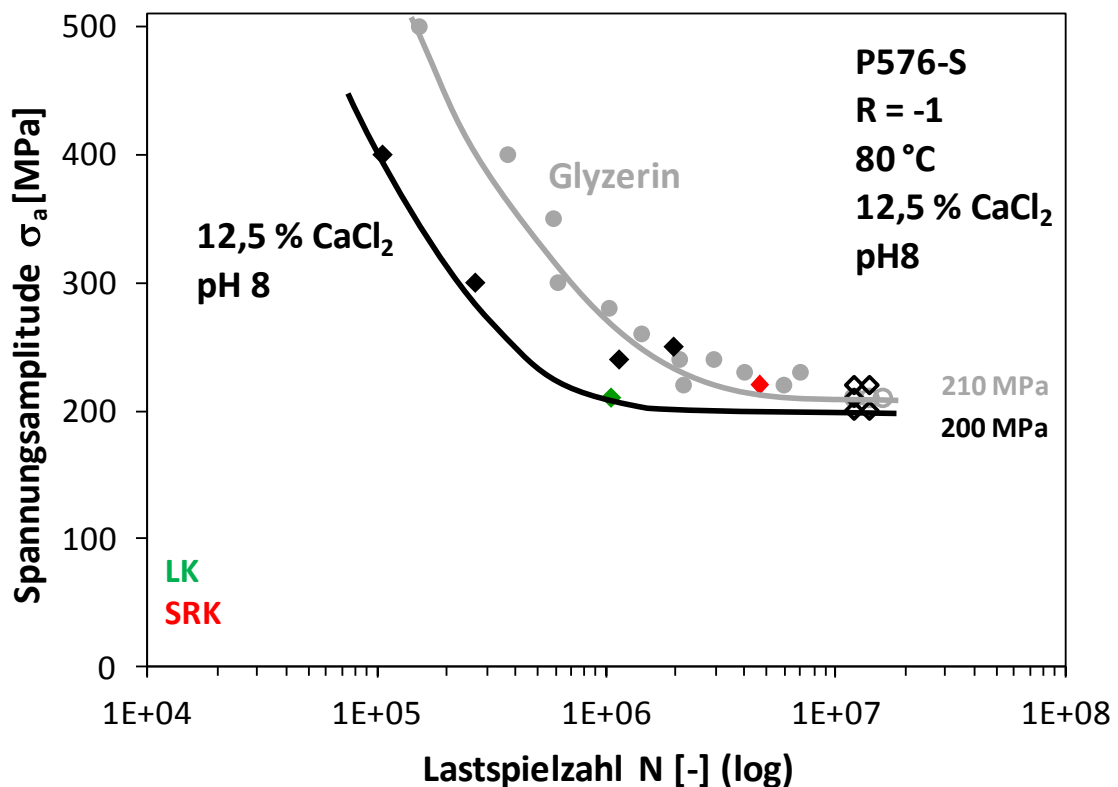


Abbildung 4.7: Wöhlerkurven von P576-S unter Prüfbedingung 2

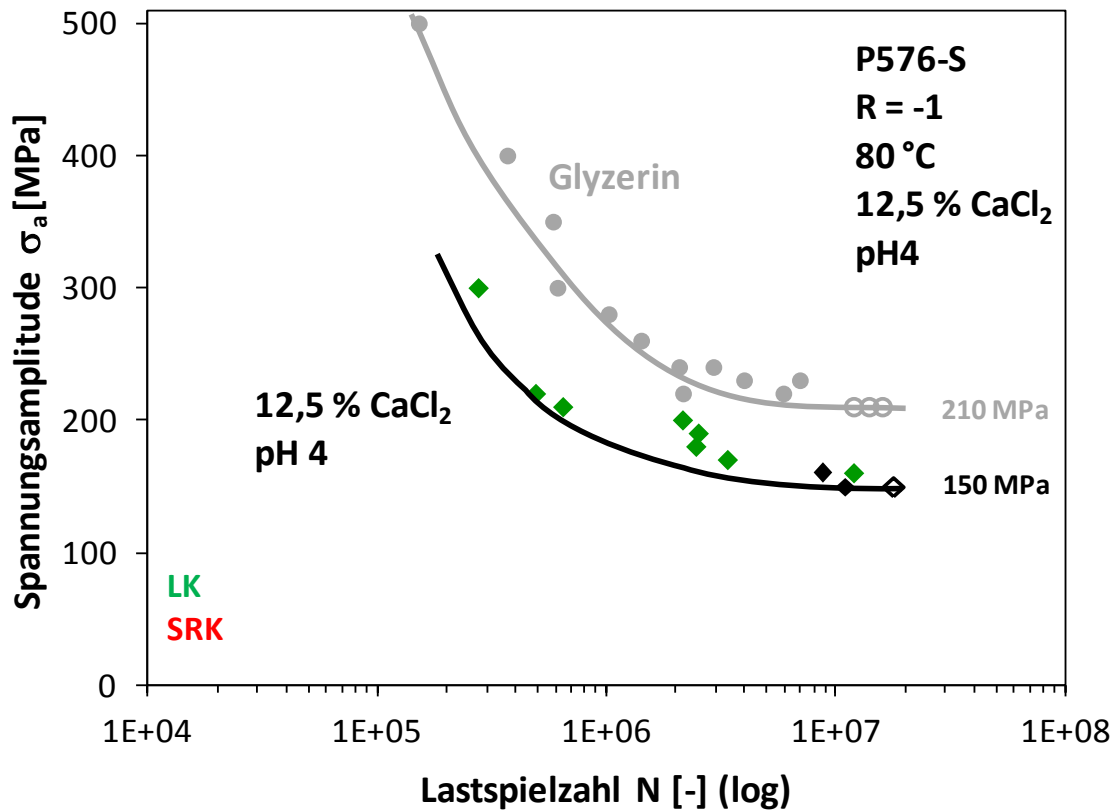


Abbildung 4.8: Wöhlerkurven von P576-S unter Prüfbedingung 3

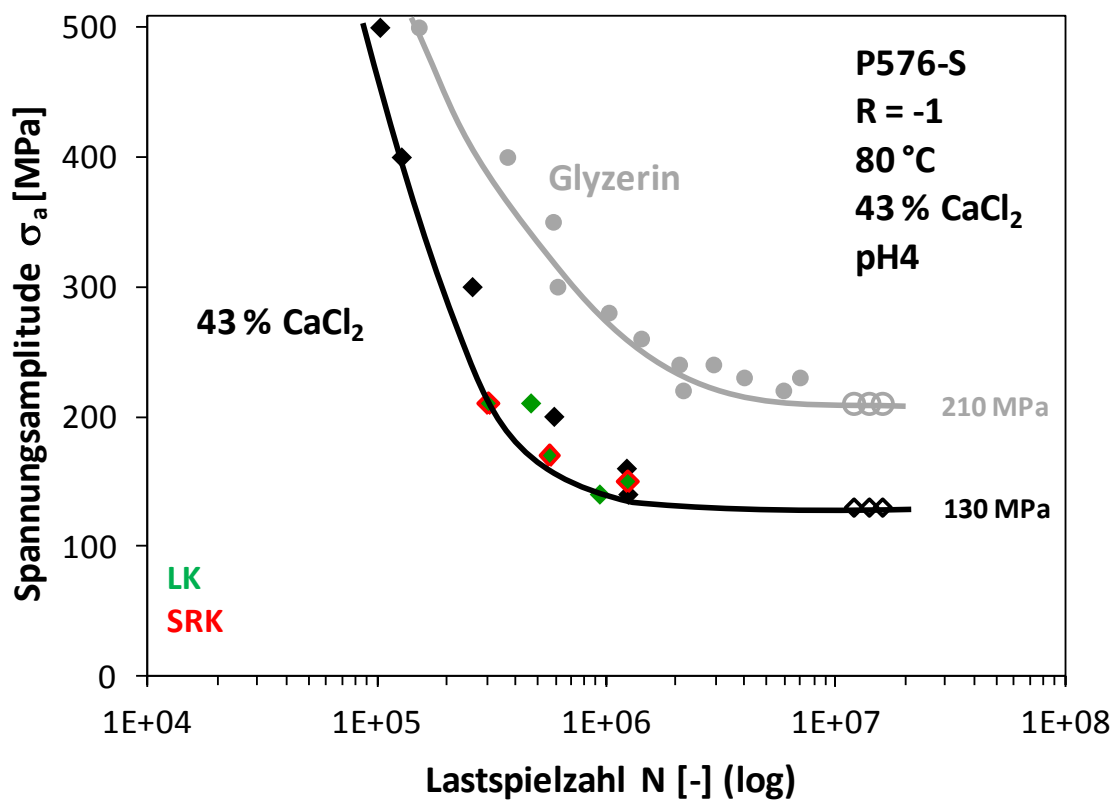


Abbildung 4.9: Wöhlerkurven von P576-S unter Prüfbedingung 4

Vergleich der Werkstoffe unter Prüfbedingung 6

Nachfolgend wird ein Vergleich der drei Legierungen im stangengezogenen Zustand unter diesen Prüfparametern hergestellt. In der Übersicht stehen diese Diagramme am rechten Rand. Die Versuche mit den beiden Werkstoffen P556-27%KV und A975-27%KV wurden bereits in einer früheren Dissertation von Robert Sonnleitner durchgeführt und veröffentlicht [130]. Für die vorliegende Arbeit wurden die Bruchausgänge systematisch untersucht und die Schädigungsarten in den Diagrammen eingetragen.

Zuvor wurde bereits die Wöhlerkurve von P576-S unter der aggressivsten Prüfbedingung 6, das heißt, in einer Lösung mit 43 Gew.-% CaCl_2 (275.000 ppm Cl^-), pH 4, bei 120 °C und $R = 0,05$, diskutiert. Diese Legierung wurde auch im lösungsgeglühten und stangengezogenen Zustand auf die gleiche Weise geprüft. Aus Gründen der besseren Anschaulichkeit der Ergebnisse wurde für die nachfolgenden Wöhlerkurven der Maßstab der y-Achse angepasst.

Für den Werkstoff P576-LG sinkt die Dauerfestigkeit von 157 MPa in Glyzerin auf 114 MPa im aggressiven Medium ab, wie den Wöhlerkurven in Abbildung 4.12 entnommen werden kann. Die Untersuchung der Bruchflächen ergab keine Hinweise auf LK oder SRK an den Bruchausgängen. Die Bruchflächen (siehe Abbildung 4.21) zeigen den transkristallinen Riss ausgehend von einem großen Korn an der Probenoberfläche, welcher in duktile Schwingstreifen übergeht. Der Vergleich mit den Wöhlerkurven der geschmiedeten Güte P576-S unter den gleichen Prüfbedingungen (siehe Abbildung 4.13) zeigt die weit bessere SwRK-Beständigkeit des lösungsgeglühten Materials.

Die Wöhlerkurven in Abbildung 4.14 illustrieren die Ergebnisse des stangengezogenen Werkstoffes P576-27%KV. Unter den aggressiven Prüfbedingungen fällt die Schwingfestigkeit so stark ab, dass keine Dauerfestigkeit im geprüften Bereich ($\sigma_a > 40$ MPa) ermittelt werden konnte. Die Proben, welche bei niedrigen Spannungsamplituden getestet wurden, weisen zum Teil stark verzweigte Risse am Bruchausgang auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die Rissinitiierung durch SRK beeinflusst wurde. Die teilweise interkristalline Bruchfläche sowie Risse und Riskeime an Gleitstufen sind in Abbildung 4.22 illustriert.

In Abbildung 4.15 sind die Prüfergebnisse des A975-27%KV dargestellt. Dieser Werkstoff weist aufgrund seiner hohen Legierungslage eine gute Beständigkeit im

aggressiven Medium unter schwingender Beanspruchung auf. Seine Dauerfestigkeit (σ_{fa}) sinkt im Vergleich zu Glycerin von 200 MPa auf 147 MPa und bleibt damit auf einem hohen Niveau. Abgesehen von zwei Proben mit LK weisen die Bruchausgänge keine Anzeichen von Schädigungen zusätzlich zur Schwingungsrisskorrosion auf.

Im Falle des CrMnN-Stahls P556-27%KV in Abbildung 4.16 zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie beim P576-27%KV mit SRK an fast allen Bruchausgängen und einem Verlust der Dauerfestigkeit im geprüften Bereich ($\sigma_a > 40$ MPa). Zum Vergleich sind in Abbildung 4.23 auch REM-Aufnahmen von Proben aus P556-27%KV dargestellt, welche unter Prüfbedingung 6 getestet wurden. Diese zeigen eine facettierte, stufige und teilweise wie gefiederte Bruchfläche sowie lange, verzweigte Risse am Bruchausgang.

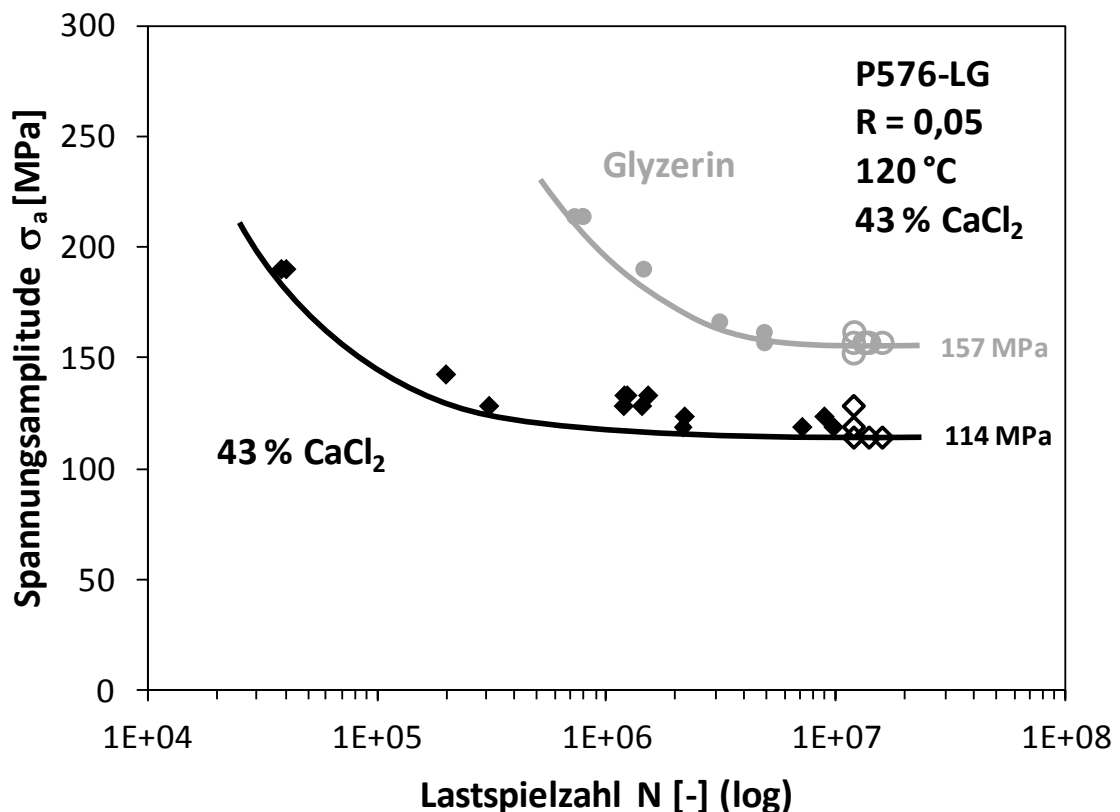


Abbildung 4.12: Wöhlerkurven von P576-LG unter Prüfbedingung 6

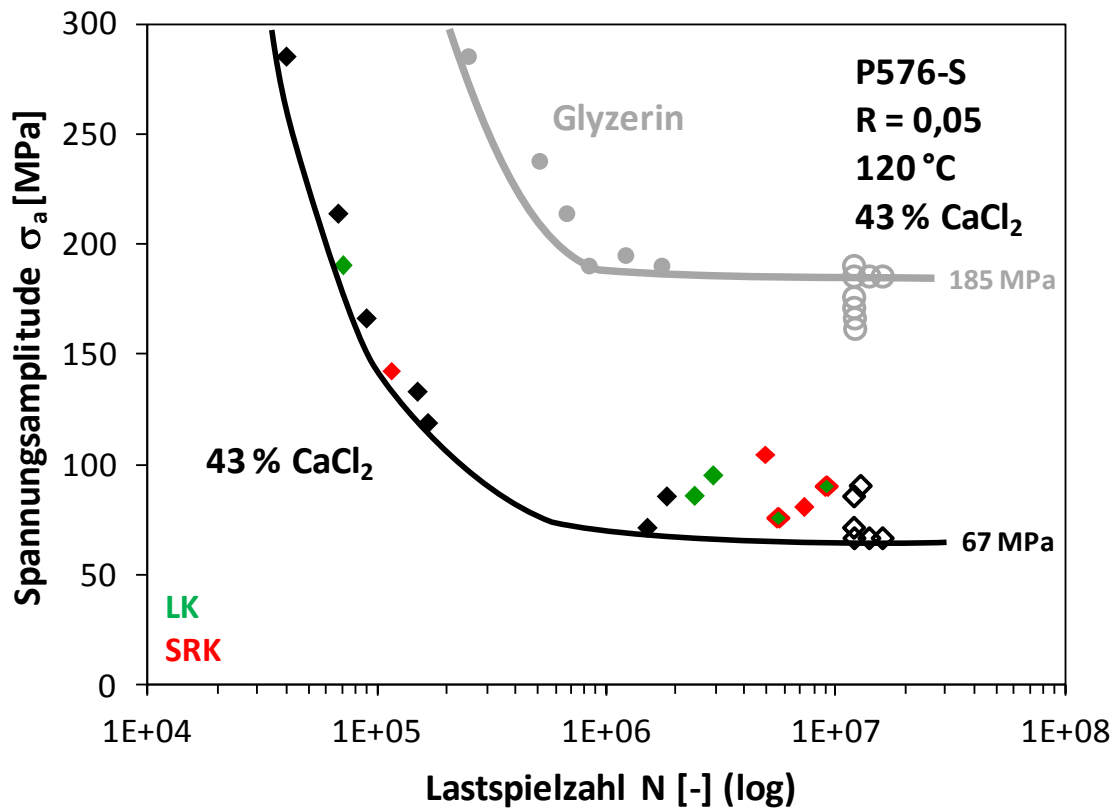


Abbildung 4.13: Wöhlerkurven von P576-S unter Prüfbedingung 6

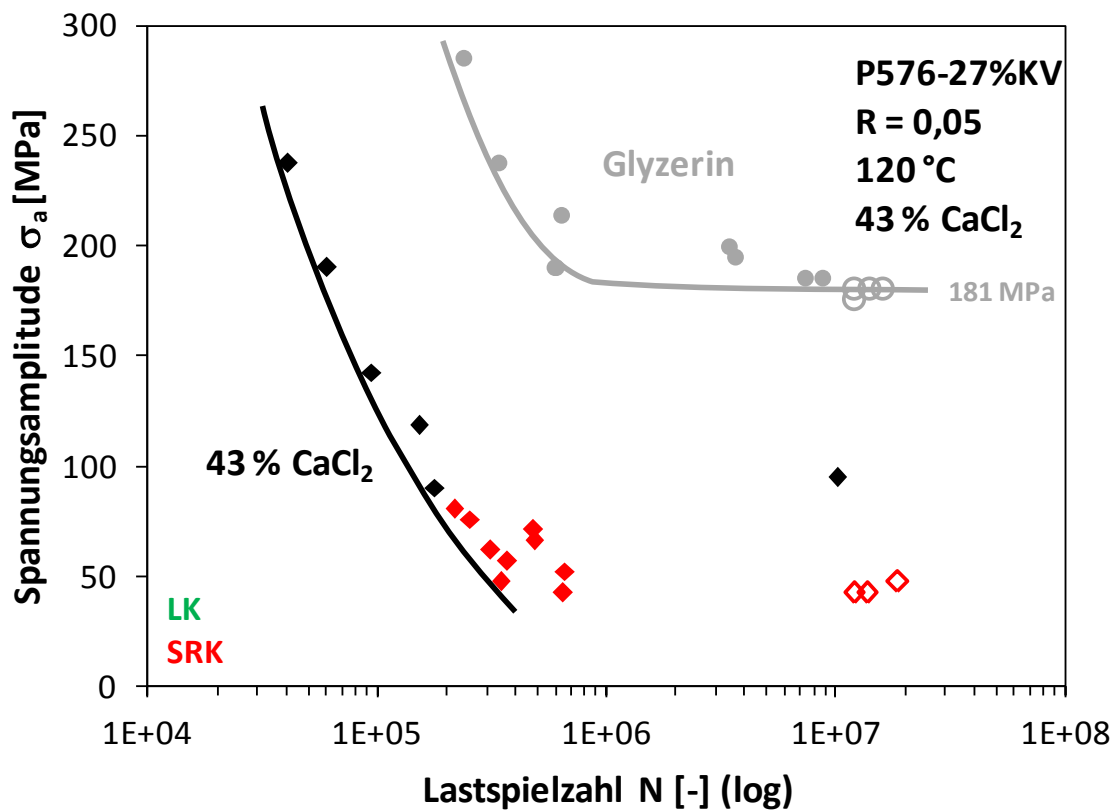


Abbildung 4.14: Wöhlerkurven von P576-27%KV unter Prüfbedingung 6

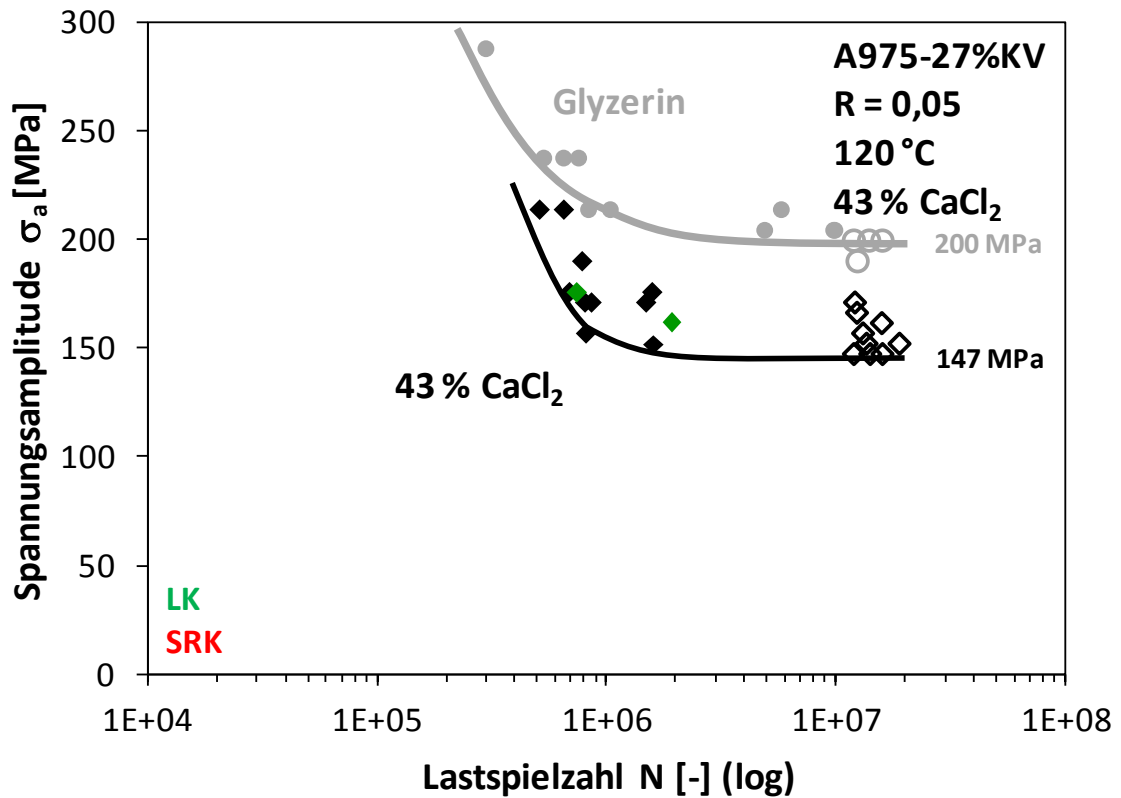


Abbildung 4.15: Wöhlerkurven von A975-27%KV unter Prüfbedingung 6

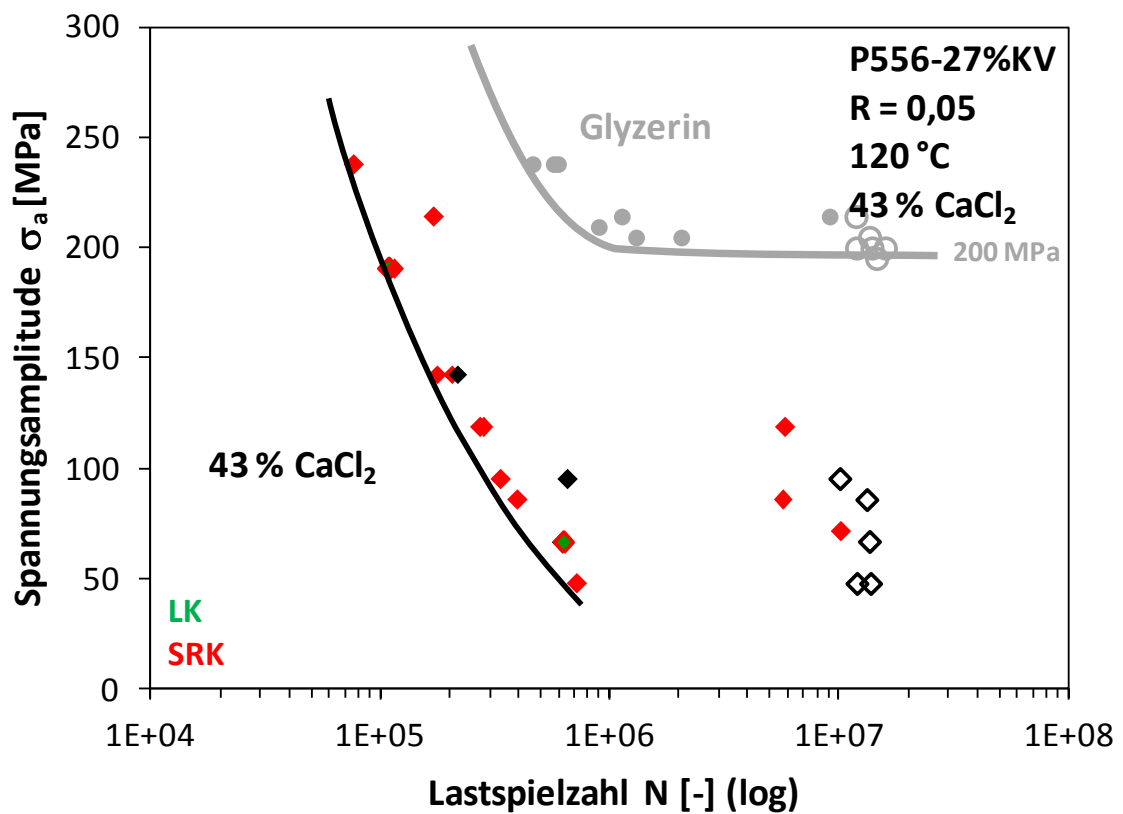


Abbildung 4.16: Wöhlerkurven von P556-27%KV unter Prüfbedingung 6

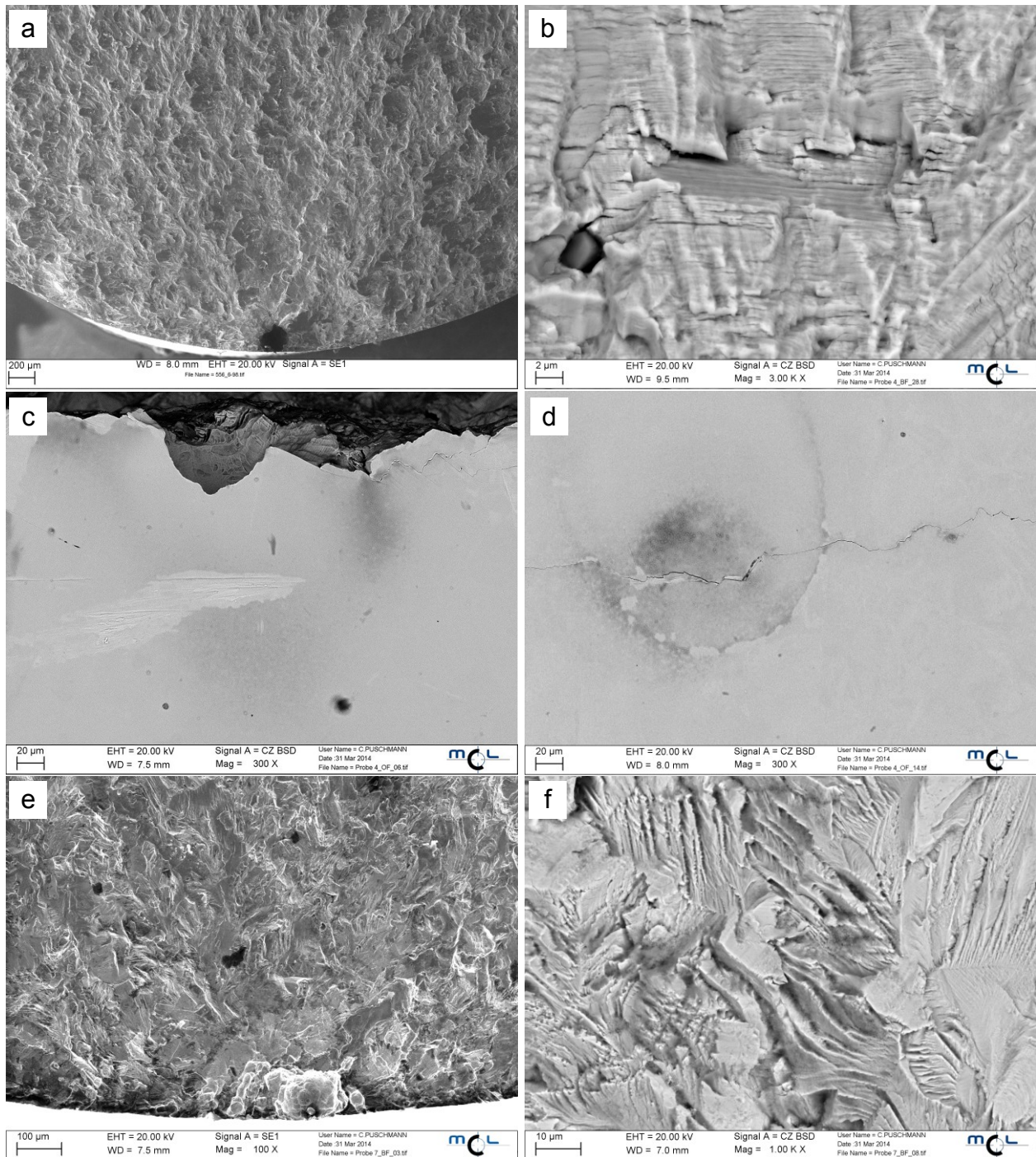


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von Bruchfläche und Probenoberfläche von P556-S unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C, R = -1)

a: $\sigma_a = 120$ MPa, N = 1,1 Mio.

b-d: $\sigma_a = 400$ MPa, N = 92.000

e-f: $\sigma_a = 130$ MPa, N = 1,1 Mio.

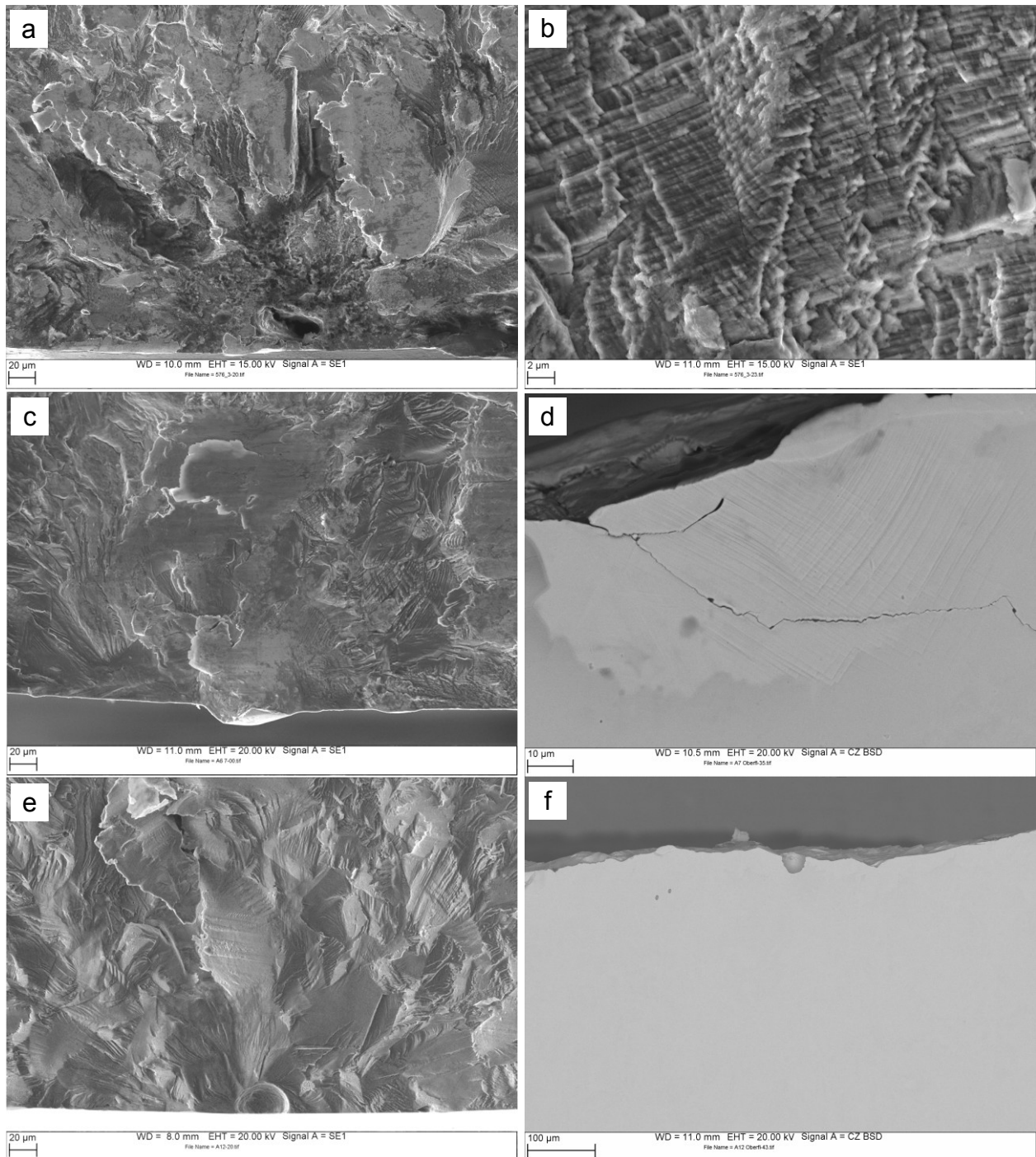


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen von Bruchfläche und Probenoberfläche von P576-S

- a-b: Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C, R = -1)
 $\sigma_a = 240 \text{ MPa}$, N = 730.000
- c-d: Prüfbedingung 2 (12,5 Gew.-% CaCl₂, pH 8, 80 °C, R = -1)
 $\sigma_a = 240 \text{ MPa}$, N = 1,1 Mio.
- e-f: Prüfbedingung 3 (12,5 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 80 °C, R = -1)
 $\sigma_a = 210 \text{ MPa}$, N = 650.000

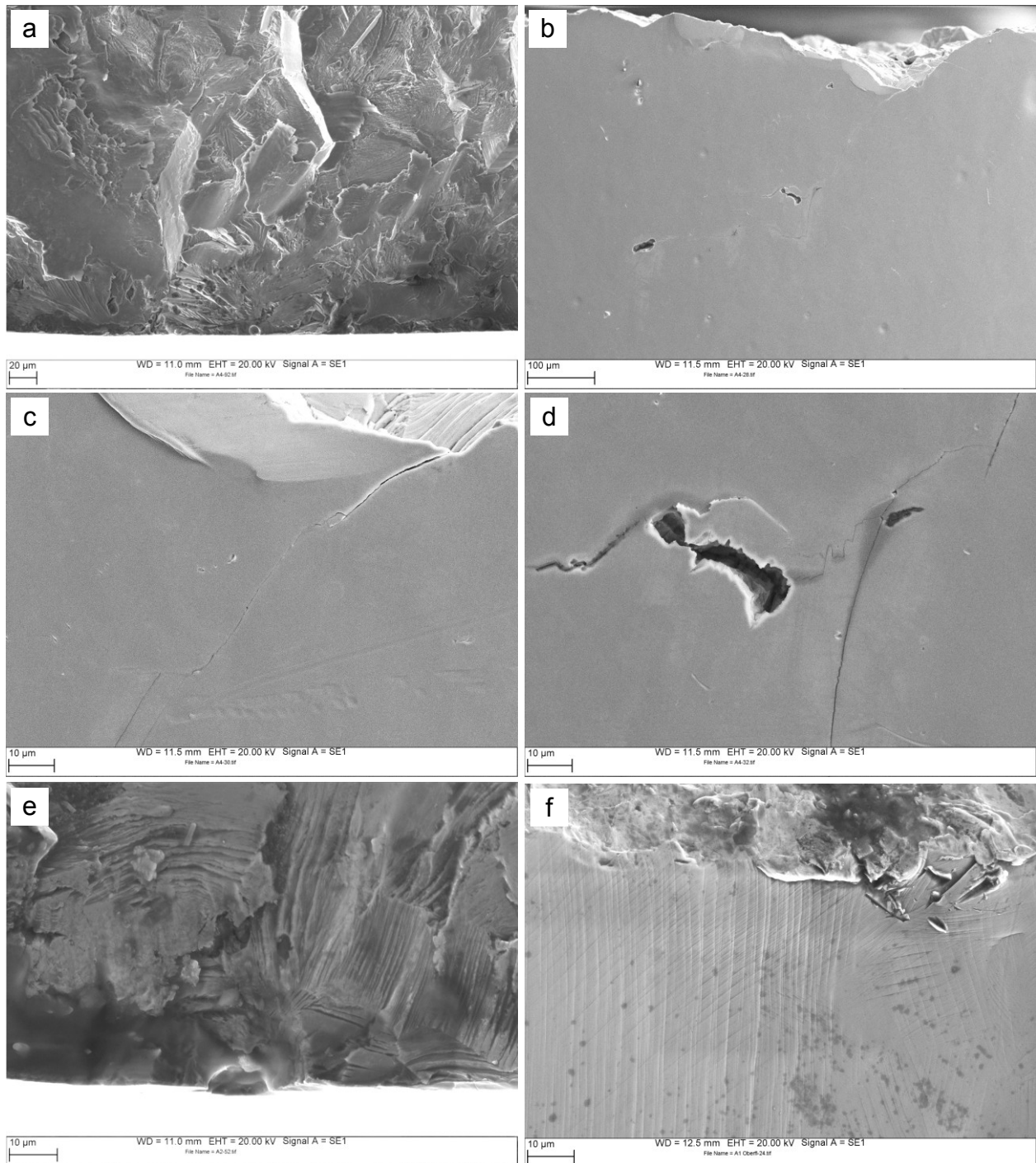


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen von Bruchfläche und Probenoberfläche im Bereich der Bruchausgänge von P576-S

a-d: Prüfbedingung 4 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C, R = -1)

$\sigma_a = 150 \text{ MPa}$, N = 1,2 Mio.

e-f: Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = -1)

$\sigma_a = 140 \text{ MPa}$, N = 2,9 Mio.

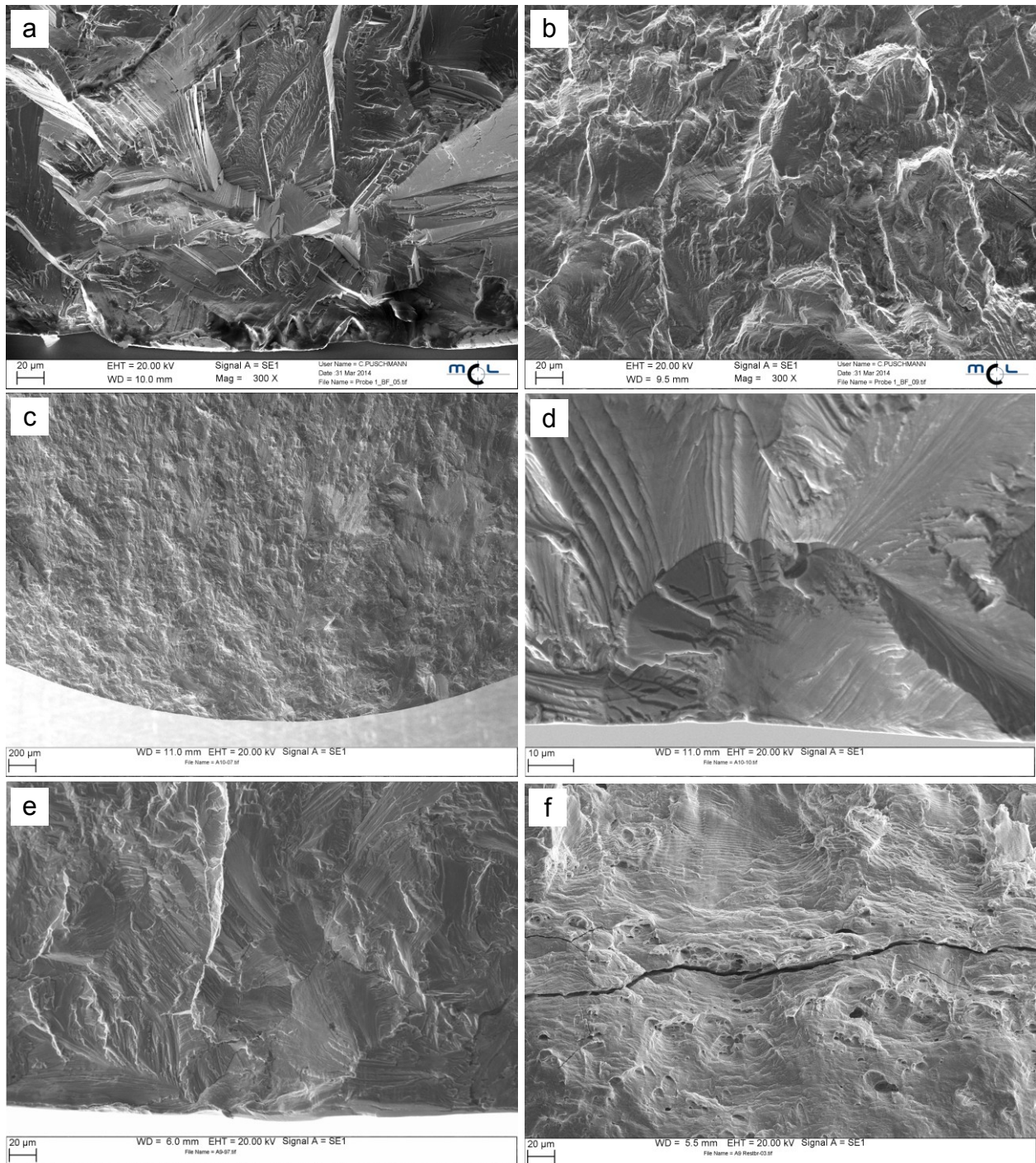


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen der Bruchfläche im Bereich der Bruchausgänge (a-

e) und des Restbruchs (f) von P576-S

a-b: Inerte Prüfbedingung (Glyzerin, 120 °C, R = 0,05)

$$\sigma_a = 171 \text{ MPa}, N = 12 \text{ Mio.}$$

c-d: Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = 0,05)

$$\sigma_a = 90 \text{ MPa}, N = 9,2 \text{ Mio.}$$

e-f: Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = 0,05)

$$\sigma_a = 76 \text{ MPa}, N = 5,6 \text{ Mio.}$$

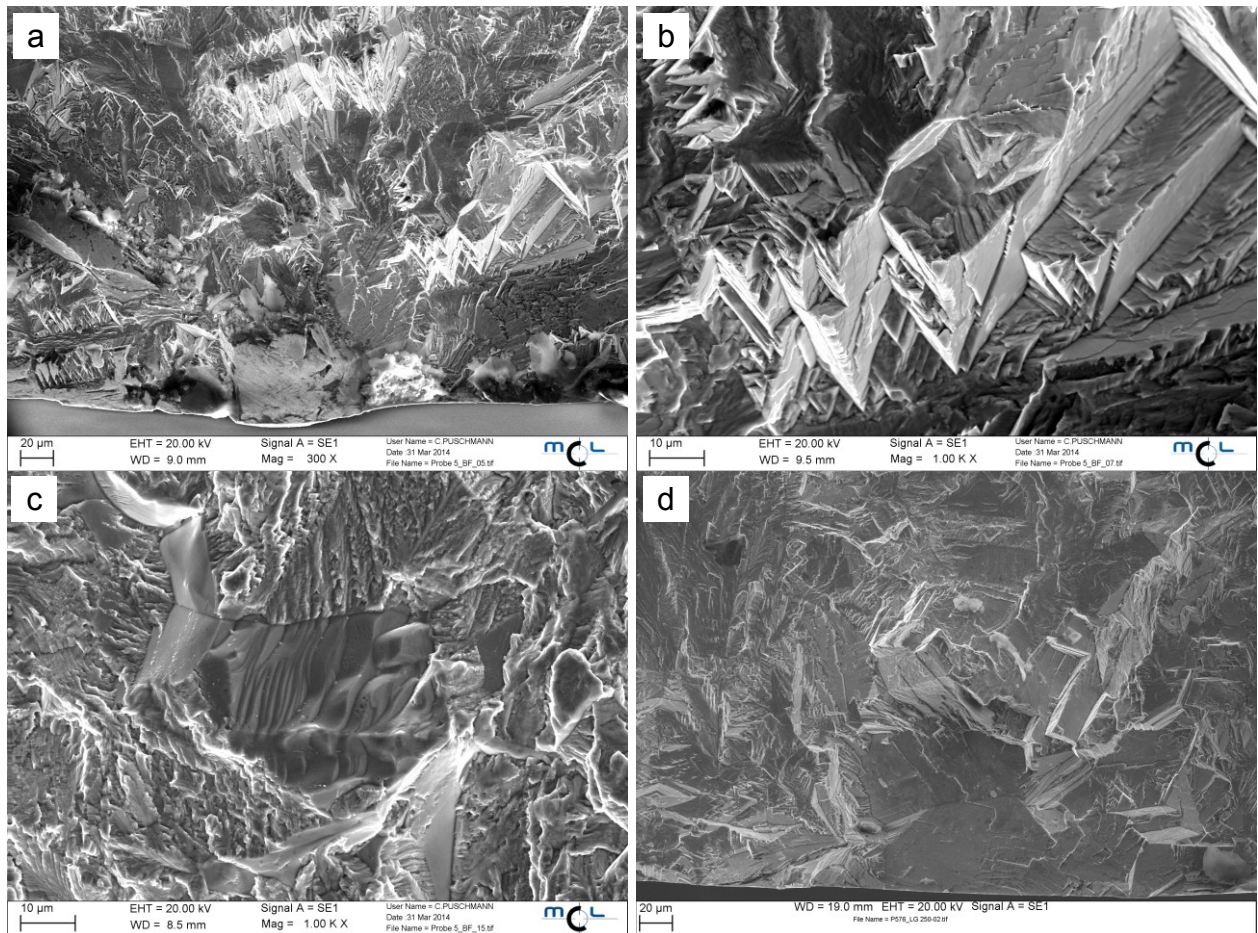


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen der Bruchflächen im Bereich der Bruchausgänge von P576-LG unter Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, $R = 0,05$)

a-c: $\sigma_a = 119 \text{ MPa}$, $N = 7,1 \text{ Mio.}$

d: $\sigma_a = 119 \text{ MPa}$, $N = 9,8 \text{ Mio.}$

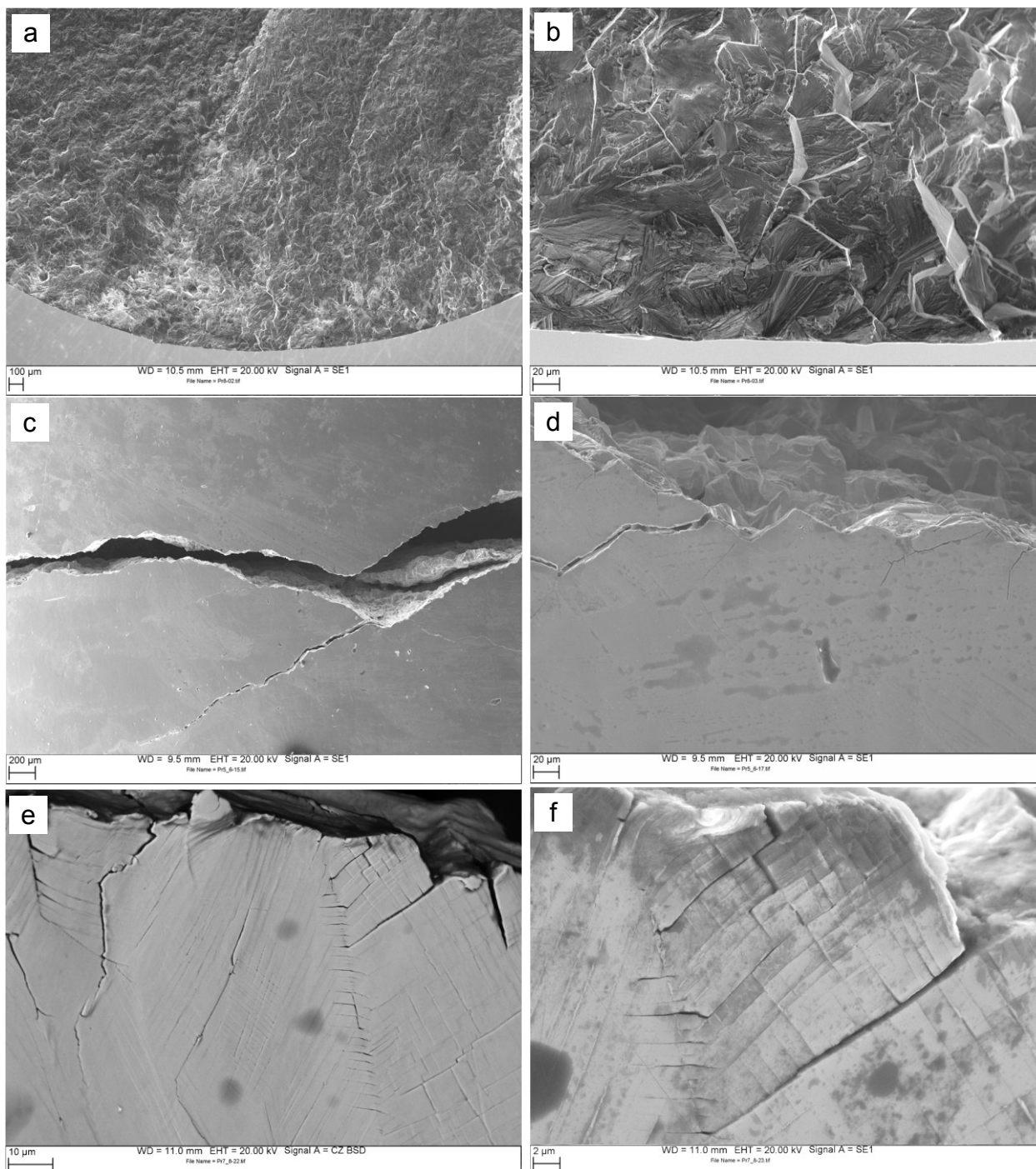


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen von Bruchfläche und Probenoberfläche im Bereich der Bruchausgänge von P576-27%KV unter Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = 0,05)

a-d: $\sigma_a = 48$ MPa, N = 640.000

e-f: $\sigma_a = 43$ MPa, N = 350.000

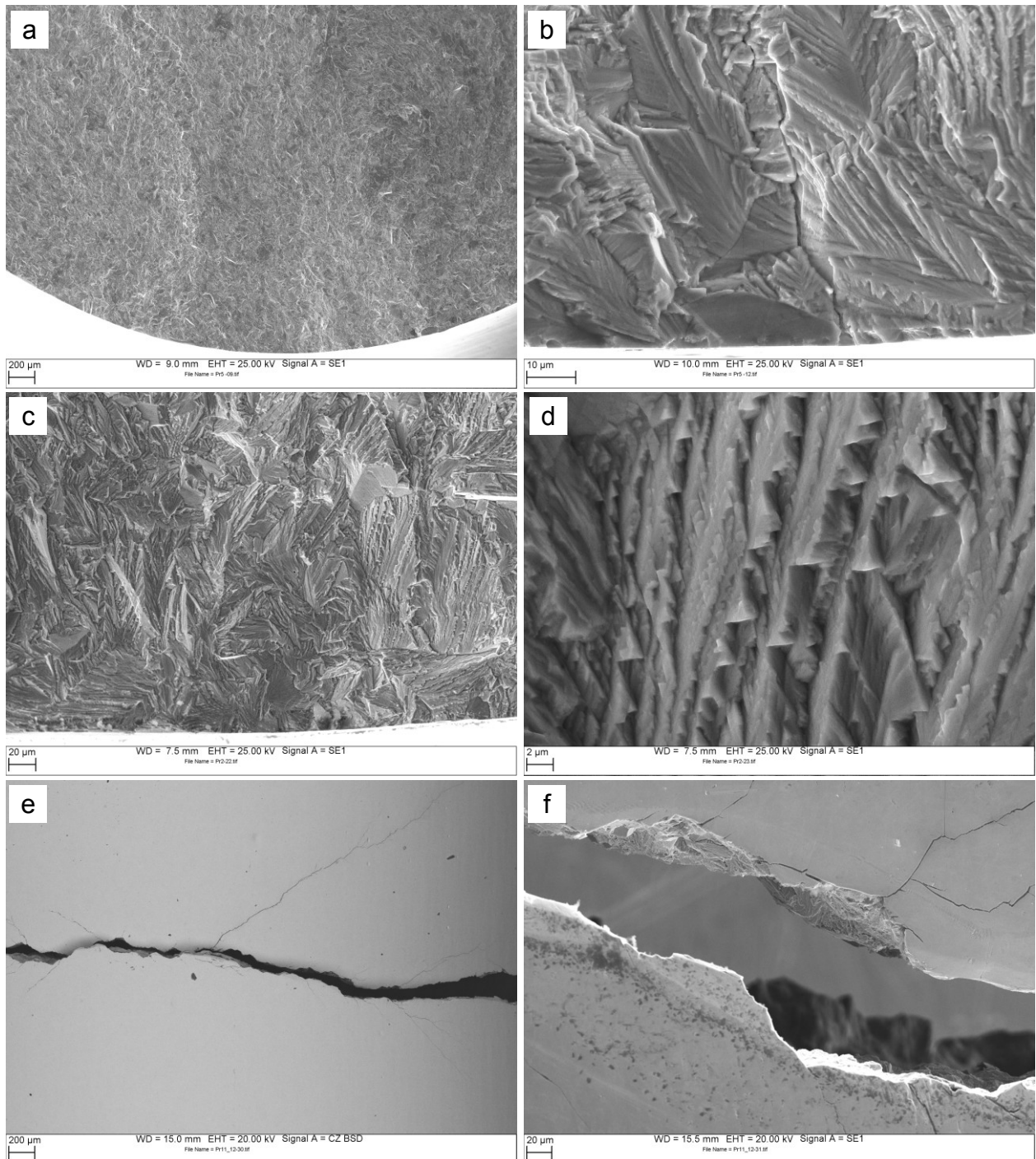


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen von Bruchfläche und Probenoberfläche im Bereich der Bruchausgänge von P556-27%KV unter Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, $R = 0,05$)

a-b: $\sigma_a = 67 \text{ MPa}$, $N = 630.000$

c-f: $\sigma_a = 86 \text{ MPa}$, $N = 400.000$

Langsamzugversuche

Ausgewählte Langsamzugversuche (SSRT) wurden zusätzlich durchgeführt, um die SRK-Anfälligkeit der Legierungen unter quasistatischer Belastung zu untersuchen. Während P556-S bereits im Medium von Prüfbedingung 4 (43 % CaCl_2 , 80 °C) eine Reduktion der Bruchdehnung von 77 % aufweist, zeigt A975-S keine Verminderung der Bruchdehnung im Vergleich zu inerten Bedingungen.

Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 4.24 ist zu sehen, dass der Werkstoff P576-S eine Abnahme der Bruchdehnung von etwa 50 % bei Prüfbedingung 5 (43 % CaCl_2 , 120 °C) erfährt. Interessant ist vor allem die Beschaffenheit der Bruchflächen (siehe Abbildung 4.25), weil ihre Unterschiede rein auf SRK zurückzuführen sind. Die Bruchfläche ist unter inerten Bedingungen duktil und unter aggressiven Bedingungen interkristallin. Im Detail sind zudem fächerartige Strukturen zu erkennen, welche auch an Bruchflächen der Schwingproben von P576-S und P56-27%KV unter Prüfbedingung 6 (43 % CaCl_2 , 120 °C, $R = 0,05$) auftreten. Zum Vergleich der SSRTs mit den Bruchflächen der Schwingproben eignen sich vor allem jene Schwingversuche unter Prüfbedingung 6 (43 % CaCl_2 , 120 °C, $R = 0,05$), da diese unter schwellender Zugspannung durchgeführt werden, wodurch sie dem Langsamzugversuch ähnlicher sind als Versuche unter Zug-Druck-Wechselbeanspruchung.

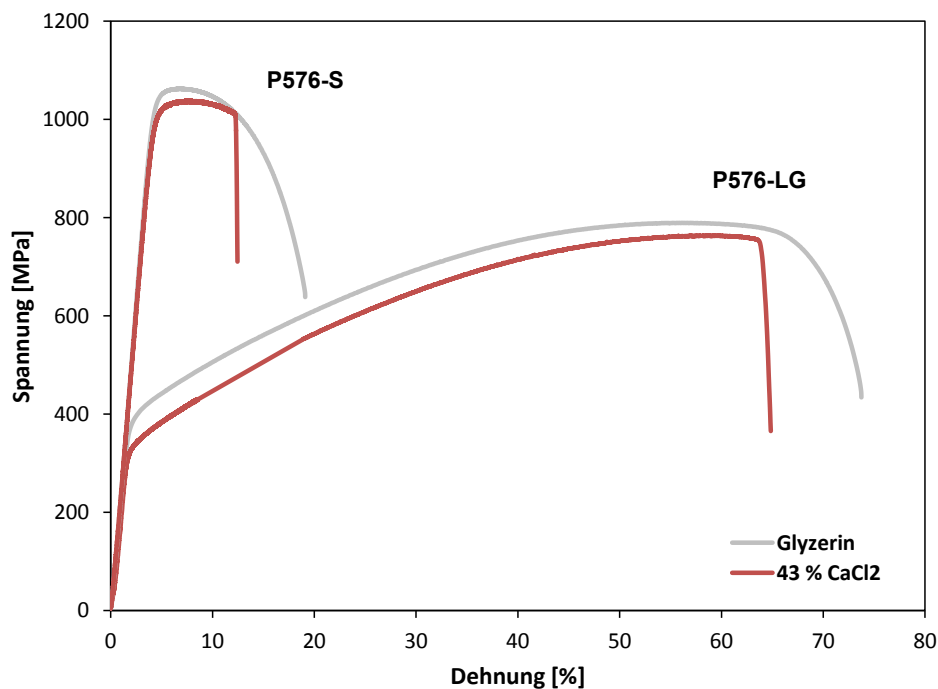


Abbildung 4.24: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Langsamzugversuche an P576-S und P576-LG in Glyzerin bei 120 °C und unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

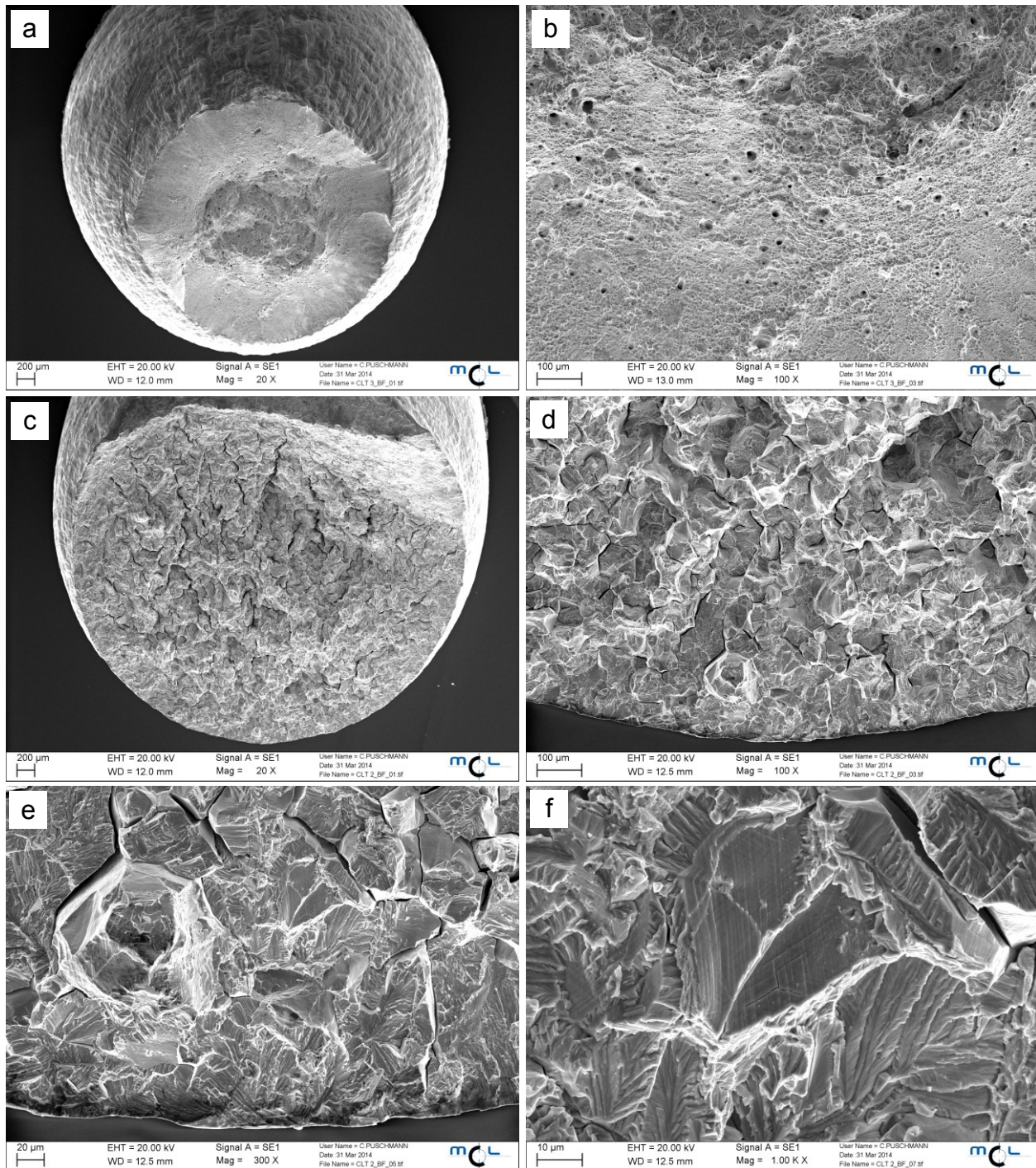


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen der SSRT-Proben von P576-S unter inerten und aggressiven Prüfbedingungen

a-b: Inerte Prüfbedingung (Glyzerin, 120 °C)

Dehnrate 10^{-6} s^{-1}

c-f: Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , 120 °C)

Dehnrate 10^{-6} s^{-1}

4.2 Auslagerungsversuche

Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche zeigen unterschiedliche Arten und Ausprägungen von Korrosionsangriffen. Im milden Medium der Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH8) konnte unterschiedlich starke Lochkorrosion festgestellt werden. Als Beispiel für eine Probe mit deutlicher Schädigung durch LK sind in Abbildung 4.26 eine makroskopische Aufnahme und das Detail eines Korrosionsloches des Werkstoffs P556-S dargestellt. Im aggressiven Medium der Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, 120 °C) ist die LK als wurmförmiger Angriff zu beobachten, wie die stereomikroskopische Aufnahme des Werkstoffs P556-S in Abbildung 4.27 zeigt. Die Löcher wachsen dabei nicht nur in die Tiefe, sondern breiten sich auch entlang der Passivschicht aus. Aufgrund vorhandener Eigenspannungen trat bei einigen Proben unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, 120 °C) zusätzlich zur Lochkorrosion auch Spannungsrisskorrosion auf. Die dabei entstehenden Risse in den Auslagerungsproben, welche verzweigt vom Rand zur Mitte wachsen, sind am Beispiel des stangengezogenen Werkstoffs P556-27%KV in Abbildung 4.28 zu sehen. Wie bereits anhand der Langsamzugversuche zu erkennen war, tritt auch hier teilweise interkristalline SRK auf, wie die REM-Aufnahmen der Bruchfläche eines geöffneten SRK-Risses von P576-27%KV in Abbildung 4.29 belegen. Die SRK-Risse sind in manchen Fällen viel weniger stark ausgeprägt und erst unter dem Lichtmikroskop zu erkennen. In Abbildung 4.30 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der feinen SRK-Risse an einer Probe des Werkstoffs P556-S dargestellt.

Die Ergebnisse aller Auslagerungsversuche sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zusammengefasst. Dabei stehen die Abkürzungen LK und SRK für deutliche Angriffe durch Loch- bzw. Spannungsrisskorrosion und die Klammersausdrücke (LK) und (SRK) für einen leichten Angriff bzw. eine geringe Häufigkeit der Schadensmerkmale. Die grün gefärbten Felder bedeuten, dass keine Schädigung festgestellt werden konnte.

Die Resultate zeigen, dass unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH8) ohne äußere Spannungen lediglich LK, aber keine SRK auftritt. zu entnehmen ist. Im Medium der Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, 120 °C) kann hingegen zum Teil sowohl LK als auch SRK beobachtet werden. Während die lösungsgeglühten Werkstoffe aufgrund der fehlenden Eigenspannung keine SRK entwickeln, enthalten die stangengezogenen Werkstoffe ausreichend innere Spannungen und zeigen nach unterschiedlicher Auslagerungsdauer verschieden stark ausgeprägte, interkristalline SRK.

Die Untersuchung der Auslagerungsproben mit dem Lichtmikroskop ergaben, dass auch die geschmiedeten Werkstoffe P556-S und P576-S offensichtlich ein gewisses Maß an Eigenspannungen enthalten, sodass sich in den Randbereichen der Proben feine SRK-Risse bilden können. Diese sind jedoch von deutlich geringerem Ausmaß als jene bei den stangengezogenen Werkstoffen und daher mit freiem Auge kaum erkennbar. Feine SRK-Risse lassen sich bei P556-S bereits nach 3 Tagen und bei P576-S nach 7 Tagen feststellen.

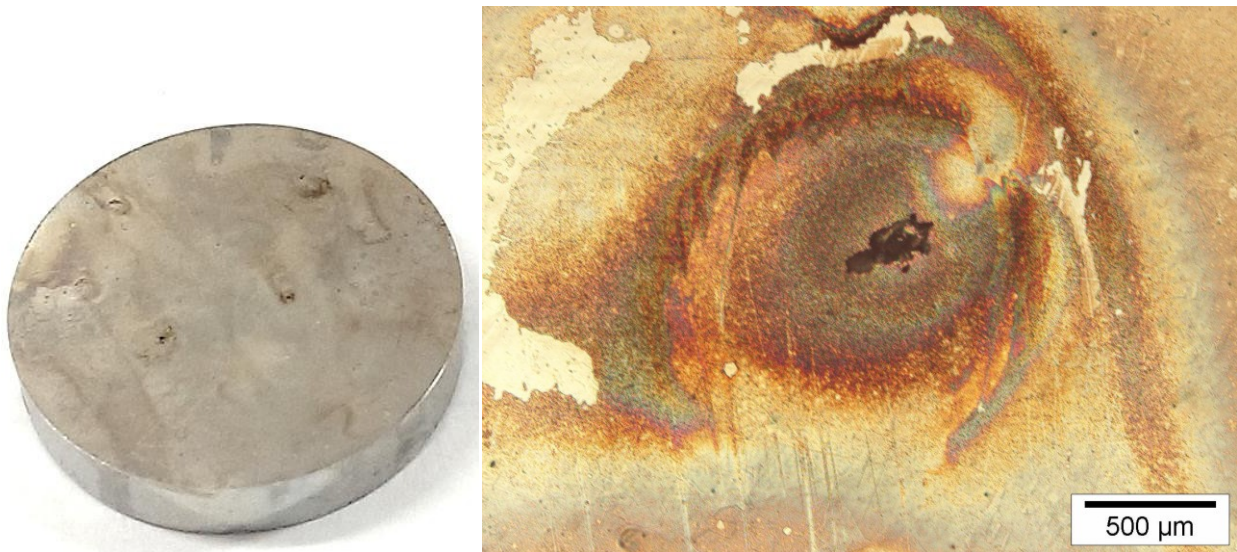


Abbildung 4.26: P556-S nach 7 Tagen Auslagerung unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C) mit Lochkorrosion

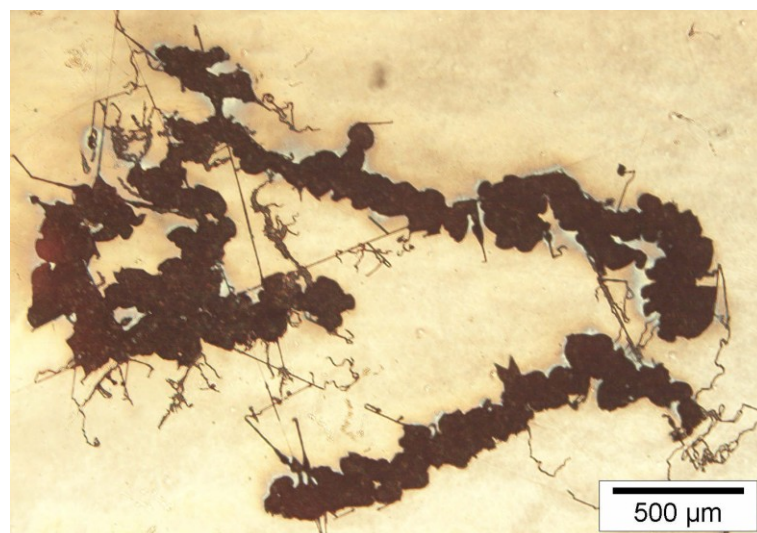


Abbildung 4.27: P556-S mit Lochkorrosion nach 7 Tagen Auslagerung unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

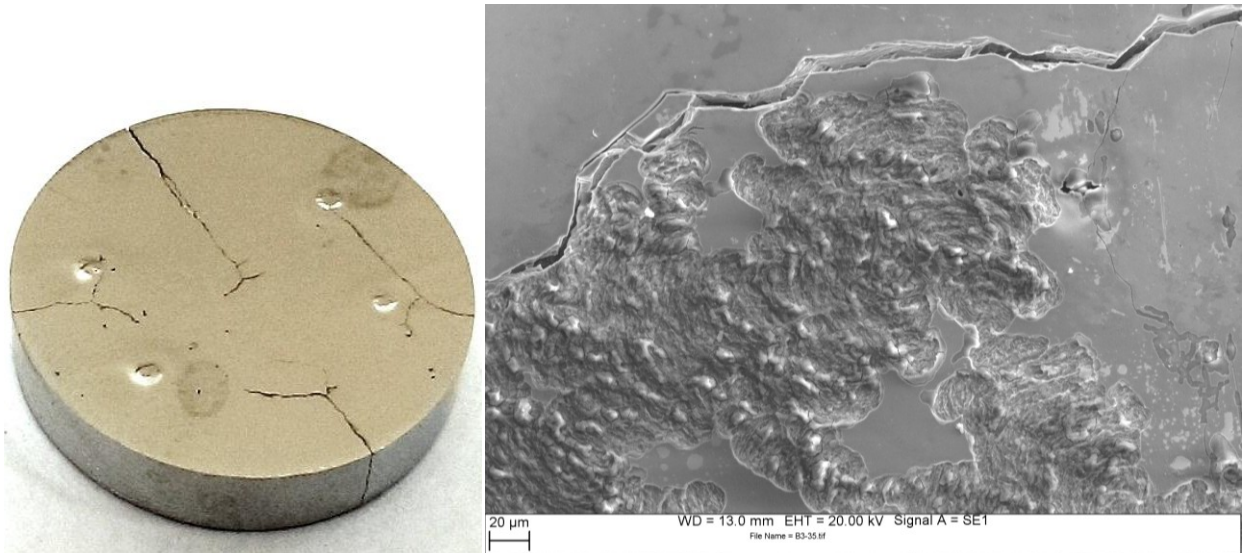


Abbildung 4.28: Makroskopische (links) und REM-Aufnahme (rechts) von P556-27%KV mit Loch- und Spannungsrisskorrosion nach 7 Tagen Auslagerung unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

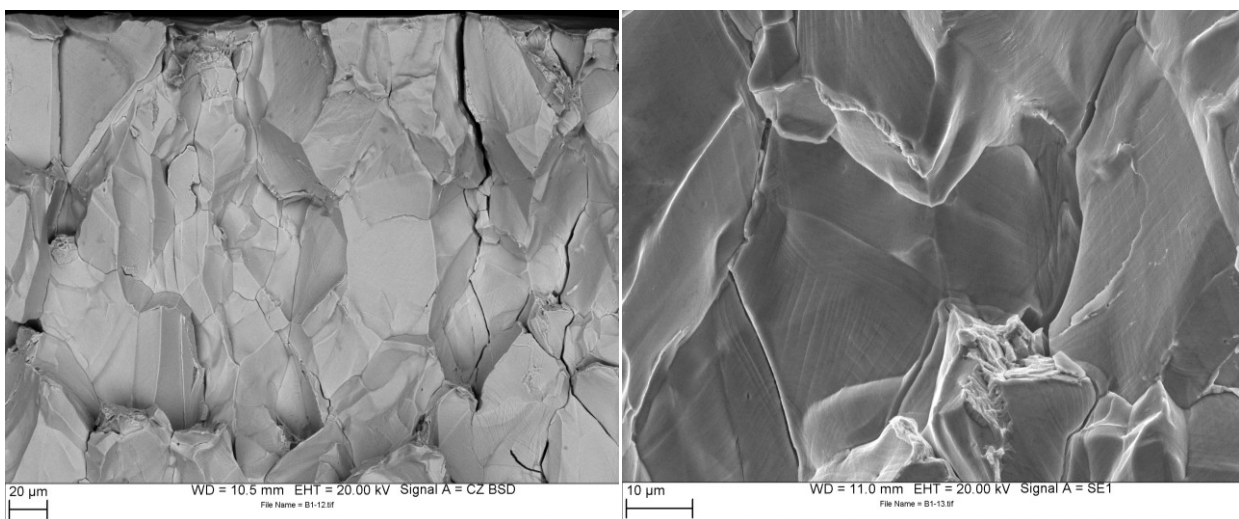


Abbildung 4.29: Bruchfläche eines Risses durch Spannungsrisskorrosion einer Auslagerungsprobe des Werkstoffs P576-27%KV nach 7 Tagen Auslagerung unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

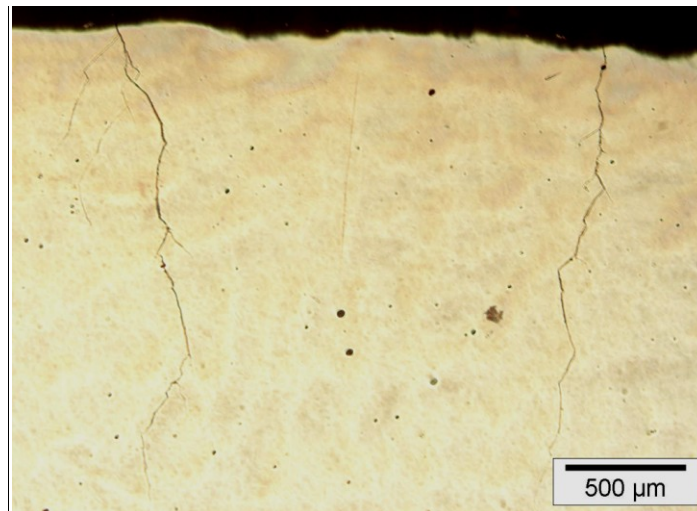


Abbildung 4.30: P556-S mit Spannungsrisskorrosion nach 3 Tagen Auslagerung unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Auslagerungsversuche unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C)

Werkstoff + Zustand	NaCl, 80 °C				
	quer			längs	
	1 Tag	3 Tage	7 Tage	7 Tage	
P556 27 % KV S	LG	LK	LK	LK	LK
	27 % KV	LK	LK	LK	LK
	S	LK	LK	LK	LK
P576 27 % KV S	LG	(LK)	(LK)	(LK)	(LK)
	27 % KV	(LK)	LK	LK	LK
	S	-	(LK)	(LK)	(LK)
A975 27 % KV S	LG	-	-	(LK)	(LK)
	27 % KV	-	-	(LK)	(LK)
	S	-	-	-	-

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Auslagerungsversuche unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C)

Werkstoff + Zustand	43 % CaCl ₂ , 120 °C				
	1 Tag	3 Tage	7 Tage	14 Tage	21 Tage
P556 LG 14 % KV 27 % KV S	LK	LK	LK	LK	LK
	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK
	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK
	LK	(SRK) + LK	(SRK) + LK	(SRK) + LK	(SRK) + LK
P576 LG 27 % KV S	(LK)	(LK)	LK	LK	LK
	(SRK) + LK	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK	SRK + LK
	-	(LK)	(SRK) + LK	(SRK) + LK	(SRK) + LK
A975 LG 14 % KV 27 % KV S	-	-	(LK)	(LK)	(LK)
			(LK)	(SRK + LK)	(SRK + LK)
	-	(LK)	(LK)	(SRK + LK)	(SRK + LK)
	-	-	-		

Darüber hinaus wurden auch ganze Schwingproben ausgelagert. Ausschließlich die stangengezogenen Werkstoffe P556-27%KV und P576-27%KV zeigten nach Auslagerung in der aggressiven Lösung von Prüfbedingung 5 SRK, wie in Abbildung 4.31 deutlich zu erkennen ist. Insbesondere der dickere Querschnitt war von den Rissen betroffen. Im milden Medium (Prüfbedingung 1) zeigte dagegen kein Werkstoff SRK.



Abbildung 4.31: Schwingprobe vom Werkstoff P556-27%KV mit Spannungsrissskorrosion nach 7 Tage Auslagerung unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C)

4.3 Stromdichte-Potentialkurven

Zugunsten einer besseren Lesbarkeit der Diagramme sind in den Darstellungen nicht alle i-U-Kurven, welche zur Prüfung der Reproduzierbarkeit erstellt wurden, abgebildet. Die angegebenen Potentiale beziehen sich jeweils auf die Ag/AgCl Referenzelektrode in gesättigter KCl-Lösung bei 80 °C. Deren Bezugspotential liegt bei dieser Temperatur, nach Angaben des Herstellers Sensortechnik Meinsberg GmbH, bei +138 mV gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE).

In Abbildung 4.32 sind die Stromdichte-Potentialkurven von P576-S unter Prüfbedingung 1, also im Medium mit 13,2 Gew.-% NaCl (80.000 ppm Cl⁻) mit pH 8 bei 80 °C, dargestellt. Die Ergebnisse der Prüfbedingung 2 in der CaCl₂-Lösung sind in Abbildung 4.33 zu sehen. In diesen beiden milden Medien sind die Resultate sehr ähnlich: Der Werkstoff zeigt jeweils einen breiten Passivbereich und das Repassivierungspotential liegt deutlich über dem Ruhepotential.

Die i-U-Kurven von A975-S (siehe Abbildung 4.34) weisen einen extrem breiten Passivbereich auf und das Repassivierungspotential liegt weit über dem Ruhepotential, sodass von einer ausgezeichneten Beständigkeit des Werkstoffs unter diesen Bedingungen ausgegangen werden kann.

Die i-U-Kurven des CrMnN-Austenits P556-S im milden Medium sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Dabei ist lediglich ein sehr schmaler Passivbereich von ca. 30 mV erkennbar. Das Repassivierungspotential liegt weit unter dem Ruhepotential. Diese Ergebnisse sprechen für eine hohe Anfälligkeit für Lochkorrosion.

Die Prüfbedingung 3 (12,5 % CaCl₂, pH 4 bei 80 °C) ist im Gegensatz zu den ersten beiden durch den geringeren pH-Wert deutlich aggressiver. An den i-U-Kurven in Abbildung 4.36 lässt sich jedoch kein entscheidender Unterschied beim Werkstoff P576-S erkennen. Auch hier haben die Ruhepotentiale ähnliche Werte, die Passivbereiche sind sehr breit und das Repassivierungspotential liegt weit oberhalb des Ruhepotentials.

Unter Prüfbedingung 4 (43 % CaCl₂ bei 80 °C) weisen die i-U-Kurven (siehe Abbildung 4.37), im Vergleich zu den drei milderen Medien, ein niedrigeres Ruhepotential und einen deutlich schmäleren Passivbereich auf. Auch das Repassivierungspotential liegt entweder knapp über oder unter dem Ruhepotential.

In Abbildung 4.38 sind die i-U-Kurven von P576-S im fünften und aggressivsten Medium (43 % CaCl₂ bei 120 °C) wiedergegeben. Im Vergleich zu den Ergebnissen in den vier milderen Medien liegt eine deutlich höhere Passivstromdichte vor. Der Werkstoff wird also selbst im passiven Zustand stärker angegriffen und unterliegt einer intensiveren anodischen Auflösung. Der Passivbereich ist schmal und das Ruhepotential sehr niedrig. Das Repassivierungspotential liegt geringfügig über dem Ruhepotential.

Die i-U-Kurven von A975-27%KV unter Prüfbedingung 5 (siehe Abbildung 4.39) sind im Vergleich zum milden Medium zu deutlich niedrigeren Potentialen verschoben. Der Passivbereich ist etwas schmaler als im milden Medium und die Passivstromdichte ist höher. Die i-U-Kurven sprechen dennoch auch im aggressiven Medium für eine gute Beständigkeit.

Bei der Prüfung von P556-27%KV im aggressiven Medium weisen die i-U-Kurven erwartungsgemäß keinen richtigen Passivbereich auf, wie in Abbildung 4.40 zu sehen ist. Bei Potentialen knapp über dem Ruhepotential steigt die Stromdichte sofort steil an.

Die Art des Angriffs bei den Stromdichte-Potentialmessungen ist in einer Übersicht anhand von stereomikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.41 zusammengefasst.

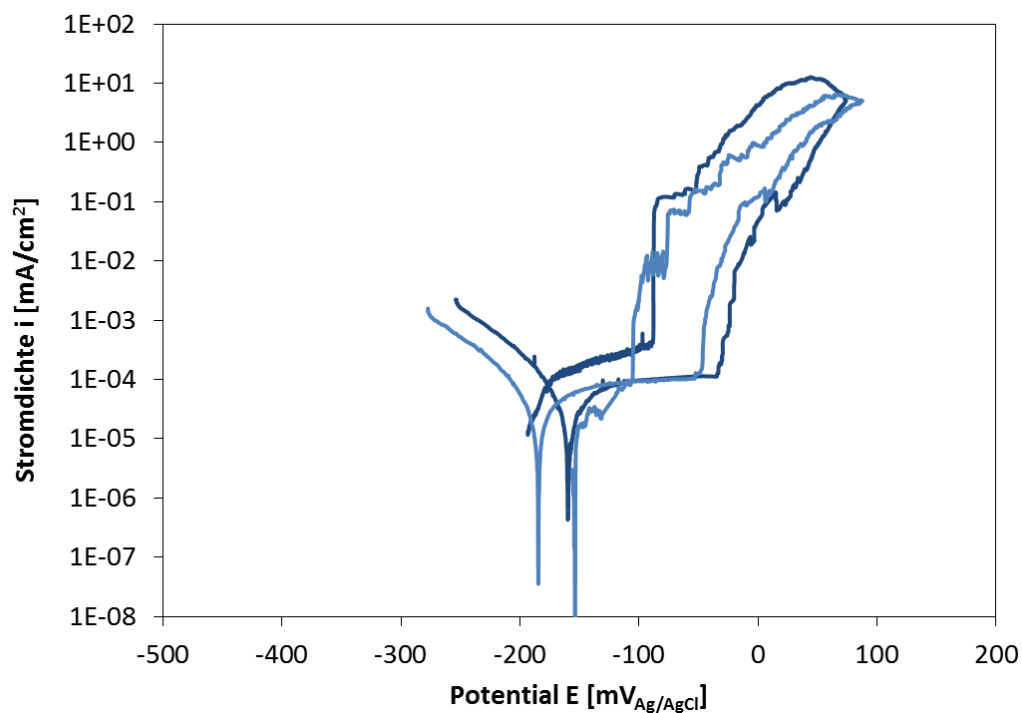


Abbildung 4.32: Stromdichte-Potentialkurve von P576-S bei Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C), belüftet, 200 mV/h

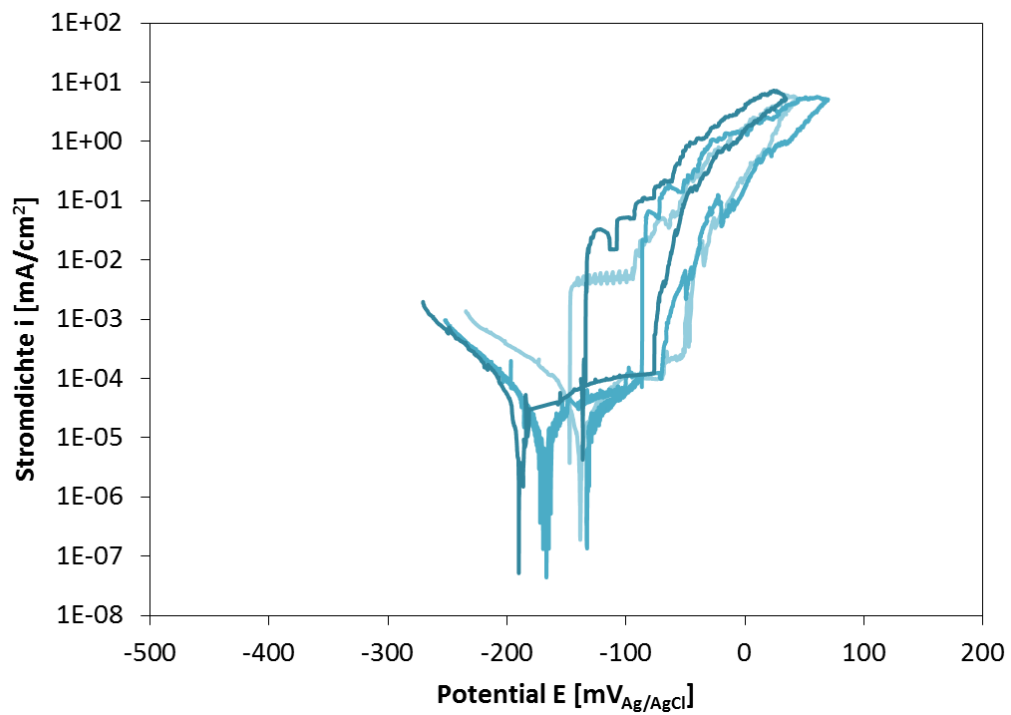


Abbildung 4.33: Stromdichte-Potentialkurve von P576-S bei Prüfbedingung 2 (12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 8, $80 \text{ }^\circ\text{C}$), belüftet, $200 \text{ mV}/\text{h}$

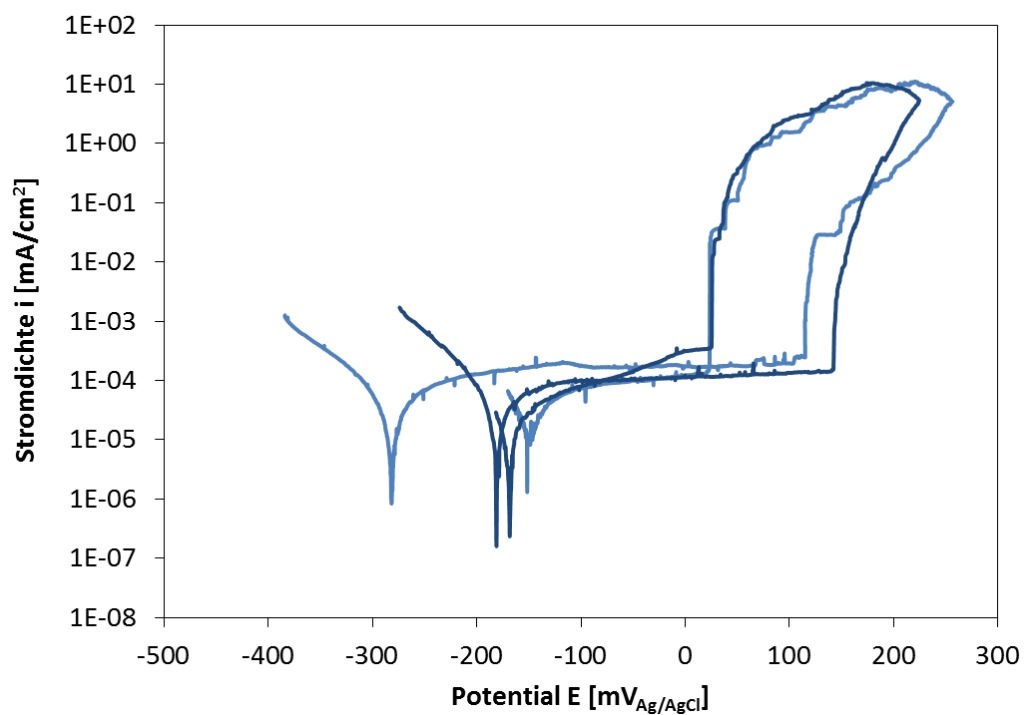


Abbildung 4.34: Stromdichte-Potentialkurve von A975-S bei Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl , pH 8, $80 \text{ }^\circ\text{C}$), belüftet, $200 \text{ mV}/\text{h}$

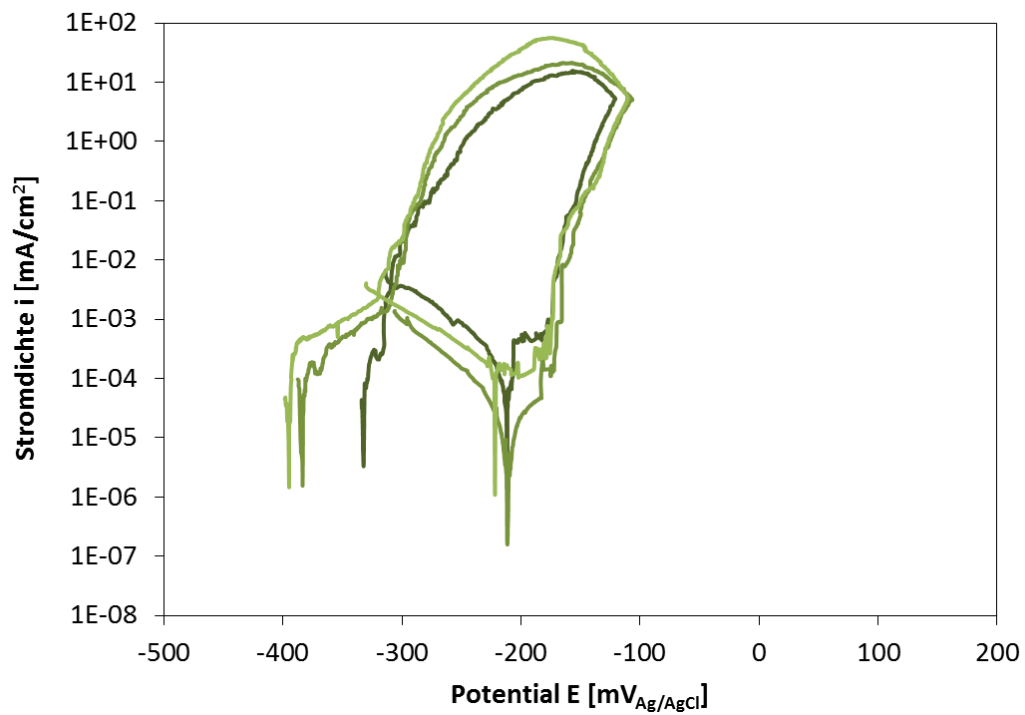


Abbildung 4.35: Stromdichte-Potentialkurve von P556-S bei Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C), belüftet, 200 mV/h

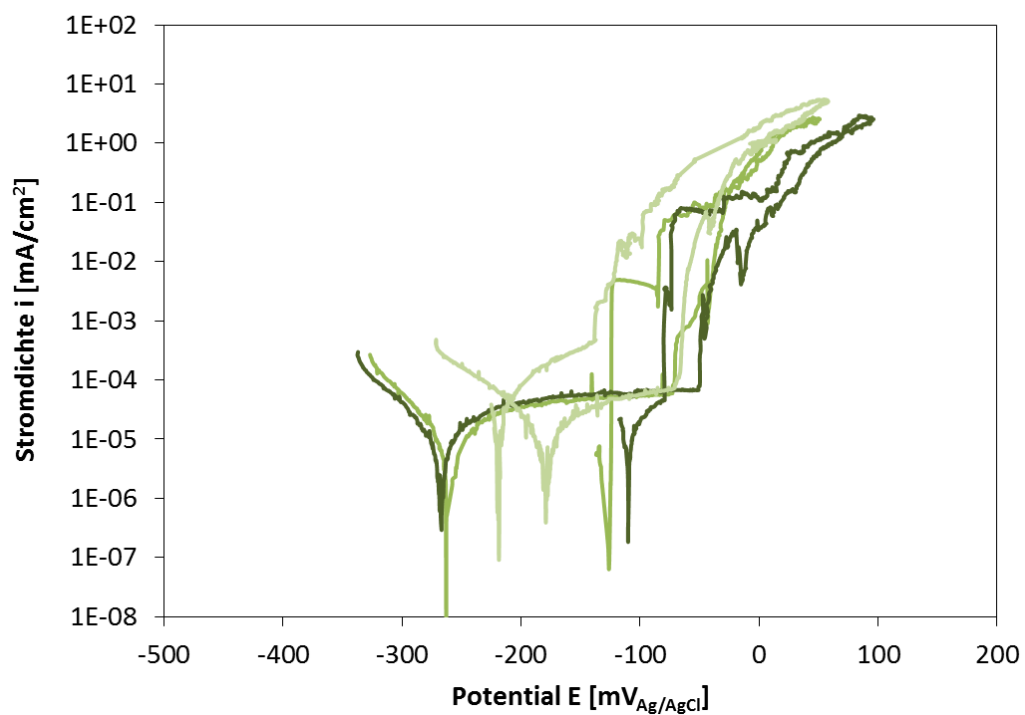


Abbildung 4.36: Stromdichte-Potentialkurve von P576-S bei Prüfbedingung 3 (12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C), belüftet, 200 mV/h

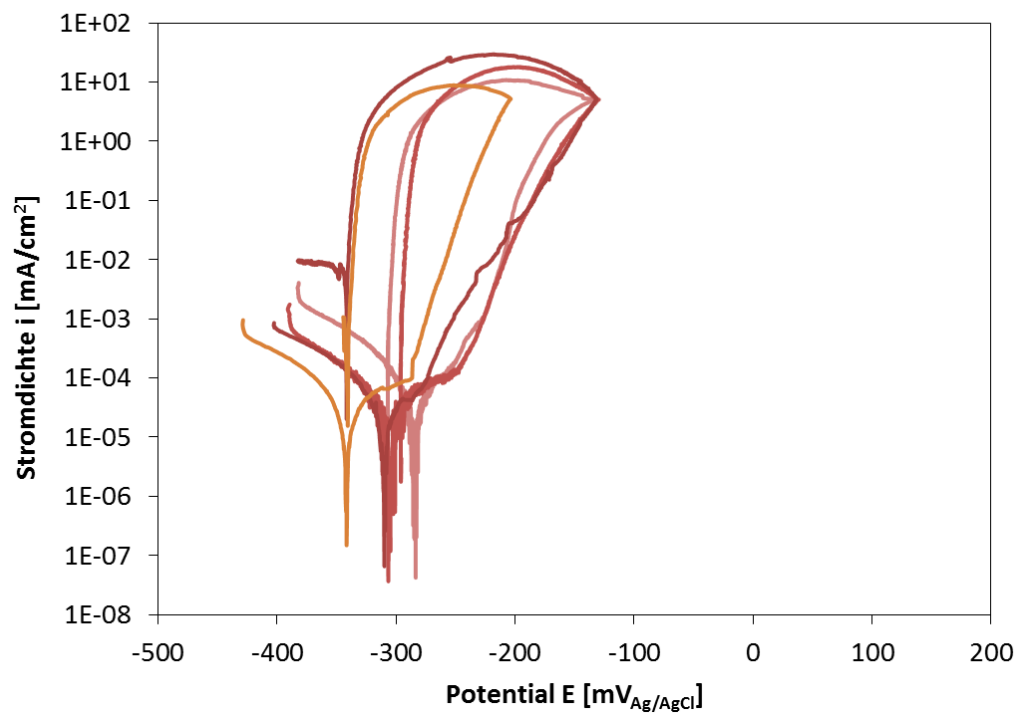


Abbildung 4.37: Stromdichte-Potentialkurve von P576-S bei Prüfbedingung 4 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 80 °C), belüftet, 200 mV/h

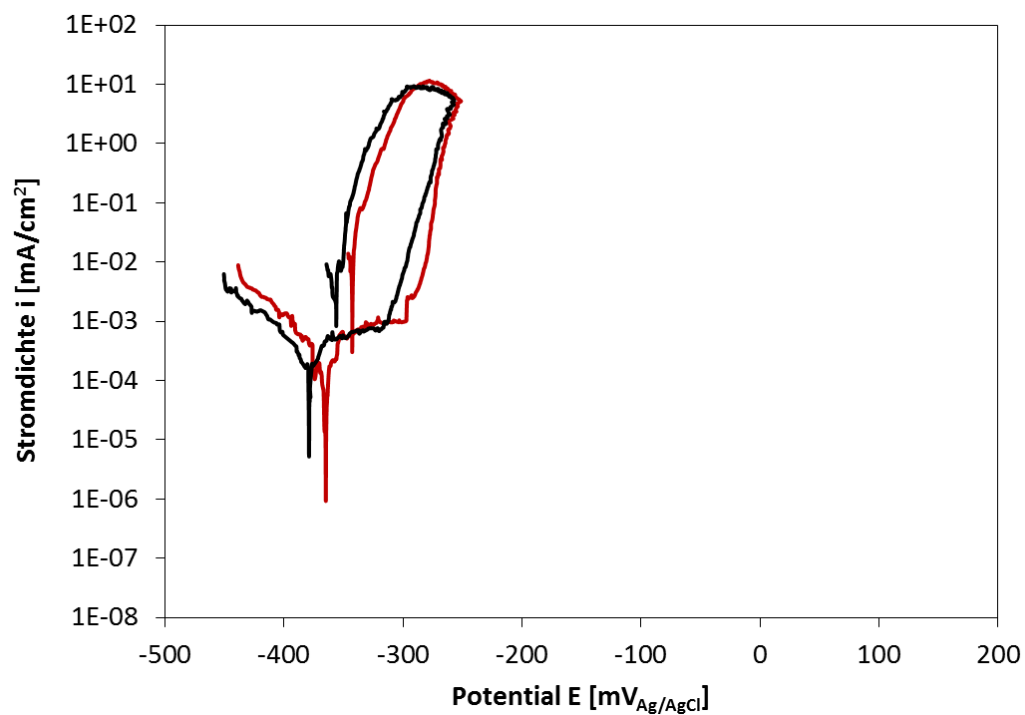


Abbildung 4.38: Stromdichte-Potentialkurve von P576-S bei Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C), belüftet, 200 mV/h

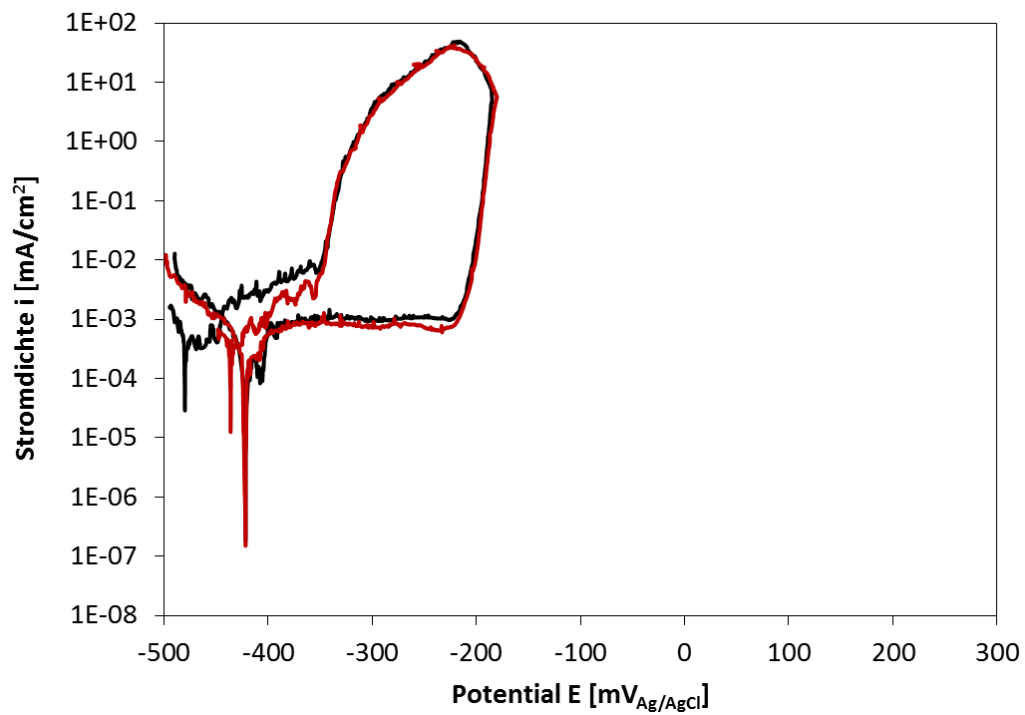


Abbildung 4.39: Stromdichte-Potentialkurve von A975-27%KV bei Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C), belüftet, 200 mV/h

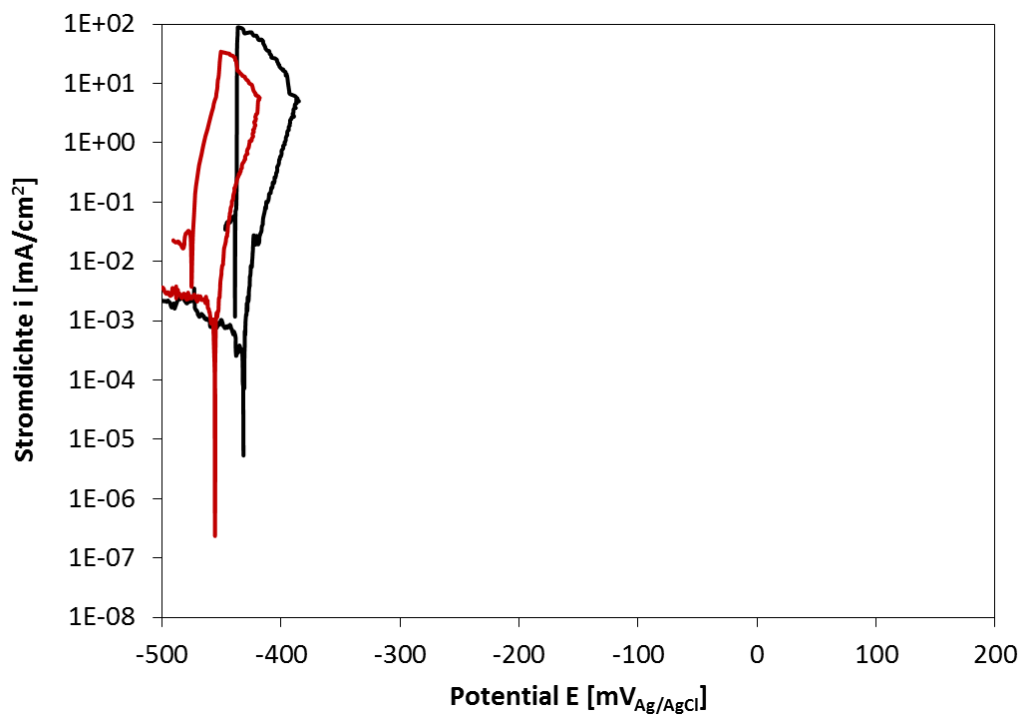


Abbildung 4.40: Stromdichte-Potentialkurve von P556-27%KV bei Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C), belüftet, 200 mV/h

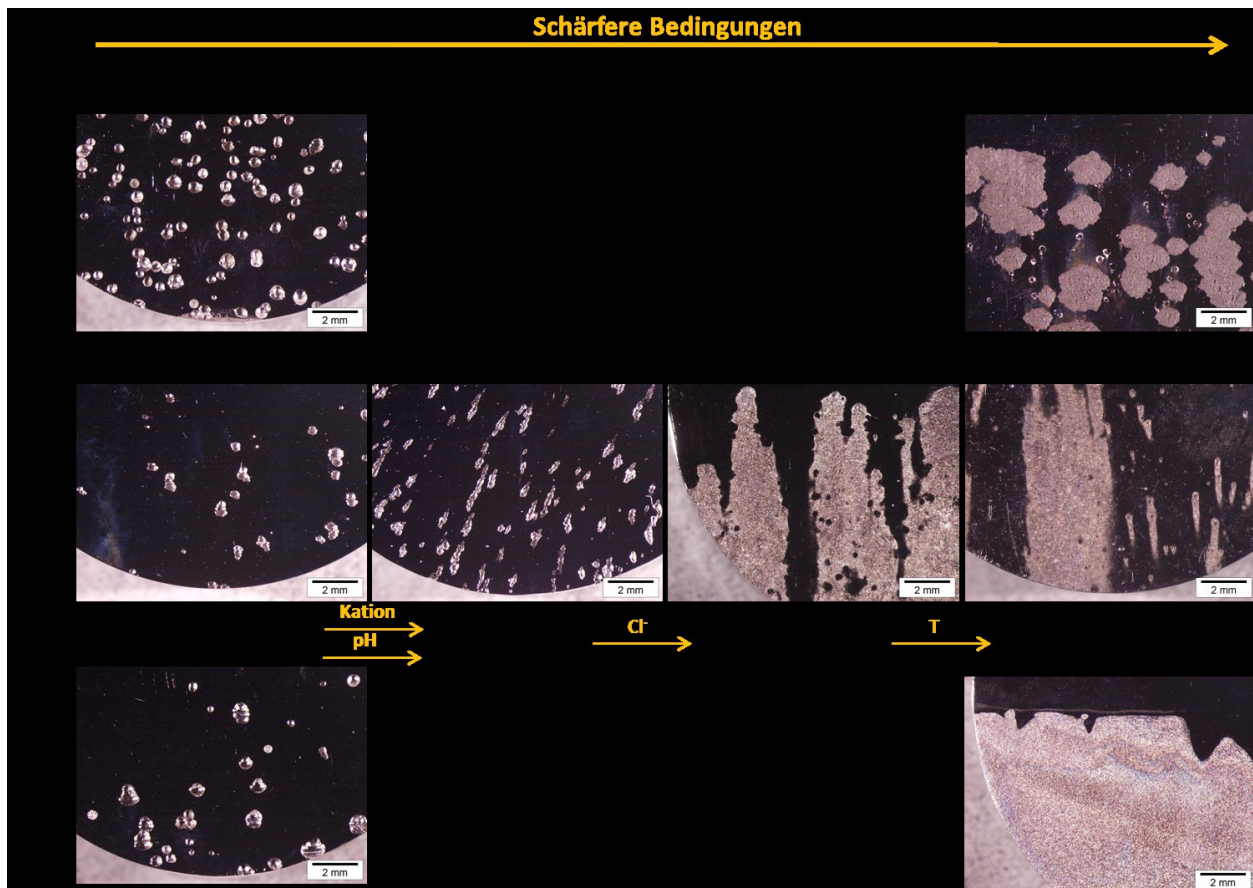


Abbildung 4.41: Angriff der Proben bei den Stromdichte-Potentialmessungen

Häufig werden die i - U -Kurven mit einer Scanrate (Potentialvorschubgeschwindigkeit) von 200 mV/h erstellt. Dabei beträgt die Versuchsdauer bis zum Erreichen des Lochkorrosionspotentials E_L , abhängig von der Breite des Passivbereichs, etwa 2-3 Stunden. Da die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen den Resultaten der Schwingversuche gegenübergestellt werden, stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Versuchsdauer hat und ob diese ausreicht, um die realen Verhältnisse während der Schwingversuche abzubilden. Es wurden daher einzelne i - U -Kurven mit verringerten Scanraten gemessen, um festzustellen, wie sich die Kennwerte der Stromdichte-Potentialkurve verändern, wenn der Werkstoff längere Zeit im Medium ausgelagert wird und mehr Zeit zur Verfügung steht, um ein Gleichgewicht beim jeweils eingestellten Potential zu erreichen.

Bei einer Reduktion der Scanrate nimmt die Messdauer bis zum Erreichen von E_L entsprechend zu, wenn die Breite des Passivbereichs annähernd gleich bleibt. Bei einer Veränderung der Scanrate ist auch eine Anpassung des Startpotentials sinnvoll. Dieses liegt üblicherweise bei 100 mV unter dem Ruhepotential (Open circuit potential, E_{OCP}), sodass nach etwa 30 Minuten kathodischer Polarisierung der Übergang in den

anodischen Bereich erfolgt. Daher wird die Differenz zwischen Start- und Ruhepotential bei geringeren Scanraten reduziert, um nicht übermäßig lang im kathodischen Bereich zu polarisieren.

Alle i-U-Kurven mit niedrigerer Scanrate wurden mit dem Werkstoff P576-S durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war eine bessere Differenzierung der Beständigkeit in den unterschiedlichen Elektrolyten.

Zu Beginn wurde ein Versuch im mildesten Medium (13,2 % NaCl, pH8, 80 °C) mit einer Scanrate von 20 mV/h durchgeführt. Das Ergebnis (Abbildung 4.42) ist eine i-U-Kurve mit sehr breitem Passivbereich, wobei aus der Kurve abzulesen ist, dass im Passivbereich Löcher entstehen, die wieder repassiviert werden. Die Umkehrstromdichte von 5 mA/cm² wird bei ungefähr dem gleichen Potential erreicht, wie bei der normalen i-U-Kurve. Der Stromdichteanstieg beim Lochkorrosionspotential erfolgt bei langsamem Potentialvorschub am Ende des breiten Passivbereichs rapide und nicht mit stetiger Geschwindigkeit wie bei der normalen i-U-Kurve. Der Vergleich zeigt keinen Unterschied im Rückwärtsscan bzw. bezüglich der Repassivierung.

Im nächsten Schritt wurden im dritten Medium (12,5 % CaCl₂, pH 4 bei 80 °C) Versuche mit verringerter Potentialvorschubgeschwindigkeit von 20 mV/h durchgeführt. Das Ergebnis einer solchen Messung (Abbildung 4.43) zeigt auch in diesem Medium einen deutlich breiteren Passivbereich verglichen mit den Resultaten bei einer Scanrate von 200 mV/h.

Zum Vergleich wurde auch eine i-U-Kurve unter Prüfbedingung 4 (43 % CaCl₂, pH 4, 80 °C) erstellt (Abbildung 4.44). In diesem Medium besitzt der Werkstoff bei längerer Versuchsdauer praktisch keinen Passivbereich. Bei höherer Scanrate von 200 mV/h ist zumindest noch ein Passivbereich mit 50 mV Breite vorhanden.

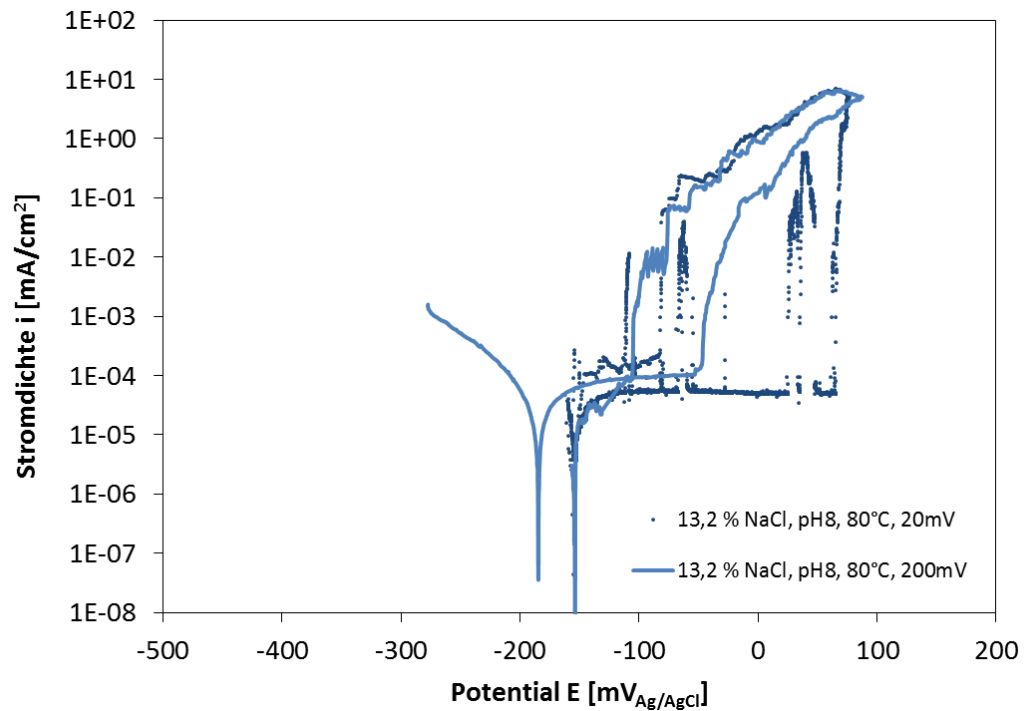


Abbildung 4.42: Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven von P576-S unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH8, 80 °C), belüftet, bei 200 mV/h und 20 mV/h

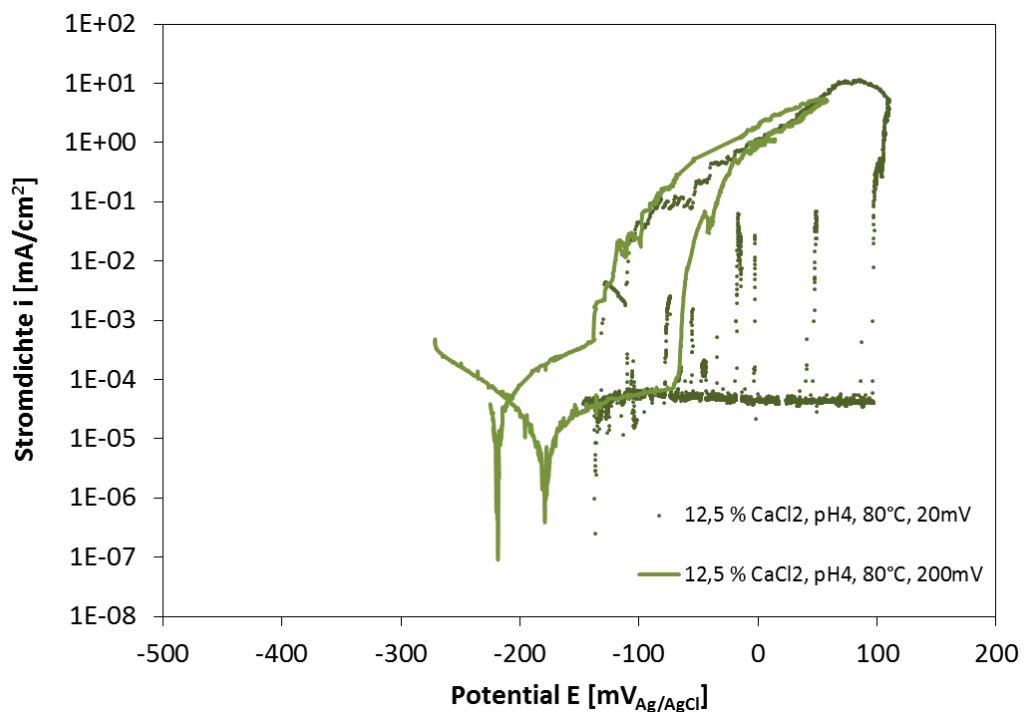


Abbildung 4.43: Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven von P576-S unter Prüfbedingung 3 (12,5 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 80 °C), belüftet, bei 200 mV/h und 20 mV/h

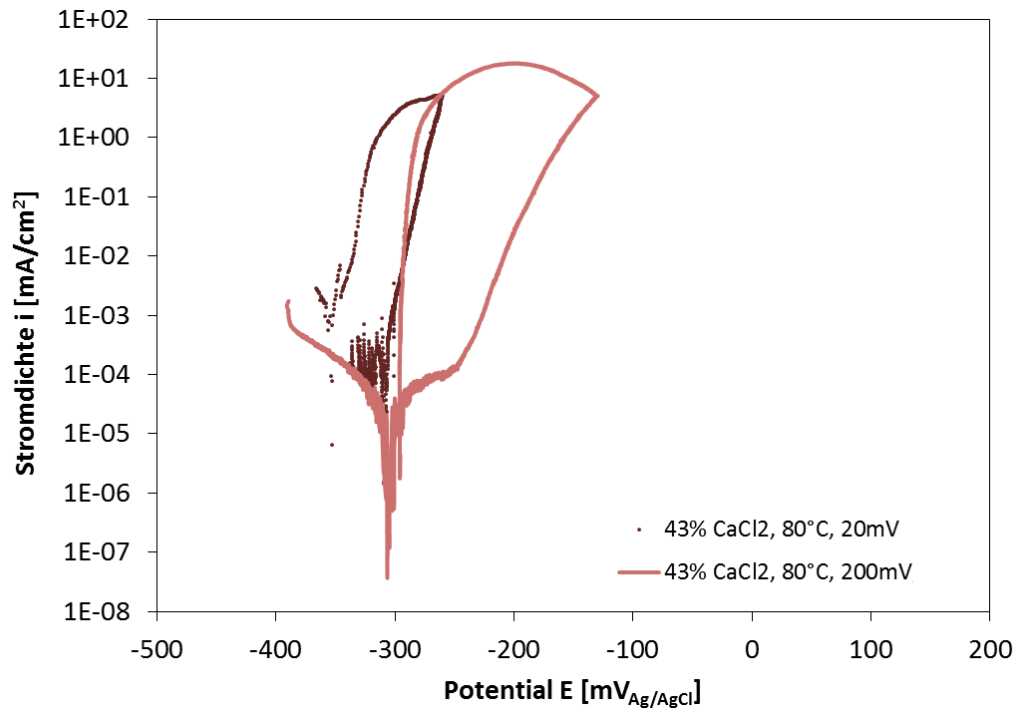


Abbildung 4.44: Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven von P576-S unter Prüfbedingung 4 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C), belüftet, bei 200 mV/h und 20 mV/h

4.4 Repassivierungsversuche

In Abbildung 4.45 sind die Repassivierungskurven von P576-S in den Medien der Prüfbedingungen 2 bis 5 dargestellt, welche gegen eine gleichartige Gegenelektrode gemessen wurden (Methode 1, siehe Erläuterung in Abschnitt 3.3.4). In den mildereren Lösungen 2 und 3 (13,2 % NaCl, 80 °C, pH 8 bzw. pH 4) nähert sich die Stromdichte nach der mechanischen Entpassivierung rasch wieder dem Ausgangswert. Bei dem Versuch in 43 Gew.-% CaCl_2 bei 80 °C (Prüfbedingung 4) sinkt die Stromdichte nach dem Kratzen leicht ab und bleibt dann auf erhöhtem Niveau. Bei der Prüfung in der aggressivsten Lösung (Prüfbedingung 5; 43 Gew.-% CaCl_2 bei 120 °C) hat die Stromdichte nach dem Kratzen sehr hohe Werte und nimmt mit zunehmender Ladungsdichte zwar ab, bleibt aber auf einem deutlich höheren Niveau als bei den Versuchen in der gleichen Lösung bei 80 °C.

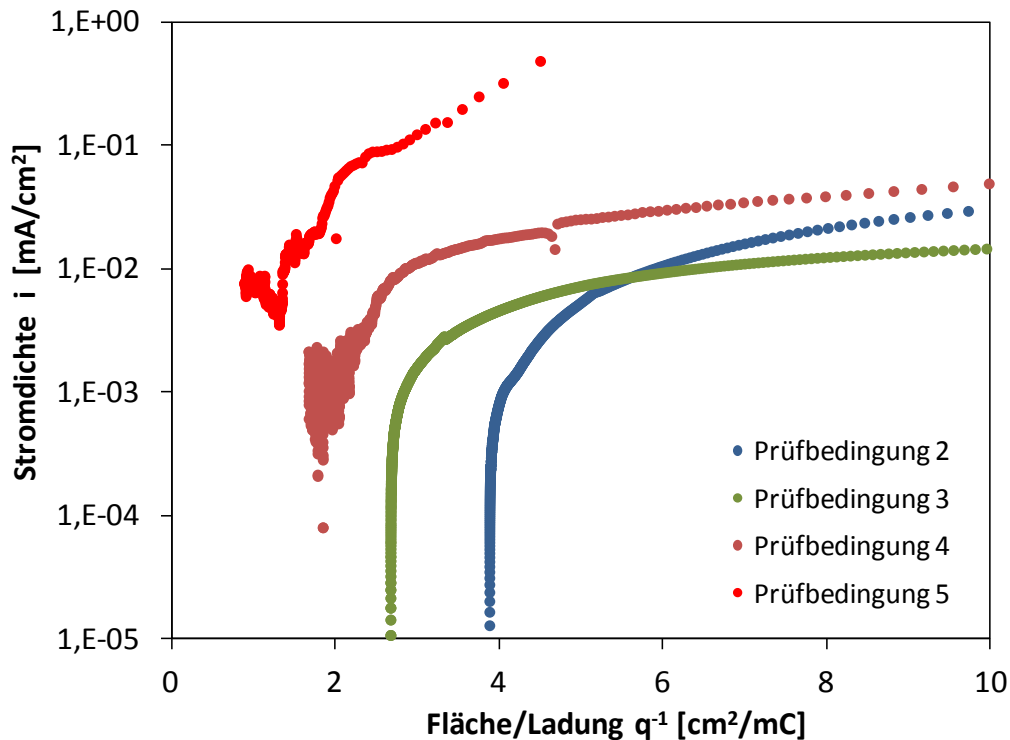


Abbildung 4.45: Vergleich der nach Methode 1 gemessenen Repassivierungskurven von P576-S in den Medien von
 Prüfbedingungen 2: 12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 8, 80 °C
 Prüfbedingungen 3: 12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C
 Prüfbedingungen 4: 43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C
 Prüfbedingungen 5: 43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C

Die Messung von Strom- und Spannungsverläufen wurde zusätzlich in einer Versuchsanordnung mit Platin-Gegenelektrode und Ag/AgCl-Bezugselektrode durchgeführt (Methode 2, siehe Erläuterung in Abschnitt 3.3.4). Die Diagramme in Abbildung 4.46 zeigen exemplarisch für P576-S unter Prüfbedingung 5 sowohl den Peak der anodischen Stromdichte als auch den negativen Ausschlag des Potentials der Probe nach dem Kratzen. Die Auflösungsstromdichte sinkt dabei nach einigen Millisekunden auf einen moderaten Wert ab und erreicht nach etwa 5 Sekunden wieder in etwa den Ausgangswert. Die Änderung der Spannung verläuft hingegen sehr viel träger. Sie eignet sich weniger, da die Stromdichte-Potentialkurve im Bereich des Ruhepotentials flach verläuft und bereits geringe Unterschiede im Passivverhalten (z. B. nach einer Repassivierung) immer noch zu größeren Potentialdifferenzen führen können.

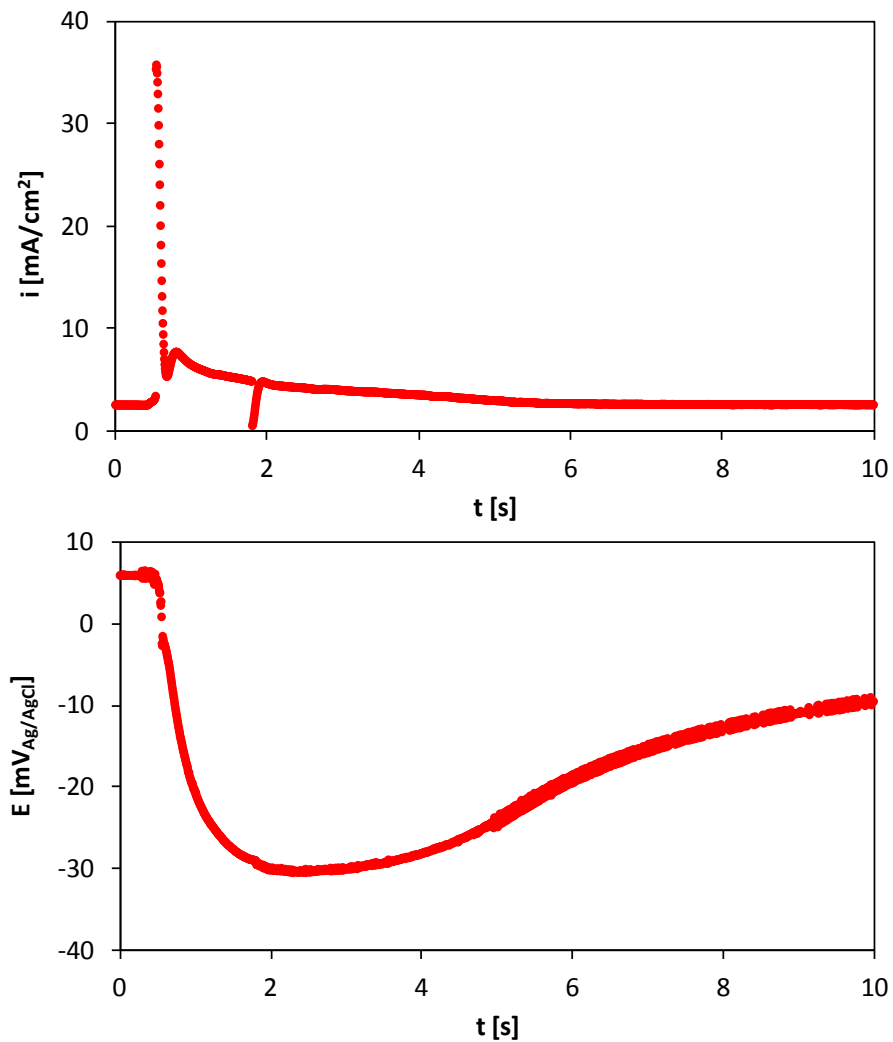


Abbildung 4.46: Verlauf der Stromdichte (oben) und der Spannung (unten) beim Repassivierungstest von P576-S unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

Der Vergleich der Stromdichte-Verläufe der drei geschmiedeten Werkstoffe in der aggressivsten Prüflösung (Prüfbedingung 5) zeigt, dass die Stromdichte bei A975-S deutlich rascher abnimmt (siehe Abbildung 4.47) als bei P576-S. Im Gegensatz dazu bleibt die Stromdichte bei P556-S (siehe Abbildung 4.48) nach dem Kratzen deutlich länger auf einem hohen Niveau.

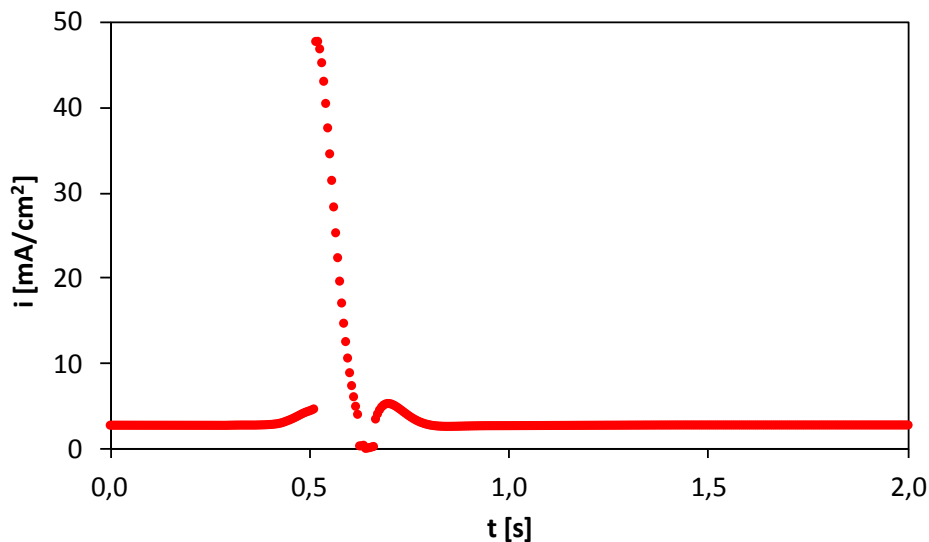


Abbildung 4.47: Verlauf der Stromdichte beim Repassivierungstest von A975-S unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

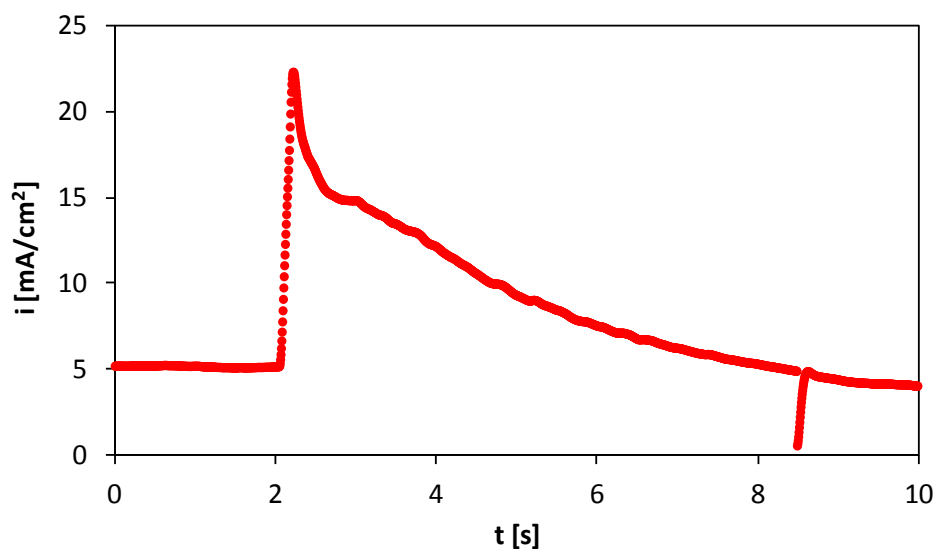


Abbildung 4.48: Verlauf der Stromdichte beim Repassivierungstest von P556-S unter Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C)

Diese Messungen wurden ebenfalls in Form von Repassivierungskurven ausgewertet. Die Diagramme in Abbildung 4.49 und Abbildung 4.50 zeigen, dass alle drei geschmiedeten Werkstoffe bei Messung gegen die Platinelektrode nach unterschiedlich starker Auflösung repassivieren. Auffallend sind dabei die vergleichsweise hohen Ladungsdichten, die in den milderen Medien (Prüfbedingung 1 und 3) erreicht werden.

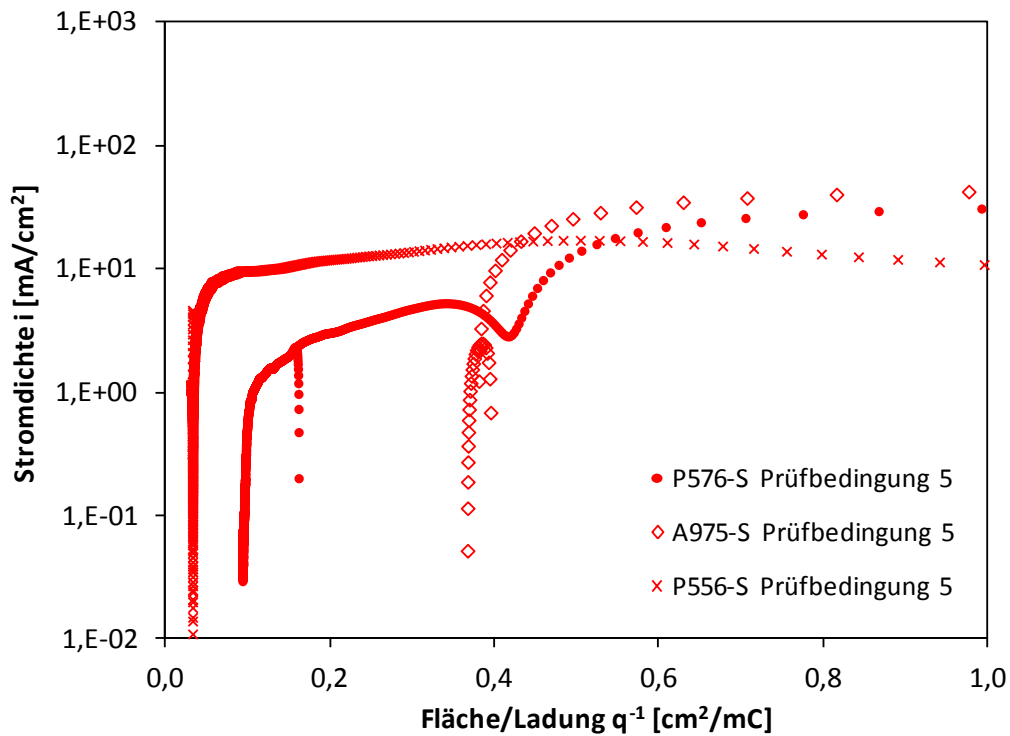


Abbildung 4.49: Vergleich der nach Methode 2 gemessenen Repassivierungskurven der geschmiedeten Werkstoffe unter Prüfbedingungen 5 (43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C)

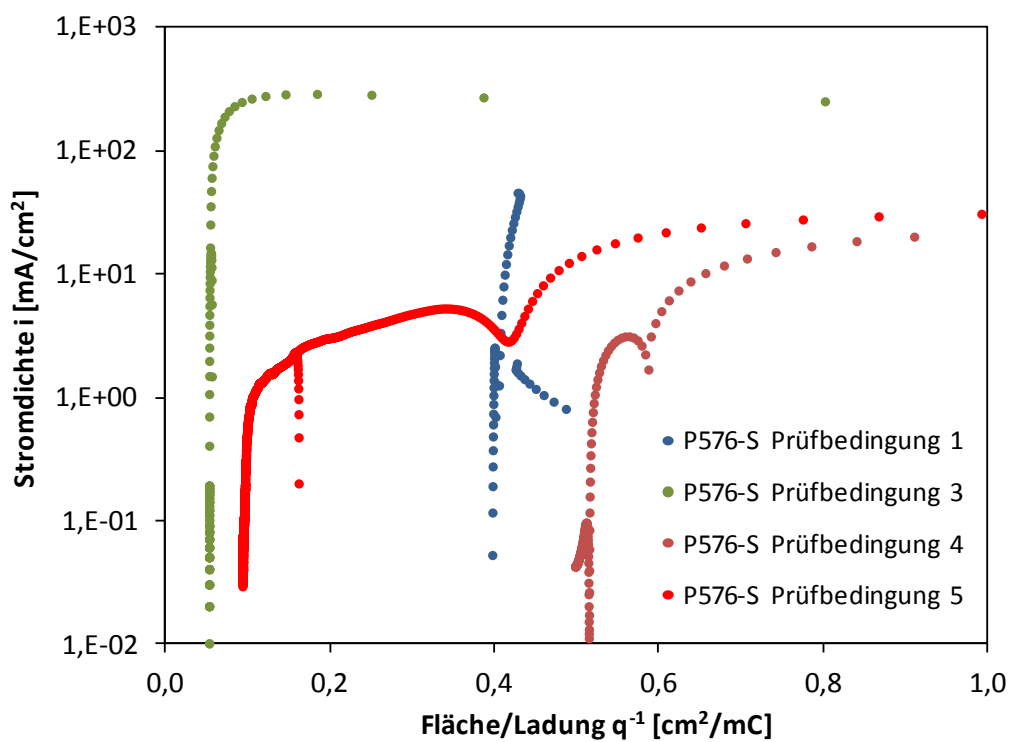


Abbildung 4.50: Vergleich der nach Methode 2 gemessenen Repassivierungskurven von P576-S in den Medien von

Prüfbedingungen 1: 13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C

Prüfbedingungen 3: 12,5 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 80 °C

Prüfbedingungen 4: 43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 80 °C

Prüfbedingungen 5: 43 Gew.-% CaCl₂, pH 4, 120 °C

4.5 Atomsonden-Tomographie

Mithilfe der Atomsonden-Tomographie (ATP) konnten die drei an Luft passivierten Proben der geschmiedeten Werkstoffe mit nahezu atomarer Auflösung rekonstruiert werden. Die Verteilung bestimmter Atome und Ionen kann somit zum einen graphisch dargestellt werden, wie etwa die Verteilungen von O, Mo, MnO₂, CrO und CrO₂ in der Probe des Werkstoffs P576-S in Abbildung 4.51 zeigen. Es lässt sich jedoch anhand der detektierten Spezies nicht eindeutig auf den tatsächlichen Ladungszustand in der Passivschicht schließen. Der Grund dafür ist die sogenannte Post-Ionisation, welche bei der Evaporation der Atome an der ATP-Spitze stattfindet. Dieser Vorgang führt zur Entstehung anderer Verbindungen und Ionenzustände, die sich von jenen in der Probe unterscheiden können. Zum anderen können chemische Tiefenprofile in definierten Bereichen quantitativ ausgewertet werden. Die Zusammensetzung des grün eingefärbten Zylinders, welcher in der Darstellung der Manganoxid-Verteilung in Abbildung 4.52 zu sehen ist, wird in Abbildung 4.53 als eindimensionales Konzentrationsprofil der einzelnen Elemente dargestellt. Es zeigt vor allem den hohen Sauerstoffgehalt in der Passivschicht, welcher das Erkennen von Anreicherungen anderer Elemente erschwert. Daher wurde ein zweites Diagramm erstellt (Abbildung 4.54) in welchem O und Ti von der Gesamtanalyse subtrahiert wurden und die Summe der Legierungselemente (Fe, Cr, Mn, Ni, Mo, N) insgesamt 100 % beträgt. In dieser Darstellung kann die Elementverteilung der Passivschicht einfach mit der Zusammensetzung des Bulkmaterials verglichen werden um An- oder Abreicherungen zu erkennen. Daraus ergeben sich eine deutliche Anreicherungen an Cr, Mo und Mn sowie eine Abreicherung an Fe und Ni in der Passivschicht. Im Interface, zwischen Passivschicht und Bulk-Material, sind eine Anreicherungen an Ni, Mo und N sowie eine Verarmung an Mn sichtbar.

Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse für den Werkstoff P556-S keine Anreicherung an Cr in der Passivschicht, stattdessen folgt auf einen kurzen Ni-Peak an der Oberfläche ein stark erhöhter Mn-Gehalt in der Oxidschicht. Unter der Passivschicht ist eine Anreicherung an Cr und Ni festzustellen. Besonders auffallend sind bei den

Analysen dieses Werkstoffs die MnO-reichen Cluster deutlich unterhalb der Passivschicht, welche in Abbildung 4.55 durch Isokonzentrationsflächen dargestellt sind. Das chemische Tiefenprofil in Abbildung 4.56 zeigt eine dieser sauerstoffreichen Cluster. Aus der O- und Ti-bereinigten Darstellung in Abbildung 4.57 ist gut ablesbar, dass der Cluster an Mn und Cr angereichert und an Fe verarmt ist.

Die Ergebnisse für den Werkstoff A975-S (siehe Abbildung 4.58 und Abbildung 4.59) zeigen eine etwa 15 nm dicke Passivschicht. Die Auswertung ohne O und Ti in Abbildung 4.60 macht eine Anreicherung an Cr und Mo sowie eine Verarmung an Ni und Fe in der Passivschicht sichtbar. Das Interface ist an Ni angereichert und an Cr verarmt.

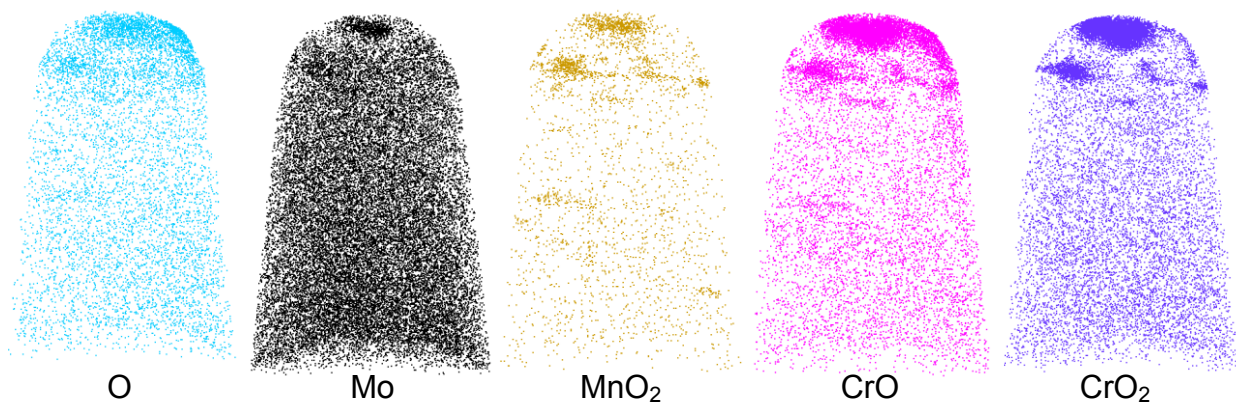


Abbildung 4.51: Rückkonstruktion der Elementverteilung der Probe von P576-S

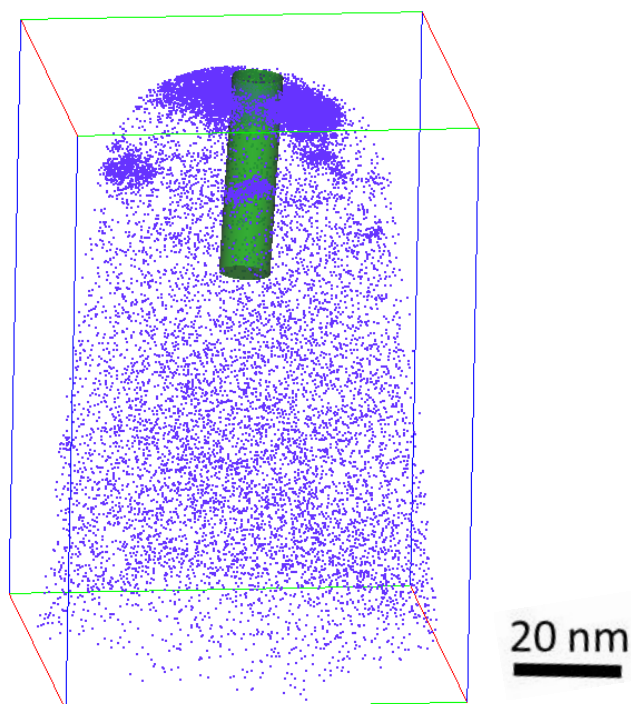


Abbildung 4.52: Verteilung von Mn-Oxiden in der ATP-Spitze des Werkstoffs P576-S

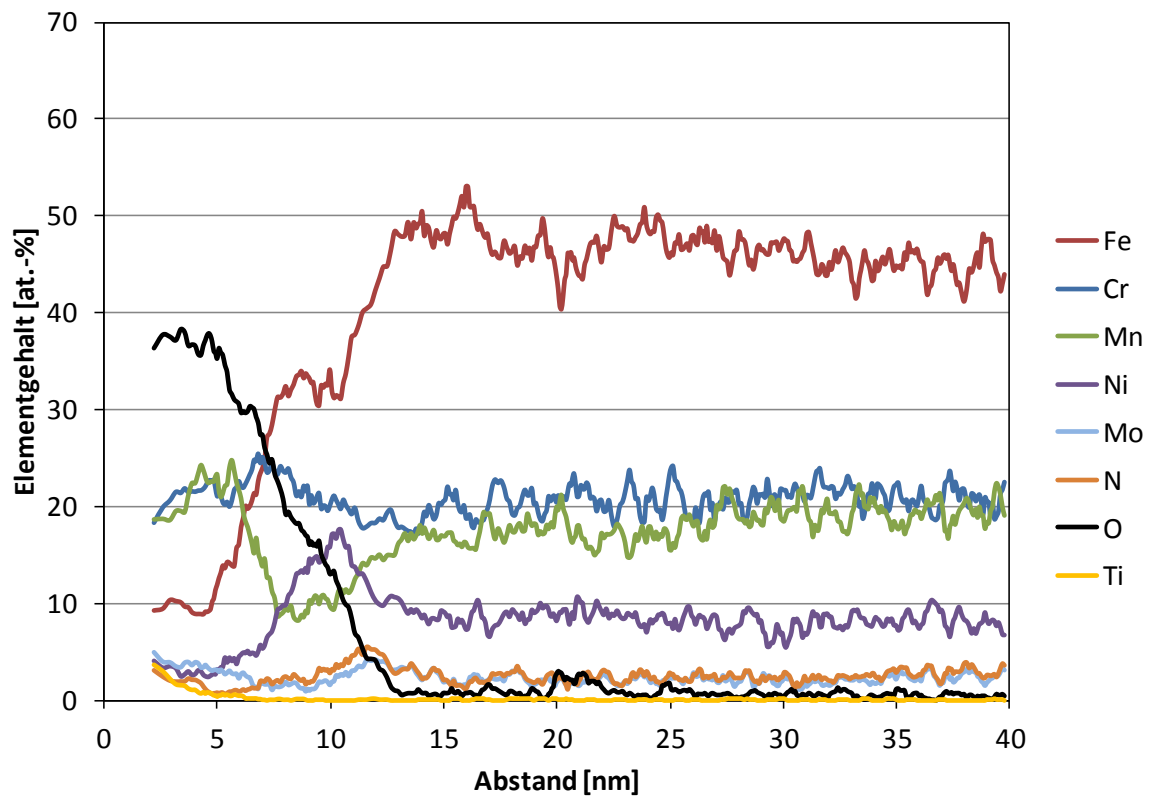


Abbildung 4.53: Chemisches Tiefenprofil der ATP-Spitze aus P576-S; Gesamtanalyse entlang des grünen Zylinders in Abbildung 4.52

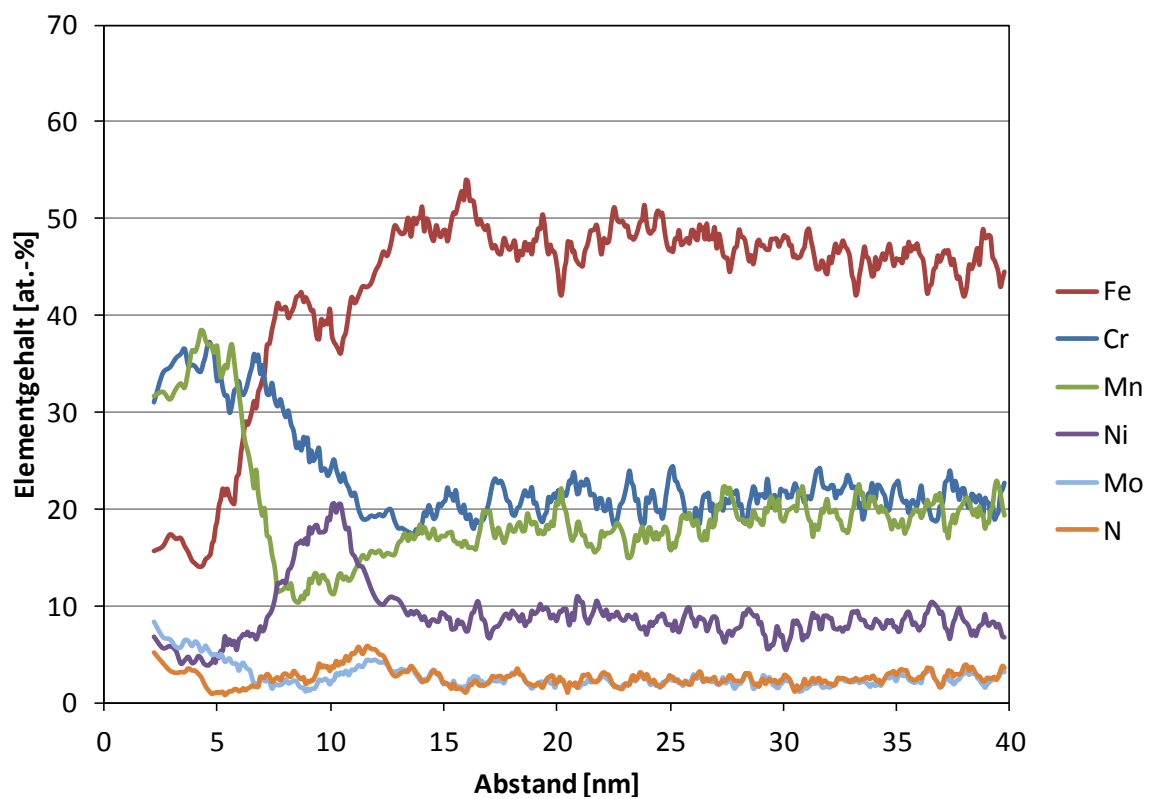


Abbildung 4.54: Chemisches Tiefenprofil der ATP-Spitze aus P576-S ohne O und Ti; Analyse entlang des grünen Zylinders in Abbildung 4.52

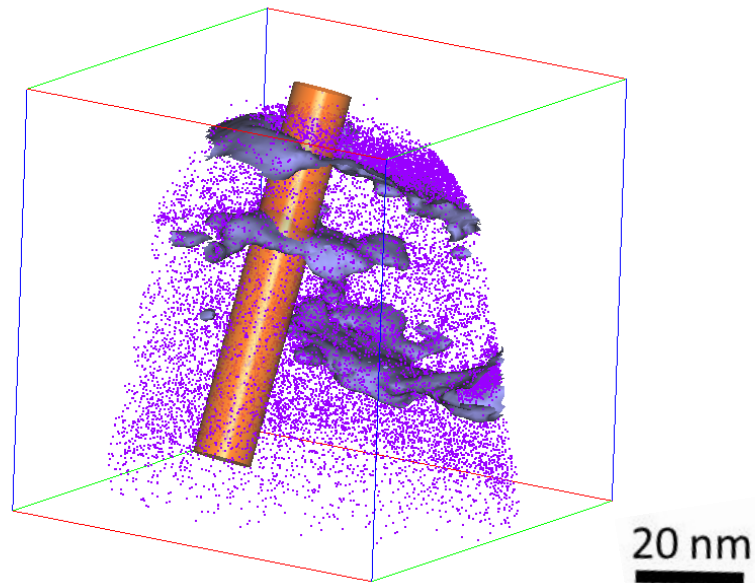


Abbildung 4.55: Rückkonstruktion von Mn- und Cr-Oxiden in der ATP-Spitze des Werkstoffs P556-S

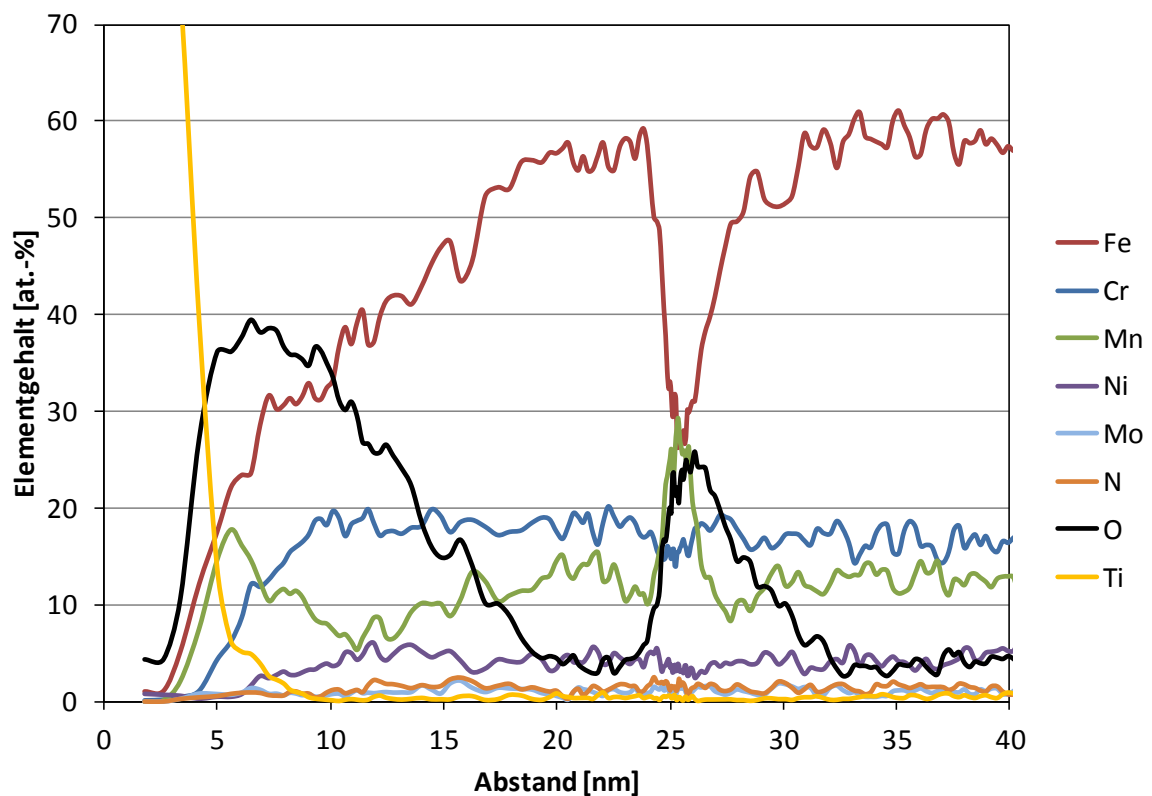


Abbildung 4.56: Chemisches Tiefenprofil der ATP-Spitze aus P556-S; Gesamtanalyse entlang des orangenen Zylinders in Abbildung 4.55

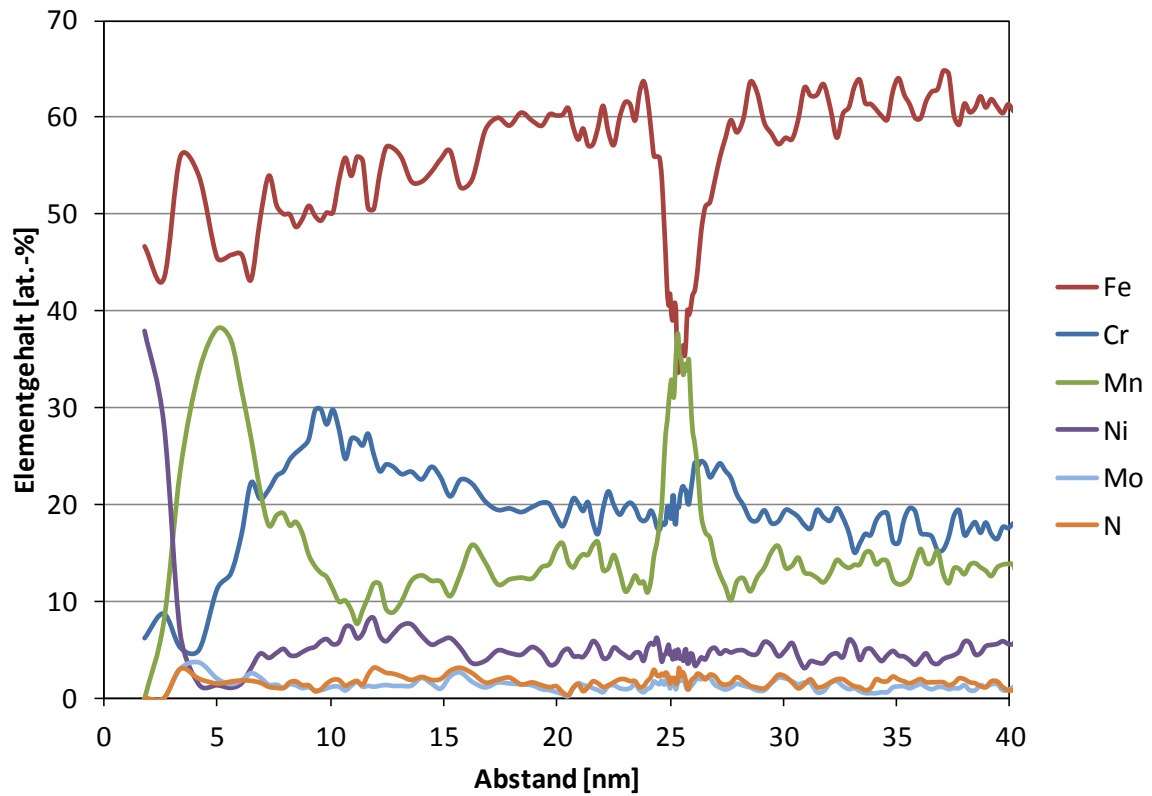


Abbildung 4.57: Chemisches Tiefenprofil der ATP-Spitze aus P556-S ohne O und Ti; Analyse entlang des orangen Zylinders in Abbildung 4.55

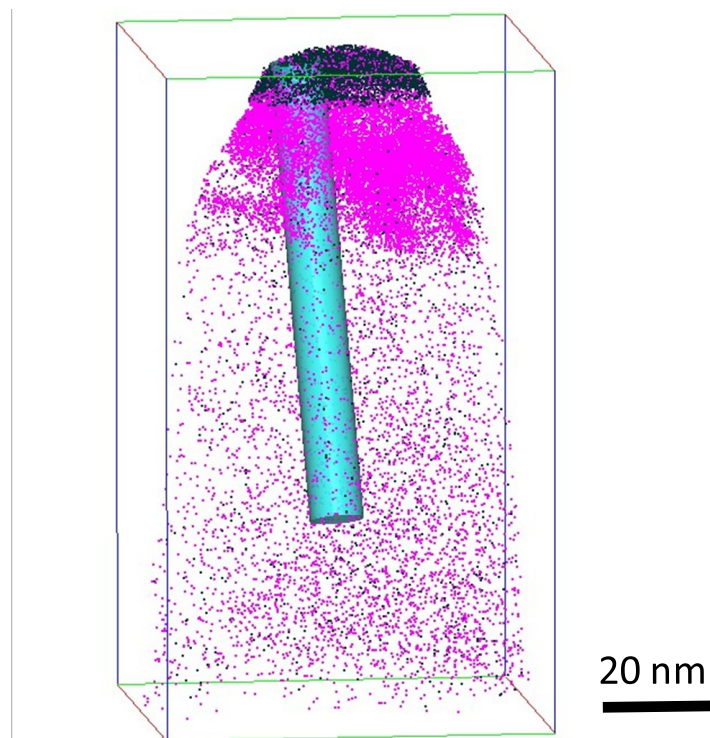


Abbildung 4.58: Rückkonstruktion von Ti und Fe-Oxiden in der ATP-Spitze des Werkstoffs A975-S

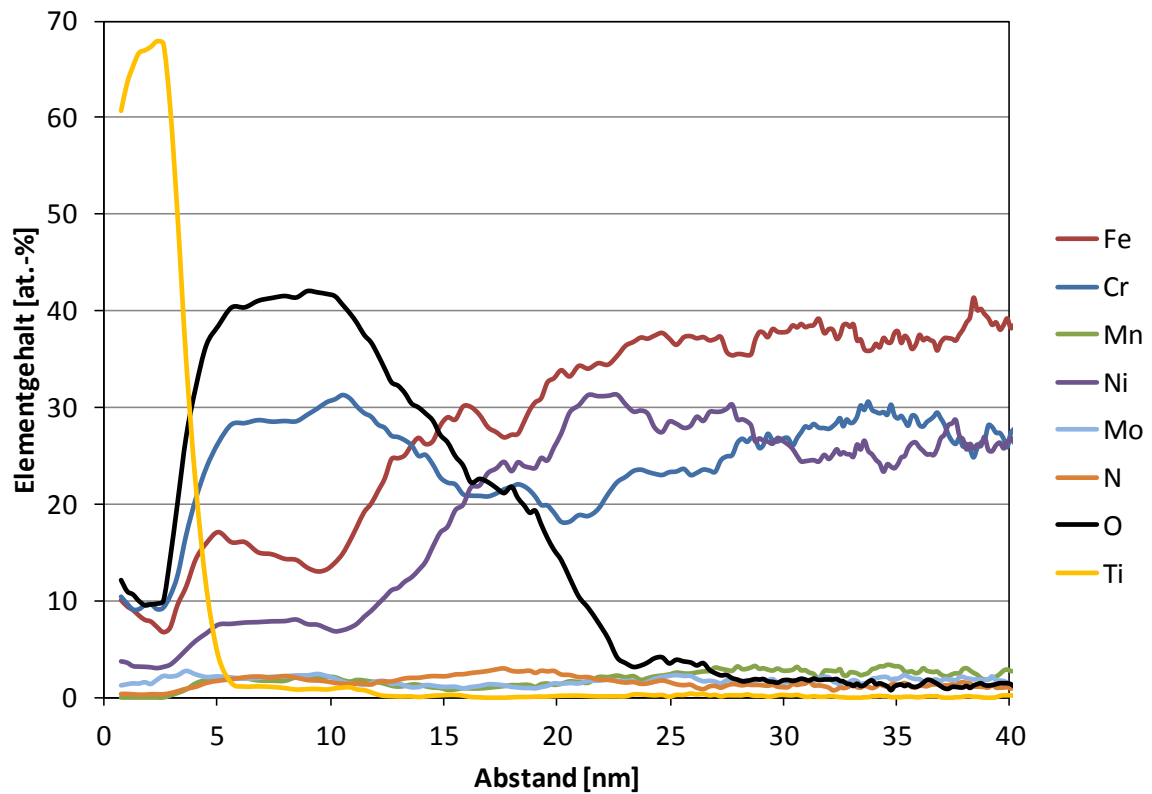


Abbildung 4.59: Chemisches Tiefenprofil der ATP-Spitze aus A975-S; Gesamtanalyse entlang des türkisen Zylinders in Abbildung 4.58

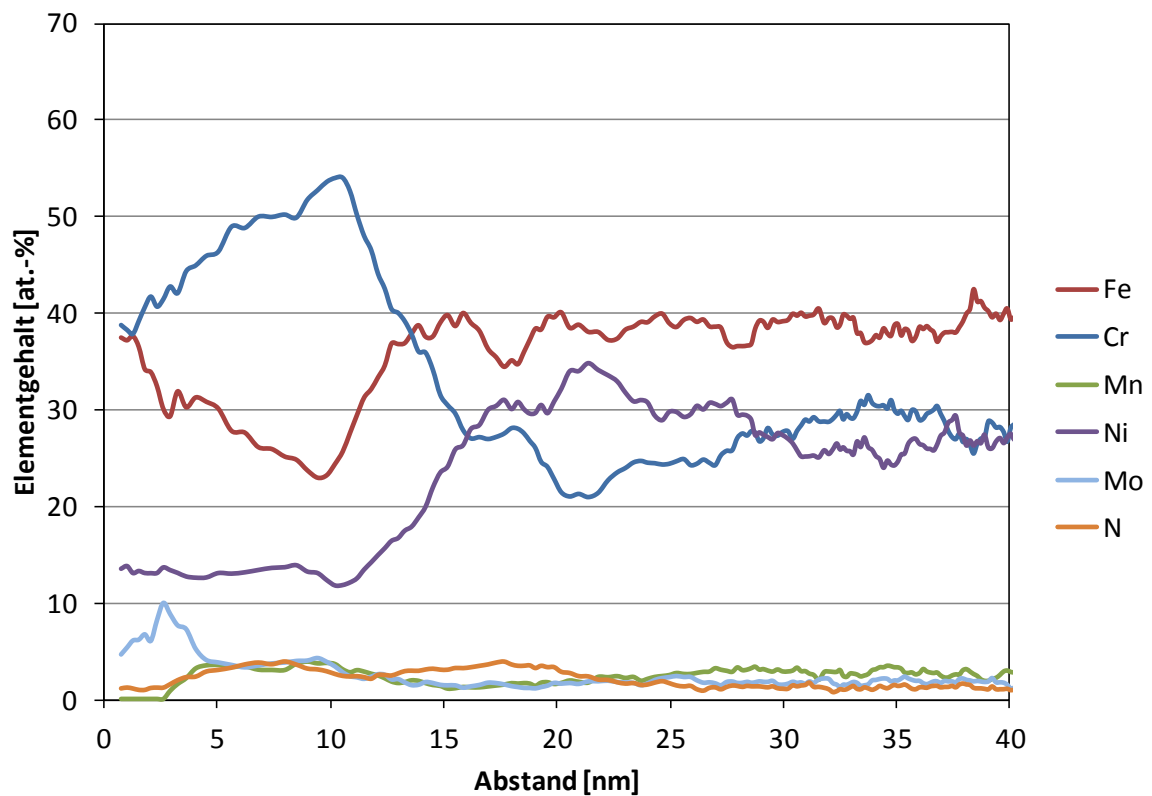


Abbildung 4.60: Chemisches Tiefenprofil der ATP-Spitze aus A975-S ohne O und Ti; Analyse entlang des türkisen Zylinders in Abbildung 4.58

5. Diskussion

Der im Fokus dieser Arbeit stehende Werkstoff P576-S weist unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C) eine gute Beständigkeit auf, wie sich insbesondere an den entsprechenden Wöhlerkurven zeigt. Die ermittelte Dauerfestigkeit entspricht in diesem vergleichsweise milden Medium jener unter inerten Bedingungen und erst bei Belastungen oberhalb der Dauerfestigkeit verschiebt sich die NaCl-Kurve zu geringeren Lastspielzahlen bei gleichem Spannungsniveau. Dieser Kurvenverlauf lässt darauf schließen, dass der Werkstoff lediglich einen geringfügigen Angriff durch das milde Medium erfährt. Entstehen bei höheren Spannungen Anrisse, so führt der salzhaltige Elektrolyt zu einem beschleunigten Versagen. Kommt es hingegen im Bereich der Dauerfestigkeit zu keinen wachstumsfähigen Anrissen, sondern stattdessen nur zu minimalen Abgleitvorgängen und kurzzeitiger Entpassivierung an austretenden Gleitstufen, so führt dies zu keinem Versagen, da der Werkstoff schnell repassiviert und keine fortlaufende anodische Auflösung stattfindet. Diese Erklärung wird auch durch die Ergebnisse der Repassivierungsversuche bestätigt, welche zeigen, dass die anodische Stromdichte an entpassivierten Stellen rasch durch die neu gebildete Passivschicht auf einen Minimalwert zurück geht. Das gute Repassivierungsverhalten begründet die gute Beständigkeit dieses Werkstoffs gegen Spannungsrisskorrosion unter diesen milden Prüfbedingungen. Zudem lässt sich damit auch das Zusammenlaufen der Kurven im Bereich der Dauerfestigkeit erklären, da das Medium ausschließlich den Rissfortschritt beschleunigt, jedoch nicht signifikant zur Rissinitiierung beiträgt. An den Bruchausgängen wurde nur bei einer Probe Lochkorrosion gefunden, sodass Rissinitiierung durch Löcher als unbedeutend eingestuft werden kann. Zur Streuung im Bereich knapp oberhalb der Dauerfestigkeit ist anzumerken, dass bereits geringe Unterschiede in Bezug auf Probenoberfläche, Probeneinbau usw. zu leicht abweichenden lokalen Belastungen führen können, sodass die Probe noch einen Bruch erleidet oder gerade nicht mehr reißt. Dadurch kommt es nahe der Dauerfestigkeit, wie etwa auch von Schijve [2] beschrieben, zu einer verstärkten Streuung. Auch die elektrochemischen Eigenschaften passen gut zu den Ergebnissen der Schwingversuche. Der entsprechende Stromdichte-Potentialverlauf weist einen breiten Passivbereich auf und das Repassivierungspotential liegt deutlich über dem Ruhepotential, sodass auch aus diesen Resultaten auf eine gute Fähigkeit zur Repassivierung geschlossen werden kann.

Der superaustenitische Stahl A975-S zeigt anhand der Ergebnisse der Schwingversuche unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C), dass kein signifikanter Korrosionsangriff im milden Medium stattfindet. Dazu passen auch die Stromdichte-Potentialkurven, welche eine sehr gute Beständigkeit dieses hochlegierten Werkstoffs in diesem milden Medium nahelegen. Der Stahl weist unter diesen Bedingungen einen sehr breiten Passivbereich und ein hohes Repassivierungspotential auf. Die scheinbar widersprüchliche Gegebenheit, dass die beiden Wöhlerkurven sich schneiden und die Dauerfestigkeit in Glycerin mit 240 MPa unter jener der NaCl-Lösung mit 260 MPa liegt, wurde durch zahlreiche Versuche bestätigt. Glycerin gilt als inertes Medium, enthält nur geringe Anteile an Wasser und zersetzt sich erst bei erhöhten Temperaturen. Auch die im Vergleich zu wässrigen Lösungen um etwa 50 % geringere Wärmeleitfähigkeit und die höhere Viskosität sollten das Ermüdungsverhalten unter diesen Prüfbedingungen nicht negativ beeinflussen. Der Grund für die leicht erhöhte Dauerfestigkeit im korrosiven Medium sind Rissschließeffekte, wie sie von Kapp et al. [132] und Suresh [78] beschrieben werden.

Bei der Prüfung des Stahls P556-S mit niedriger Legierungslage ist eine deutlichere Wirkung des milden Mediums der Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C) auf die Wöhlerkurve zu erwarten, als bei den beiden höher beständigen Stählen. An den Bruchausgängen findet sich nahezu bei jeder Probe ein großes Loch, das vor der Rissbildung entstanden ist und sowohl als mechanische Kerbe als auch durch den lokal angesäuerten Lochelektrolyt zur Rissinitiierung und zum Mikrorisswachstum beitragen kann, wie u. a. in Veröffentlichungen von Milella [1] und Chen et al. [109] beschrieben wird. Durch die geringere Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffs, die sowohl intensive Lochkorrosion als auch einen verstärkten Angriff freiliegender Gleitstufen zur Folge hat, kommt es unterhalb der inertten Dauerfestigkeit zu Rissinitiierungen. Dies führt, im Gegensatz zu den anderen beiden Legierungen, zu einer deutlichen Reduktion der Dauerfestigkeit um 28 %. Mit den Ergebnissen der Schwingversuche stimmen auch die Resultate der Stromdichte-Potentialmessungen gut überein, welche einen sehr schmalen Passivbereich und ein besonders niedriges Repassivierungspotential zeigen. Den Grund für die, im Vergleich zu den beiden höher legierten Stählen, geringe Korrosionsbeständigkeit machen insbesondere die Atomsondenuntersuchungen sichtbar. Mit dieser Methode konnten die Anreicherungen von Mn-Oxiden in der Passivschicht und im darunterliegenden Werkstoff nachgewiesen werden, welche Schwachstellen beim korrosiven Angriff durch heiße Salzlösungen darstellen.

Unter Prüfbedingung 2 (12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 8, 80 °C) ändert sich lediglich das Kation des Salzes, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Aggressivität des Mediums kaum beeinflusst wird. Dies wird auch durch den sehr ähnlichen Verlauf der Kurven von P576-S im Vergleich zu Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C) bestätigt, welche eine Differenz der Dauerfestigkeiten von 10 MPa aufweisen. Diese Abweichung um 5 % ist auf die Streuung zurückzuführen. Auch die Stromdichte-Potentialkurven zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen Prüfbedingung 1 und 2.

Die Absenkung des pH-Werts von 8 auf 4 in Prüfbedingung 3 (12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C) führt zu einer Verschiebung der gesamten Wöhlerkurve zu niedrigeren ertragenen Spannungsamplituden. Die Kurve ähnelt jener von P556-S unter Prüfbedingung 1 (13,2 Gew.-% NaCl, pH 8, 80 °C), jedoch sind die Löcher hier deutlich kleiner. Der verstärkte Angriff ist durch die geringere Beständigkeit des Werkstoffes im angesäuerten Prüfmedium begründet (siehe Veröffentlichungen von Strehblow [54] und Klapper et al. [119]). Dies führt zu vermehrtem Auftreten von Lochkorrosion und damit zu Kerben mit aggressivem Lochelektrolyten, wodurch schon bei geringerer schwingender Belastung ein Riss initiiert werden kann, weshalb die Dauerfestigkeit um 33 % abnimmt. Anhand der dazugehörigen Stromdichte-Potentialkurven kann nicht vorhergesehen werden, dass die Dauerfestigkeit in diesem Medium signifikant abnimmt. Die Schwingproben versagen vorwiegend an Schwingungsrissen, die an Löchern initiiert wurden, obwohl die Stromdichte-Potentialkurven eine gute Beständigkeit des Werkstoffes in diesem Medium nahelegen würden. Die zu diesem Zweck erstellten Stromdichte-Potentialkurven mit verringerter Potentialvorschubgeschwindigkeit zeigen einen breiteren Passivbereich. Entgegen der Vermutung, dass in diesem Medium bei längerer Versuchsdauer eine Verschlechterung des Passivverhaltens auftreten könnte, werden auch unter diesen Bedingungen entstehende Löcher wieder repassiviert. Die breiteren Passivbereichen bei niedriger Potentialvorschubgeschwindigkeit können möglicherweise durch eine leichtere Repassivierung entstehender Löcher bei quasistatischem Potential erklärt werden. Zudem hat der Werkstoff so aber auch mehr Zeit um eine schützende Passivschicht zu bilden. Ein anderer Grund könnte aber auch der verminderte kathodische Strom zu Beginn der Messung sein, welcher aus dem höher gewählten Startpotential resultiert. Das Startpotential wurde an die Potentialvorschubgeschwindigkeit angepasst, um die Dauer der kathodischen Polarisation in Grenzen (30 bis 60 Minuten) zu halten. Bei gleich langer kathodischer

Polarisation ist die kathodische Ladung bei niedriger Potentialvorschubgeschwindigkeit jedoch kleiner und hat somit eine geringere Wirkung auf die Passivschicht.

Sowohl die Ergebnisse der Stromdichte-Potentialkurven, als auch die entsprechenden Repassivierungskurven können die geringere Beständigkeit bei Schwingversuchen in diesem Medium nicht abbilden. Daraus muss geschlossen werden, dass sich Stromdichte-Potentialkurven nur bedingt für entsprechende Vorhersagen eignen. Aus der Summe aller durchgeführten Versuche geht hervor, dass bei einem schlechten Ergebnis der elektrochemischen Untersuchung (schmaler Passivbereich, hohe Passivstromdichte) für eine Werkstoff-Medium-Kombination, auch eine geringe Beständigkeit im Schwingversuch vorliegt. Umgekehrt bedeutet jedoch ein gutes Ergebnis der elektrochemischen Untersuchung nicht zwingend ein gutes Resultat im Schwingversuch. Diese Diskrepanz der Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungsmethoden ist wahrscheinlich auf die überlagerte Wirkung der mechanischen Schädigung zurückzuführen, welche den Werkstoff lokal anfälliger für einen Korrosionsangriff macht als in den rein elektrochemischen Versuchen. So beschreiben etwa auch Magnin et al. [67, 94], dass die unter Schwingbeanspruchung entstehenden Gleitbänder und insbesondere persistente Gleitbänder (PSBs) unter korrosiven Bedingungen als stark lokalisierte Anoden mit hoher örtlicher Stromdichte wirken.

Bei Prüfbedingung 4 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C) führt die höhere Chloridkonzentration bei P576-S zu einer geringfügigen zusätzlichen Reduktion der Dauerfestigkeit, welche 38 % unter der inerten Dauerfestigkeit liegt. An den Bruchausgängen tritt zum Teil Lochkorrosion auf. Die elektrochemischen Untersuchungen lassen aufgrund des schmalen Passivbereichs und des niedrigen Repassivierungspotentials auf eine unzureichende Fähigkeit zur Repassivierung nach begonnener Lochkorrosion schließen. Stromdichte-Potentialkurven mit verringerter Scanrate zeigten zudem, dass der Werkstoff in diesem Medium bei längerer Versuchsdauer praktisch keinen Passivbereich besitzt. Im Gegensatz zu den milderen Medien dürfte die Passivschicht des P576-S in dieser Lösung also mit fortschreitender Auslagerungsdauer zunehmend geschädigt werden. Dieses Ergebnis passt gut zu der entsprechenden Wöhlerkurve, die ein rasches Absinken der Schwingfestigkeit mit zunehmender Prüfdauer zeigt. Die Repassivierungsversuche nach Methode 1 weisen zudem darauf hin, dass der Werkstoff unter diesen Bedingungen nicht vollständig repassiviert, wenn seine Passivschicht mechanisch verletzt wird. Dies könnte auch der

Grund dafür sein, dass neben Lochkorrosion in einzelnen Fällen auch verzweigte Risse am Bruchausgang auftraten, welche möglicherweise durch Spannungsrisskorrosion entstanden sind. Dabei ist anzumerken, dass durch die äußere Belastung in diesem Fall keine Mittelspannung aufgebracht wurde. Für das Auftreten von Spannungsrisskorrosion sind die wirkenden Zugspannungen entscheidend, weshalb vor allem bei höheren Mittelspannungen und somit höheren R-Werten die Anfälligkeit für Spannungsrisskorrosion steigt, wie Radaj et al. [3] beschreiben. Daher stellt sich die Frage, ob unter diesen Bedingungen das Schädigungsbild der wenigen Bruchausgänge, die verzweigte Risse aufwiesen, als Wechselwirkung von Spannungs- und Schwingungsrisskorrosion interpretiert werden darf. Es ist nicht auszuschließen, dass Zugeigenspannungen in eher geringem Ausmaß an der Probenoberfläche vorlagen und somit in Summe eine positive Mittelspannung in manchen Bereichen der Probe wirkte. Dadurch kann es zu einer Rissinitiierung durch Spannungsrisskorrosion und einem weiteren Rissfortschritt durch Schwingungsrisskorrosion gekommen sein, wie auch Milella [1] feststellte.

Bei Prüfbedingung 5 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, $R = -1$) verschiebt sich die Wöhlerkurve im Bereich der Zeitfestigkeit zu geringeren Lastspielzahlen und damit auch zu kürzeren ertragenen Prüfzeiten, während die Dauerfestigkeit gleich bleibt und um 35 % geringer ist als jene in Glycerin bei 120 °C. Die Abnahme der ertragenen Lastwechsel im Zeitfestigkeitsbereich kann auf die höhere Aggressivität des Mediums infolge der höheren Prüftemperatur und insbesondere auf die daraus resultierende höhere Reaktionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden, die einen rascheren Angriff bewirkt. Auch hier lassen sich sowohl Schädigungen durch Lochkorrosion am Bruchausgang, als auch vereinzelt durch Spannungsrisskorrosion feststellen. Verglichen mit den elektrochemischen Resultaten in den milderen Lösungen weist P576-S in diesem aggressiven Medium (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C) eine deutlich höhere Passivstromdichte auf und unterliegt somit selbst im passiven Zustand einer intensiveren anodischen Auflösung. Diese Erhöhung der Passivstromdichte und die Reduktion des Korrosionspotentials infolge der Temperaturerhöhung wurden auch von Klapper et al [119, 120] und Souza et al. [121] festgestellt. Auch die Repassivierungstests lassen auf eine unzureichende Wiederherstellung einer schützenden Passivschicht nach der Entpassivierung schließen. Wie im vorangegangenen Absatz diskutiert, ist das Auftreten von Spannungsrisskorrosion auch

hier aufgrund der fehlenden äußeren Mittelspannung zu hinterfragen, wobei auch Eigenspannungen diese Schädigung erklären können.

Verfolgt man die Entwicklung der auftretenden Schädigungsarten bei aggressiver werdendem Medium, so ist entscheidend, dass diese nicht im Speziellen auf die Absenkung des pH-Werts oder die Anhebung des Chloridgehalts zurückzuführen sind, sondern durch die allgemeine Erhöhung der Aggressivität des Mediums verursacht werden. Das bedeutet, dass Schwingungsrissskorrosion, Lochkorrosion bzw. Spannungsrissskorrosion auftreten, sobald eine kritische Korrosivität der Prüflösung erreicht ist. Diese ist nur in geringem Maß davon abhängig, ob dies durch Absenken des pH-Werts oder durch Erhöhung von Temperatur oder Chloridgehalt erfolgt.

Unter Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = 0,05) liegt eine, durch die äußere Beanspruchung verursachte, Mittelspannung vor. Die Dauerfestigkeit sinkt dadurch, im Hinblick auf die Spannungsamplituden, um 64 % gegenüber dem inerten Medium. Bei rein mechanischer Betrachtung hat die Erhöhung der Mittelspannung folgende Auswirkungen: Die ertragbare Spannungsamplitude sinkt im Vergleich zur Wechselbelastung (hier von 200 MPa auf 185 MPa in Glycerin bei 120 °C), gleichzeitig steigt jedoch die ertragbare Oberspannung (= Mittelspannung + Spannungsamplitude), in diesem Fall von 200 MPa auf 390 MPa in Glycerin bei 120 °C. Die Zug-Schwellbelastung führt zu einer höheren elastischen Dehnung im Werkstoffgitter, wobei es dabei auch leichter zur Ausbildung mikroplastischer Bereiche bzw. zu Gleitvorgängen an der Oberfläche kommt. Unter aggressiven Bedingungen muss dabei zusätzlich beachtet werden, dass diese Abgleitprozesse zum lokalen Durchstoßen der Passivschicht führen können. Durch die hohe Mittelspannung wird das Material schon bei relativ geringen Spannungsamplituden stellenweise entpassiviert und muss schnell genug repassivieren, um eine anodische Auflösung entlang der Gleitstufe gering zu halten. Dementsprechend fällt die Reduktion der Dauerfestigkeit im korrosiven Medium bei Zug-Schwellbelastung deutlich stärker aus, als bei Wechselbelastung. Des Weiteren nimmt mit steigender Mittelspannung auch die Anfälligkeit für Spannungsrissskorrosion gegenüber der Schädigung durch Schwingungsrissskorrosion zu (siehe Radaj et al. [3]). Bei der Untersuchung der Bruchflächen wurden einige Proben mit Lochkorrosion und Spannungsrissskorrosion gefunden. Andere Bruchflächen weisen jedoch keine Merkmale von Loch- oder Spannungsrissskorrosion auf und liegen dennoch ähnlich. Es stellt sich daher die Frage, welche Schädigungsart in diesen Fällen vorliegt. Zum einen ist es wahrscheinlich, dass letztere Proben durch Schwingungsrissskorrosion ohne

bedeutende Beiträge von Loch- und Spannungsrisskorrosion versagt haben. Zum anderen kann es sich dabei aber auch um Risse durch Spannungsrisskorrosion handeln, die keine Verzweigungen aufweisen. Durch den Nachweis von Spannungsrisskorrosion im Auslagerungstest und beim Langsamzugversuch konnte eine bestehende SRK-Anfälligkeit für diese Werkstoff-Medium-Kombination nachgewiesen werden.

Der lösungsgeglühte Werkstoff P576-LG erfährt unter den aggressiven Prüfbedingungen 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = 0,05) eine deutlich geringere Reduktion der Dauerfestigkeit verglichen mit den kaltverfestigten Varianten P576-S und P576-27%KV. Dies ist, wie im Literaturteil beschrieben, darauf zurückzuführen, dass kaltverfestigte Werkstoffe durch ihren hohen Anteil an Versetzungen, deren Aufstau an Korngrenzen und die resultierenden inneren Spannungen im Gefüge einen höheren Energiegehalt aufweisen. Jene aktiven Bereiche werden vom aggressiven Medium leichter angegriffen, da ihre Auflösung mehr Energie freisetzt, wie von Magnin et al. [67, 94] im Detail beschrieben wird.

Der stangengezogene Werkstoff P576-27%KV weist unter Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C, R = 0,05) keine gültige Dauerfestigkeit auf. Durch die geänderte Art der Kaltumformung enthält dieses Material ein relativ hohes Maß an Eigenspannungen, wie auch die starke Spannungsrisskorrosion an Auslagerungsproben bestätigt. Lochkorrosion scheint hingegen bei dieser Versuchsreihe keine Rolle zu spielen. Es ist anzunehmen, dass die Kombination aus Eigenspannungen, Zug-Schwellbelastung und aggressivem Medium dazu führt, dass Entpassivierungen an Gleitstufen und daraus entstehende Anrisse innerhalb kurzer Zeit dort auftreten, wo sich innere und äußere Spannungen entsprechend überlagern und daher die Spannungskonzentration an einem Korrosionsloch für die Rissinitiation nicht erforderlich ist.

Die Legierungen P556 und A975 wurden in lösungsgeglühtem und stangengezogenem Zustand unter Prüfbedingung 6 (43 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 120 °C bei R = 0,05) bereits von Robert Sonnleitner untersucht [130]. Seine Ergebnisse bestätigen die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate. Die Dauerfestigkeit des A975-27%KV sinkt im Vergleich zu Glycerin von 200 MPa auf 147 MPa und bleibt damit auf einem hohen Niveau und dies trotz der aggressiven Prüfbedingungen und der herstellungsbedingten Eigenspannungen. Dieser superaustenitische Stahl ist vor allem aufgrund seines hohen

Ni-Gehalts sehr gut gegen SRK beständig. Der relativ hohe Mo-Gehalt trägt zusammen mit Cr und N zur ausgezeichneten Lochkorrosionsbeständigkeit und dem günstigen Repassivierungsverhalten bei.

Wie erwartet verliert P556-27%KV, ähnlich wie P576-27%KV, im aggressiven Medium durch SRK seine Dauerfestigkeit. Die elektrochemischen Eigenschaften sowie die Ergebnisse der Repassivierungsversuche bestätigen die kaum vorhandene Passivität dieses Werkstoffs im aggressiven Medium und das mangelhafte Repassivierungsverhalten. Wie in der Literatur von Pardo et al. [42] und Klapper et al. [61] beschrieben, sind die verminderte Passivität sowie die Neigung zu Lochkorrosion auf den hohen Mn-Gehalt und die relativ niedrigen Gehalte an Cr und Mo zurückzuführen. Der Werkstoff P556 enthält zudem nur wenig Ni, welches die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion erhöhen würde.

Um den Einfluss der Medien auf die Rissinitiierung und das Risswachstum sauber trennen zu können wären zusätzlich Rissfortschrittmessungen unter den gleichen Prüfbedingungen an Proben mit definiertem Anriss nötig. Doch auch anhand des Verlaufs der Wöhlerkurven kann diese Fragestellung näherungsweise diskutiert werden.

Die Repassivierungsversuche wurden durchgeführt, um die Verletzung der Passivschicht und die darauf folgende Repassivierung während des Schwingversuchs in aggressiven Lösungen besser untersuchen zu können. Es ergeben sich dabei jedoch auch einige Fragen zur Durchführung und Auswertung dieser Kratzversuche. So sollen der Strom und die Ladungsdichte, welche im Repassivierungsprozess zwischen Anode und Kathode ausgetauscht werden, das Repassivierungsverhalten quantifizierbar machen. Aufgrund der kleinen Kratzerfläche bezogen auf die Fläche der gesamten Arbeitselektrode, findet infolge der Passivschichtverletzung jedoch auch ein erheblicher, nicht messbarer Ladungsaustausch mit der umliegenden Passivschicht statt, welche sich selbst wie ein Kondensator verhält. Dieser Strom könnte größer sein, als jener, welcher über das Amperemeter fließt und ist zudem von den Eigenschaften der Passivschicht der jeweiligen Werkstoff-Medium-Kombination abhängig. Dieses Problem ließe sich am besten durch einen veränderten Versuchsaufbau beheben, bei welchem die gesamte Oberfläche der Arbeitselektrode entpassiviert wird und damit für den internen Ladungsaustausch nicht mehr zur Verfügung steht. Dies könnte etwa durch das Erzeugen einer Bruchfläche oder durch einen kathodischen Puls umgesetzt werden.

Die Messung des Stroms gegen eine gleichartige Probe (Methode 1) führt zu der Schwierigkeit, zwei möglichst idente Proben zu präparieren. Auch wenn dies weitestgehend gelingt, verhält sich, nach dem Kurzschluss der Proben zur Strommessung, immer eine anodisch und eine kathodisch, wobei die Rollen wechseln können. Der vor dem Kratzen gemessene, positive oder negative Strom wird als Null-Niveau definiert, was möglicherweise problematisch ist. Verhält sich die Arbeitselektrode beispielsweise vor dem Kratzen kathodisch gegenüber der Gegenelektrode und wird nach dem Kratzen dauerhaft zur Anode, so muss das nicht auf mangelhafte Repassivierbarkeit zurückgeführt werden, obwohl der Strom in diesem Fall auf scheinbar erhöhtem Niveau bleibt. Stattdessen könnte es sich auch um einen natürlichen Wechsel der Polarisierung zwischen zwei nahezu gleichwertigen Proben handeln. Da aufgrund der sehr kleinen Kratzerfläche von etwa 0,1 bis 1 mm² jede kleine Änderung des gemessenen Stroms als hohe Stromdichte interpretiert wird, kann eine geringe natürliche oder durch die Umgebung verursachte Polarisierung bereits zu stark verfälschten Ergebnissen führen. Bei den, für die Auswertung herangezogenen, Versuchen wurde daher darauf geachtet, dass sich die Arbeitselektrode jeweils leicht anodisch gegenüber der Gegenelektrode verhält, da bei geänderten Voraussetzungen teilweise stark abweichende Ergebnisse erzielt wurden. Es ist beispielsweise naheliegend, dass ein vor dem Kratzen anodisches oder kathodisches Verhalten auch die Kondensator-Eigenschaft der Passivschicht bestimmt und damit auch auf den Ladungsaustausch nach dem Kratzen beeinflusst. Aufgrund dieser Schwierigkeiten und der damit verbundenen hohen Ausschussquote dieser Versuche wurden auch Repassivierungstests mit Strommessung gegen eine Platinelektrode (Methode 2) durchgeführt. Der Vorteil besteht darin, dass von Beginn an ein niedriger und relativ konstanter Strom von der Probe zur Platinelektrode fließt und somit ein wohl definiertes Ausgangsniveau vorliegt. Zu beachten ist aber, dass durch die Strommessung ein Kurzschluss der Probe mit der Platinelektrode über den Potentiostat stattfindet und dadurch eine Polarisierung vorliegt, die bei Methode 1 durch den Kurzschluss mit einer gleichartigen Probe realitätsnäher ist. Eine Polarisierung der Probe während dem Repassivierungsversuch wird zwar häufig angewendet, ist jedoch, wie auch von Wloka et al. [93] beschrieben, weniger realitätsnah als ein Versuch bei OCP (Open Circuit Potential).

Die Darstellung der Ergebnisse ist ebenfalls zu diskutieren, da eine Auswertung der Stromdichte über die reziproke Ladungsdichte zwar die Information über die gesamt

ausgetauschte Ladung berücksichtigt, jedoch gleichzeitig die Zeitkomponente nicht mehr sichtbar ist. Dabei kann eine ladungsintensive schnelle Repassivierung vorteilhafter als eine langsame Repassivierung mit geringerer gemessener Ladungsdichte sein. Die Zeitkomponente geht aus den Repassivierungskurven jedoch nur indirekt hervor. Alternativ könnte etwa die Abklingzeit, welche vergeht, bis die Stromdichte auf 10 % des Maximalstroms gesunken ist, für den Vergleich herangezogen werden. Doch auch hier ergeben sich Schwierigkeiten, wie beispielsweise die Abhängigkeit des Maximalstroms von der Kratzgeschwindigkeit. Auch der Verlauf der Spannung während der Repassivierung kann zur Auswertung der Repassivierungsgeschwindigkeit dienen. Jedoch hat sich gezeigt, dass das Potential, gerade bei Werkstoffen mit breitem Passivbereich, oft nicht wieder ganz auf das Ausgangsniveau zurückgeht, was auf die flache Strom-Spannungskurve und die daraus resultierende große Schwankungsbreite des OCP zurückzuführen ist.

Die Atomsondenuntersuchungen haben gezeigt, dass die Passivschicht, wie von Olsson et al. [33] und Strehblow et al. [35] beschrieben, an Cr angereichert ist und das Interface darunter höhere Gehalte an Ni aufweist. Zudem baut sich Mn in die Passivschicht ein und macht den Werkstoff damit weniger korrosionsbeständig. Diese Wirkung von Mn stimmt mit den Beobachtungen von Toor [46] und Park et al. [47] überein und kommt insbesondere bei den Stählen P556 und P576 zum Tragen. Die Verteilung von Mo und N ist aufgrund des Rauschens nicht eindeutig feststellbar. Besonders interessant sind die Manganoxid-Cluster, welche vor allem in der Probe des P556-S nachgewiesen wurden. Diese stellen eine möglicherweise durch Diffusion von Mn und O entstandene Inhomogenität des Werkstoffs unterhalb der Passivschicht dar. Zwar ist die Diffusion von Mn in einem idealen Werkstoff viel zu langsam, um dieses Phänomen zu erklären, jedoch kann die Versetzungsstruktur dieses kaltverformten Werkstoffs zu einer stark beschleunigten Diffusion führen, welche die lokalen Anreicherungen erklären könnte. Diese Inhomogenitäten bewirken möglicherweise eine höhere Anfälligkeit des Werkstoffs für einen lokalen Korrosionsangriff.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Ergebnisse von Schwingungsrissskorrosionsversuchen und deren Zusammenhang mit elektrochemischen Eigenschaften, wie Stromdichte-Potentialkurven und Repassivierungstests, sowie mit Auslagerungsversuchen und der Analyse der Passivschicht mittels Atomsonde. Die positive Wirkung hoher Cr-, Ni-, Mo- und N-Gehalte sowie die negativen Auswirkungen hoher Mn-Gehalte und eingebrachter Kaltverfestigung auf die Dauerfestigkeit unter aggressiven Bedingungen konnte sichtbar gemacht werden.

Die Wöhlerkurven zusammen mit der Auswertung der Bruchflächen und Probenoberflächen am Bruchausgang zeigen, dass mit zunehmender Aggressivität des Mediums und mit abnehmender Beständigkeit der Legierungen eine stärkere Reduktion der Schwingfestigkeit im Vergleich zum inerten Versuch einhergeht. Dies zeigt vor allem die Prüfung der Legierung P576 unter schrittweise verschärften Prüfbedingungen, ausgehend vom milden Medium, einer wässrigen Lösung mit 13,2 Gew.-% NaCl und pH 8 bei 80 °C, bis hin zum aggressivsten Medium, einer Lösung mit 43 Gew.-% CaCl₂ und pH 4 bei 120 °C. Dabei ist zu erkennen, dass mit aggressiver werdendem Medium zunächst der Angriff durch Lochkorrosion zunimmt und in weiterer Folge, insbesondere unter Wirkung von Zug-Mittelspannungen und Eigenspannungen, auch Spannungsrissskorrosion die Schädigung durch Schwingungsrissskorrosion überlagert.

Der Grund für die geringere Schwingfestigkeit der kaltverfestigten Güten unter aggressiven Bedingungen liegt zum einen an der lokal verstärkten anodischen Metallauflösung in Bereichen hoher Konzentrationen an Versetzungen und Fehlstellen. Zum anderen werden die während der Kaltverfestigung entstandenen Versetzungsstrukturen auch bei der späteren Prüfung aktiviert, sodass der korrosive Angriff und die Gleitprozesse bevorzugt an diesen Stellen ablaufen.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe zeigen auch die Ergebnisse der Atomsondenuntersuchung die Rolle von Cr, welches sich in der Passivschicht anreichert. Die hohen Mn-Gehalte der Legierungen P576 und P556 bewirken zum einen, dass sich Mn ebenfalls in der Passivschicht einbaut und diese schwächt sowie zum anderen, dass es insbesondere bei P556 zur Bildung von Mn-Oxid-Clustern unterhalb der Passivschicht kommt. Zudem reichert sich Ni, wie vor allem am hochlegierten Werkstoff A975 nachweisbar, im Interface zwischen Passivschicht

und Metallmatrix an, wo es im Falle lokaler anodischer Auflösung dem Korrosionsangriff entgegen wirkt.

Die Erkenntnisse der Atomsondenuntersuchung und die Daten aus der Literatur zur Wirkung der Legierungselemente in der Passivschicht unter korrosiven Umgebungsbedingungen weisen auf eine hohe Beständigkeit der superaustenitischen CrNiMo-Legierung A975 und die vergleichsweise geringe Korrosionsresistenz der CrMnN-Legierung P556 hin. Dies stimmt gut mit den ermittelten elektrochemischen Eigenschaften und den Ergebnissen zu Schwingungsrisskorrosion und Spannungsrisskorrosion überein. Der CrMnNiN-Stahl P576 ist aufgrund der mittleren Legierungslage im milden Medium ähnlich beständig wie der hochlegierte A975 und versagt im aggressiven Medium in gleicher Weise wie P556.

Die Gegenüberstellung der unterschiedlichen Versuchsmethoden zeigt, dass sich elektrochemische Versuche wie Stromdichte-Potentialkurven und Repassivierungstests nur mit Einschränkungen zur Abschätzung der Dauerfestigkeit in korrosiven Lösungen eignen. Zwar weisen sie etwa für P576-S, in Übereinstimmung mit den Schwingversuchen, auf eine gute Beständigkeit im milden und eine geringe Beständigkeit im aggressiven Medium hin, jedoch weichen die Ergebnisse in einem der Übergangsmitteln stark ab. Während die elektrochemischen Eigenschaften unter Prüfbedingung 3 (12,5 Gew.-% CaCl_2 , pH 4, 80 °C) dem Werkstoff P576-S eine gute Beständigkeit attestieren, zeigen die Schwingversuche eine durch Lochkorrosion deutlich verringerte Dauerfestigkeit. Demnach sind die elektrochemischen Versuche für die Vorhersage des Verhaltens unter mechanischer Beanspruchung zu optimistisch und können die Schwingprüfung nicht ersetzen.

7. Ausblick

Um die Zusammenhänge von Werkstoffzusammensetzung und Schwingungsrisskorrosionsverhalten genauer zu eruieren, wäre die Untersuchung von Legierungen mit systematisch variierten Gehalten an Cr, Mn, Ni, Mo und N bzw. die Prüfung einer oder mehrerer Werkstoffe mit veränderten Legierungsgehalten hilfreich. Zusammen mit Atomsondenuntersuchungen bzw. XPS-Analysen könnte so die Bedeutung dieser Elemente für die schützende Passivschicht und die Beständigkeit unter korrosiver und mechanisch-korrosiver Beanspruchung besser verstanden werden. Zunächst wären Atomsondenuntersuchungen der lösungsgeglühten und stangengezogenen Werkstoffe eine gute Ergänzung, um den Einfluss der Vorbehandlung für den Aufbau der Passivschicht zu analysieren und etwa das Auftreten der Mn-Oxid-Cluster zu verfolgen. Da die Vermutung besteht, dass die lokalen Anreicherungen aufgrund der Versetzungsstruktur entstehen, könnten entsprechende TEM-Untersuchungen parallel dazu durchgeführt werden. Von besonderem Interesse wären auch Atomsondenuntersuchungen an ausgelagerten Proben, um den Einfluss verschiedener aggressiver Medien auf die Zusammensetzung von Passivschicht und Interface sowie den Einbau von Chloridionen in das Oxid feststellen zu können.

Auch die Repassivierungstests können auf Basis der bisherigen Erfahrung weiterentwickelt werden. Interessant wäre vor allem die Messung während der Erzeugung einer frischen Bruchfläche, die das Problem der kleinen Kratzerfläche im Vergleich zu der übrigen Fläche der Arbeitselektrode lösen würde.

Da sich in dieser Arbeit immer wieder die Frage nach der Abgrenzung reiner Schwingungsrisskorrosion von Einflüssen der Spannungsrisskorrosion stellt, wären Rissfortschrittmessungen bei manchen Werkstoff-Medium-Kombinationen, insbesondere bei Versuchen in aggressiven Medien unter Zug-Druck-Wechselbelastung möglicherweise sehr aufschlussreich. Bei auftretender Spannungsrisskorrosion könnten zusätzlich Versuche unter Polarisierung durchgeführt werden, um eindeutig zwischen anodischer und kathodischer Spannungsrisskorrosion unterscheiden zu können und damit den schädigenden Einfluss von Wasserstoff abzuklären. Das Vorhandensein von Eigenspannungen in den kaltverfestigten Werkstoffen konnte bereits qualitativ nachgewiesen werden. Die Auswertung der Messung an Schwingproben mittels Synchrotronstrahlung wird diese Frage quantitativ beantworten.

8. Literaturverzeichnis

- [1] P. P. Milella, *Fatigue and Corrosion in Metals*, Springer-Verlag, Milano, 2013.
- [2] J. Schijve, *Fatigue of Structures and Materials*, Springer-Verlag, Dordrecht, 2009.
- [3] D. Radaj, M. Vormwald, *Ermüdungsfestigkeit*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [4] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [5] D. Gross, T. Seelig, *Bruchmechanik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
- [6] U. Krupp, *Mikrostrukturelle Aspekte der Rissinitiierung und -ausbreitung in metallischen Werkstoffen*, Habilitationsschrift, Universität Siegen, 2004.
- [7] F. R. N. Nabarro, *Dislocations in solids - Vol. 11*, North-Holland, Amsterdam, 2002.
- [8] H. Mughrabi, R. W. Cahn, *Plastic deformation and fracture of materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1993.
- [9] E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metallkunde - Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.
- [10] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [11] D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 5. Auflage, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2011.
- [12] E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metalle - Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [13] H. Berns, V. Gavriljuk, S. Riedner, *High Interstitial Stainless Austenitic Steels*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [14] A. Weidner, J. Man, W. Skrotzki, J. Polák, Slip localization and dislocation structure at early stages of fatigue damage in austenitic stainless steel (316L) in *Proceedings of 12th International Conference on Fatigue 2009*, Ottawa, CD-Proceedings.
- [15] G. Schott, *Werkstoffermüdung - Ermüdungsfestigkeit*, Springer-Verlag, Berlin, 2009.
- [16] N. Thompson, N. Wadsworth, N. Louat, The origin of fatigue fracture in copper, *Philosophical Magazine* 1 (1956) 113–126.

-
- [17] J. Man, K. Obrtlík, J. Polák, Extrusions and intrusions in fatigued metals. Part 1. State of the art and history, *Philosophical Magazine* 89 (2009) 1295–1336.
- [18] J. Polák, J. Man, Initiation of Stage I Fatigue Cracks – Experiments and Models, *Procedia Engineering* 101 (2015) 386–394.
- [19] J. Man, P. Klapetek, O. Man, A. Weidner, K. Obrtlík, J. Polák, Extrusions and intrusions in fatigued metals. Part 2. AFM and EBSD study of the early growth of extrusions and intrusions in 316L steel fatigued at room temperature, *Philosophical Magazine* 89 (2009) 1337–1372.
- [20] R. I. Stephens, *Metal fatigue in engineering*, 2. Auflage, Wiley, New York, NY, 2001.
- [21] V. Läßle, *Einführung in die Festigkeitslehre*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008.
- [22] J. Ruge, H. Wohlfahrt, *Technologie der Werkstoffe - Herstellung Verarbeitung Einsatz*, 8. Auflage, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2007.
- [23] R. Bürgel, H. A. Richard, A. Riemer, *Werkstoffmechanik*, Springer-Verlag, Wiesbaden, 2014.
- [24] W. Weißbach, *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, 18. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
- [25] T. J. Richardson, B. R. A. Cottis, R. Lindsay, S. Lyon, D. J. D. Scantlebury, H. Stott, M. Graham, *Shreir's Corrosion*, Elsevier, Burlington, 2009.
- [26] G. Holzmann, H. Meyer, G. Schumpich, *Technische Mechanik Festigkeitslehre*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
- [27] S. S. Manson, G. R. Halford, *Fatigue and durability of structural materials*, ASM International, Ohio, 2006.
- [28] N. E. Frost, K. J. Marsh, L. P. Pook, *Metal fatigue*, Dover Publications, Mineola NY, 1999.
- [29] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM International, Ohio, 2000.
- [30] A. J. Bard, G. Inzelt, *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, 2008.
- [31] H.-H. Strehlow, P. Marcus, Fundamentals of Corrosion, in *Corrosion mechanisms in theory and practice*, P. Marcus (Hg.), 3. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 2012, 1–104.
- [32] Z. Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006.
-

-
- [33] C.-O. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093–1104.
- [34] J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White, *Electrochemical Materials Science*, Springer-Verlag, Boston, 1981.
- [35] H.-H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, Passivity of Metals, in *Corrosion mechanisms in theory and practice*, P. Marcus (Hg.), 3. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 2012, 235–326.
- [36] S. Holzleitner, *Zum Mechanismus der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion hochlegierter austenitischer Stähle*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2008.
- [37] H. Leitner, H. Clemens, Werkstoffcharakterisierung mittels dreidimensionaler Atomsonde, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 151 (2006) 199–204.
- [38] C. R. Clayton, I. Olefjord, Passivity of Austenitic Stainless Steels, in *Corrosion mechanisms in theory*, P. Marcus (Hg.), 2012, 327–348.
- [39] R. C. Alkire, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 8. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [40] 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) 925–936.
- [41] G. T. Burstein, L. L. Shreir, R. A. Jarman, *Corrosion*, 3. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [42] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Science* 50 (2008) 1796–1806.
- [43] T. Magnin, P. Combrade, Environment Sensitive Fracture, in *Corrosion and environmental degradation*, M. Schütze, R. W. Cahn (Hg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 207–264.
- [44] J. S. Kim, P. J. Xiang, K. Y. Kim, Effect of Tungsten and Nickel Addition on the Repassivation Behavior of Stainless Steel, *Corrosion* 61 (2005) 174–183.
- [45] M. O. Speidel, Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 37 (2006) 875–880.
- [46] I.-u.-H. Toor, Repassivation Kinetics and its Role in SCC Prediction-A Review, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014) 2737–2755.
- [47] K. Park, H. S. Kwon, Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe–18Cr alloys, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3421–3427.
-

-
- [48] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, M. O. Speidel, High Nitrogen Steels. Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels, *ISIJ International* 36 (1996) 901–908.
- [49] I. Olefjord, L. Wegrelius, The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, *Corrosion Science* 38 (1996) 1203–1220.
- [50] J. W. Park, V. Shankar Rao, H. S. Kwon, Effects of nitrogen on the repassivation behavior of type 304L stainless steel in chloride solution, *Corrosion* 60 (2004) 1099–1103.
- [51] R. Ritzenhoff, A. Hah, *Corrosion resistance of High nitrogen steels*, INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [52] H.-H. Strehblow, P. Marcus, Mechanisms of Pitting Corrosion, in *Corrosion mechanisms in theory and practice*, P. Marcus (Hg.), 3. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 2012, 349–394.
- [53] H. Spähn, Elektrochemische Korrosion in wässrigen Lösungen ohne gleichzeitige mechanische Beanspruchung, in *Korrosion und Korrosionsschutz*, E. Kunze (Hg.), Wiley-VCH, Berlin, 2001, Band 1, 79–193.
- [54] H.-H. Strehblow, Phenomenological and Electrochemical Fundamentals of Corrosion, in *Materials Science and Technology*, R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Hg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 1–66.
- [55] P. C. Pistorius, G. T. Burstein, Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 341 (1992) 531–559.
- [56] R. Morach, P. Schmuki, H. Böhni, Localized Corrosion of High Alloyed Austenitic Stainless Steels, *Materials Science Forum* 111-112 (1992) 493–506.
- [57] G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada, Influence of nitrogen and manganese on localized corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments, *Materials and Corrosion* 46 (1995) 628–632.
- [58] J. Bernauer, G. Lichtenegger, G. Hochörtler, H. Lenger, Development of High Nitrogen Steels at Böhler Edelstahl GmbH Kapfenberg, *Materials Science Forum* 318-320 (1999) 227–232.
- [59] J. Charles, J. C. Gagnepain, M. Verneau, B. Bonnefois, A New High Nitrogen Super Austenitic Stainless Steel With Improved Structure Stability and Corrosion Resistance Properties in *Proceedings of CORROSION 1996*, Denver (CO), NACE International, paper 414.

-
- [60] J. Y. Jonsson, L. Wegrelius, A comparison between two high molybdenum superaustenitic stainless steel grades, *acom* (2001) 2–8.
- [61] H. S. Klapper, J. Stevens, Influence of Alloying Elements on the Pitting Corrosion Resistance of CrMn-Stainless Steels in Simulated Drilling Environments in *Proceedings of CORROSION 2015*, Dallas (TX), NACE International, paper 5527.
- [62] R. F. A. Jargelius-Pettersson, Application of the Pitting Resistance Equivalent Concept to Some Highly Alloyed Austenitic Stainless Steels, *Corrosion* 54 (1998) 162–168.
- [63] M. O. Speidel, New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility, *Metal Science and Heat Treatment* 47 (2005) 489–493.
- [64] Y. R. Qian, J. R. Cahoon, Crack Initiation Mechanisms for Corrosion Fatigue of Austenitic Stainless Steel, *Corrosion* 53 (1997) 129–135.
- [65] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
- [66] S. A. Danilkin, H. Fuess, H. Wipf, A. Ivanov, V. G. Gavriljuk, D. Delafosse, T. Magnin, Hydrogen vibrations in austenitic fcc Fe-Cr-Mn-Ni steels, *Europhysics Letters* 63 (2003) 69.
- [67] T. Magnin, Corrosion Fatigue Mechanisms in Metallic Materials, in *Corrosion mechanisms in theory and practice*, P. Marcus (Hg.), 3. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 2012, 545–572.
- [68] S. P. Lynch, Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metallurgica* 36 (1988) 2639–2661.
- [69] T. Magnin, Recent Advances for Corrosion Fatigue Mechanisms, *ISIJ International* 35 (1995) 223–233.
- [70] S. P. Lynch, Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms, *Corrosion Reviews* 30 (2012)
- [71] H. K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering A* 176 (1994) 191–202.
- [72] T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka, Y. Murakami, Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2604–2619.
- [73] K. Nibur, D. F. Bahr, B. Somerday, Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel, *Acta Materialia* 54 (2006) 2677–2684.
-

- [74] J. P. Hirth, L. Kubin, *Dislocations in Solids*, Elsevier, 2009.
- [75] D. Delafosse, X. Feaugas, I. Aubert, N. Saintier, J. M. Olive, Hydrogen effects on the plasticity of fcc nickel and austenitic alloys, in *Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference* 78–87.
- [76] T. Michler, C. San Marchi, J. Naumann, S. Weber, M. Martin, Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 16231–16246.
- [77] O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant, J. M. Boursier, SCC of cold-worked austenitic stainless steels in PWR conditions, in *12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Reactors*, 2005,
- [78] S. Suresh, *Fatigue of materials*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [79] H. H. Uhlig, Effect of Surface Dissolution on Plastic Deformation of Iron and Steel, *Journal of The Electrochemical Society* 123 (1976) 1699.
- [80] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [81] C. Patel, Chloride Ion Concentration and pH Dependence of the Transient Dissolution Characteristics of Metals During High Strain Corrosion Fatigue, *Corrosion* 36 (1980) 665–672.
- [82] Z. S. Basinski, S. J. Basinski, Fundamental aspects of low amplitude cyclic deformation in face-centred cubic crystals, *Progress in Materials Science* 36 (1992) 89–148.
- [83] T. Magnin, J. M. Lardon, The influence of a 3.5% NaCl solution on the fatigue damage evolution in a planar slip f.c.c. stainless steel, *Materials Science and Engineering* 76 (1985) L7-L10.
- [84] B. Ilchner, R. F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [85] N. Perez, *Fracture mechanics*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [86] S. Liang, L. J. Qiao, W. Y. Chu, Investigation of stress corrosion-enhanced plastic deformation using atomic force microscope, *Chinese Science Bulletin* 47 (2002) 1053–1056.
- [87] B. Yan, G. C. Farrington, C. Laird, Dislocation structures of monocrystalline copper during corrosion fatigue in 0.1 M perchloric acid, *Metallurgical Transactions A* 16 (1985) 1151–1157.

- [88] A. Galerie, Y. Wouters, M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, T. Magnin, D. Delafosse, C. Bosch, B. Bayle, Mechanisms of Corrosion and Oxidation of Metals and Alloys, *Advanced Engineering Materials* 3 (2001) 555–561.
- [89] 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) 32–40.
- [90] T. A. Adler, R. P. Walters, Repassivation of 304 Stainless Steel Investigated with a Single Scratch Test, *Corrosion* 49 (1993) 399–408.
- [91] R. W. Bosch, B. Schepers, M. Vankeerberghen, Development of a scratch test in an autoclave for the measurement of repassivation kinetics of stainless steel in high temperature high pressure water, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3029–3038.
- [92] T. M. Angeliu, P. L. Andresen, M. L. Pollick, Repassivation and Crack Propagation of Alloy 600 in 288°C Water, *Corrosion* 53 (1997) 114–119.
- [93] J. Wloka, T. Hack, S. Virtanen, Repassivation Kinetics of Al-Alloys for Aircraft Structures, in *Passivation of Metals and Semiconductors and Properties of Thin Oxide Layers*, Elsevier, 2006, 537–542.
- [94] T. Magnin, L. Coudreuse, Corrosion fatigue mechanisms in b.c.c. stainless steels, *Acta Metallurgica* 35 (1987) 2105–2113.
- [95] E. Bardal, *Corrosion and protection*, Springer-Verlag, London, 2005.
- [96] J. M. Barsom, Corrosion-fatigue crack propagation below KISCC, *Engineering Fracture Mechanics* 3 (1971) 15–25.
- [97] N. Arlt, Korrosion nichtrostender Stähle in wässrigen Medien, in *Korrosion und Korrosionsschutz*, E. Kunze (Hg.), Wiley-VCH, Berlin, 2001, Band 2, 937–1001.
- [98] A. A. Rechsteiner, *Metallkundliche und metallurgische Grundlagen zur Entwicklung stickstoffreicher, zäher, hochfester austenitischer Stähle*, Dissertation, ETH Zürich, 1994.
- [99] S. Riedner, *Höchstfeste nichtrostende austenitische CrMn-Stähle mit (C+N)*, Dissertation, Universität Bochum, 2010.
- [100] V. G. Gavriljuk, H. Berns, *High Nitrogen Steels*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.
- [101] V. Raghavan, Effect of manganese on the stability of austenite in Fe-Cr-Ni alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 237–242.
- [102] A. J. McEvily, *Atlas of stress-corrosion and corrosion fatigue curves*, ASM International, Ohio, 1990.

- [103] S. Gueler, M. Schymura, A. Fischer, Austenitic high interstitial steels vs. CoCrMo – Comparison of fatigue behavior, *International Journal of Fatigue* 75 (2015) 145–152.
- [104] T. Collins, Corrosion Resistance of Non-Magnetic Drill Collars in *Proceedings of CORROSION 2001*, Houston (TX), NACE International, paper 01344.
- [105] U. Kamachi Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R. K. Dayal, H. S. Khatak, B. Raj, On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels, *Corrosion Science* 44 (2002) 2183–2198.
- [106] V. G. Gavriljuk, On the correlation between electron structure and short range atomic order in iron-based alloys, *Acta Materialia* 48 (2000) 3879–3893.
- [107] 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) 2991–3001.
- [108] Y. N. Petrov, Effect of carbon and nitrogen on the stacking fault energy of high-alloyed iron-based austenite, *Zeitschrift für Metallkunde* 94 (2003) 1012–1016.
- [109] W. Chen, H. S. Klapper, J. Stevens, Effects of Pitting and Inclusions on the Corrosion Fatigue of a Cr MnN Stainless Steel in *Proceedings of CORROSION 2014*, San Antonio (TX), NACE International, paper 4070.
- [110] H. H. Uhlig, R. W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, 3. Auflage, Wiley, Hoboken, 2011.
- [111] J. Li, H. Chen, Y. B. Wang, L. J. Qiao, W. Y. Chu, Film-induced stress enhancing stress corrosion cracking of austenitic stainless steel, *Science in China* (2001) 581–589.
- [112] A. H. Ramirez, C. H. Ramirez, I. Costa, Cold Rolling Effect on the Microstructure and Pitting Resistance of the NBR ISO 5832-1 Austenitic Stainless Steel, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 12801.
- [113] O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant, J. M. Boursier, Effect of cold work hardening on stress corrosion cracking of stainless steels in primary water of pressurized water reactors, in *Corrosion Issues in Light Water Reactors*, Elsevier, 2007, 76–86.
- [114] J. Kuniya, I. Masaoka, R. Sasaki, Effect of Cold Work on the Stress Corrosion Cracking of Nonsensitized AISI 304 Stainless Steel in High-Temperature Oxygenated Water, *Corrosion* 44 (1988) 21–28.

- [115] P. L. Andresen, Similarity of Cold Work and Radiation Hardening in Enhancing Yield Strength and SCC Growth of Stainless Steel in Hot Water in *Proceedings of CORROSION 2002*, Denver (CO), NACE International, paper 02509.
- [116] O. K. Chopra, W. K. Soppett, W. J. Shack, *Effects of alloy chemistry, cold work, and water chemistry on corrosion fatigue and stress corrosion cracking of nickel alloys and welds*, Nuclear Regulatory Commission, Washington D.C, 2001.
- [117] C. San Marchi, Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 889–904.
- [118] P. Marcus, V. Maurice, *Passivation of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers - A selection of papers from the 9th international symposium, Paris, France, 27 June - 1 July 2005*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [119] H. S. Klapper, J. Stevens, G. Wiese, Pitting Corrosion Resistance of CrMn Austenitic Stainless Steel in Simulated Drilling Conditions—Role of pH, Temperature, and Chloride Concentration, *Corrosion* 69 (2013) 1095–1102.
- [120] H. S. Klapper, Factors Affecting Pitting Corrosion Resistance of Non-Magnetic Stainless Steel Surfaces in *Proceedings of CORROSION 2013*, Houston (TX), NACE International, paper 2352.
- [121] E. C. Souza, S. M. Rossitti, J. M. Rollo, Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel, *Materials Characterization* 61 (2010) 240–244.
- [122] M. O. Speidel, J. Denk, B. Scarlin, J. B. Marriott, *Stress corrosion cracking and corrosion fatigue of steam-turbine rotor and blade materials - Commission of the European Communities*, Luxembourg, 1991.
- [123] O. Vosikovsky, Fatigue-Crack Growth in an X-65 Line-Pipe Steel at Low Cyclic Frequencies in Aqueous Environments, *Journal of Engineering Materials and Technology* 97 (1975) 298.
- [124] J. M. Barsom, S. T. Rolfe, *Fracture and fatigue control in structures - Applications of fracture mechanics*, 3. Auflage, ASTM, West Conshohocken, 1999.
- [125] F. C. Campbell, *Fatigue and fracture - Understanding the basics*, ASM International, Ohio, 2012.
- [126] R. P. Wei, M. Gao, Reconsideration of the superposition model for environmentally assisted fatigue crack growth, *Scripta Metallurgica* 17 (1983) 959–962.

- [127] R. P. Wei, *Fracture mechanics - Integration of mechanics, materials science, and chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.
- [128] S. Nana, R. Paton, Corrosion fatigue or stress-corrosion cracking, *Stainless Steel* (1993) 17–18.
- [129] K.-H. Tostmann, *Korrosion - Ursachen und Vermeidung*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [130] R. Sonnleitner, *Zur Schwingungsrissskorrosion hochfester austenitischer Stähle*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [131] C. Vichytil, *Beitrag zum Verständnis der Schwingungsrissskorrosion austenitischer Stähle*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [132] M. Kapp, R. Fluch, C. Martinez, G. Mori, C. Vichytil, R. Sonnleitner, R. Pippan, M. Panzenböck, On the Slowdown of the Crack Propagation Rate of Austenitic Stainless Steels in Corrosive Environment, in *Proceedings of CORROSION 2014*, San Antonio (TX), NACE International, paper 4069.