

# Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion an hochlegierten austenitischen Stählen



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all jenen zu bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, dem Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben, der Fa. Böhler Edelstahl GmbH, der Fa. Schoeller Bleckmann Oilfield Technology GmbH & Co KG und der Fa. MCL.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinem Betreuer am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori. Sachliche und pädagogische Versiertheit machen ihn zu einem äußerst schätzenswerten Menschen, dem ich hiermit meine aufrichtige Anerkennung aussprechen möchte.

Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Thomas Meisel, Leiter des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie, danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und der Bereitstellung der Infrastruktur des Institutes.

Bei Herrn Dr. Stefan Holzleitner, im Rahmen dessen Doktorarbeit ich meine Diplomarbeit durchgeführt habe, möchte ich mich ganz herzlich für die Planung und Unterstützung bei der Durchführung der Experimente sowie für die zahlreichen interessanten Diskussionen bedanken.

Für die Ermöglichung der Diplomarbeit möchte ich mich bei der Fa. Böhler Edelstahl GmbH und der Fa. MCL herzlich bedanken. Mein Dank gilt vor allem Frau Dr. Sabine Eglsäer, die als meine Ansprechperson für Fachfragen immer mit wertvollen Ratschlägen behilflich war sowie Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Reinhold Ebner für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des K plus- Programms.

Bei auftretenden Problemen und bei der Durchführbarkeit der Versuche stand Herr Hubert Falk immer mit wertvollen Ratschlägen zur Seite. Dafür sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt.

Weiters danke ich allen hier nicht namentlich angeführten Personen, die zur Durchführung dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie. Allen voran meiner Gattin Elfriede und meinem Sohn Jürgen, meinen Eltern, die stets hinter mir standen, mich unterstützten und viel Verständnis während meine Studienzeit aufbrachten. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

---

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERATURTEIL</b>	<b>2</b>
2.1 PASSIVITÄT	2
2.2 MECHANISMEN DER CHLORIDINDUZIERTEN SRK	6
2.2.1 Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungsmodell (Slip dissolution)	6
2.2.2 Tunnelmodell	9
2.2.3 Filminduzierte Rissbildung (Film-induced cleavage model)	12
2.2.4 Adsorptionsmodell	13
2.2.5 Kathodische bzw. H-induzierte SRK	14
2.3 EINFLUSS AUSGEWÄHLTER LEGIERUNGSELEMENTE AUF DIE BESTÄNDIGKEIT GEGEN SRK	18
2.3.1 Chrom	19
2.3.2 Nickel	19
2.3.3 Molybdän	20
2.3.4 Mangan	21
2.3.5 Stickstoff	21
2.4 EINFLUSS DES MEDIUMS AUF DIE BESTÄNDIGKEIT GEGEN SRK	22
2.4.1 Temperatur	22
2.4.2 Konzentration	23
2.4.3 pH-Wert	24

---

<b>3.</b>	<b>VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG</b>	<b>26</b>
3.1	WERKSTOFFE	26
3.1.1	Chemische Zusammensetzung	26
3.1.2	Mechanische Kennwerte	27
3.1.3	Gefügecharakterisierung	28
3.2	PROBENGEOMETRIE UND ELEKTROPOLIEREN	30
3.3	KORROSIONSPRÜFUNG UND -AUSWERTUNG	31
3.3.1	SLOW STRAIN RATE TESTS (SSRT)	31
3.3.2	CONSTANT LOAD TESTS (CLT)	33
3.3.3	ELEKTROCHEMISCHE KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN	35
3.3.4	RASTERELEKTONENMIKROSKOPIE (REM)	40
<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>41</b>
4.1	SLOW STRAIN RATE TESTS (SSRT)	41
4.2	CONSTANT LOAD TESTS (CLT)	49
4.3	ELEKTROCHEMIE	56
4.4	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	60
<b>5.</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>66</b>
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>74</b>
<b>7.</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>76</b>
<b>8.</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>77</b>

# 1. EINLEITUNG

Werkstoffschädigung und –versagen durch Spannungsrisskorrosion (SRK), Stress Corrosion Cracking (SCC), gewinnen bei modernen hochfesten austenitischen Stählen in vielen Einsatzgebieten zunehmend an Bedeutung. Trotz vielfältiger Literatur ist der Wissensstand zu den Mechanismen und Einflussfaktoren noch immer unzureichend. Eine Abschätzung der Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion oder Erklärung zum Verhalten dieser Stähle ist vielfach noch nicht möglich.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich auf die beiden nickelstabilisierten Austenite der Böhlerqualitäten A220 und A975. Mit Hilfe einer Slow – Strainrate – (SSRT) und einer Constand – Load – Prüfanlage (CLT) sollen im Rahmen dieser Diplomarbeit die für die CrNiMo – Stähle zugrunde liegenden Basisdaten zur Beurteilung der Beständigkeit der ausgewählten Stähle gegenüber Spannungsrisskorrosion in chloridhaltigen Medien (45wt.-%  $MgCl_2$  und 36,5wt.-%  $MgCl_2$  bei einer Versuchstemperatur von 123 °C) ermittelt werden. Darunter fallen die mechanischen Eigenschaften bei Testtemperatur, ermittelt in Glycerin und unter SSRT – Bedingungen.

Zusätzlich erfolgen elektrochemische Versuche in den beiden korrosiven Medien, um Auskunft über Ruhepotential, Repassivierungspotential und Passivstromdichte zu erhalten.

## 2. LITERATURTEIL

### 2.1 PASSIVITÄT

Bei einem Metall das in einem wässrigen Korrosionsmedium thermodynamisch nicht stabil ist, kann die Korrosionsreaktion so stark gehemmt sein, dass trotzdem eine ausreichende Beständigkeit gegeben ist. Es entsteht bei vielen Metallen unter bestimmten Bedingungen durch Reaktion mit der Elektrolytlösung, oder nur an Luft, auf der Metalloberfläche eine Schutzschicht, die das Metall und das Korrosionsmedium voneinander trennt. Eine solche Schicht wird Passivschicht genannt.

Nichtrostende Stähle verdanken ihr gutes Korrosionsverhalten einer Passivschicht. Sie besteht aus einem nur wenige nm (1-3 nm) dicken Oxidfilm, dessen Bildung potentialabhängig ist, wie dies die in Abb. 2.1 schematisch dargestellte Summenstromdichte – Potential – Kurve eines nichtrostenden Stahles in Schwefelsäure zeigt. Ausgehend von negativen Potentialen, erstreckt sich der Aktivbereich bis zum Passivierungspotential  $U_{pas}$ , dem Potential mit der maximalen Stromdichte. Zwischen  $U_{pas}$  und dem Aktivierungspotential  $U_{akt}$ , d.h. im Übergangsbereich zwischen aktivem und passivem Zustand, fällt die Stromdichte stark ab. Sie erreicht bei  $U_{akt}$  das niedrige Niveau des Passivzustandes und bleibt über einem weiten Potentialbereich bis hin zum Durchbruchpotential  $U_d$  nahezu konstant. Nach Überschreiten von  $U_d$  steigt im Transpassivbereich die Stromdichte sehr stark an. Die Passivschicht wird mit positiver werdendem Potential instabiler und es findet eine verstärkte Metallauflösung statt. Abgesehen von einem Potentialbereich in der Nähe des freien Korrosionspotentials und bei sehr hohen Potentialen im Transpassivbereich ist in dem gezeigten Beispiel die gemessene Summenstromkurve immer gleich der anodischen Teilstromdichte und damit ein Maß für die Geschwindigkeit der Metallauflösung. In Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung und den Versuchsbedingungen kann aber auch bei positiveren Potentialen als  $U_{akt}$  schon eine Wasserstoffabscheidung eintreten, die sich dann im gesamten Aktivbereich der Metallauflösung überlagert.

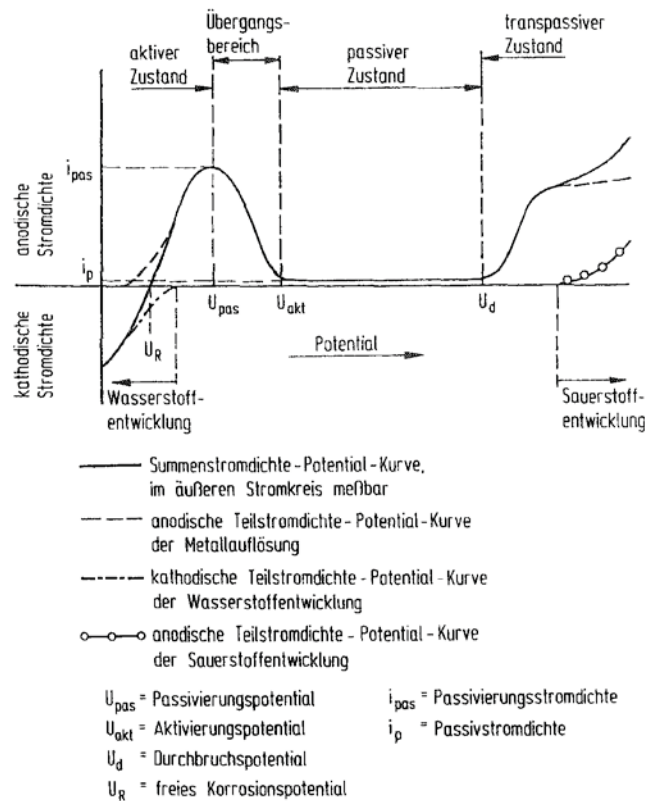


Abb. 2.1 Summen und Teilstromdichte – Potential – Kurven eines Nichtrostenden Stahls schematisch ( $i_{pas}$  ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als  $i_p$ )

Die Passivschicht eines nichtrostenden Stahls hemmt nur seine anodische Auflösung, nicht aber die kathodische Reduktion eines Oxidationsmittels an der Phasengrenze Stahl / Elektrolyt. Daher kann die passive Oberfläche eines nichtrostenden Stahls leicht die Funktion der Kathode in einem Korrosionselement übernehmen, z.B. bei einer örtlichen Korrosion oder in Fällen von Kontaktkorrosion. Das Vorhandensein einer Passivschicht macht erst den Ablauf bestimmter Korrosionsvorgänge möglich.

Der Verlauf der Stromdichte – Potential – Kurve eines nichtrostenden Stahles hängt von verschiedenen werkstoff- und mediumseitigen Einflussfaktoren ab. In Abb. 2.2 ist die Wirkung des Legierungselementes Chrom dargestellt. Zunehmende Chromgehalte senken die Passivierungs- und die Passivstromdichte ab und begünstigen somit die Stahlpassivierung. Generell verbessern die Legierungselemente die Passivierbarkeit eines nichtrostenden Stahles, die seine



Passivierungsstromdichte verringern und das Aktivierungs- und Passivierungspotential zu negativeren Werten hin verschieben.

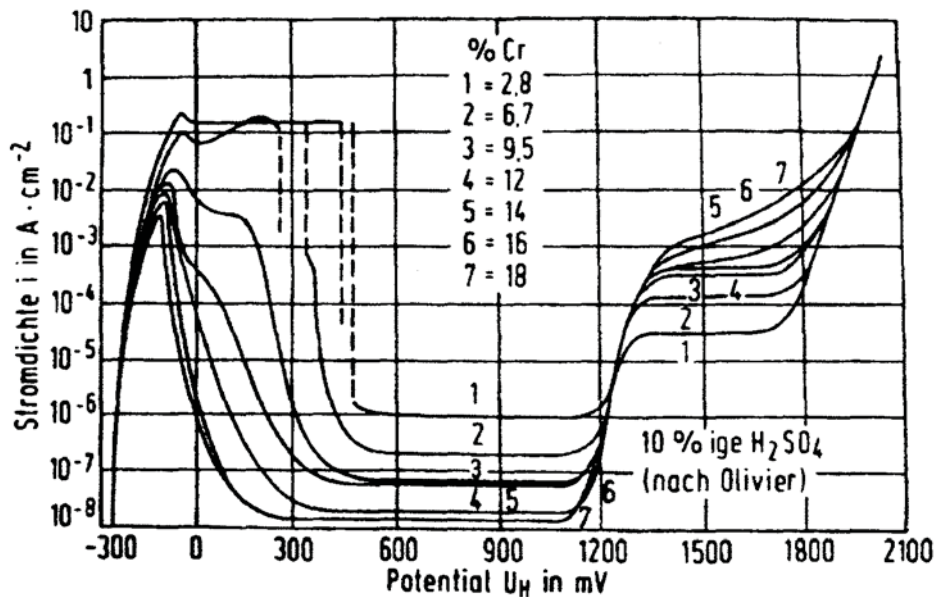


Abb. 2.2: Summenstromdichte – Potential – Kurve von Eisen - Chromlegierungen mit unterschiedlichen Chromgehalten [1]

Abb. 2.3 zeigt die Wirkung legierungs- und elektrolytseitiger Einflussfaktoren auf die charakteristischen Werte von Stromdichte – Potential – Kurven passivierbarer Stähle und Legierungen. Besonders erwähnenswert sind die Einflüsse von Nickel, Molybdän und Kupfer. Sie senken die Passivierungsstromdichte ab und erleichtern somit ebenfalls die Passivierung eines nichtrostenden Stahles. Dagegen nimmt mit steigender Temperatur die Passivierungs- und die Passivstromdichte zu. Dadurch ergibt sich häufig eine Beschränkung der Einsatzmöglichkeit.

Die Halogenide Chlorid und Fluorid erhöhen ebenfalls die Passivierungsstromdichte, wobei Fluorid zudem ganz erheblich auch die Passivstromdichte anhebt [2]. Darüber hinaus kann Chlorid auch schon im Passivbereich zu einem Stromanstieg führen, der auf örtliche Korrosionserscheinungen zurückzuführen ist [3].

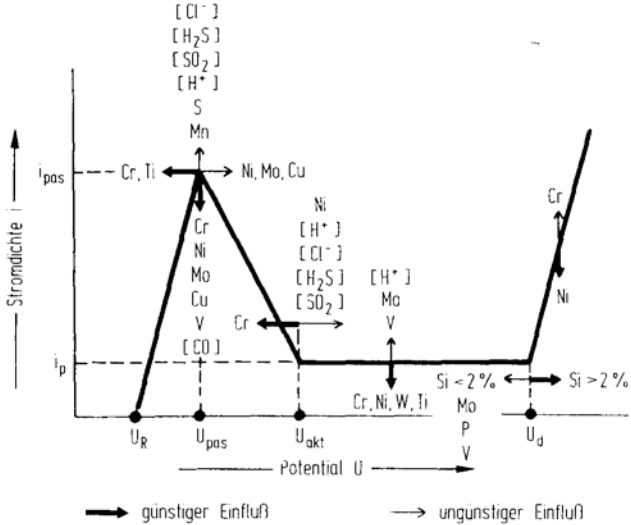


Abb. 2.3: Wirkung verschiedener legierungs- und elektrolytseitiger Einflussgrößen auf die charakteristischen Werte von Stromdichte – Potential – Kurven passivierbarer Stähle [4]

## 2.2 MECHANISMEN DER CHLORIDINDUZIERTEN SRK

Da die Spannungsrisskorrosion ein schon lange bekanntes Phänomen ist, haben sich im Laufe der Zeit zahlreiche Modelle entwickelt, die den Ablauf der Vorgänge bei der Spannungsrisskorrosion beschreiben, wie auch viele Mechanismen, die zu erklären versuchen, wie Einzelschritte der Riskeimbildung, Rissinitiierung und des Rissfortschritts ablaufen. Der nachfolgende Überblick beschränkt sich auf die am häufigsten verwendeten Vorstellungen. Grundsätzlich teilt sich der Vorgang der Spannungsrisskorrosion in die Rissinitiationsphase und in die Rissfortschrittsphase auf, wobei die Rissinitiierungszeit zumeist den überwiegenden Anteil der Standzeit eines Bauteils ausmacht.

### 2.2.1 Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungsmodell (Slip dissolution)

Von allen Modellen ist das GPV - Modell das verbreitetste. Erste Vorstellungen finden sich in der für die Erklärung des Spannungsrisskorrosionsphänomens klassischen Arbeit von H. L. Logan [5]. H. Gerischer [6] hat mittels elektrochemischer Methoden diese Modellvorstellung untermauert.

Die elementare Vorstellung bei diesem Mechanismus ist dabei die Zerstörung der Passivschicht zufolge örtlicher plastischer Verformung, die dazu führt, dass an einer solchen Stelle ein anodischer Angriff mit weiter, nachfolgender Zerstörung, erneutem anodischen Angriff usw. erfolgt. Qualitativ kommt der Zusammenhang zwischen Repassivierungsstromdichte und Verlauf eines Spannungskorrosionsangriffs durch Abb. 2.4 zum Ausdruck, wobei man drei Grenzfälle unterscheiden kann:

- Extrem schnelle Repassivierung mit der Folge einer geringen Auflösung an der Gleitstufe (a)
- Mittlere Repassivierungsgeschwindigkeit und dadurch starke Rissbildungstendenz (b)
- Langsame Repassivierung mit ausgeprägter seitwärts gerichteter Metallauflösung (c)

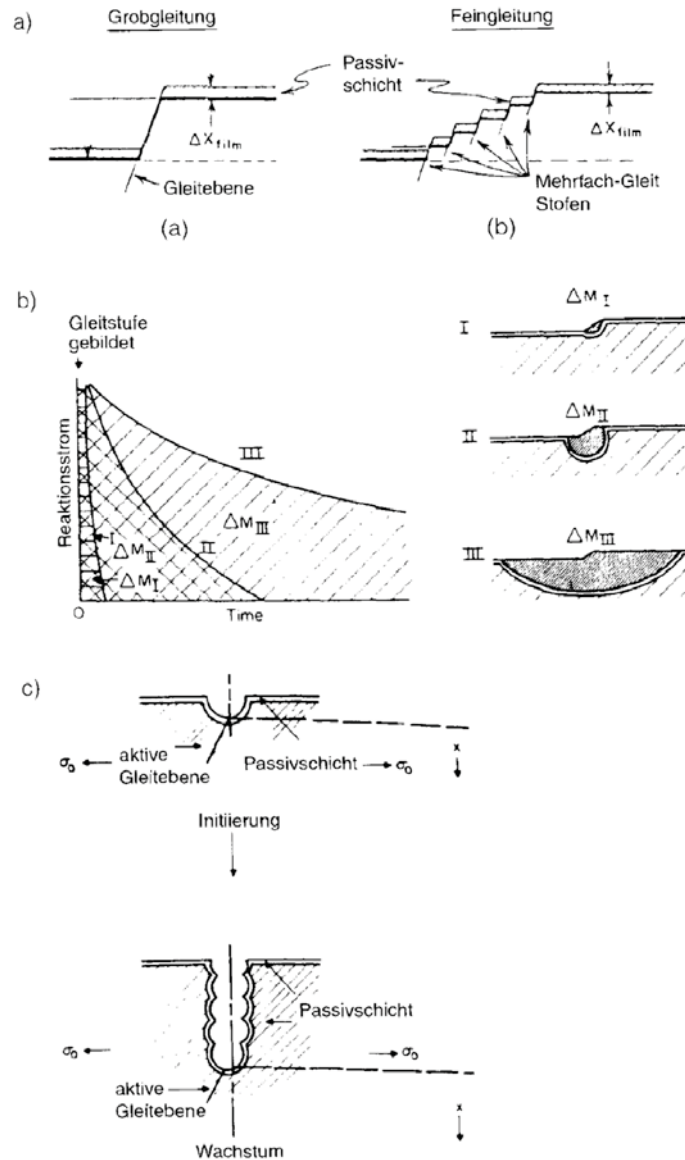


Abb. 2.4: Repassivierungsstromdichte und Verlauf eines Spannungskorrosionsangriffs [7]

Diese Abbildung zeigt die schematische Darstellung des GPV – Mechanismus bei Spannungsrisskorrosion. In I) II) und III) sind Querschnitte durch Rissinitiierungsstellen bei unterschiedlichen Repassivierungsgeschwindigkeiten dargestellt. Fall I bedeutet eine rasche Repassivierung. Bei Fall II erfolgt die Repassivierung mit mittlerer Geschwindigkeit, welche die Auslösung von Spannungsrisskorrosion begünstigt. In Fall III findet eine extensive, nicht eingeschränkte laterale Metallauflösung statt. Im Teilbild a) und b) sind die Verhältnisse bei Grobleitung (a) und Feingleitung (b) wiedergegeben. Beim

Vergleich der Gleitstufenhöhe mit der Dicke der Passivschicht ergibt sich: a) Bei Grobgleitung ist die Gleitstufenhöhe größer als die Passivschichtdicke. b) Bei Feingleitung entspricht die Gleitstufenhöhe viel eher der Passivschichtdicke.

Durch freie Abgleitung wird die schützende Passivschicht lokal zerstört und eine freie, aktive Oberfläche gebildet, die dann elektrochemisch angegriffen wird. Eine notwendige Bedingung hierfür ist das Auftreten von Grobgleitung (Abb. 2.5), welche durch planare Versetzungsanordnung in Werkstoffen mit niedriger Stapelfehlerenergie begünstigt wird. Grobgleitung reißt die Passivschicht auf, danach erfolgt Repassivierung, auf die erneute Abgleitung folgt. Beim Auftreten eines Gleitvorgangs kann eine anodische Stromspitze beobachtet werden. Dieses Modell beschreibt sowohl Rissentstehung als auch Rissausbreitung.

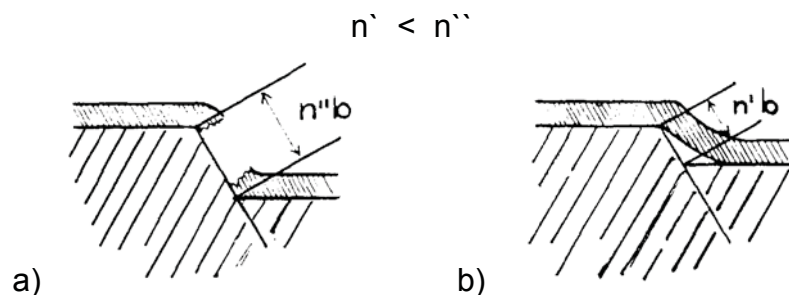


Abb. 2.5: Zerstörung der Passivschicht durch Bildung einer Gleitstufe [8]

- a) Grobgleitung in Werkstoffen niedriger Stapelfehlerenergie
- b) Feingleitung in Werkstoffen hoher Stapelfehlerenergie

Der von solchen örtlichen Korrosionsstellen ausgehende Rissausbreitungsvorgang kann als rein elektrochemischer Auflösungsprozess an der sich schrittweise verformenden Rissspitze gedeutet werden. Durch hydrolytische Ansäuerung infolge der Entstehung von nicht Basenbildenden Metallionen durch Korrosion und mangelndem Austausch mit dem Gesamtelektrolyten können durch Wasserstoffreduktion diffusionsfähige Atome z.B. an einer Rissspitze vorliegen, die, insbesondere bei plastischer Verformung, einen Versprödungseffekt hervorrufen und den Schadensvorgang beeinflussen (Abb. 2.6).

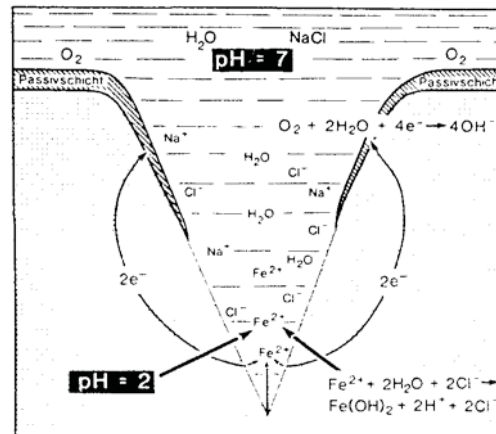


Abb. 2.6: Hydrolytische Ansäuerung des Elektrolyten an einer korrodierenden Risspitze

Eine Schwierigkeit des Modells besteht darin, dass unter konstanter Nennspannung nach erstmaligem Ablauf des GPV – Prozesses weitere Gleitvorgänge nicht ohne weiteres zu erklären sind. Der Initialvorgang kann jedenfalls schon aus Gründen der zu erwartenden Risskeimgeometrie keine Kerbwirkungszahl produzieren, die einen erneuten Gleitvorgang wahrscheinlich macht [9].

### 2.2.2 Tunnelmodell

Dieses Modell basiert auf der elektronenmikroskopisch beobachteten Ausbildung gerichteter Tunnel an Gleitstufen. Diese Tunnel entstehen durch einen Lochkorrosionsartigen Angriffsmechanismus. Unter der Wirkung einer äußeren Zugspannung kommt es bei ausreichender Zahl und hinreichendem Durchmesser dieser Hohlstellen zur Überschreitung der Fließspannung in den verbleibenden Ligamenten. Der Schadensmechanismus ist hierbei also ein ausgeprägter Zähbruchprozess, der sich an abgleitenden Bezirken wiederholt. Die Tunnelbildung ist ein Kennzeichen für die drastische Verzögerung der Repassivierung durch Chloridionen, wobei Tunnelbildung auch in Abwesenheit von Lastspannungen gefunden wird, ohne dass es zur Spannungsrissskorrosion kommt.

Die Verletzung der Passivschicht an einer versetzungsinduzierten Gleitstufe hat also weit reichende Folgen, da sich an dieser Stelle Metall mit vergleichsweise hoher Stromdichte auflöst. Man muss annehmen, dass praktisch die gesamte

Gleitstufenfläche einer, allerdings unterschiedlich starken, Auflösung unterworfen ist. Im Sinne des Modells von Pickering und Swann [10, 11] sind mehrere tunnelauslösende Vorgänge wahrscheinlich, wobei aber festzuhalten ist, dass der Initiierungsvorgang wohl zweifelsohne die Gleitstufenbildung ist, wie etwa bevorzugte anodische Auflösung an koplanaren Versetzungen, wie in Abb. 2.7 dargestellt ist.

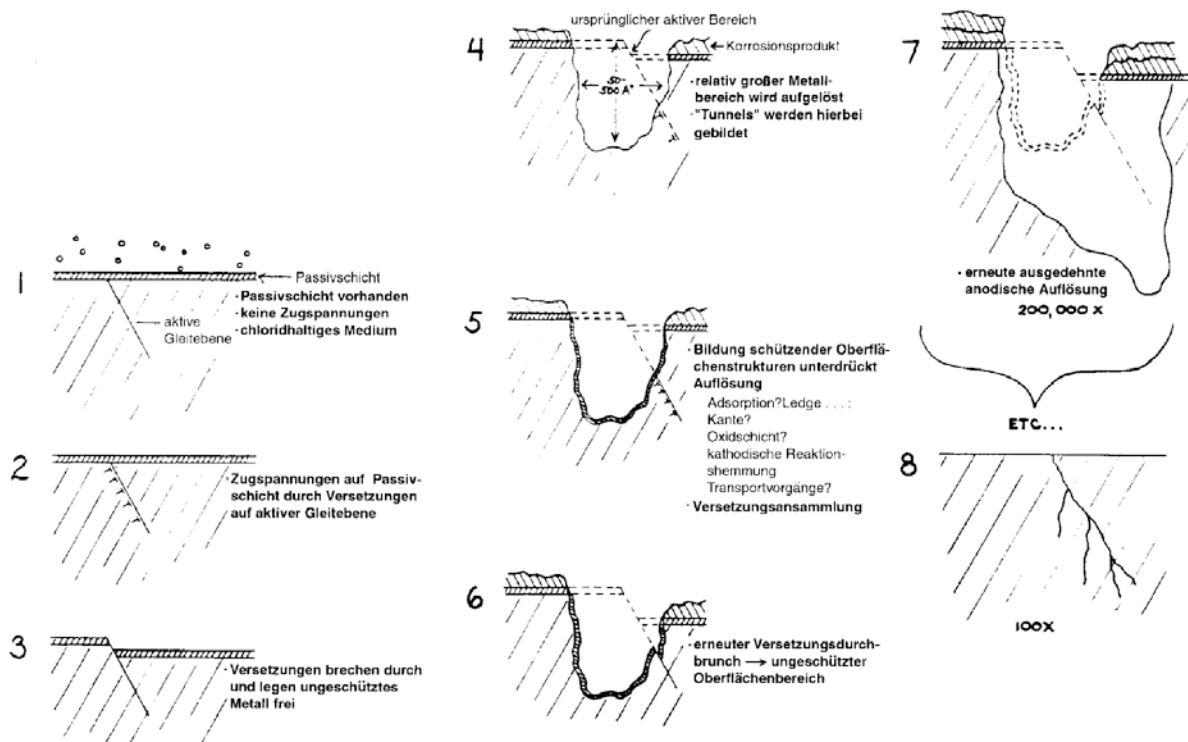


Abb. 2.7: Bevorzugte anodische Auflösung an koplanaren Versetzungen

Das erweiterte Kaesche – Modell zur Spannungsrissskorrosion austenitischer Stähle in chloridhaltigen Medien, das dem Tunnelmodell [12, 13] nahe steht, geht vom elektrochemischen Startvorgang der Rissentstehung durch Lochkorrosion oder Korrosion an Gleitlinien aus. Der Gleitlinienangriff erfolgt dabei durch Mikrolochfraß, der schon im Bereich rein elastischer Dehnung Riskeime bilden soll. In der nachfolgenden Rissausbreitungsphase wird angenommen, dass auch bei anodisch polarisierten Proben im Kerbgrund noch lokale Korrosion mit Wasserstoffentwicklung abläuft und es dadurch an der Risspitze zu örtlicher Wasserstoffversprödung kommt. Danach wird nach Kaesche unterstellt, dass eine Herabsetzung der Trennfestigkeit erfolgt, die zum spröden transkristallinen Bruch führt. Gitterverzerrungen durch eindiffundierten Wasserstoff bauen örtliche hohe

Spannungen auf, die für intermittierendes Reißen bzw. Versetzungsbewegungen verantwortlich sind. Der Riss schreitet im nahezu nicht verformten Werkstoff transkristallin fort, dort kann ein Versetzungsaufstau an Korngrenzen durch Bewegung von Versetzungen im Nachbarbereich relaxiert werden (Abb. 2.8). Die von Kessler und Kaesche [13] beobachtete interkristalline Spannungsrisskorrosion beginnt transkristallin an Riskeimen und führt zu interkristallinem Bruch im stark verformten Material, und zwar interkristallin, weil sich Versetzungen an den Korngrenzen aufstauen und die Gleitebenen verfestigen. Eine Spannungsüberhöhung an Korngrenzen kann andererseits als Wasserstoffsенke wirken, wobei sich die Festigkeit im Korngrenzenbereich verringert [13].

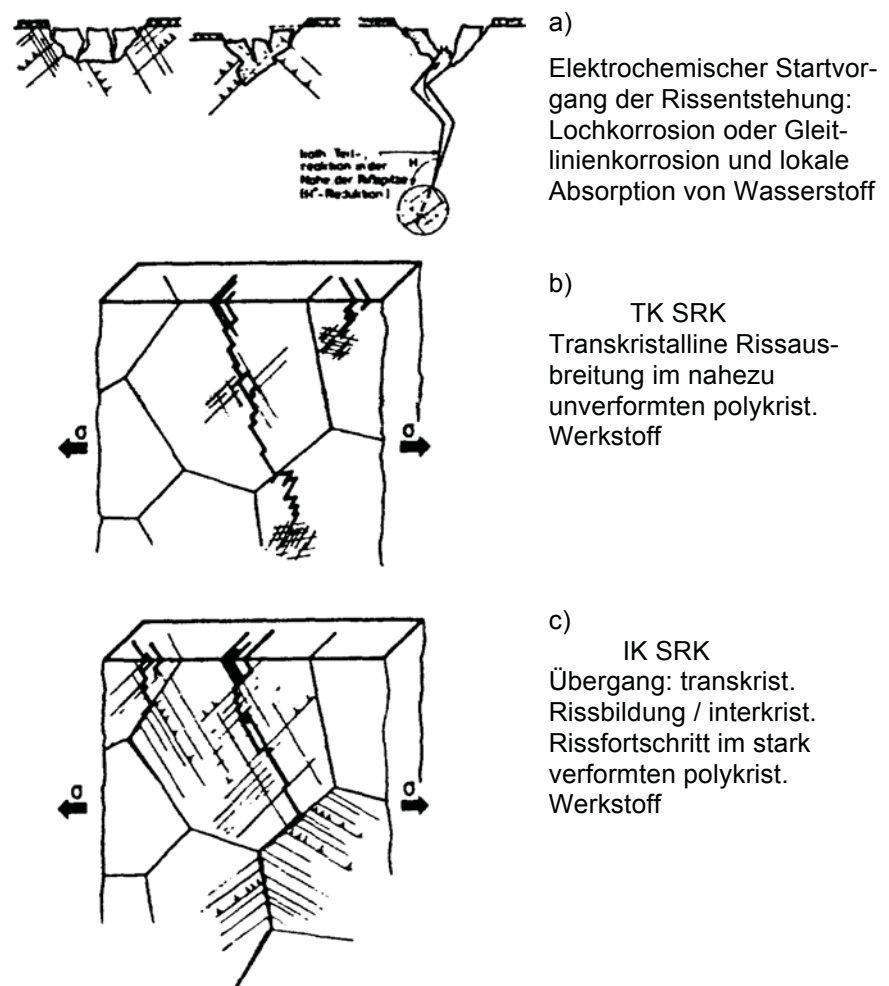


Abb. 2.8: Erweitertes Modell zur transkristallinen, chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion in austenitischen Stählen [14]



### 2.2.3 Filminduzierte Rissbildung (Film-induced cleavage model)

Pugh [15] diskutiert dieses Modell im Zusammenhang mit den Spannungskorrosionssystemen  $\alpha$ -Messing /  $\text{NH}_4\text{OH}$  und der interkristallinen Korrosion unlegierter Stähle oder nichtrostender, austenitischer Stählen.

Der Grundgedanke des Modells basiert darauf, dass sich in entsprechenden Medien eine spröde Oberflächenschicht bilden kann, die vorzugsweise längs Korngrenzen aufwächst (Abb. 2.9a und b). Ohne äußere Spannung wächst dieser Film bis zu einer Grenzsichtdicke. Steht der Werkstoff unter Spannung, so tritt bei einer kritischen Schichttiefe Sprödbrech ein. In Kupferlegierungen wächst die Schicht epitaktisch und reißt dementsprechend streng korngrenzenorientiert auf (Abb. 2.9 c). Der Elektrolyt hat dann erneut Zugang zum Metalluntergrund und der Vorgang wiederholt sich, wie in (Abb. 2.9 e bis g) skizziert. Aus der Abfolge der Schritte a) bis f) geht hervor, dass dieses Modell auf diskontinuierlicher Rissausbreitung basiert, die auf der Bruchfläche erkennbar sein sollte (Abb. 2.9 h), wofür mikrofraktographische Belege vorhanden sind [14].

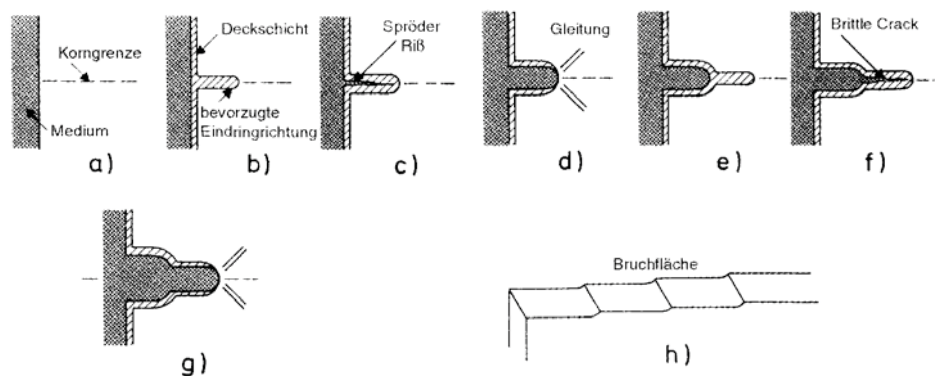


Abb.2.9: Modell der filminduzierten Rissbildung

## 2.2.4 Adsorptionsmodell

Das Modell geht thermodynamisch davon aus, dass die Adsorption spezifischer Medienbestandteile den Ausdruck für die Oberflächenenergie in der Griffith – Gleichung reduziert und damit der kritische Spannungsintensitätsfaktor zur Auslösung von Sprödbruch kleiner wird. In atomistischer Betrachtungsweise (Abb. 2.10) beinhaltet es die Vorstellung, dass spezifische Medienbestandteile adsorbiert werden und mit den unter Dehnung stehenden Bindungen an der Risspitze in Wechselwirkung treten, so dass deren Bindungskraft verringert wird.

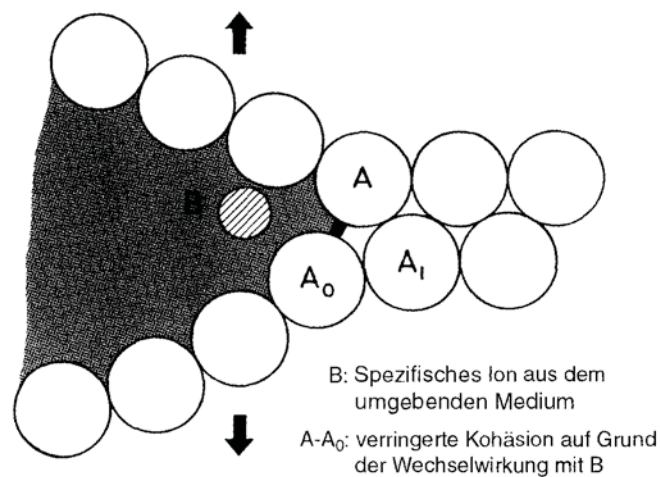


Abb. 2.10: Adsorption spezifischer Medienbestandteile, Wechselwirkung mit dem unter Dehnung stehenden Bindungen an der Risspitze und Verringerung der Bindungskraft

Das Adsorptionsmodell wird in einer generalisierten Form als mögliche Erklärung für die Rissbildung in hochfesten niedriglegierten Stählen vorgeschlagen. Es fehlt jedoch noch der experimentelle Nachweis für seine Gültigkeit [14]. S.P. Lynch hat in einem Übersichtsbeitrag Beispiele für die Anwendbarkeit eines adsorptionsinduzierten GPV bei NE– Metallen diskutiert [16].

## 2.2.5 Kathodische bzw. H-induzierte Spannungsrisskorrosion [17]

Die schädigende Wirkung von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe ist bereits im vorigen Jahrhundert erkannt worden. Durch die Anwesenheit des atomaren Wasserstoffes, wie in Abb. 2.6. dargestellt, kann es zur wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion kommen. Hierbei können mehrere Wechselwirkungsarten beteiligt sein, die sich nach heutiger Vorstellung auf vier metallphysikalische Theorien zurückführen lassen.

### - Drucktheorie [18]

Die Drucktheorie basiert auf der Rekombination von atomar gelöstem Wasserstoff im Metallgitter (Abb. 2.11) vorzugsweise an inneren Oberflächen scharfkantiger Einschlüsse. Dort werden hohe Drücke aufgebaut, die zu Poren- und Blasenbildung führen oder Mikrorisse auslösen. Der Druck in den Hohlräumen ist abhängig von der Konzentration des gelösten Wasserstoffes im Werkstoffinneren, die wiederum von der Aktivität des an der Werkstoffoberfläche adsorbierten Wasserstoffs bestimmt wird. Irreversible Werkstoffschädigungen durch Rekombination von atomarem Wasserstoff im Werkstoffinneren können auch schon vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes entstehen. Erfolgt beispielsweise die Wasserstoffaufnahme bei hohen Temperaturen und wird anschließend schnell abgeschreckt, so kann die bei niedrigeren Temperaturen wesentlich geringere Löslichkeit nicht schnell genug durch Diffusion und Effusion des Wasserstoffs angeglichen werden. Es findet eine Rekombination im Werkstoffinneren statt, die zu irreversiblen Mikrorissen (Abb. 2.12) vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes führen (Flocken, Kaltrisse an Schweißnähten).

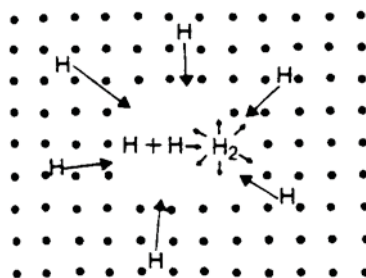


Abb. 2.11: Drucktheorie

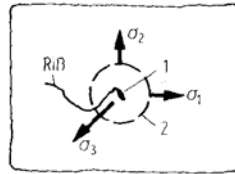


Abb. 2.12: Wirkung des Wasserstoffs  
 1: Schlacke, Pore, Riss o.ä  
 2: dreiaxig beanspruchter  
 Werkstoffbereich [19]

### - Versetzungstheorie

Eine Anlagerung von gelösten Wasserstoffatomen an Versetzungen hemmt die Versetzungsbeweglichkeit, das führt zu einer Verfestigung und damit zu verminderter Duktilität. Der an Versetzungen angelagerte Wasserstoff wandert mit den Versetzungen durch das Metallgitter mit (Abb. 2.13) [20].

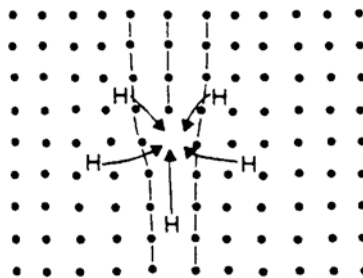


Abb. 2.13: Versetzungstheorie

Es ist experimentell nachgewiesen, dass die Wasserstofflöslichkeit bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen größer ist, als extrapolierte Werte aus höheren Temperaturen erwarten lassen. Nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse besteht kein Zweifel darüber, dass sich atomar gelöster Wasserstoff in Bereichen hoher Versetzungskonzentration anreichert. Bei Zugspannung metallischer Werkstoffe wird dieser mit der Versetzung durch das Metallgitter transportiert. Es wird angenommen, dass der Wasserstoff in die Dilatationszone einer Versetzung diffundiert und durch Bildung von „Cottrell – Wolken“ die Versetzungsbewegung behindert. Es können die Gleitvorgänge der Versetzung

verändert und das Verformungsverhalten – besonders vor der Rissspitze – durch Verfestigung erschwert werden. Ein Sprödbbruch wird begünstigt [21, 22].

Die erhöhte Wasserstoffbeweglichkeit durch Transport mit Versetzungen erklärt bei metallischen Werkstoffen mit kfz – Metallgitter die H – induzierte Werkstofftrennung. Die kfz – Metallgitter weisen eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit interstitutionell gelöster Atome auf. Auf der anderen Seite kann mit diesem Modell die Begünstigung des Risswachstums hochfester Stähle durch Wasserstoffaufnahme erklärt werden.

#### - Adsorptionssprödbbruchhypothese

Die Adsorptionstheorie nach Petch [23] basiert auf der Herabsetzung der Oberflächenenergie durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff an der Rissspitze. Nach Griffith muss für die Bildung neuer Oberfläche bei einem Rissfortschritt Energie aufgebracht werden. Durch die Abnahme der Oberflächenenergie wird die erforderliche kritische Spannung erniedrigt. Die Bindungsenergie der Atome, die die Rissspitze bildet, wird durch Adsorption spezifischer Spezies (z.B. Wasserstoff) herabgesetzt [24] (Abb. 2.14).

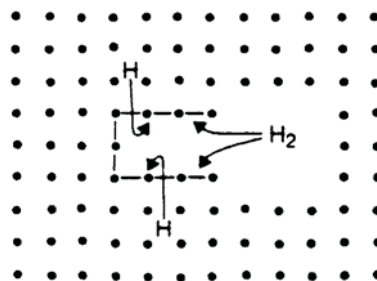


Abb. 2.14: Adsorptionstheorie

Sprödbuchbildung wird nach diesem Modell begünstigt, wenn die Trennfestigkeit des Gitters unter die kritische Schubspannung an der Rissspitze absinkt. Für die Erklärung H– induzierter Werkstofftrennung ist die Adsorptionssprödbuchtheorie nur bedingt geeignet, weil H– induzierte Risskeime nicht an der Oberfläche der Rissspitze entstehen, sondern im risspitzennahen Bereich im Werkstoffinneren wegen des dort überhöhten Normalspannungszustandes infolge aufgastauter Versetzungen.

### - Dekohäsionstheorie

Mit der Dekohäsionstheorie wird nach Troiani [25] und Orani [26] die Bruchkeimbildung im rissspitzennahen Bereich im Metallinneren berücksichtigt. Die Bindungskräfte der Metallatome im Metallgitter werden durch die Wechselwirkung mit dem atomaren Wasserstoff herabgesetzt (Abb. 2.15).

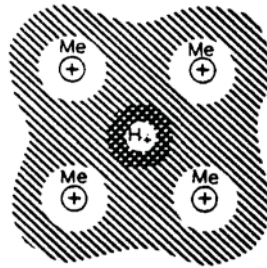


Abb. 2.15: Dekohäsionstheorie

Im Zusammenwirken mit hohen mechanischen Spannungen wird eine elastische Trennung des Materials bewirkt. Der vom metallischen Werkstoff adsorbierte Wasserstoff diffundiert zu Bereichen hoher Spannung, die durch mehrachsigen Spannungszustand vor Kerben und Rissspitzen gegeben sind. Der adsorbierte Wasserstoff bewirkt eine Herabsetzung der Kohäsionskraft der Metalle im Gitter (Abb. 2.16).

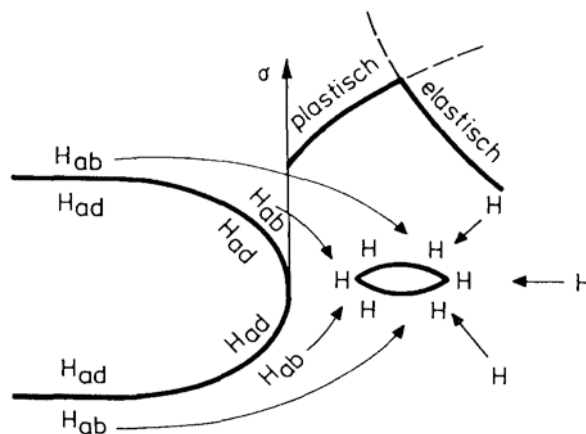


Abb. 2.16: Rissentstehung nach der Dekohäsionstheorie

## 2.3 EINFLUSS AUSGEWÄHLTER LEGIERUNGSELEMENTE AUF DIE BESTÄNDIGKEIT GEGEN SRK

In den vergangenen Jahren wurden sehr intensive Untersuchungen bezüglich des Einflusses verschiedenster Legierungselemente auf die Auswirkung auf Spannungsrissskorrosion unternommen. Da in der Praxis sehr unterschiedliche Betriebsbedingungen herrschen, lässt sich kein eindeutiger Legierungsweg festlegen, da von Fall zu Fall unterschieden werden muss. Das Verhalten der einzelnen Elemente ist meist vom Prüfmedium und der genauen Werkstoffzusammensetzung abhängig.

Abb. 2.17 zeigt einen Ausschnitt aus dem Periodensystem in dem die Wirkung ausgewählter Legierungselemente auf die Spannungsrissskorrosion von austenitischen rostfreien Stählen dargestellt ist.

									IIIA	IVA	VA
									B	C	N
									▽	▽	X
									Al	Si	P
									▽	■	X
IVB	VB	VIB	VIIIB	VII			IB	IIB			
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
X	X	▽	▽	BASE	▽	■	■	■	-	-	X
Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
X	X	▽	-	X	X	X	-	■	-	▽	X
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
-	-	X	X	X	X	X	X	-	-	X	X
SEGMENT OF THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS									R.E.	R.E.	
									Gd	Ce	
									-	□	
■ = BENEFICIAL, ▽ = VARIABLE, □ = NO EFFECT X = DETRIMENTAL, - = NOT INVESTIGATED											

Abb. 2.17: Ausschnitt des Periodensystems in dem die Wirkung der verschiedenen Legierungselemente auf die SRK– Beständigkeit austenitischer Stähle in chloridhaltigen Lösungen [27]

### 2.3.1 Chrom

Für die allgemeine Korrosionsbeständigkeit von Stählen ist ein Mindestgehalt von 13% Chrom erforderlich, welches in der Grundmasse gelöst sein muss [28]. Die Zugabe von Chrom zwischen 12 und 25% führt nach Sedriks [29] zu einem Minimum in der Spannungsrissbeständigkeit austenitischer Werkstoffe in chloridhaltigen Lösungen. Untersuchungen an korrosionsbeständigen CrNi– Stählen in 30% NaOH haben hingegen ergeben, dass die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion mit zunehmendem Cr– Gehalt kontinuierlich steigt [30]. Auch Goykhenberg [31] berichtet von einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit in austenitischen CrMnN – Stählen bei Cr– Gehalten zwischen 15 und 20%. Spannungsrissuntersuchungen an austenitischen CrMn – Stählen in durchlüftetem Wasser haben gemäß Pedrazzoli und Speidel gezeigt, dass der Cr– Gehalt keine Auswirkung auf die Risswachstumsgeschwindigkeit hat. Wesentlich entscheidender ist der C– Gehalt, wobei mit sinkendem Anteil die Anfälligkeit abnimmt [32].

### 2.3.2 Nickel

Unter den Legierungselementen beeinflusst Nickel das Spannungsrissverhalten am stärksten. Verhältnismäßig anfällig sind Stähle mit Nickelgehalten im Bereich von etwa 10%, beispielsweise die austenitischen Standardstähle der Typen 18/8 CrNi und 17/12/2 CrNiMo. Eine Erhöhung oder Absenkung des Nickelanteils verbessert die Beständigkeit (Abb. 2.15) [33]. Der in der Literatur als „Copson – Kurve“ bekannt gewordene Einfluss des Ni ist bei Gehalten unter 8% durch den Wechsel des Kristallgitters von kfz auf krz und den damit verbundenen Anstieg der Gleitsysteme (von 12 auf 24) und bei Gehalten über 10% auf eine sinkende Anfälligkeit Ni – reicher Mischkristalle gegenüber Fe – reichen zurückzuführen. Dementsprechend sind die nickelfreien ferritischen Chromstähle hochresistent. Ihre Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit sinkt durch Zulegieren von Nickel sowie von Molybdän und Kupfer [34, 35]. Auch bei austenitischen CrMn – Stählen beeinträchtigen schon geringe Nickelgehalte das Spannungsrisskorrosionsverhalten [36]. Bei nickelaustenitischen Stählen, mit Nickelgehalten oberhalb von 10%, wirken sich dagegen hohe Nickel- und Molybdängehalte günstig aus [37, 38, 39].



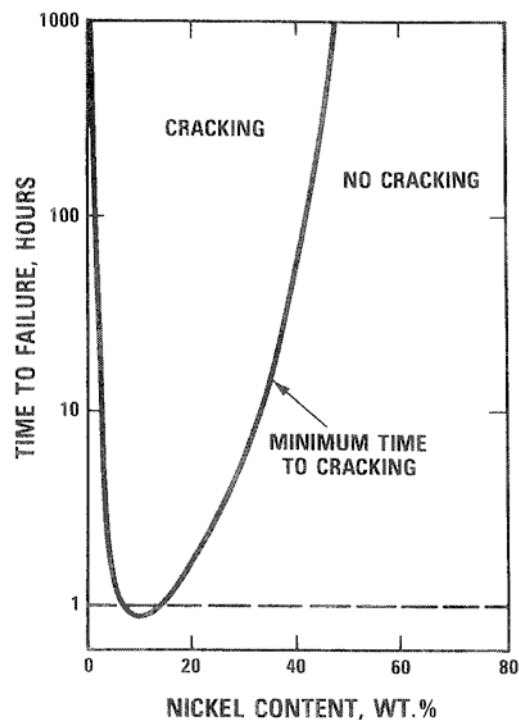


Abb. 2.18: Einfluss des Nickelgehaltes auf die Spannungsrissskorrosionsbeständigkeit von Eisen– Chrom– Nickel- Legierungen („Copson– Kurve“ [33])

### 2.3.3 Molybdän

Molybdän legiert man meist mit anderen Elementen. Durch Herabsetzung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit wird die Härbarkeit verbessert. Molybdän verringert weitgehend die Anlasssprödigkeit, beispielweise bei Cr– Ni und bei Mn– Stählen, und fördert die Feinkornbildung. Erhöhung von Streckgrenze und Festigkeit. Es ist ein starker Karbidbildner, wodurch es bei Schnellarbeitsstählen die Schneideigenschaften verbessert. Molybdän gehört zu jenen Elementen, welche die Korrosionsbeständigkeit erhöhen und wird deshalb bei hochlegierten Cr– Stählen und bei austenitischen Cr– Ni– Stählen häufig eingesetzt. Hohe Molybdängehalte senken die Lochfraßanfälligkeit. Es findet eine starke Einengung des  $\gamma$ - Bereiches statt. Es erhöht die Warmfestigkeit aber die Zunderbeständigkeit wird vermindert [40].

### 2.3.4 Mangan

Mangan dient als Austenitstabilisator und erhöht die Löslichkeit für Stickstoff. Durch Zulegieren von Mangan wird die Passivstromdichte erhöht und die Auflösungsstromdichte gesenkt. Mangan bildet mit dem in Stahl vorhandenen Schwefel bevorzugt Mangansulfide, welche als Initiatoren für Lochkorrosion dienen und damit einen negativen Einfluss auf die Lochkorrosionsbeständigkeit ausüben. Durch die Bildung von Mangansulfiden wird weiters die Warmrissneigung verringert und dadurch die Schweißbarkeit verbessert. Jargelius – Pettersson [41] berichtet, dass das Zulegieren von Mangan die Ausscheidung von intermetallischen Phasen und interkristallinen Ausscheidung fördert. Da diese Ausscheidungen die Initiierung von Lochkorrosion begünstigen, wird die Lochkorrosionsbeständigkeit des Stahls durch Zulegieren von Mangan gesenkt. Da aber durch Mangan und Stickstoff positive Synergieeffekte auftreten, kann durch die Zugabe von Stickstoff die negative Wirkung des Mangans überkompensiert werden. Mangan ist im Unterschied zu Nickel ein eher unedles Element, so dass Cr-Mn-N Austenite im Vergleich zu Cr-Ni-Austeniten eher ungünstigere Korrosionseigenschaften aufweisen (bei sonst gleichen Legierungsgehalten).

### 2.3.5 Stickstoff

Dieses Element kann sowohl als Stahlschädling wie auch als Legierungselement in Erscheinung treten. Schädlich ist der Stickstoff wegen der Verminderung der Zähigkeit durch Ausscheidungsvorgänge, weiters der Hervorrufung von Alterungsempfindlichkeit und der Blausprödigkeit, sowie wegen der Möglichkeit der Auslösung von interkristalliner Spannungsrisskorrosion in unlegierten und niedriglegierten Stählen. Als Legierungselement erweitert der Stickstoff das  $\gamma$ -Gebiet und stabilisiert das austenitische Gefüge. Er erhöht in austenitischen Stählen die Festigkeit und vor allem die Streckgrenze sowie die mechanischen Eigenschaften in der Wärme. Stickstoff lässt durch Nitridbildung hohe Oberflächenhärte erreichen, dem so genannten Nitrieren [40]. Ein Nachteil von Stickstoff ist, dass er bereits bei Gehalten von größer 0,8 bis 0,9% nur mehr schwer vollständig löslich ist und oftmals chromreiche Ausscheidungen bildet.

## 2.4 EINFLUSS DES MEDIUMS AUF DIE BESTÄNDIGKEIT GEGEN SPANNUNGSRISSKORROSION

### 2.4.1 Temperatur

Schäden durch chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion treten in der Regel nur bei Einwirkung erhöhter Temperatur auf. Praktische und langjährige Versuche haben gezeigt, dass bei Temperaturen unterhalb von etwa 50 bis 60°C selbst die vergleichsweise empfindlichen austenitischen Standardstähle (18/8 CrNi- und 17/12/2 CrNiMo- Typen) fast immer immun sind und nur unter den folgenden, relativ selten auftretenden Voraussetzungen einen durch Chloridionen hervorgerufenen Spannungsrisskorrosionsangriff entwickeln [42, 43].

- Vorliegen eines sensibilisierten, gegen interkristalline Korrosion anfälligen Gefügestandes. Hierbei entsteht ein Sonderfall der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion mit einem interkristallinen Rissverlauf und nicht wie üblich mit transkristallinen Rissverlauf.
- Einsatz von Materialien mit extremen Kaltverformungsgraden und dementsprechend sehr hohem Festigkeitsniveau. Die Entstehung von Spannungsrisskorrosion bei Umgebungstemperatur unter Chlorideinwirkung wird für Stähle mit austenischer Grundzusammensetzung, aber verformungsbedingt wahrscheinlich martensitischem Gefüge in [44] beschrieben. Hier dürfte wahrscheinlich weniger eine Induzierung durch Chloridionen, als vielmehr die Anfälligkeit sehr hochfester Stähle gegen Wasserstoffaufnahme eine Rolle spielen.
- Einwirkung von extrem hohen Chloridionenkonzentrationen im Bereich von 20% und höher [42, 45].
- Einwirkung stark saurer Medien. Hierbei entsteht eine Form von Spannungsrisskorrosion im Aktivzustand, die für technische Anwendungen keine Bedeutung hat, da rostfreie Stähle unter diesen Bedingungen normalerweise nicht eingesetzt werden [46, 47, 48].

### 2.4.2 Konzentration

Die zuvor angeführten Bedingungen wurden lange nicht erkannt. Beobachtungen aus der Praxis zeigten, dass es zu Schadensfällen durch Spannungsrisskorrosion nichtrostender Stähle in Hallenschwimmbädern kam. Betroffen waren Bauteile aus austenitischen Stählen die nur der Badatmosphäre ausgesetzt waren. Es zeigte sich ein bemerkenswerter Mechanismus, der meiner Meinung nach auch mit der Abb. 2.6 zu diskutieren ist: Zum Spannungsrisskorrosionsangriff kommt es dann, wenn auf dem Bauteil bestimmte Metallchloride vorliegen und die Luftfeuchtigkeit der Umgebungsatmosphäre sich in einem kritischen Bereich bewegt. Das Chloridsalz zieht Wasser aus der Atmosphäre an. In Abhängigkeit von der Art des Salzes und der Höhe der Luftfeuchtigkeit kann sich dann ein Elektrolyt mit extrem hoher Chloridkonzentration bilden, der auch schon bei tiefen Temperaturen Spannungsrisskorrosion auslöst. Bei zu niedriger Luftfeuchtigkeit bleibt das Salz trocken, bei zu hoher Feuchtigkeit entsteht nur ein stark verdünnter Elektrolyt mit niedriger Chloridionenkonzentration. Nur Metallchloridsalze mit ausreichend hoher Chloridlöslichkeit können nach dem beschriebenen Mechanismus Spannungsrisskorrosion bei Raumtemperatur auslösen (z.B.  $MgCl_2$  oder  $CaCl_2$ , nicht aber  $NaCl$ ). Es genügt aber, wenn das kritische Chloridsalz nur in einem geringen Anteil vorliegt (z.B.  $MgCl_2$  in Meersalz, (Abb. 2.19) [49]).

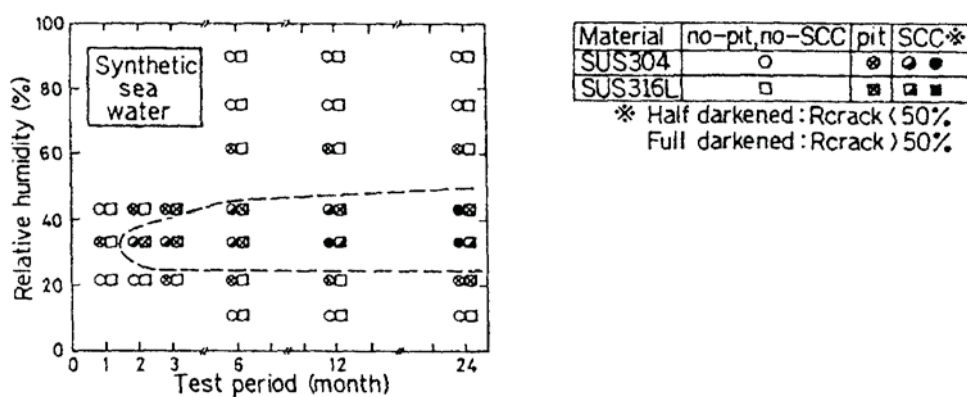


Abb. 2.19 Kritischer Luftfeuchtigkeitsbereich für das Auftreten von SRK an der Atmosphäre bei den Stählen 1.4301 und 1.4401 in Kontakt mit künstl. Meerwasser (Bügelproben bei Raumtemperatur) [49]

Generell steigt mit der Temperatur auch die Spannungsrissskorrosionsgefahr. In Hochtemperaturwässern von etwa 300°C können schon Chloridkonzentrationen von 1 ppm einen Angriff induzieren (Abb. 2.20) [50,51], wenn die übrigen Parameter hinreichend kritisch sind.

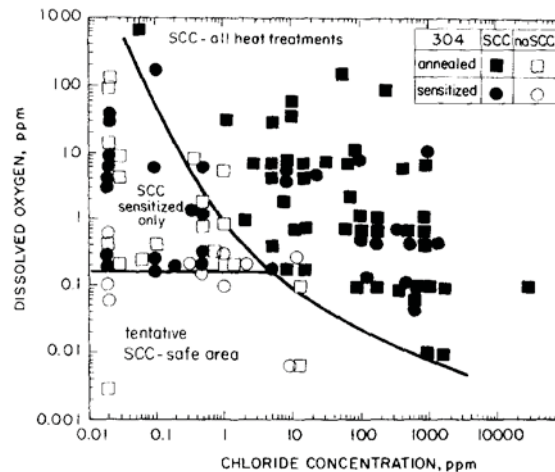


Abb. 2.20: Einfluss der Chloridionen und gelösten Sauerstoff auf das Auftreten von SRK an dem Werkstoff 1.4301 in Hochtemperaturwasser (260 – 300°C). Spannungsniveaus oberhalb der Streckgrenze, Versuchsdauer > 1000 h Dehnrates  $10^{-5} \text{ [s}^{-1}]$  [50]

### 2.4.3 pH-Wert

Hinsichtlich des Medieneinflusses bestehen deutliche Differenzierungen in der Aggressivität, wie aus Abb. 2.21 hervorgeht, welche die Unterschiede in der Wirksamkeit der Erzeugung von Spannungsrissskorrosion am Stahl X5CrNi18-9 für  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NaCl}$ -Lösungen herausstellt. Die wesentliche Einflussgröße scheint der pH-Wert der Lösungen zu sein. So wird Spannungsrissskorrosion in neutralen  $\text{NaCl}$ -Lösungen vorzugsweise in Verbindung mit Loch- oder Spaltkorrosion beobachtet, während in den sauren Lösungen ( $\text{MgCl}_2$ -Lösung liegt z.B. bei etwa pH 3) Risse direkt entstehen können. Offensichtlich fördern hohe Chloridgehalte und saure pH-Werte die Rissbildung, Bedingungen die in neutralen Lösungen nur am Grund von Löchern oder Spalten vorliegen (hydrolytische Ansäuerung). Dies ist aus Abb. 2.6 ersichtlich. Für den Einfluss des pH-Wertes gilt allgemein, dass die Anfälligkeit der austenitischen Stähle auf

Spannungsrisskorrosion mit fallendem pH-Wert erhöht und mit steigendem pH-Wert vermindert wird [52].

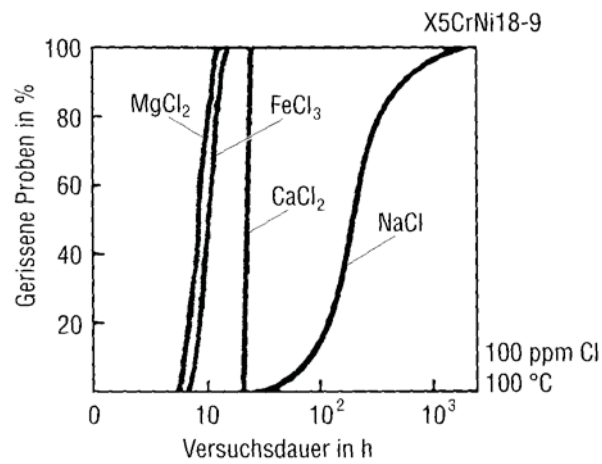


Abb. 2.21: Einfluss des Korrosionsmediums auf das SRK- Verhalten des Stahles X5CrNi18-9

### 3. VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

#### 3.1 WERKSTOFFE

##### 3.1.1 Chemische Zusammensetzung

In Tabelle 3.1 ist die chemische Zusammensetzung der beiden verwendeten Werkstoffe nach Analyse der Firma Böhler angegeben.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen (wt.-%)

Werkstoff	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni	Nb	N
<b>A220</b>	0,02	0,1- 0,3	1,6- 1,9	<0,005	17,25- 17,75	2,7- 2,85	14,4- 14,9	-	0,08- 0,1
<b>A975</b>	0,018	0,26	2,67	<0,001	27,34	3,14	29,28	<0,005	0,29

Aus dieser Tabelle lässt sich der PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) Wert bestimmen. Dies ist ein Zahlenwert, der in Summe die Wirksamkeit von Legierungselementen in rost- und säurebeständigen Stählen gegenüber chloridinduzierter Lochkorrosion zu vergleichen gestattet. Bei ferritisch – austenitischen Stählen wird die Wirksumme (PREN) ausgedrückt durch

$$W = \text{PREN}_{20\text{N}} = \% \text{Cr} + 3,3 * \% \text{Mo} + 20 * \% \text{N}$$

berechnet. Dies ergibt für die beiden Legierungen folgende Werte:

$$\text{PREN}_{20\text{N}(\text{A220})} = 28,46$$

$$\text{PREN}_{20\text{N}(\text{A975})} = 43,50$$

### 3.1.2 Mechanische Kennwerte

Von den zwei verwendeten Legierungen wurden in Zugversuchen die folgenden mechanischen Kennwerte ermittelt:

Dehngrenze  $R_{p0,2}$  [MPa]

Zugfestigkeit  $R_m$  [MPa]

Bruchdehnung  $A$  [%]

In Tabelle 3.2 sind die bei den Zugversuchen ermittelten Werte in verschiedenen Medien und bei verschiedenen Temperaturen enthalten, wobei stets ein Mittelwert aus jeweils zwei Einzelwerten errechnet wurde. Die Dehnrage betrug bei diesen Messungen  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  entsprechend den meisten Langsamzugversuchen.

Tabelle 3.2: Mechanische Kennwerte der Werkstoffe A220 und A975

Werkstoff	Temp. [°C]	Medium	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A$ [%]
A220	RT	Luft	362	663,65	55,15
A220	123	Glyzerin	290	559,66	51,94
A220	123	45wt.-%MgCl <sub>2</sub>	288	505,11	34,32
A220	123	36,5wt.-%MgCl <sub>2</sub>	290	554	50,21
A975	RT	Luft	377	840,4	65,31
A975	123	Glyzerin	298	681,25	62,39
A975	123	45wt.-%MgCl <sub>2</sub>	282	673,62	61,9
A975	123	36,5wt.-%MgCl <sub>2</sub>	275	673,3	61,75

Weiters wurden beim Werkstoff A975 Messungen mit einer Dehnrage von  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  durchgeführt, welche in Tabelle 3.3 aufgelistet sind.

Tabelle 3.3: Mechanische Kennwerte des Werkstoffes A975 bei einer Dehnrage  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Werkstoff	Temp. [°C]	Medium	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A$ [%]
A975	123	45wt.-%MgCl <sub>2</sub>	282	563,5	46,8
A975	123	36,5wt.-%MgCl <sub>2</sub>	278	612,8	60,4



### 3.1.3 Gefügecharakterisierung

Mit Hilfe der Metallographie ist die qualitative und quantitative Beschreibung des Gefüges metallischer Werkstoffe möglich. Darunter wird die Ermittlung der Art, Menge, Größe, Form, örtlichen Verteilung und Orientierungsbeziehungen der Gefügebestandteile durch direkt abbildende mikroskopische Verfahren verstanden. Durch die Gefügeausbildung werden die Eigenschaften des Stahls in maßgeblicher Weise beeinflusst.

Aus dem angelieferten Stabmaterial der Legierungen A220 und A975 wurde jeweils eine Probe entnommen und daraus Längsschliffe gefertigt.

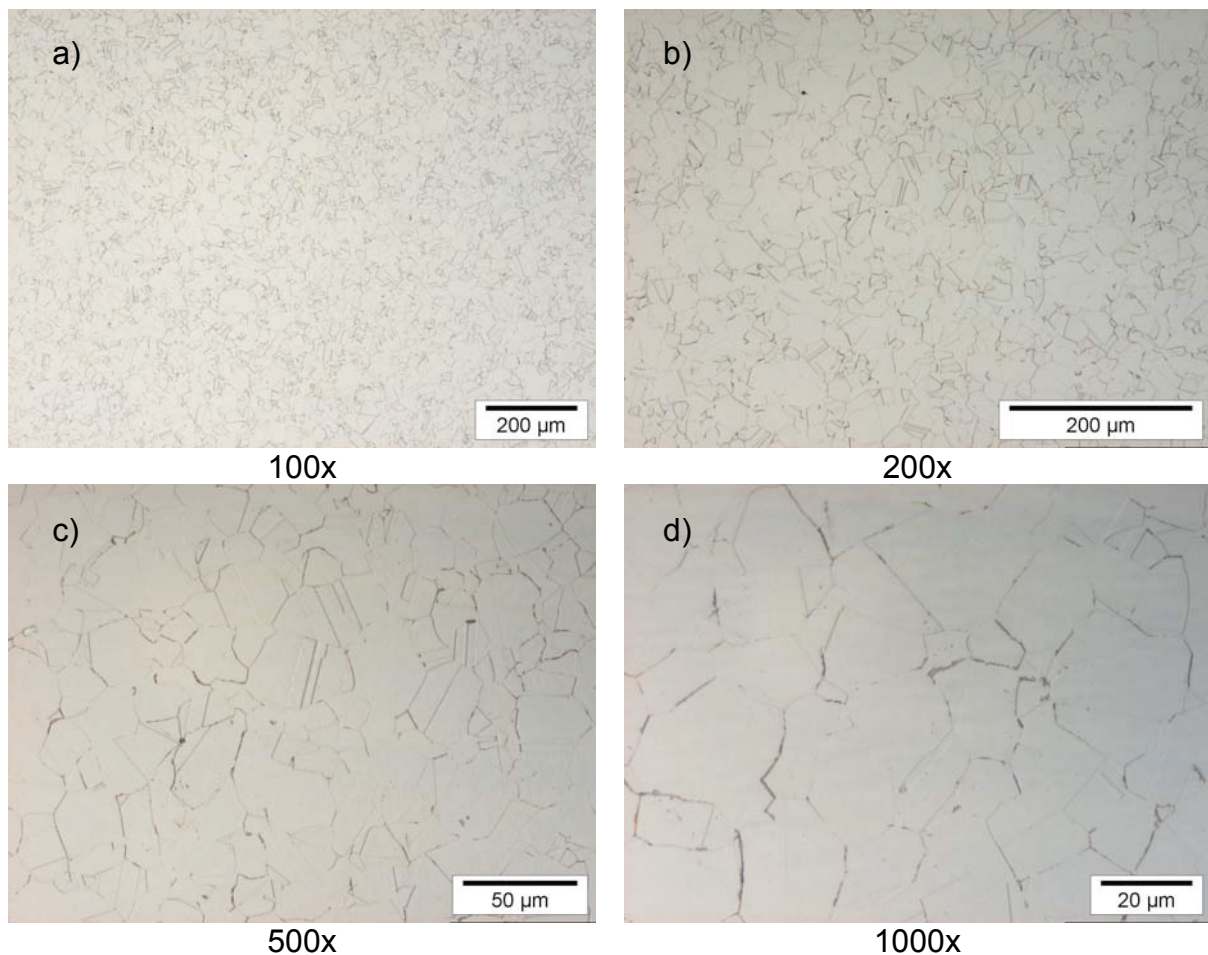


Abb. 3.1 Gefügebilder der Legierung A220 mit steigender Vergrößerung

In der Abb. 3.1 ist der Längsschliff der Legierung A220 in zunehmenden Vergrößerungen dargestellt. Das Gefüge dieser Legierung besteht aus homogenen Austenitkörnern. Die Korngröße beträgt 50  $\mu\text{m}$ .

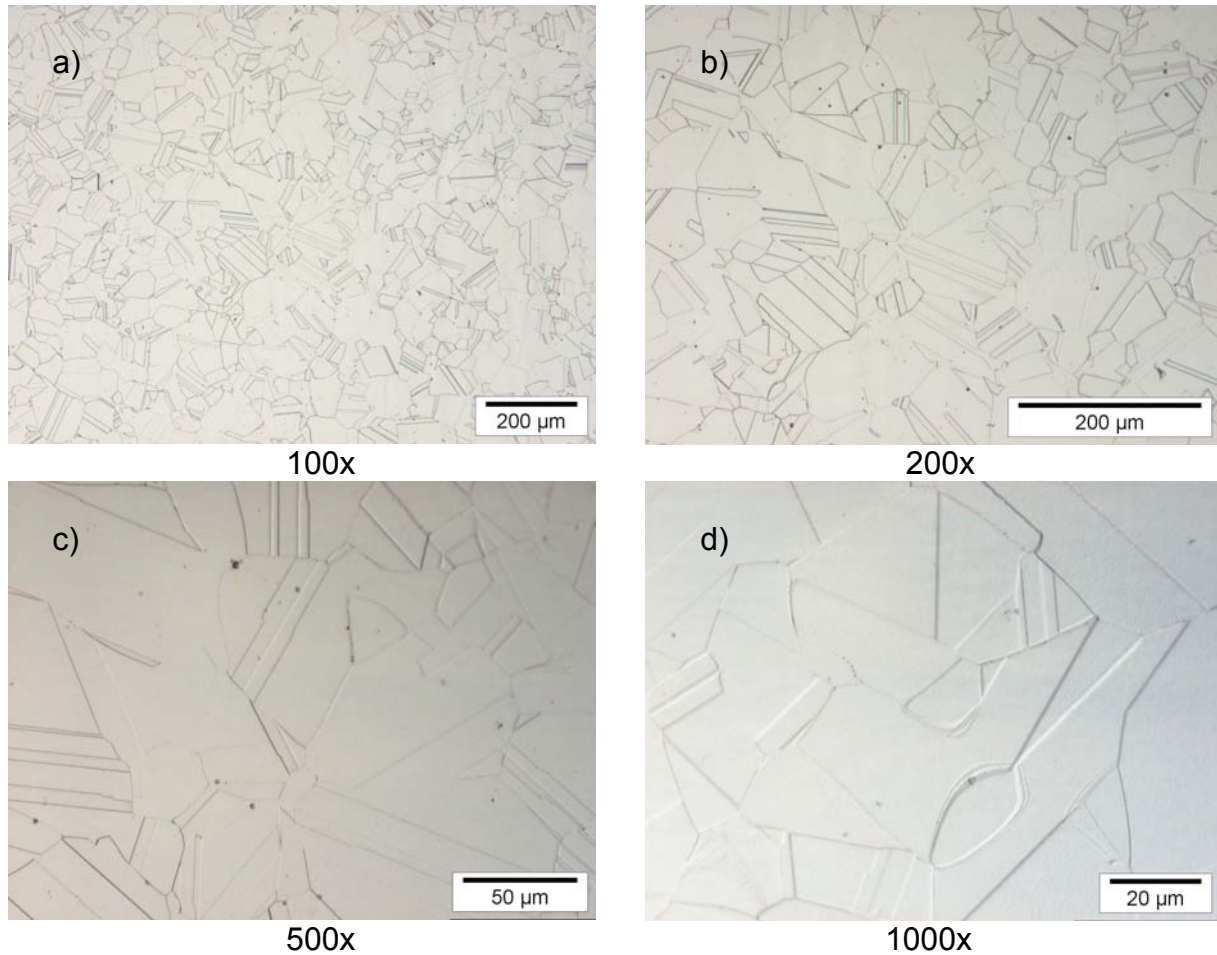


Abb. 3.2 Gefügebilder der Legierung A975 mit steigender Vergrößerung

Für die Legierung A975 sind die entsprechenden Schliffbilder bei denselben Vergrößerungen in Abb. 3.2 ersichtlich. Man erkennt auch hier ein sehr homogenes Gefüge mit einer Korngröße von 100  $\mu\text{m}$ . Weiters sind die für ein austenitisches Gefüge typische Zwillingsbildung gut erkennbar und stärker ausgeprägt als bei der Legierung A220. Auch ist auch bei der Legierung A975 es zu keiner Karbidausscheidung gekommen. Die vereinzelt auftretenden schwarzen Punkte sind als Ätzfehler zu deuten.

### 3.2 PROBENGEOMETRIE UND ELEKTROPOLIEREN

Die für diese Arbeit benötigten Materialien, die Stähle der Böhlerbezeichnung A220 und A975, wurden als Stangenmaterial von der Fa. Böhler hergestellt und zur Verfügung gestellt. Aus diesen Rundstangen wurden die Zugproben für SSRT- und CLT- Versuche durch Drehen angefertigt. In Abb. 3.3 ist die Werkstattzeichnung der Zugproben ersichtlich.

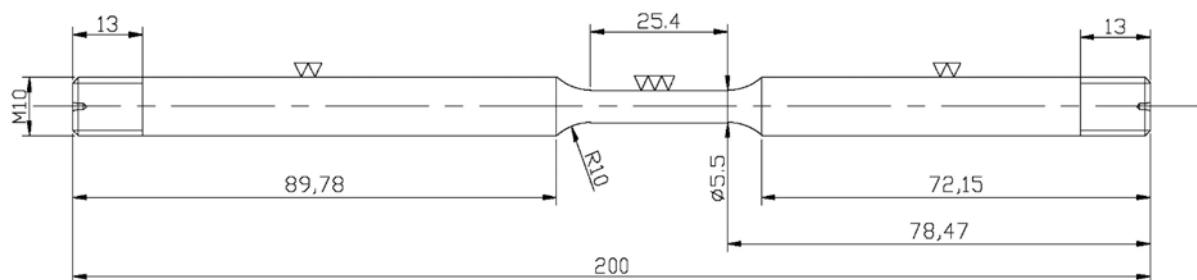


Abb. 3.3: Werkstattzeichnung der verwendeten SSRT- und CLT- Proben

Für die elektrochemischen Korrosionsversuche wurden Plättchen der Größe 32x17x4 mm ebenfalls spanabhebend durch Sägen und Fräßen hergestellt. Diese Abmessung wurde unter anderen deswegen gewählt, damit gewährleistet ist, dass die Proben dieselbe Texturichtung aus dem Herstellprozess aufweisen, und dadurch die Vergleichbarkeit besser erhalten bleibt.

Danach wurden alle Proben elektropoliert. Diese Oberflächenveredelung hat den Zweck, die durch die Probenfertigung eingebrachten Riefen und Oberflächeneigenstressungen zu entfernen und dadurch eine konstante glatte und spannungsfreie Prüfoberfläche zu schaffen. Die Abtragung durch das Elektropolieren betrug 0,2 mm. Verwendet wurde ein  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$  Elektrolyt der Marke Poligrat E268. Die Stromdichte wurde konstant auf  $0,3 \text{ A/cm}^2$  gehalten. Es hat sich als günstig erwiesen, dass beim Werkstoff A220 die Elektrolyttemperatur auf  $40^\circ\text{C}$  und beim Stahl A975 auf  $5^\circ\text{C}$  mit Hilfe eines Thermostaten gehalten wurde. Um eine Schädigung des Gewindes bzw. einen Angriff am Schaft der Probe zu vermeiden, wurden diese Teile der Probe mit einem Gummischlauch abgedeckt. Die Polierdauer

betrug je nach Werkstoff 30 bis 40 min. Als Kathode diente ein Cu– Blech, welches in das Gefäß eingebracht wurde. Weiters ist zu beachten, dass die Probe zentral in das Gefäß positioniert wird, um keine Störung der Feldlinien zu verursachen und daher einen unregelmäßigen Abtrag zu erhalten.

### **3.3 Korrosionsprüfung und -auswertung**

#### **3.3.1 Slow Strain Rate Tests (SSRT)**

Bei Untersuchungen mit niedriger Dehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  werden Zugproben mit  $10^{-4}$  bis  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  bis zum Bruch gezogen. Wenn ein kritisches System vorliegt, ist dies an Spannungsrisskorrosion erkennbar, die in einem bestimmten Bereich kritischer Dehngeschwindigkeit auftritt (Abb. 5.1).

Alle SRK– Versuche lassen sich als Vergleichs- und Reihenuntersuchungen beim freien Korrosionspotential durchführen. In den etwas aufwendigeren elektrochemisch kontrollierten SRK– Versuchen lässt sich das Potential genau vorgeben, so dass kritische Grenzpotentiale für das Auftreten von Spannungsrisskorrosion ermittelt werden können. Durch Vorgabe geeigneter Potentiale lassen sich die Versuchszeiten verkürzen.

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur zur Ermittlung der Werkstoffkenngrößen einerseits durchgeführt, zum Anderem in einem inerten Medium (Glycerin) bei einer Temperatur von  $123^{\circ}\text{C}$ , um den Einfluss der Temperatur auf die Werkstoffe zu erhalten. Die verwendeten Lösungen waren 45wt.-% bzw. 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  bei einer konstanten Temperatur von  $123^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten der Firma Lauda (Ecoline E300) sehr präzise gehalten werden ( $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ). Die Messzelle ist ein doppelwandiges Glasgefäß, welches mit Silikonöl durchströmt wird. In dieses Gefäß wurde die Zugprobe eingebracht und mit einem Glasdeckel dicht verschlossen. Danach wurden vorgewärmte 300 ml der  $\text{MgCl}_2$  Lösungen eingefüllt. Bei der verwendeten Langsamzugprüfmaschine handelt es sich um den Typen BETA 50-10/4x11 mit einer Motorleistung von 400 W. In Abb. 3.4 ist eine Aufnahme davon zu sehen.



Abb. 3.4: Übersichtsaufnahme der verwendeten SSRT– Prüfanlage

Da es sich im Laufe der Arbeit zeigte, dass es unter Umständen zu Problemen mit der Dichtheit des Verschlussdeckels der Messzelle kommen kann und damit zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Prüflösung, wurde eine Abänderung der Prüfvorrichtung durchgeführt. In der Abb. 3.5 ist zu sehen, dass der Kunststoffdeckel durch einen Glasdeckel mit einem Schliff auf der Auflagefläche ersetzt wurde. Die Befestigung des Deckels am Gefäß erfolgt mittels Federn, welche eine gewisse Bewegungsfreiheit beim Bruch der Probe gewährleisten und andererseits die Dichtheit der Zelle sicherstellen. Weiters wurde ein wasserdurchflossener Glaskühler aufgesetzt, um einerseits das verdampfende Wasser rückzuleiten und zum Anderem das Gefäß druckfrei zu halten.

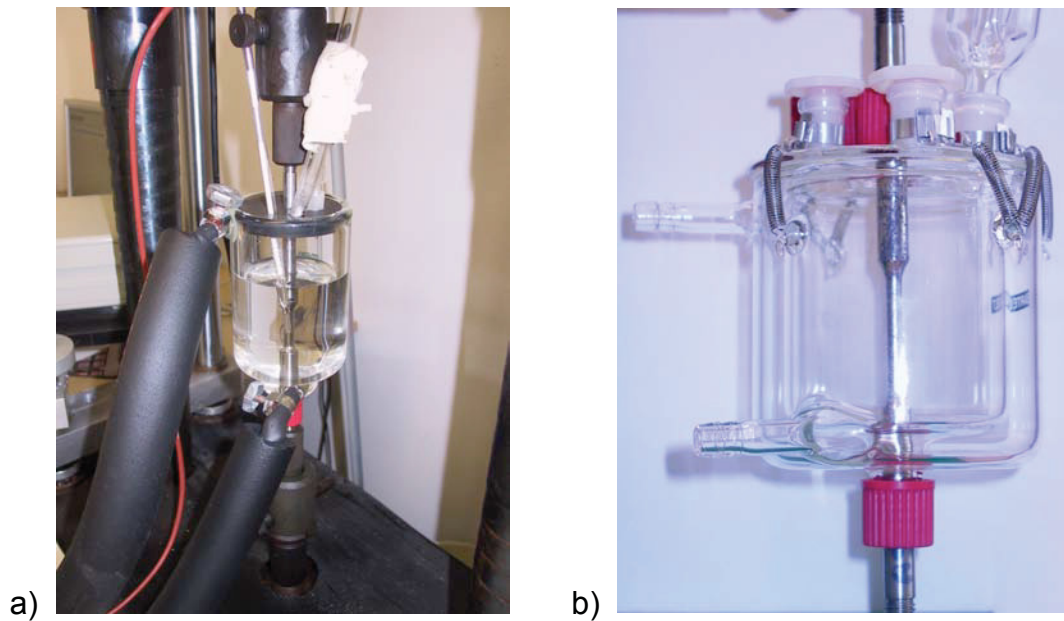


Abb.3.5: Prüzellendarstellung a) alte

b) neue Konstruktion

Die Zugproben wurden mit einer konstanten Querschnittsgeschwindigkeit von  $4,98 \times 10^{-3} \text{ mm min}^{-1}$ , das entspricht einer Dehnrage von  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , gedehnt. Weiters sind einige Zugversuche mit einer Dehngeschwindigkeit von  $1,68 \times 10^{-3} \text{ mm min}^{-1}$  (Dehnrage  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) durchgeführt worden.

### 3.3.2 Constant Load Tests (CLT)

Bei den CLT Versuchen handelt es sich im Gegensatz zu dem SSRT Test, um eine Materialprüfung mit konstanter Prüfkraft. Die Prüfanlage besteht aus einer Hebelkonstruktion, bei der an der Kraftseite des Hebels die Probe eingespannt wird und an der anderen Seite des Drehpunktes, auf der Lastseite, eine definierte Masse angebracht wird. Über die Änderung des Kraftarmes kann somit eine genau definierte Zuspannung in die Probe eingebracht werden. Bei dieser Anlage können Kräfte von 4,1 bis 21,0 kN in Schritten von 0,1 kN aufgebracht werden. Die Anlage ist mit vier Hebelsystemen ausgestattet, die es erlauben vier Experimente unabhängig von einer zu betreiben. Weiters ist jeder Hebel am hinteren Ende mit einem Öldämpfer versehen, welcher die Aufgabe hat, dass beim Bruch der Probe keine Stöße übertragen werden, die die Messergebnisse der anderen Hebelsysteme

verfälschen. Weiter ist ein Wegmesssystem von der Firma Messphysik installiert, um über den Zeitraum der Versuchsdurchführung die Verlängerung der Zugprobe mitschreiben zu können. Dabei wurde eine Abänderung der Halterung des Messfühlers an der Probe vorgenommen. Da der Fühler wärmeisoliert von der Probe befestigt sein muss, wurde eine Heraklit-Platte, die einerseits eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt und zum Anderen eine genügend hohe Steifigkeit aufweist, um die Längenänderung gut übertragen zu können, in die Halterung eingebaut. Die verwendeten Prü fzellen sind dieselben wie sie schon zuvor bei den SSRT- Versuchen beschrieben wurden. Abb. 3.6 zeigt eine Ansicht der verwendeten CLT- Anlage.

Die Versuche wurden wieder in 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  und 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  bei einer Temperatur von  $123^\circ\text{C}$  an den Legierungen A220 und A975 durchgeführt. Wie auch schon bei den SSRT- Tests wurden auch bei den CLT Untersuchungen beim Ruhepotential (freies Korrosionspotential) durchgeführt. Während der Versuchsdurchführung wurde kontinuierlich die Probenverlängerung über die Zeit aufgezeichnet. Ziel der Versuche ist es, die so genannte Grenzspannung  $\sigma_{\text{th}}$  zu ermitteln, welche jene Spannung ist, bei der der Werkstoff nach 500 h Testdauer kein Versagen aufweist. Diese 500 h sind daher auch das Abbruchkriterium des Versuches. Wenn ein Versagen des Werkstoffes vor den 500 h stattfand, wurde diese Zeit in ein Standzeit – Spannungsdiagramm eingetragen, wobei hier nicht direkt die Spannung, sondern das Verhältnis Prüfspannung zu  $R_{p0,2}$  eingetragen wurde. Nach Versuche wurden die Proben stets in  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  im Ultraschallbad und anschließend in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gereinigt. Die Trocknung der Proben erfolgte in einem Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$ .



Abb.3.6: Übersichtsaufnahme der verwendeten CLT- Prüfanlage

### 3.3.3 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

#### - Untersuchungen mit äußerer Stromquelle

Die Grundschaltung für solche *Polarisationsmessungen* zeigt Abb. 3.7 Die Probe und eine Gegen-(Hilfs-)elektrode sind mit einer geeigneten Stromquelle, meist einer Gleichstromquelle, verbunden. Sie bilden zusammen mit dem Elektrolyten eine elektrochemische Zelle.

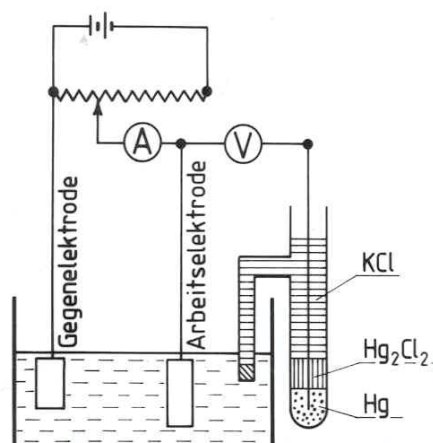


Abb.3.7: Potentiometerschaltung mit Referenzelektrode



Bei der Polarisationsmessung wird der Messelektrode ein bestimmtes Potential vorgegeben und unabhängig vom Reaktionsablauf konstant gehalten (potentiostatische Polarisation). Der sich zwischen Mess- und Gegenelektrode einstellende Summenstrom wird in Abhängigkeit von der Versuchsdauer gemessen. Aus Messungen bei verschiedenen Potentialen wird eine Summenstromdichte-Potentialkurve ermittelt. Analog dazu kann auch der Summenstrom konstant vorgegeben werden (galvanostatische Polarisation). In der Praxis verwendet man dazu ein Gerät (Potentiostat) mit elektronischer Steuerung der Potentialvorgabe. Solch ein Potentiostat gestattet auch die Vorgabe konstanter Summenströme, d .h. eine galvanostatische Arbeitsweise.

In Abb. 3.8 ist eine Messzelle für die Polarisationsmessung und in Abb. 3.9 eine Anlage für die rechnergesteuerte Polarisation und die Auswertung der Ergebnisse dargestellt.

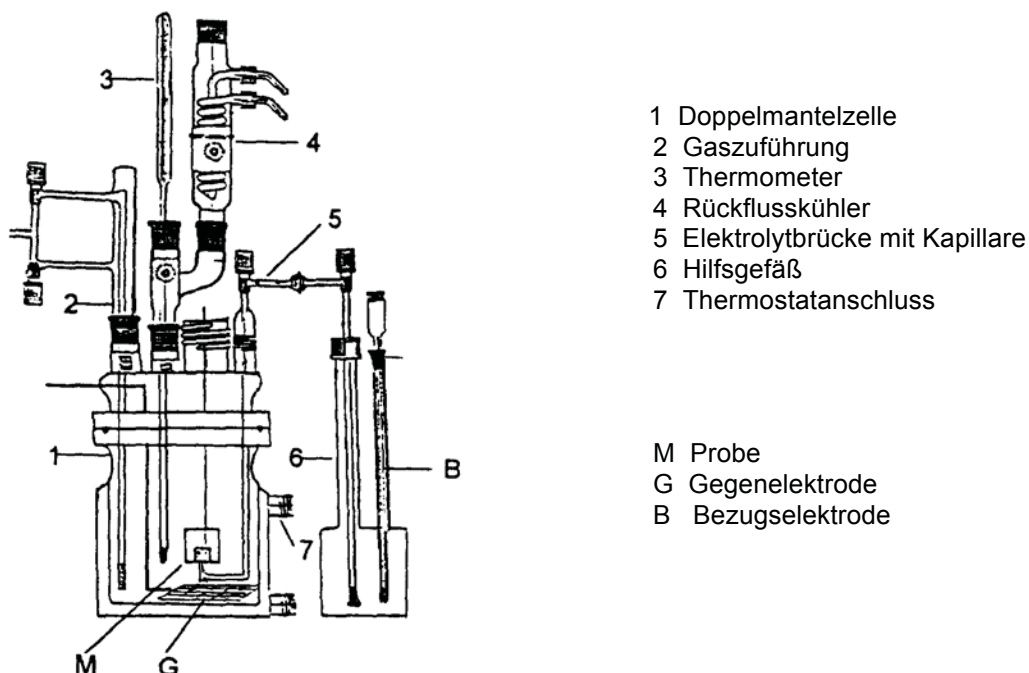


Abb. 3.8: Messzelle für Polarisationsmessungen

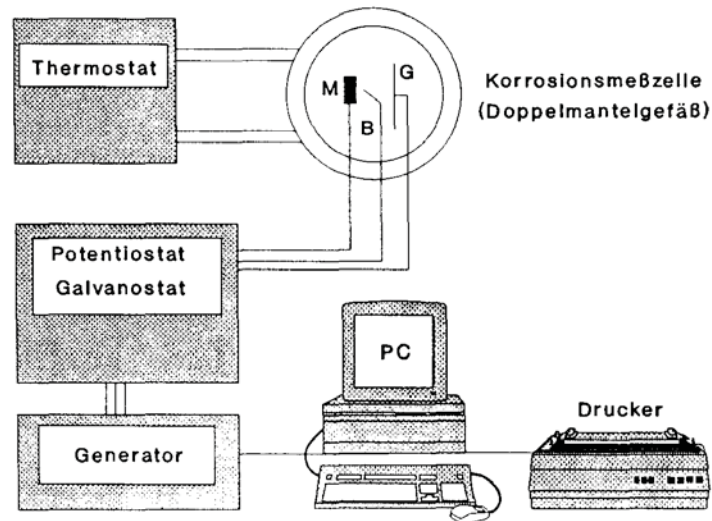


Abb. 3.9: Versuchseinrichtung für rechnergesteuerte Polarisationsmessungen

Die Vorgabe der elektrischen Parameter Potential oder Strom lässt sich zeitlich variiert programmieren (zeitlich konstant oder kontinuierlich). Daher kann man die Versuche mit zeitlinearer Änderung in potentiodynamisch und galvanodynamisch unterscheiden.

Potentiodynamische Versuche führen bei Registrierung der Summenströme zu einer Stromdichte – Potentialkurve, deren Form und Kenngrößen besonders bei passivierbaren Metallen stark von der Polarisationsgeschwindigkeit abhängen. Diese Methode eignet sich für orientierende Voruntersuchungen unbekannter sowie für Serien- und Vergleichsuntersuchungen bekannter Systeme. Sie ist dagegen nicht zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit geeignet, besonders wenn diese auf einer Deckschicht beruht, deren Ausbildung bei schneller Polarisation nicht abgewartet wird. Kritische Potentiale, wie Passivierungs-, Durchbruchs-, oder Lochfraßpotentiale können leicht „überfahren“ werden [53].

#### - **Versuchsdurchführung**

Die Realisierung der verwendeten Prüfapparatur für die elektrochemischen Versuche ist in Abb. 3.10 dargestellt.



Abb. 3.10: Versuchsanordnung für die elektrochemischen Versuche

Die Apparatur besteht aus einem doppelwandigen, temperierbaren und dicht verschließbaren Glasgefäß (Fa. Bartelt, Graz). Die Temperierung erfolgt über einen Thermostaten (Fa. Lauda, Ecoline E300). Als Potentialstat kam ein Reference 600 der Fa. Gamry zum Einsatz.

Als Referenzelektrode diente eine Ag / AgCl - Elektrode mit einem Potential von  $-290^{\pm 10}$  mV gegen die gesättigte Kalomelektrode, das entspricht  $-40^{\pm 10}$  mV gegen die Standard-Wasserstoffelektrode. Auf die Herstellung der Referenzelektrode wird an dieser Stelle nicht mehr näher eingegangen, da in einer im Rahmen einer anderen Arbeit [54] bereits ausführlich darüber berichtet wurde.

Als Gegenelektrode wurde ein Platin-Streifen (65 x 10 x 1 mm) verwendet, der vor jedem Versuch für eine Dauer von zwei Minuten bei ca.  $900^{\circ}\text{C}$  rekristallisationsgeglüht wurde.

Die verwendeten Proben hatten eine Größe von 32 x 17 x 4 mm. Sie wurden zuerst mit Schleifpapier der Körnung 120 nass geschliffen und anschließend in Wasser und Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Anschließend erfolgte eine Trocknung im Wärmeschrank bei  $105^{\circ}\text{C}$ . Danach wurden sie elektropoliert und zur Passivierung mindestens 12 Stunden in einem Exsikkator aufbewahrt.

Bei den verwendeten Prüfmedien handelte es sich um eine 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  und eine 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung bei einer Temperatur von  $123^\circ\text{C}$ . Um eine gleichmäßige Badtemperatur zu erlangen, wurde der Elektrolyt mittels eines Magnet-Rührknochens gerührt. Abb. 3.11 zeigt eine Aufnahme davon.

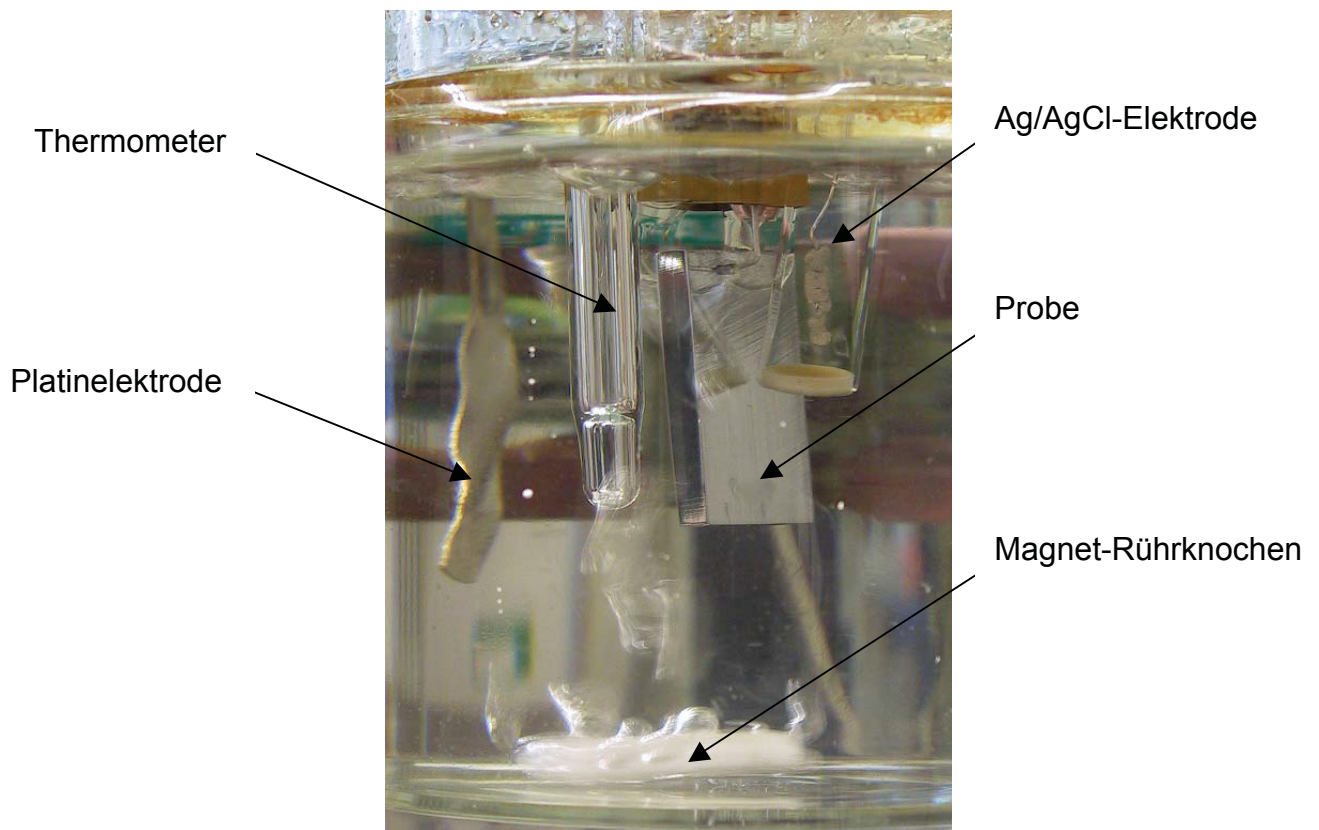


Abb. 3.11: Darstellung der elektrochemischen Versuchszelle

Vor Beginn der Polarisierung wurde bei jedem Versuch eine Stunde lang das Ruhepotential gemessen. Während der Polarisierung betrug der Potentialvorschub  $200\text{ mV/h}$ . In der Norm ASTM G61 ist die vorgeschriebene Rate  $600\text{ mV/h}$ , diese scheint deutlich zu hoch zu sein, so dass die Gefahr des Überfahrens von Potentialen besteht, und dies daher zur Verfälschung des Ergebnisses führen kann. Der Polarisationsumkehrpunkt wurde mit einer Stromdichte von  $5\text{ mA/cm}^2$  festgelegt.

### 3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Bruchflächen bzw. die Oberfläche der geprüften Proben aus CLT und SSRT wurden einer elektronenoptischen Untersuchung zugeführt. Es wurde ein Rasterelektronenmikroskop Zeiss EVO50 verwendet. Die technischen Daten des Rasterelektronenmikroskops sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.4: Technische Daten des Zeiss EVO50

Technische Daten:	
Filamenttyp:	LaB6 und Wolfram
Auflösung:	2 nm mit LaB6, 3nm mit W
Beschleunigungsspannung:	max. 30 kV
Vergrößerung:	5 bis 100.000fach
Detektoren:	SE und 4 QBSD
max. Bildauflösung:	3072 x 2304 Pixel

## 4. ERGEBNISSE

### 4.1 Slow Strain Rate Tests (SSRT)

In den SSRT wurden die beiden CrNiMo – Stähle A220 und A975, beide im lösungsgeglühten Zustand, untersucht. In Abb. 4.1 ist eine Gesamtübersicht der Ergebnisse für den Werkstoff A220 zu sehen. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden alle Versuche zweimal durchgeführt, wobei sich nach dem Übereinanderlegen der Kurven eine sehr geringe Abweichung zeigte, das die gute Reproduzierbarkeit widerspiegelt. Die Dehnrates betrug bei allen durchgeführten Versuchen  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

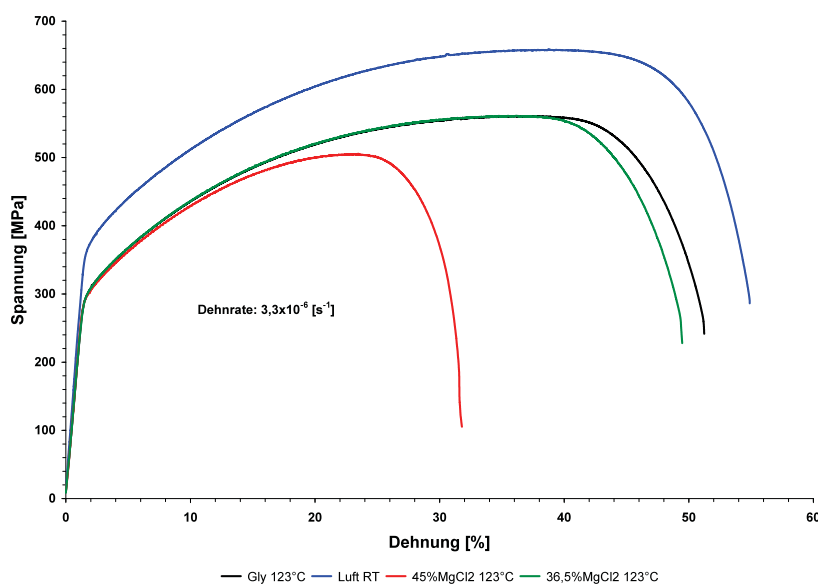


Abb. 4.1: Spannungs- Dehnungs- Kurven in den verschiedenen Medien und Temperaturen der Legierung A220

Abb. 4.2 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Festigkeitswerte der Legierung A220. Daraus ist ersichtlich, dass bei  $123^\circ\text{C}$  die Zugfestigkeit  $R_m$  um etwa 20% und die Dehngrenze  $R_{p0,2}$  um ca. 25% gegenüber Raumtemperatur abnimmt. Die Bruchdehnung  $A$  hat um 6% abgenommen. Glycerin als Prüfmedium wurde deshalb gewählt, da es sich inert gegenüber dem Werkstoff verhält, und als Wärmeübertragungsmedium fungiert.

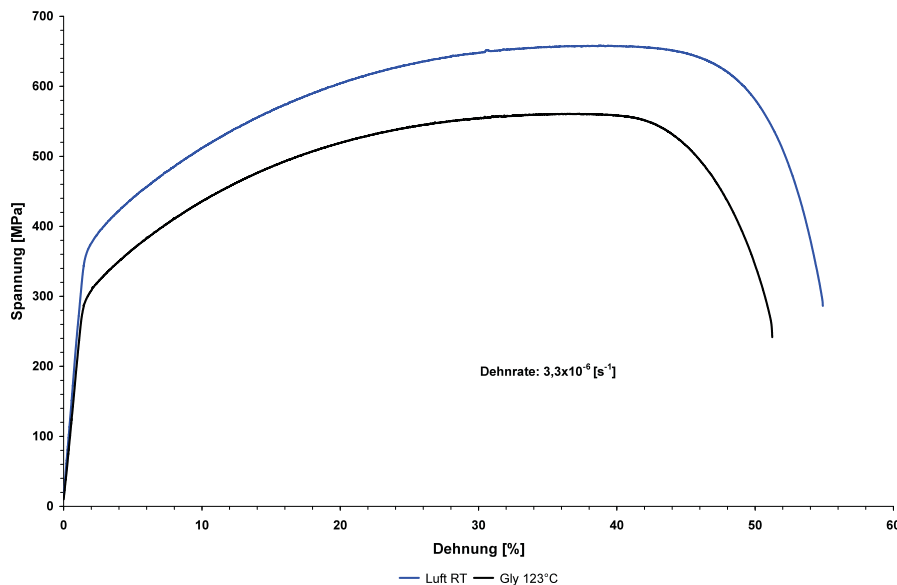


Abb. 4.2: Spannungs- Dehnungs- Kurven bei Raumtemperatur an Luft und in Glyzerin bei 123°C der Legierung A220

Beim Vergleich der beiden Kurven in Abb. 4.1 von Glyzerin und 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  sind keine wesentlichen Änderungen der Werkstoffkennwerte ersichtlich, die Legierung A220 zeigt keine Empfindlichkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion in diesem Korrosionssystem bei  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

In Abb. 4.3 ist ersichtlich, dass in der 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  – Lösung der Werkstoff A220 eine deutliche Änderung der Bruchdehnung aufweist. Sie nimmt gegenüber der 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  - Lösung um 45% ab. Die Probe zeigt deutliche Anzeichen von Spannungsrisskorrosion. Dies ist auch in Abb. 4.5 und in den Stereomikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.12 zu erkennen.

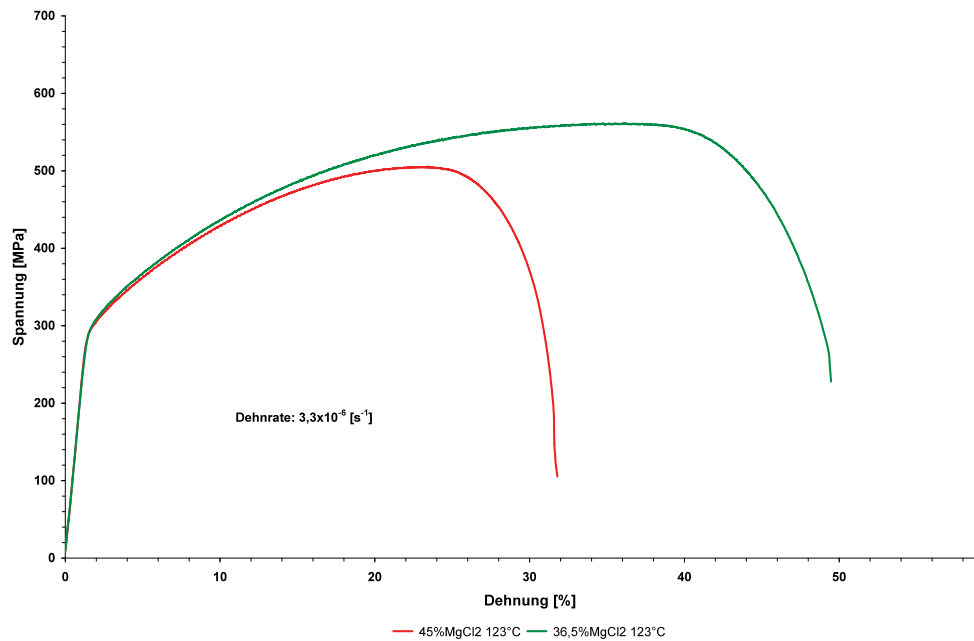


Abb. 4.3: Spannungs- Dehnungs- Kurven bei 123°C in 36,5wt.-% und 45wt.-% MgCl<sub>2</sub> Lösung der Legierung A220

Da aus den SSRT- Versuchen die mechanischen Kenngrößen des Werkstoffes ermittelt wurden, wird anhand von Abb. 4.4 stellvertretend für alle anderen Medien die Ermittlung der Dehngrenze  $R_{p0,2}$  in Glyzerin bei 123°C gezeigt werden.

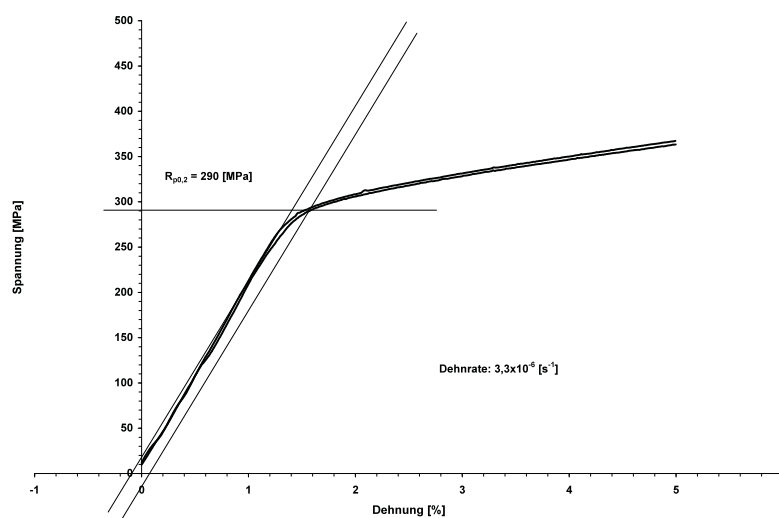


Abb. 4.4: Dehngrenze  $R_{p0,2}$  in Glyzerin bei 123°C der Legierung A220

Eine Gegenüberstellung der einzelnen Proben stellt Abb. 4.5 dar. Daraus ist der Einfluss des Mediums, also die erhöhte Cl<sup>-</sup> Konzentration, auf die Legierung A220 zu sehen. Wie schon die Spannungs- Dehnungs- Kurven zeigten, weist der Werkstoff in



der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung keine Empfindlichkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion auf. In der 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung ist dagegen sehr deutlich die Schädigung zu sehen. Weiters ist zu erkennen, dass die Probe nach Prüfung in 45%  $MgCl_2$  keine metallisch glänzende Oberfläche mehr, sondern eine etwas matt erscheinende mit Korrosionsprodukten behaftete Oberfläche aufweist.

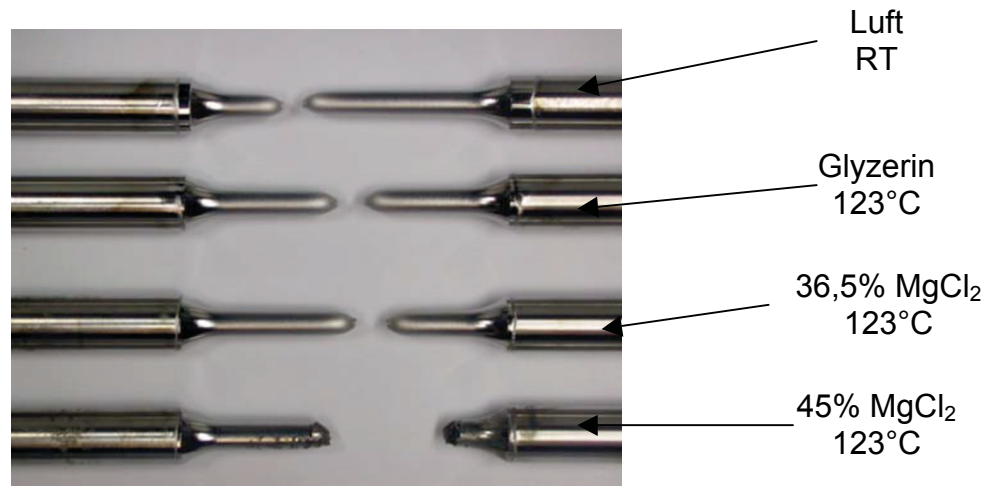


Abb. 4.5: Makroskopische Darstellung der Legierung A220 nach den SSRT Versuchen

Der zweite Werkstoff der in dieser Versuchsreihe behandelt wurde, ist die Legierung A975. Diese Legierung weist gegenüber der Legierung A220 deutlich höhere Cr- und Ni- Gehalte auf. Die genauen Werte sind aus Tabelle 3.1 ersichtlich. Aus dem Schäffler Diagramm ist zu entnehmen, dass sich die Legierung A220 nahe an der Grenze zum Zweiphasengebiet Ferrit – Austenit befindet. Derartige Stähle können daher geringe Ferritmengen und damit verbunden eine geringe Magnetisierbarkeit (höhere magnetische Permeabilität) aufweisen. Anteile von Ferrit wirken in besonders korrosiven Medien negativ auf die Korrosionsbeständigkeit.

In Abb. 4.6 ist eine Gesamtübersicht der verschiedenen Medien und Temperaturen für die Legierung A975 zu sehen. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden auch diese Versuche zweimal durchgeführt, wobei sich nach dem Übereinanderlegen der Kurven eine sehr geringe Abweichung zeigte, das die gute Reproduzierbarkeit bestätigt. Die Dehnrates betrug  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Da sich herausstellte, dass diese Dehnrates zu hoch für die SRK- Initiierung war, wurden in den korrosiven Medien die Dehnrates auf  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  verringert.

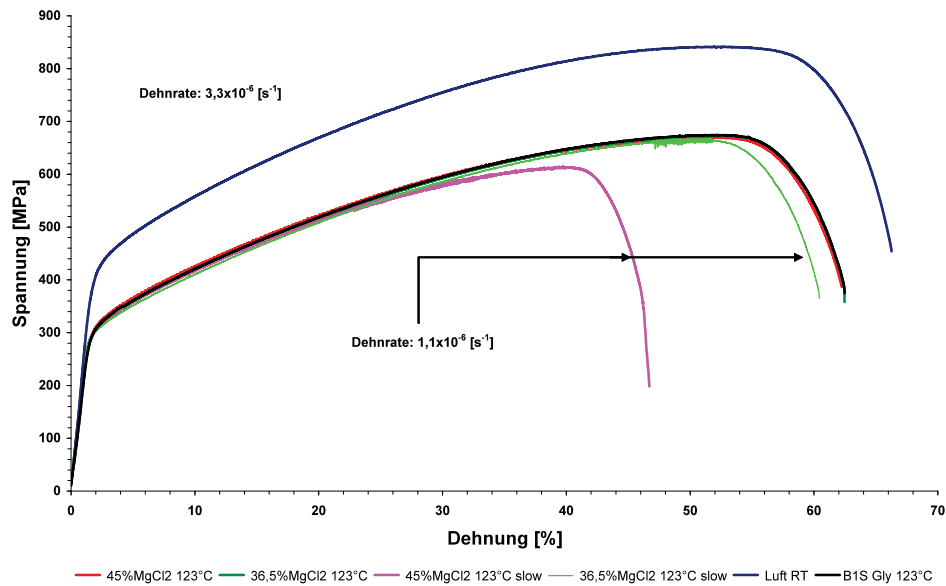


Abb. 4.6: Spannungs- Dehnungs- Kurven in den verschiedenen Medien und Temperaturen der Legierung A975 sowie der unterschiedlichen Dehnraten

Der Einfluss der Temperatur auf die Festigkeitswerte der Legierung A975 ist in Abb. 4.7. dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Zugfestigkeit  $R_m$  und die Dehngrenze  $R_{p0,2}$  um ca. 25% bei 123°C gegenüber Raumtemperatur abnehmen. Die Bruchdehnung A hat um 5% abgenommen.

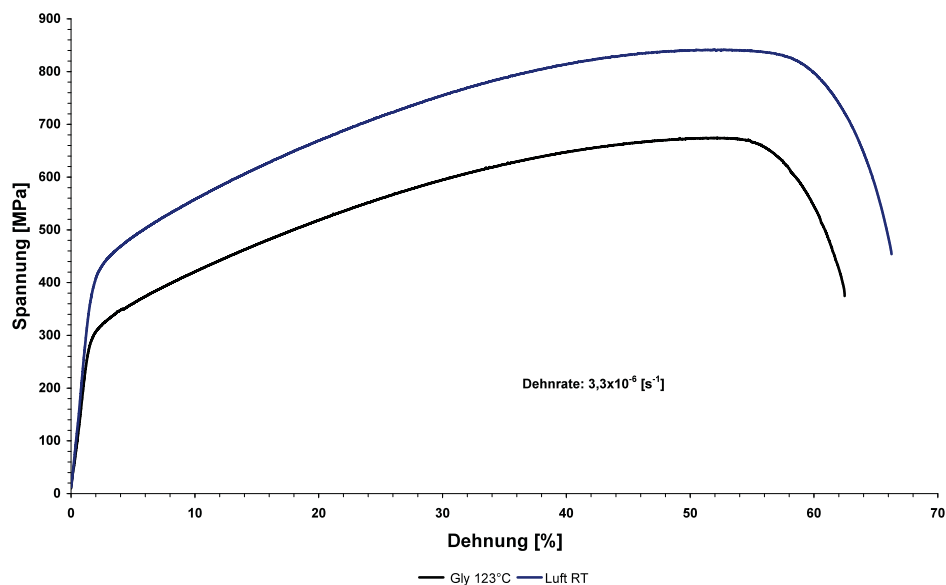


Abb. 4.7: Spannungs- Dehnungs- Kurven bei Raumtemperatur an Luft und in Glyzerin bei 123°C der Legierung A975

Der Einfluss des Chloridgehalts bei der Legierung A975 bei einer Dehnrade von  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $123^\circ\text{C}$  ist in Abb. 4.8 dargestellt.

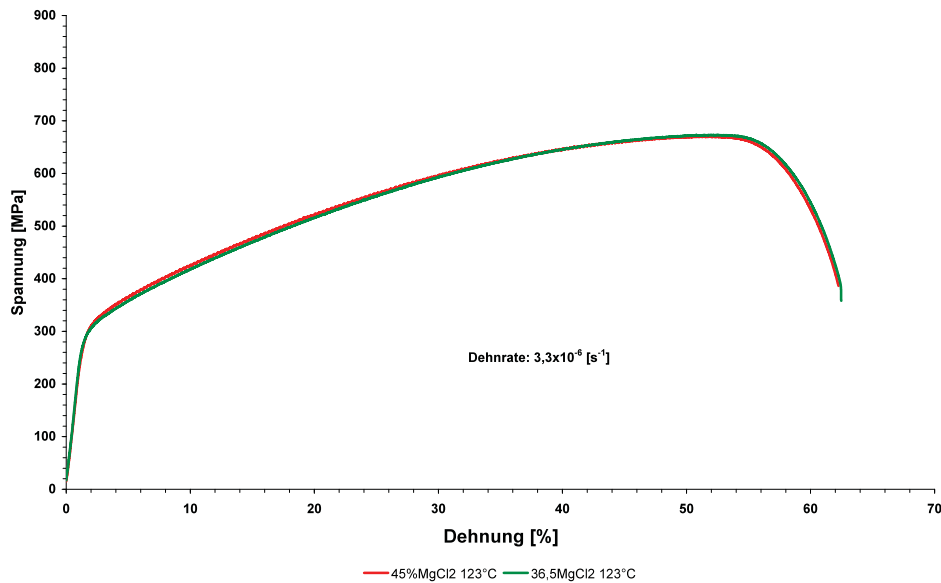


Abb. 4.8: Spannungs- Dehnungs- Kurven bei  $123^\circ\text{C}$  in 36,5wt.-% und 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung der Legierung A975 bei einer Dehnrade von  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Aus diesem Diagramm ist zu sehen, dass die Medien auf die Legierung A975 keine Spannungsrissskorrosion induzierten. Stereomikroskopische Betrachtungen der Proben zeigen aber, dass der Werkstoff doch eine Empfindlichkeit gegenüber Spannungsrissskorrosion aufweist (Abb. 4.12). Daraus folgt, dass im SSRT eine Dehnrade von  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  zu schnell ist. Daher wurden Versuche unter den gleichen Bedingungen, aber bei einer verminderten Dehnrade von  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  wiederholt. Es liegt zumindest in der 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei dieser Dehnrade eine ausgeprägte Anfälligkeit gegen Spannungsrissskorrosion vor.

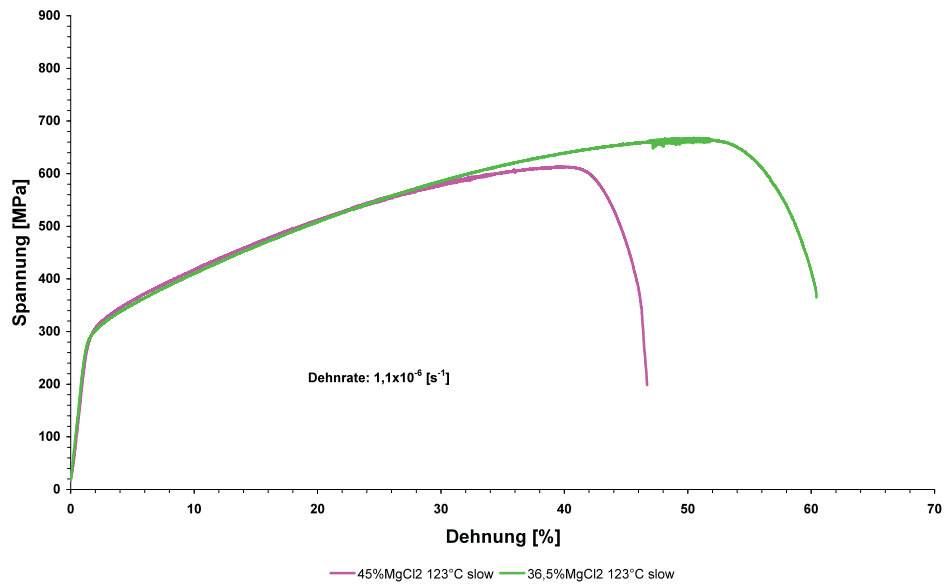


Abb. 4.9: Spannungs-Dehnungs-Kurven bei 123°C in 36,5wt.-% und 45wt.-% MgCl<sub>2</sub> Lösung der Legierung A975 bei einer Dehnrate von  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Die makroskopische Darstellung der Legierung A975 nach den SSRT- Versuchen ist in der Abb. 4.10 zu sehen. Diese soll die geringere Empfindlichkeit gegenüber der Legierung A220 aus Abb. 4.5 wiedergeben.

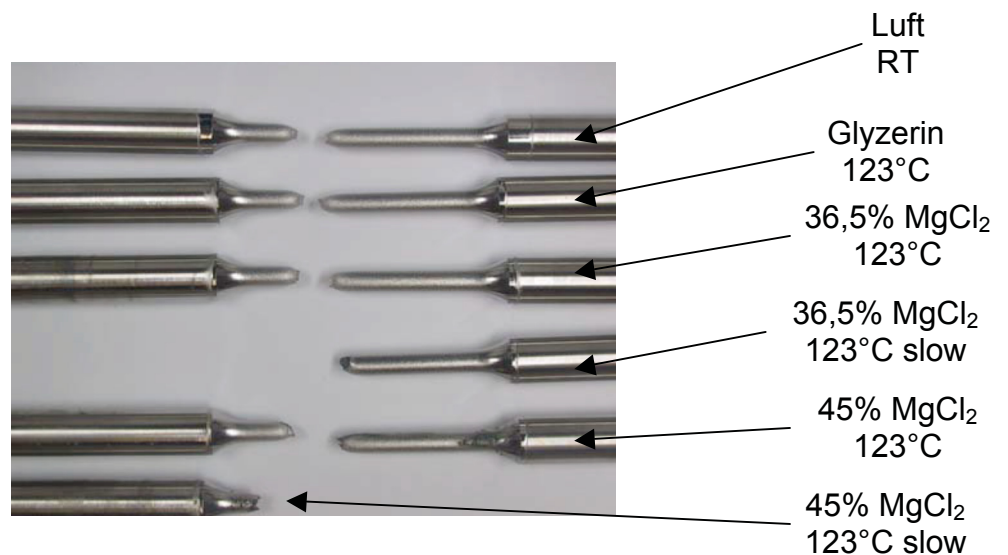
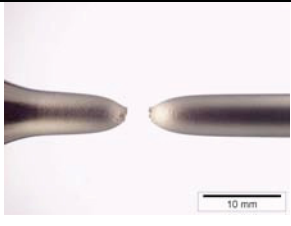
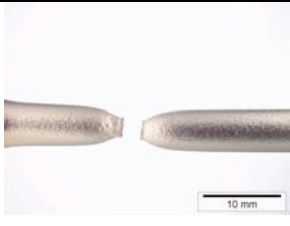
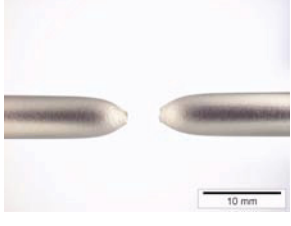


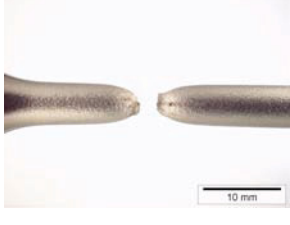
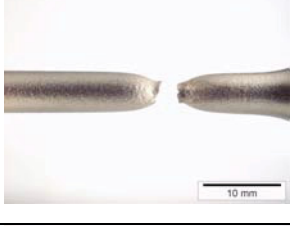


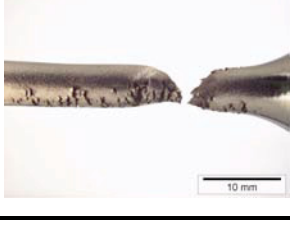


Abb. 4.10: Makroskopische Darstellung der Legierung A975 nach den SSRT Versuchen

Medium	Temp. [°C]	Legierung A220	Legierung A975
Luft	RT		
Glyzerin	123		
36,5.-wt% MgCl <sub>2</sub>	123		
36,5wt.-% MgCl <sub>2</sub> slow	123	/	
45wt.-% MgCl <sub>2</sub>	123		
45wt.-% MgCl <sub>2</sub> slow	123	/	

/ nicht durchgeführt

Abb. 4.11: Stereomikroskopische Übersichtsaufnahmen der SSRT - Proben, die an Luft, Glyzerin, 36,5wt.-%, 45wt.-% MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei RT und 123°C bis zum Bruch gedehnt wurden

Abb. 4.11 zeigt eine stereomikroskopische Gegenüberstellung der beiden Legierungen A220 und A975 in den verschiedenen Medien. Daraus ist ersichtlich, dass die Legierung A220 in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$ -Lösung nur eine geringe Spannungsrissskorrosionsanfälligkeit aufweist. Dagegen ist in der 45wt.-%  $MgCl_2$ -Lösung eine deutliche Zunahme der Rissdichte erkennbar.

Bei der Legierung A975 zeigt sich, wie bereits erwähnt, ein ähnliches Bild. Das Verhalten in der 45wt.-%  $MgCl_2$ -Lösung ist mit dem des A220 in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$ -Lösung vergleichbar. Bei reduzierter Dehnratesieht man dann sehr deutlich die Anfälligkeit des Werkstoffes auf Spannungsrissskorrosion unter diesen Bedingungen.

## 4.2 Constant Load Tests (CLT)

Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenstellung der durchgeführten CLT Versuche der beiden Legierungen A220 und A975 in den beiden Medien 36,5wt.-%  $MgCl_2$  und 45wt.-%  $MgCl_2$  bei einer Temperatur von 123°C.

Tabelle 4.1: Standzeiten der Legierungen A220 und A975 in 36,5 und 45wt.-%  
MgCl<sub>2</sub> Lösungen bei 123°C

Temp. 123°C	Werk- stoff	$\sigma$ [MPa]	% R <sub>p0,2</sub>	Zeit [h]	erster Riss [h]	Werk- stoff	$\sigma$ [MPa]	% R <sub>p0,2</sub>	Zeit [h]	erster Riss [h]	
45 wt.-% MgCl <sub>2</sub>	A220					A975	240	80,4	500	/	
							241	81	500	/	
							263	88,2	500	210	
							269	90,4	500	/	
			297	102,4	500		/	308	103,2	412	71
			297	102,4	310		240	310	103,9	381	71
			298	102,7	500		/				
			302	104	278		#				
			351	121	65,2		8,5	362	121,6	265	95 ↓
			353	121,7	190		143	367	123,3	337	95 ↓
			359	123,7	98		#				
			403	138,8	45		16	404	135,5	433	64
			406	139,9	38		16	408	136,8	253	89 ↓
			408	140,7	47		6	409	137,2	200	17
36,5wt.-%MgCl <sub>2</sub>	A220	357	123,1	500	/						
		360	124,1	500	/						
		378	130,5	500	/	352	118,1	500	/		
		406	140,1	500	/	378	126,9	253,5	41		
		407	140,5	33,3	6	404	135,6	414	81		
		435	150,1	117	22						
		462	159,2	312	258 ↓	432	144,9	279	43		
						461	154,8	119	69		

/ keine Risse

# nicht protokolliert

↓ Werte niedriger

In der Spalte % R<sub>p0,2</sub> ist die Belastungshöhe bezogen auf die R<sub>p0,2</sub> Grenze der jeweiligen Legierung bei 123°C in Glycerin eingetragen.

Die Bezugswerte betragen: A220 R<sub>p0,2</sub> 123°C Gly = 290 MPa

A975 R<sub>p0,2</sub> 123°C Gly = 298 MPa

Diesen Belastungen sind die Standzeiten, in der Tabelle mit Zeit bezeichnet, gegenübergestellt. Weiters wurde zur Charakterisierung der Werkstoffe in den

jeweiligen Korrosionssystemen die Entstehung des ersten Risses visuell mitverfolgt. Dies geschah mehrmals täglich, um ein einigermaßen genaues Ergebnis zu erhalten. Das ist auch bei den meisten Versuchen geglückt, außer bei denjenigen mit ↓ gekennzeichneten Ergebnissen, bei denen die Rissentstehung über das Wochenende geschah und nur eine begrenzte Beobachtung möglich war.

In den Abbildungen Abb. 4.12 bis 4.15 sind die Standzeiten über dem Verhältnis Prüfspannung zu  $R_{p0,2}$  der beiden Legierungen in den verschiedenen Medien bei einer Temperatur von 123°C dargestellt. Die Grenzspannung ist als jene Spannung definiert, bis zu der innerhalb der maximalen Testdauer von 500 Stunden kein Riss auftritt. Weiters sind typische stereomikroskopische Aufnahmen der jeweiligen Testreihen über den Diagrammen festgehalten.

Vergleicht man die beiden Legierungen A220 mit A975 in der 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung bei einer Temperatur von 123°C aus den Abbildungen Abb. 4.13 mit Abb. 4.15, so stellt man fest, dass die Grenzspannungen in einen ähnlichen Bereich von 0,9 bzw. 1,0 des Verhältnis Prüfspannung zu  $R_{p0,2}$  liegen. Es lässt sich jedoch die Tendenz erkennen, dass der höher legierte Werkstoff A975 bei steigender Belastung höhere Standzeiten im Vergleich zur Legierung A220 aufweist. Ob diese Aussage auch bei dem milderen Medium (Abb. 4.12 und 4.14), der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung zutrifft, ist nicht zu beurteilen, da hier das Streuband größer ist, und es noch zusätzlicher Versuche bedarf.

Bei der Gegenüberstellung der einzelnen Legierungen vom milderen zu dem aggressiveren Medium, erkennt man die Steigerung der Grenzspannung beim milderen Medium. Diese Vergleiche sind aus Abb. 4.12 mit Abb. 4.13 bzw. Abb. 4.14 mit Abb. 4.15 ersichtlich.

Durch den Vergleich Standzeit zum Ersten beobachteten Riss lässt sich die Aussage treffen, dass im weniger hoch legierten Werkstoff A220 die Rissindizierung nach 50% bezogen auf die Standzeit stattfand. Beim höher legierten Werkstoff liegt dieser Wert bei 25%. Diese Beobachtung besagt somit, dass die Rissfortschrittsgeschwindigkeit im höher legierten Werkstoff A975 langsamer ist.

Weiteres ist aus den stereomikroskopischen Abbildungen zu sehen, dass mit zunehmender Aggressivität des Mediums die Rissdichte steigt



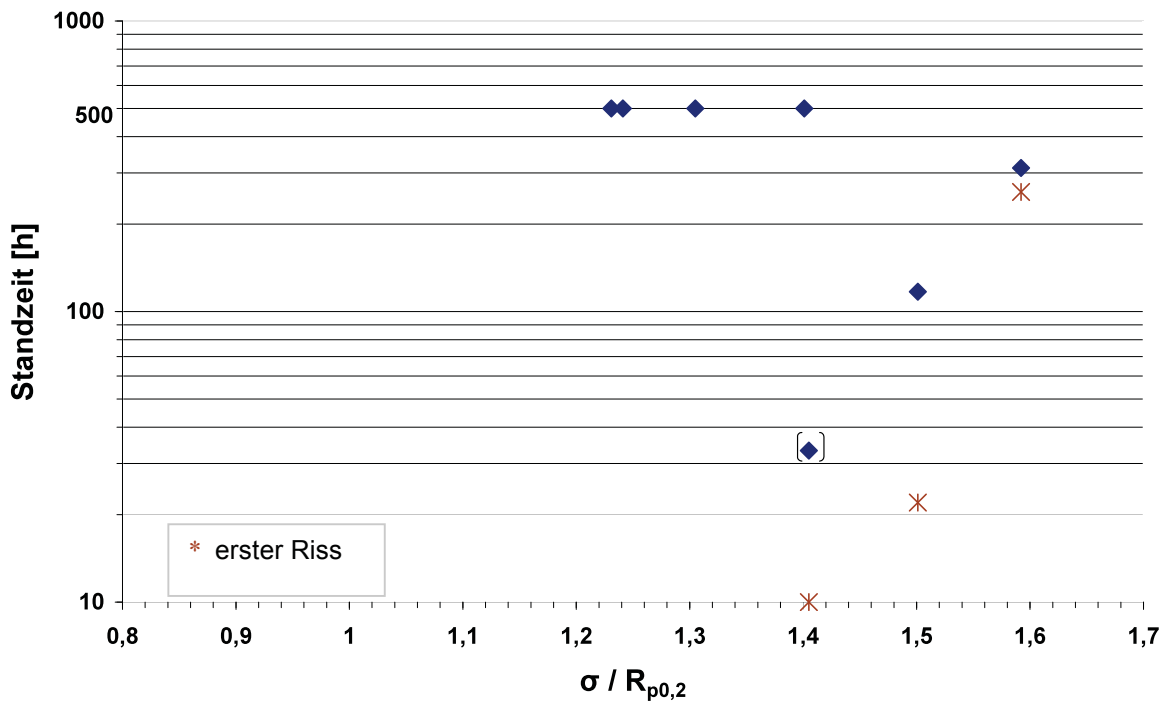
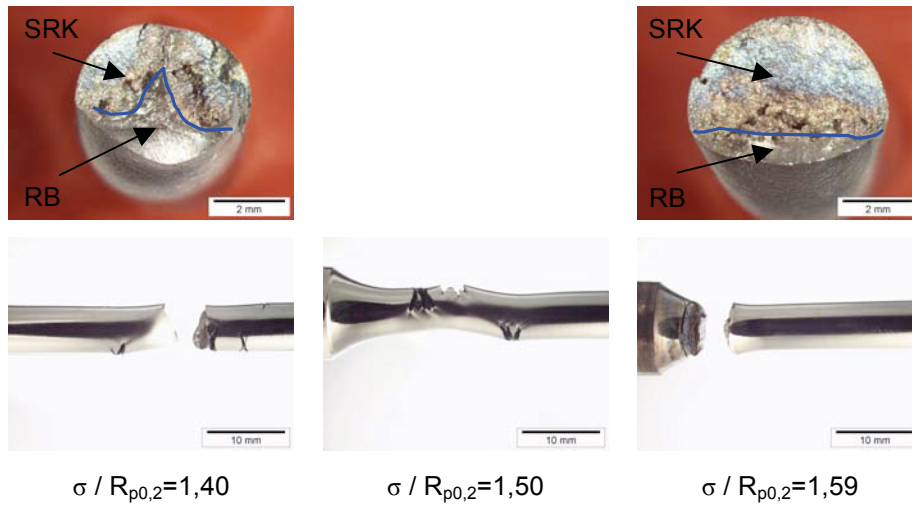


Abb. 4.12: CLT-Standzeiten und Bruchaussehen der Legierung A220 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

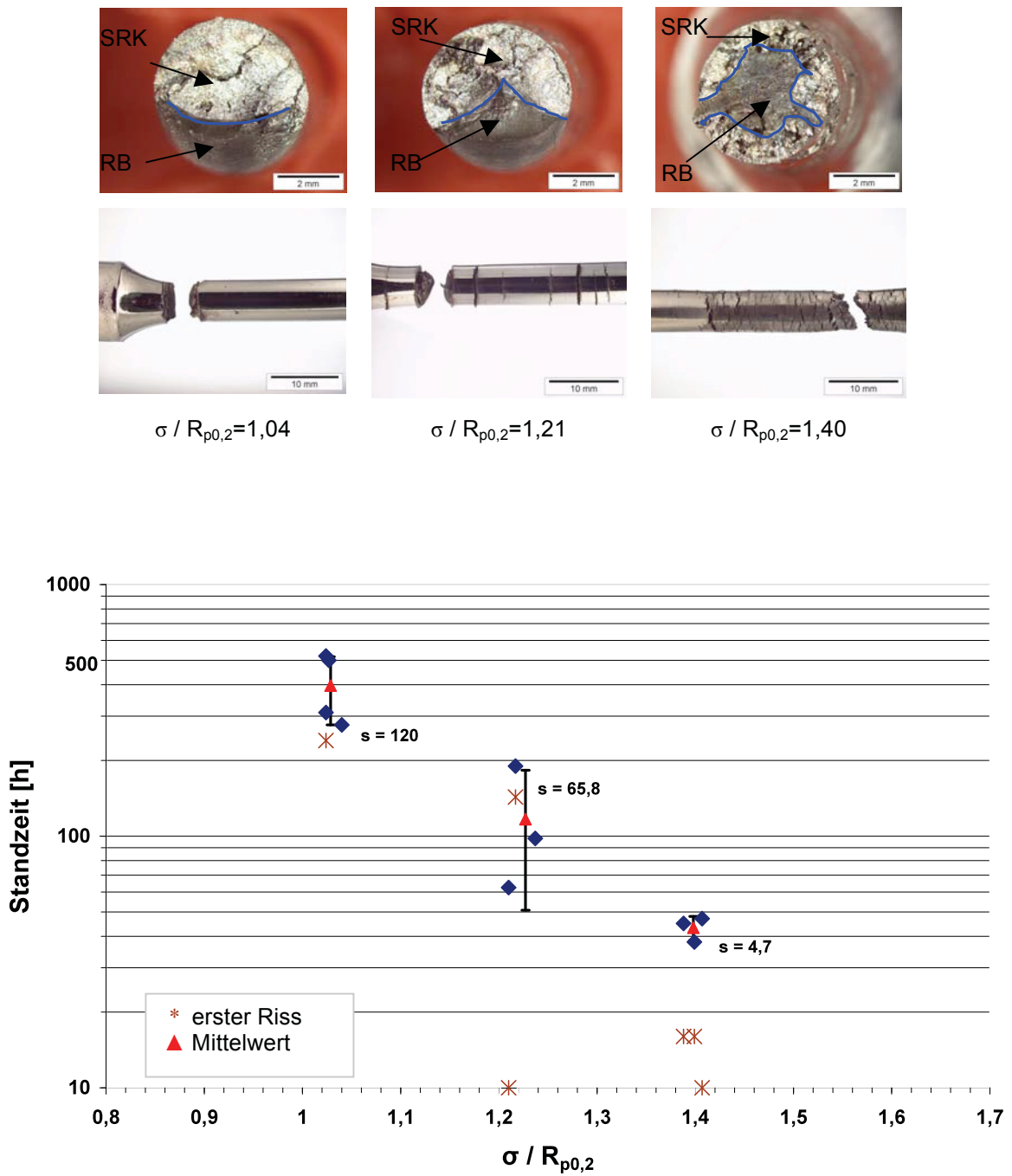


Abb. 4.13: CLT-Standzeiten und Bruchaussehen der Legierung A220 in 45wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

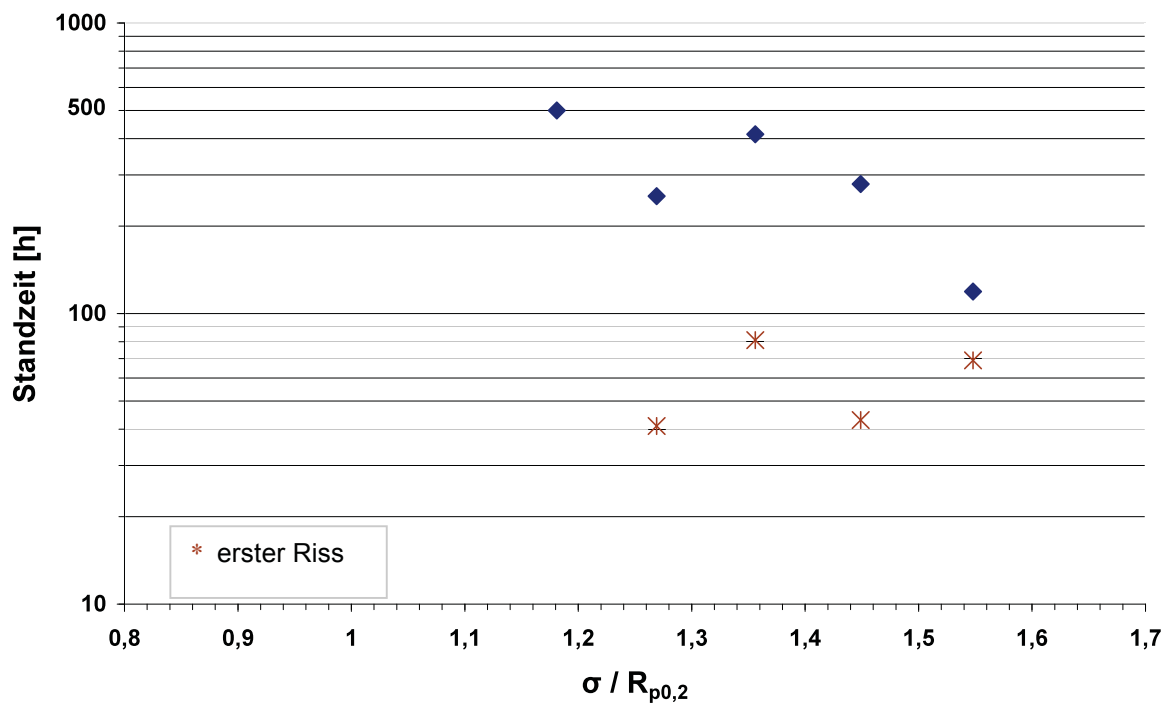
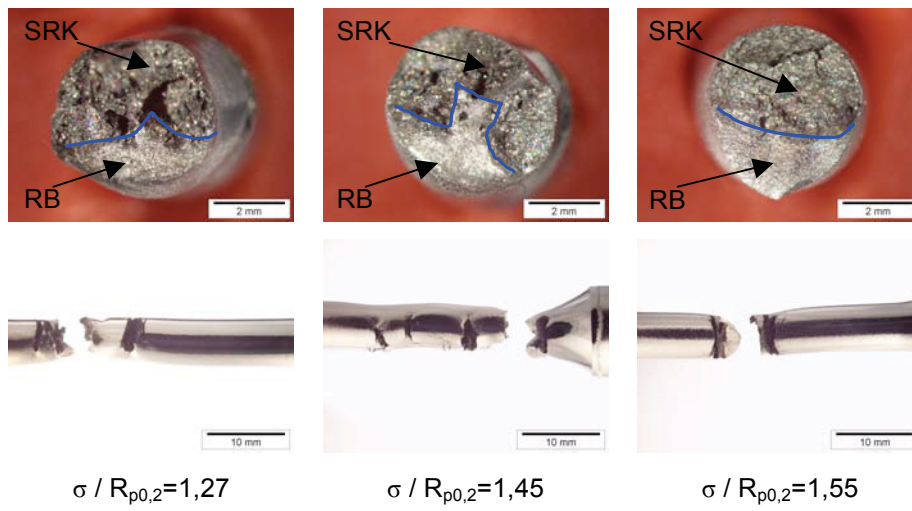


Abb. 4.14: CLT-Standzeiten und Bruchaussehen der Legierung A975 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

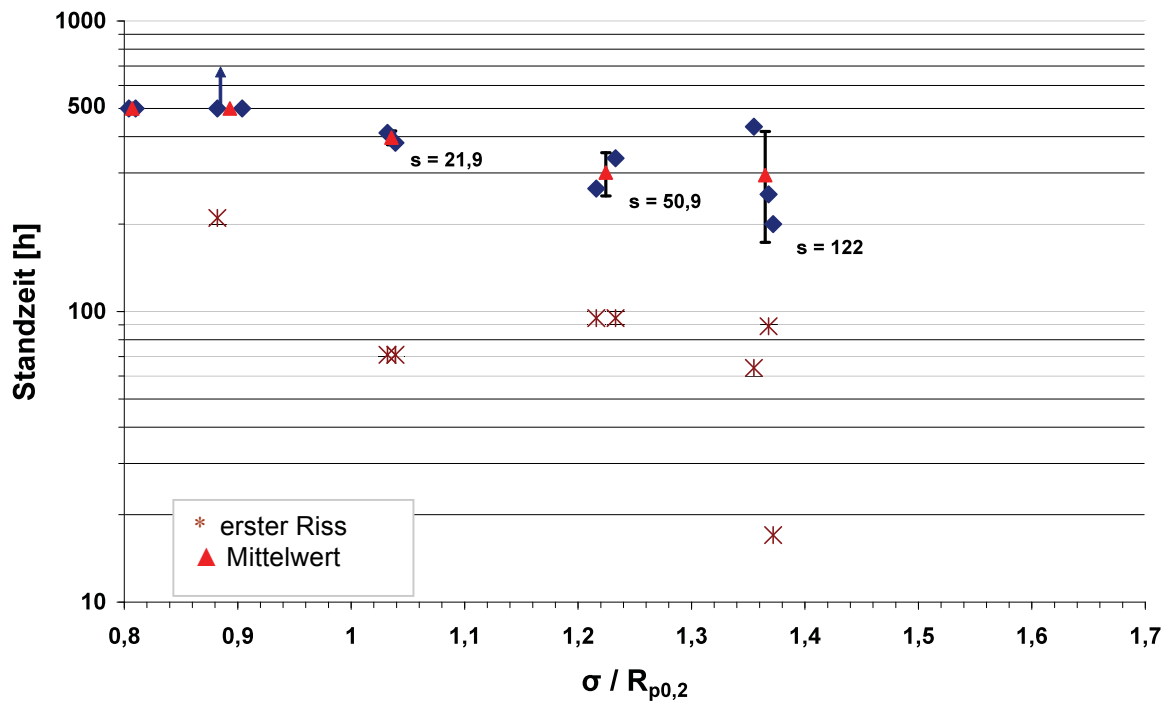
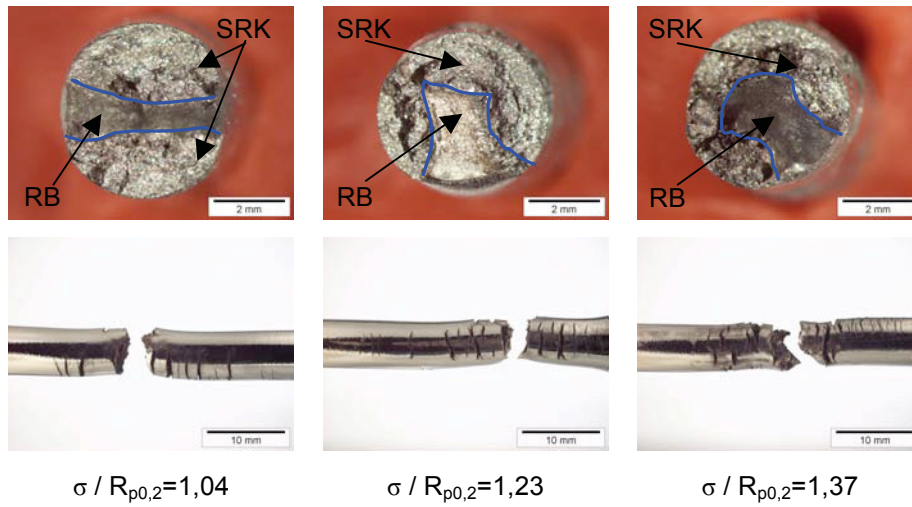


Abb. 4.15: CLT-Standzeiten und Bruchaussehen der Legierung A975 in 45wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

In Tabelle 4.2 ist die Bestimmung der Grenzspannungen aus den Abb. 4.12 bis Abb. 4.15 zusammengefasst und in absoluten Werten eingetragen.

Tabelle 4.2: Grenzspannungen der Legierungen A220 und A975 in 36,5 und 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösungen bei 123°C

Temp. 123°C	Werkstoff	Grenzspannung [MPa]	Werkstoff	Grenzspannung [MPa]
45 wt.-% $MgCl_2$	A220	290 % $R_{p0,2}$ = 100	A975	268 % $R_{p0,2}$ = 90
36,5 wt.-% $MgCl_2$		406 % $R_{p0,2}$ = 140		358 % $R_{p0,2}$ = 120

### 4.3 Elektrochemie

Die Abbildung Abb. 4.16 zeigt die Stromdichte – Potentialkurven der Legierungen A220 und A975. Als Prüfmedien wurden eine 36,5wt.-%  $MgCl_2$  und eine 45wt.-%  $MgCl_2$  bei einer Temperatur von 123°C verwendet. Da die Versuchsdurchführung sehr sensibel auf Änderungen der Prüfparameter reagiert, wurden sämtliche Versuche dreimal durchgeführt.

Auf Grund der Tatsache, dass das Ruhepotential der verwendeten Ag/AgCl – Elektrode nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  mV angegeben werden kann, können Potentialunterschiede von 20 mV in einer seriösen Ergebnisauswertung und Interpretation nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit erst Potentialdifferenzen von  $\geq 50$  mV als signifikante Unterschiede betrachtet und diskutiert.

Wegen der oben beschriebenen Einschränkungen lässt sich aus der Abb. 4.16a-c erkennen, dass die Reproduzierbarkeit dieser Versuche sehr gut ist. Lediglich in Abb. 4.16d ist zu sehen, dass die max. Abweichung der Ruhepotentiale 110 mV beträgt.

Da die Kurvenform der Probe B2E keinen so gleichmäßigen Verlauf aufweist, wird diese daher für weitere Betrachtungen nicht verwendet.

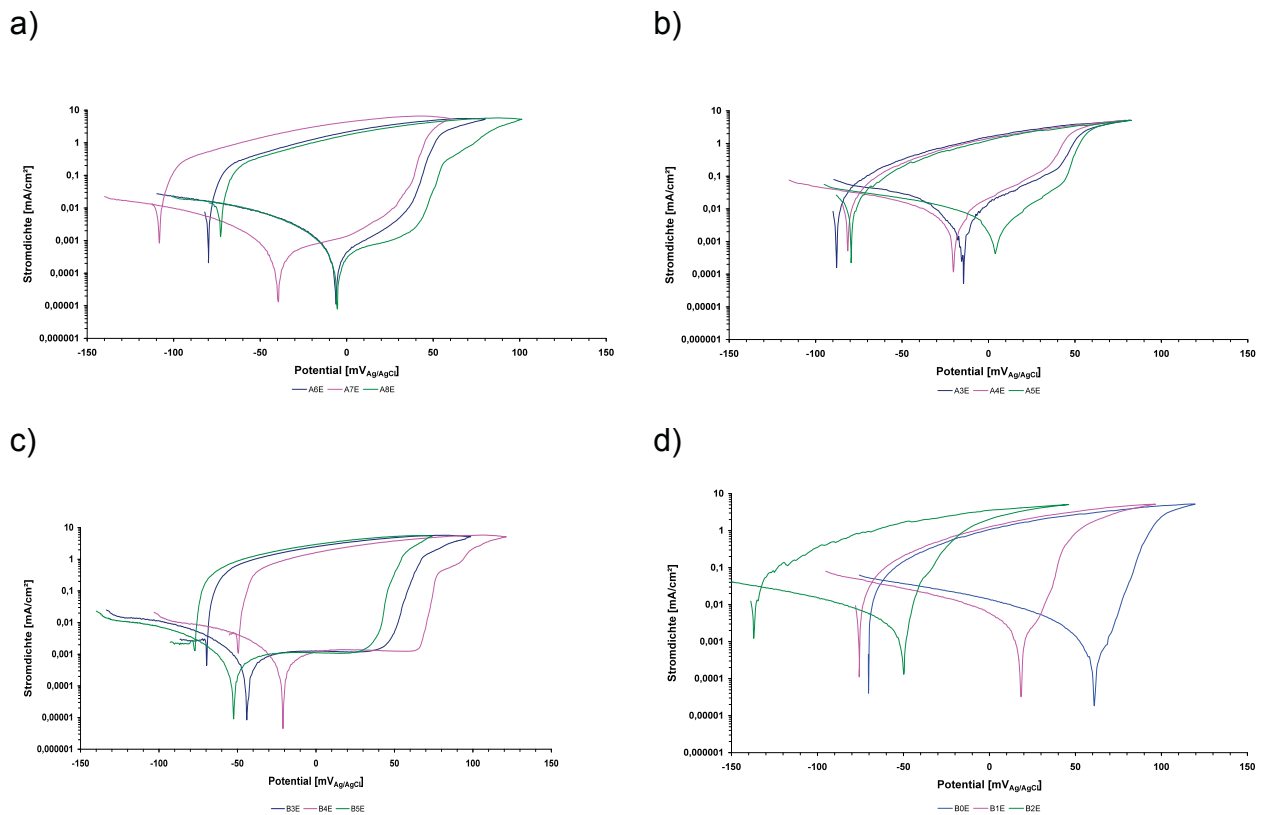


Abb. 4.16: Stromdichte – Potential - Kurven der Legierungen

- a) A220 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123°C
- b) A220 in 45wt.-%MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123°C
- c) A975 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123°C
- d) A975 in 45wt.-%MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123°C

Es zeigte sich, dass die Reproduzierbarkeit mit dieser Versuchsanlage sehr gut ist, und die Abweichungen der Messwerte in dem zuvor beschriebenen Toleranzbereich liegen. Daher wurde aus den jeweiligen Kurvenscharen eine repräsentative Messung entnommen, welche für die weitere Diskussion verwendet wird.

Es wurde mit Hilfe der Tafelgeraden - Methode aus dem kathodischen Bereich der Polarisation die Korrosionsstromdichte im Ruhepotential  $U_0$  bestimmt. Neben der Korrosionsstromdichte  $I_{\text{korr}}$  sind noch Durchbruchpotential  $U_d$  und Repassivierungspotential  $U_{\text{repass}}$  von praktischer Bedeutung.

Vergleicht man die Legierung A220 in der 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung mit der 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung bei  $123^\circ\text{C}$ , so sieht man, dass in der Lage der einzelnen Potentiale kein signifikanter Unterschied vorliegt, jedoch ist die Korrosionsstromdichte in der milderen 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung um eine Größenordnung niedriger (Abb. 4.17 und Abb. 4.18). Weiters ist kein ausgeprägter Passivbereich erkennbar.

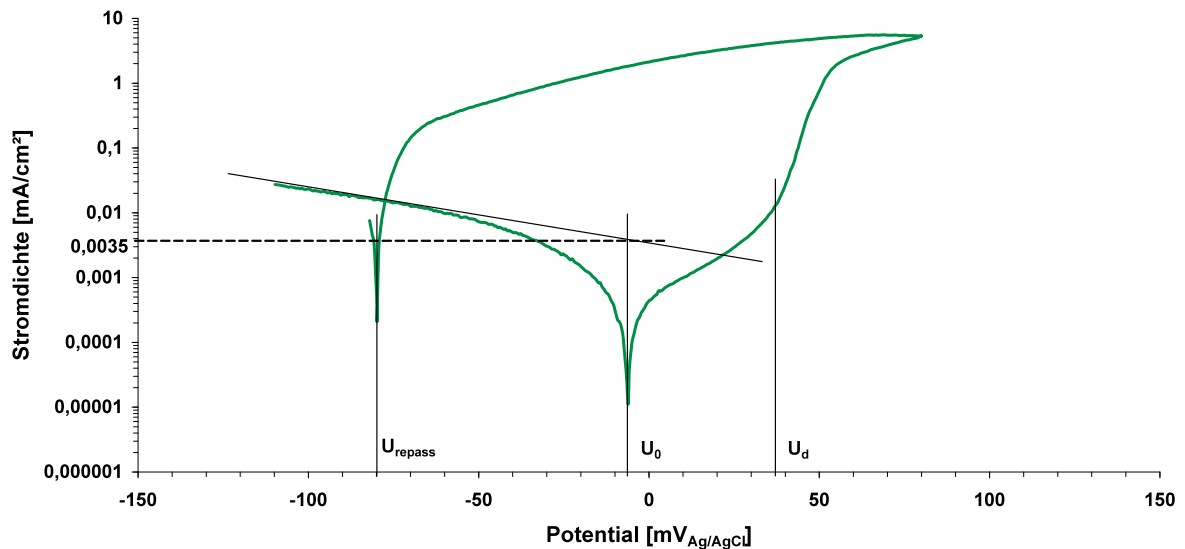


Abb. 4.17: Stromdichte-Potential-Kurve der Legierung A220 in 36,5wt.-% $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $123^\circ\text{C}$

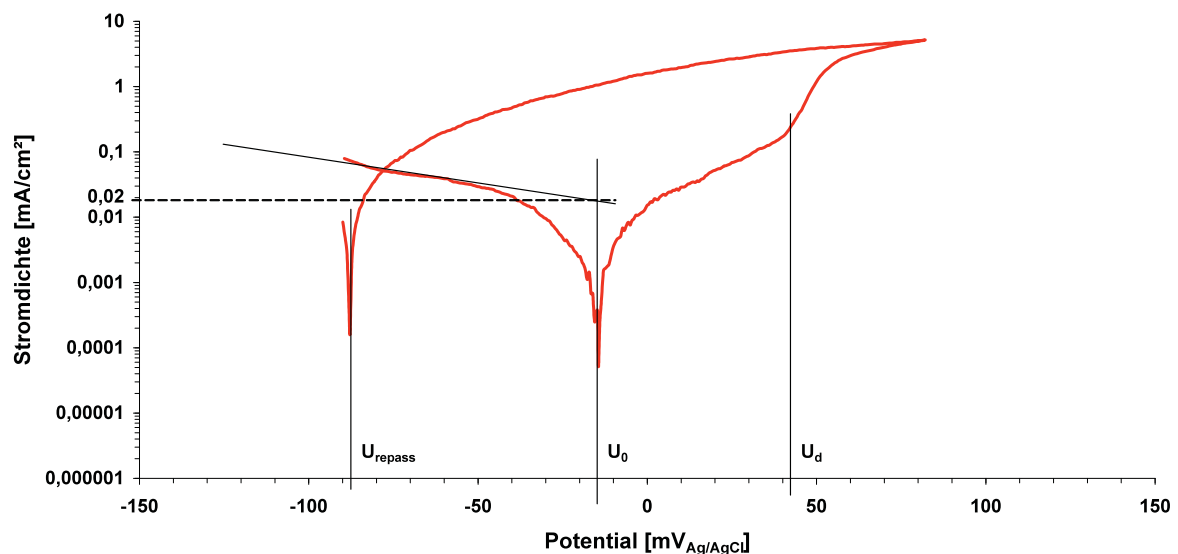


Abb. 4.18: Stromdichte-Potential-Kurve der Legierung A220 in 45wt.-% $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $123^\circ\text{C}$

Beim Vergleich der Legierung A975 in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung und der 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung bei jeweils  $123^\circ C$  ist im Gegensatz zur Legierung A220 ein ausgeprägter Passivierungsbereich in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung ersichtlich. Dieser erstreckt sich in einer Länge von 90 mV vom Ruhepotential bis zum Durchbruchpotential. Bei weiterer Steigerung des Potentials erfolgt plötzlich ein deutlicher Anstieg der Stromdichte, wobei Lochkorrosion eintritt.

Weiters ist zu bemerken, dass die Legierung A975 keinen Anstieg der Korrosionsstromdichte im aggressiveren Medium beim Ruhepotential aufweist, wie es bei der Legierung A220 der Fall war.

Auffällig ist auch, dass bei allen Versuchen das Repassivierungspotential bei unedleren Werten als das Ruhepotential liegt. Dies hat zur Folge, dass bei einer mechanischen Verletzung der Passivschicht der Werkstoff angegriffen wird und keine Repassivierung erfolgen kann.

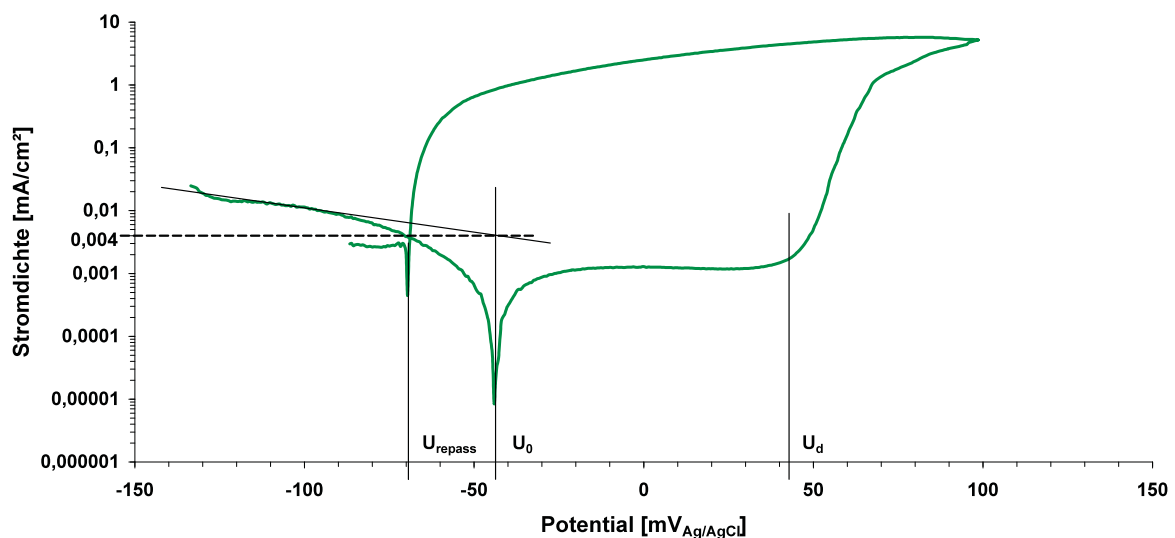


Abb. 4.19: Stromdichte-Potential-Kurve der Legierung A975 in 36,5wt.-% $MgCl_2$ -Lösung bei  $123^\circ C$



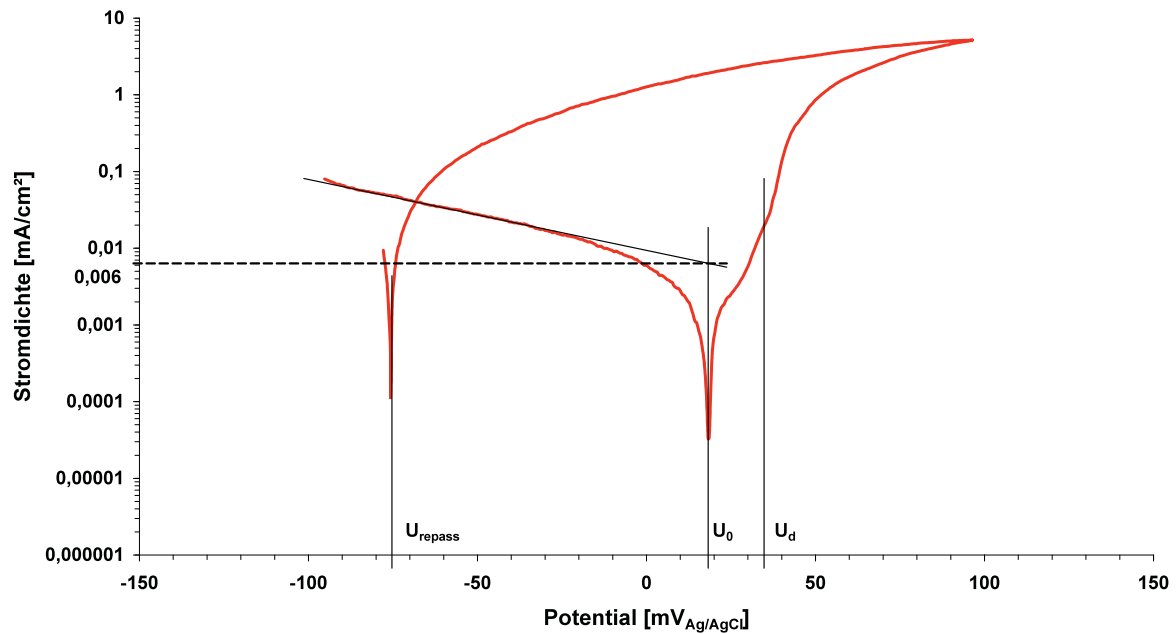


Abb. 4.20: Stromdichte-Potential-Kurve der Legierung A975  
in 45wt.-%MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123°C

#### 4.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In den Abb. 4.23 bis 4.24 sind REM- Aufnahmen zu sehen, bei denen jeweils dieselbe Legierung im selben Medium bei konstanter Temperatur aber bei unterschiedlichen Belastungen aus den CLT Versuchen verglichen wird. Die stereomikroskopischen Abbildungen dieser Bruchflächen sind aus den Abb. 4.12 bis 4.15 zu enthalten.

Die Legierung A220 in 36,5wt.-% MgCl<sub>2</sub> bei 123°C ist in Abb. 4.21 a bis e) dargestellt, wobei Abb. 4.21 a) und e) eine Gesamtübersicht der Bruchflächen zeigen. Daraus lässt sich erkennen, dass sich das Bruchaussehen der Probe von der Rissinduzierung am Rande bis hin zur Restbruchfläche ändert. Der überwiegende Teil der durch Spannungsrissskorrosion geschädigten Bruchfläche ist transkristallin, welche in den Abb. 4.21 b) und c) in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt ist. Danach folgt ein schmaler Bereich zum Übergang zur Restbruchfläche mit interkristallinem Charakteristik Bruchaussehen (Abb. 4.22 d). Erklärt kann dies damit werden, dass sich im stark verformten Material Versetzungen an den Korngrenzen

aufgestaut haben und die Gleitebenen dadurch verfestigen. Andererseits kann aber auch eine Spannungsüberhöhung an Korngrenzen als Wasserstoffsenke wirken, wobei sich die Festigkeit im Korngrenzbereich verringert. Der Restbruchanteil (vergleiche Abb. 4.12) ist rein duktil.

In Abb. 4.21 e) ist eine Gesamtübersicht der Legierung A220 im selben Medium bei gleicher Temperatur aber bei einer um 20% höheren Belastung zu sehen. Auch diese Bruchfläche weist in Gebieten der durch Spannungsrisskorrosion geschädigten Bereiche eine Mischform von transkristallinem und interkristallinem Bruchgeschehen auf. Im Unterschied zur Abb. 4.21 a) ist die duktile Restbruchfläche kleiner, und der interkristalline Anteil ist nicht so stark ausgeprägt.

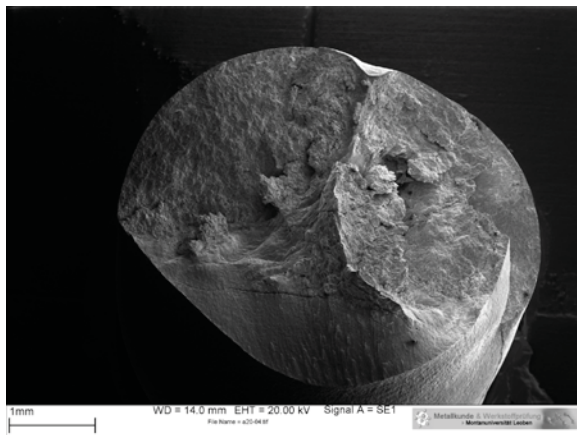
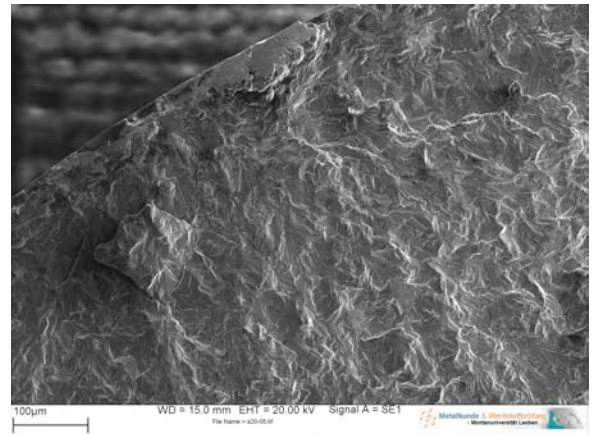
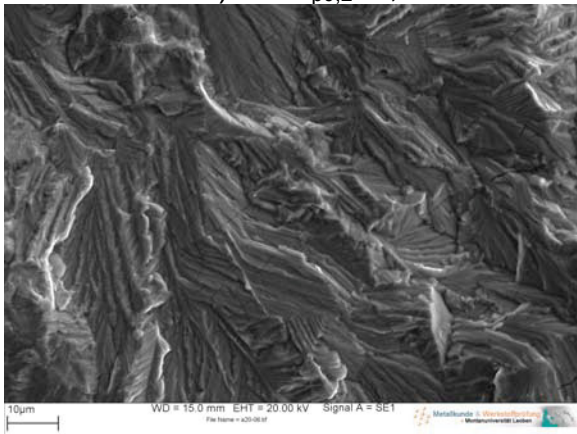
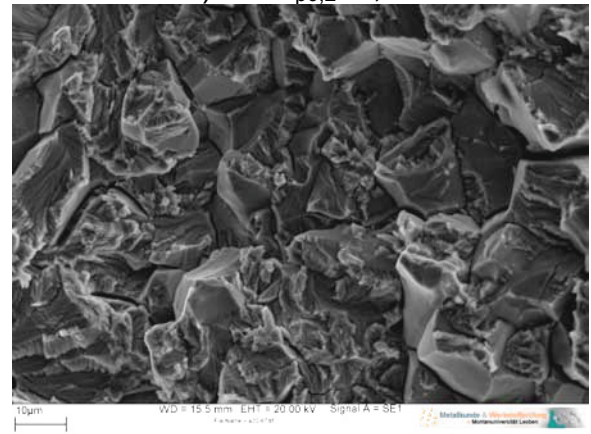
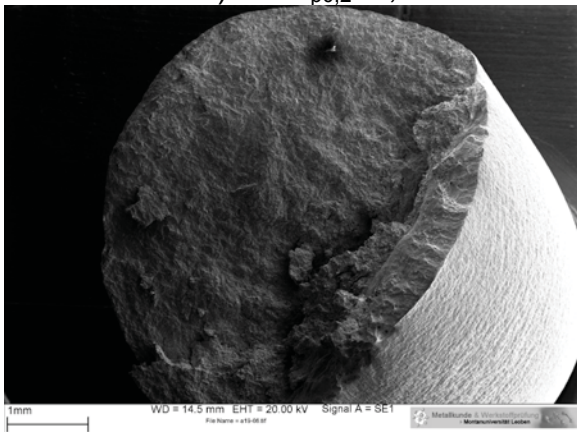
a)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,40$ b)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,40$ c)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,40$ d)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,40$ e)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,59$ 

Abb. 4.21 REM Aufnahmen der Legierung A220 in 36,5wt.-%  $MgCl_2$  bei 123°C aus CLT-Versuchen bei unterschiedlichen Belastungen

Die REM Aufnahmen der Bruchflächen der Legierung A220 in der aggressiveren 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung bei 123°C sind in den Abb. 4.22 a) bis d) zu sehen. Hierbei ist zu bemerken, dass in diesem Medium der gesamte Teil der durch Spannungsrisskorrosion entstandenen Bruchfläche, sowohl bei niedriger als auch bei höherer Belastung, ein transkristallines Erscheinungsbild zeigt. Der durch

Gewaltbruch aufgrund von Spannungsüberhöhung entstandene Restbruch weist duktiles Aussehen in Form eines feinen Wabenbruchs auf.

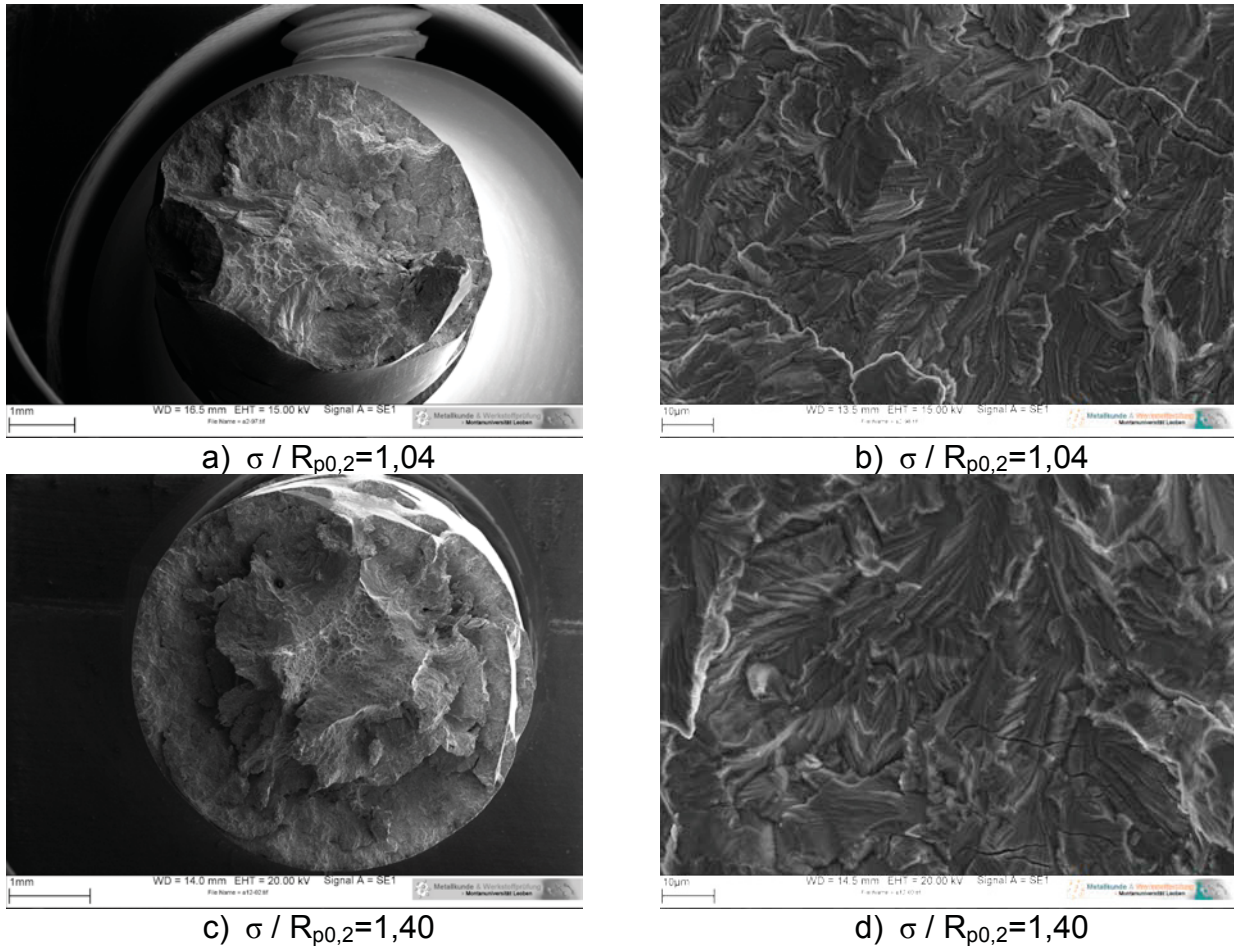


Abb. 4.22 REM Aufnahmen der Legierung A220 in 45wt.-%  $MgCl_2$  bei 123°C aus CLT-Versuchen bei unterschiedlichen Belastungen

Analoge Untersuchungen wurden für die Legierung A975 durchgeführt. In der Abb. 4.23 a) bis c) sind die Aufnahmen in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  und in der Abb. 4.24 a) bis c) in der 45wt.-%  $MgCl_2$  bei 123°C aufgelistet.

Bei dieser Legierung ist bei beiden Lösungen und bei allen Belastungen kein interkristalliner Rissfortschritt vorhanden.

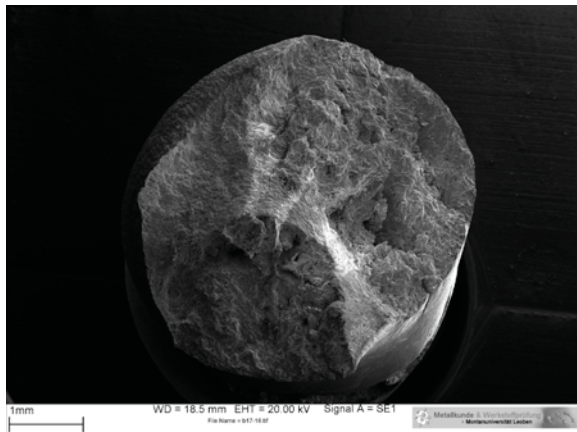
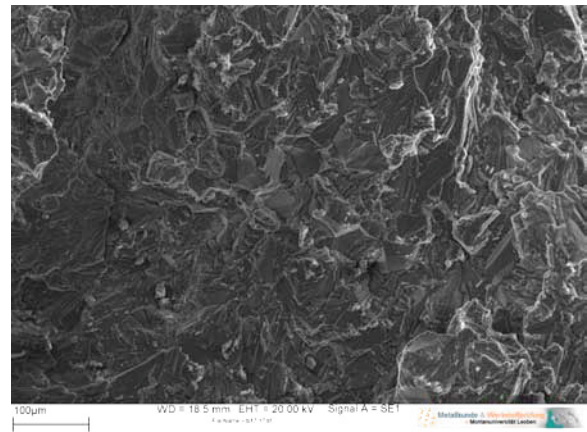
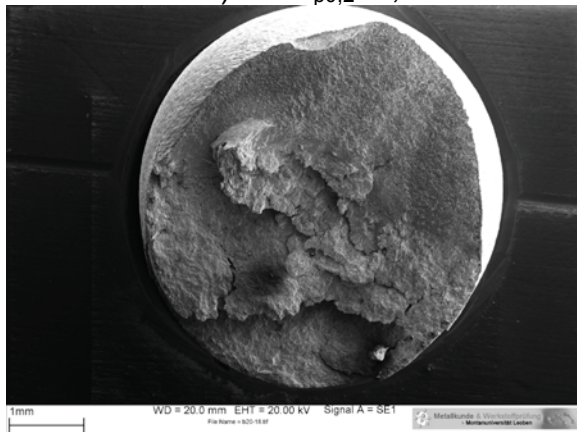
a)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,45$ b)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,45$ c)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,55$ 

Abb. 4.23 REM Aufnahmen der Legierung A975 in 36,5wt.-%  $MgCl_2$  bei 123°C aus CLT-Versuchen bei unterschiedlichen Belastungen

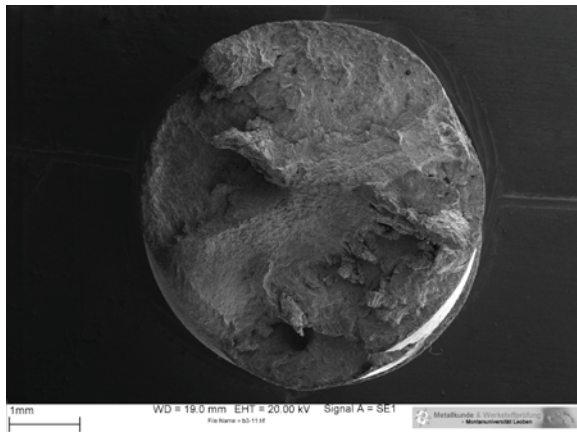
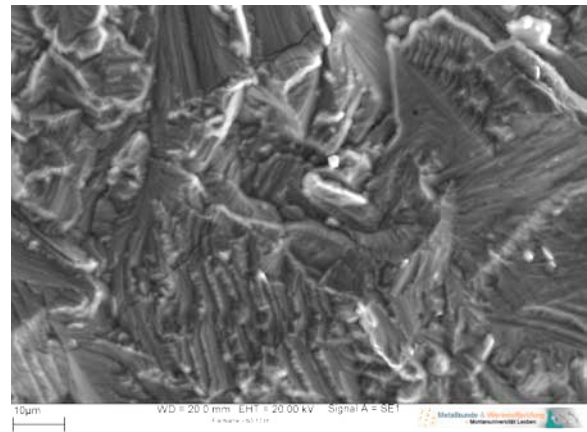
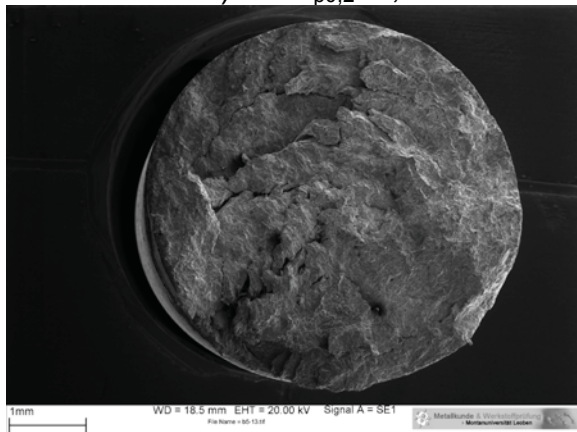
a)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,23$ b)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,23$ c)  $\sigma / R_{p0,2} = 1,37$ 

Abb. 4.24 REM Aufnahmen der Legierung A975 in 45wt.-% MgCl<sub>2</sub> bei 123°C aus CLT-Versuchen bei unterschiedlichen Belastungen

## 5. DISKUSSION

In dieser Arbeit wurden die beiden nickelstabilisierten Austenite der Böhlerqualitäten A220 und A975 auf Werkstoffschädigung und –versagen durch chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion bei einer Temperatur von 123°C in den beiden Medien mit folgenden Methoden untersucht:

- Slow Strain Rate Tests (SSRT)
- Constant Load Tests (CLT)
- Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen
- Morphologie - Lichtmikroskopie
  - Rasterelektronenmikroskopie (REM)

### - Slow Strain Rate Tests (SSRT)

Bei der Ermittlung der mechanischen Kennwerte der beiden Legierungen in Luft bei RT und in Glycerin bei 123°C ist bei der Dehngrenze  $R_{p0,2}$  kein nennenswerter Unterschied zu erkennen. Bei der Zugfestigkeit  $R_m$  liegt allerdings die Legierung A975 gegenüber der Legierung A220 bei einem höheren Wert. Dies ist damit zu erklären, dass der Werkstoff A975 insbesondere einen höheren Stickstoffanteil aufweist. Er erhöht in austenitischen Stählen die Festigkeit und vor allem die Streckgrenze sowie die mechanischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur.

Untersuchungen in den chloridhaltigen Medien an der Legierung A220 zeigten, dass dieser Werkstoff in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung eine nur sehr geringe Auffälligkeit aufweist. In der 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung weist dieser Werkstoff allerdings eine ausgeprägte Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion auf. Dies kommt durch die erhöhte Rissdichte an der Messlänge und der Absenkung der Bruchdehnung zum Ausdruck.

Anders verhält sich der höher legierte A975. Er weist weder in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung noch in der aggressiveren 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung Spannungsrisskorrosion auf. Dies führte zu der Überlegung, dass die gewählte Dehnrates von  $3,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  zu hoch ist, und dass damit die untere Grenze dieses kritischen Korrosionssystems,

welches das Aufreißen von Deckschichten verursacht, übergangen wurde. Ursache dafür ist die hohe Legierungslage des Werkstoffes A975, insbesondere die positive Wirkung des Nickels. Daher wurde diese Versuchsreihe mit einer Dehnrage von  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  wiederholt.

In Abb. 5.1: ist der Zusammenhang zwischen Dehnrage und Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit graphisch dargestellt.

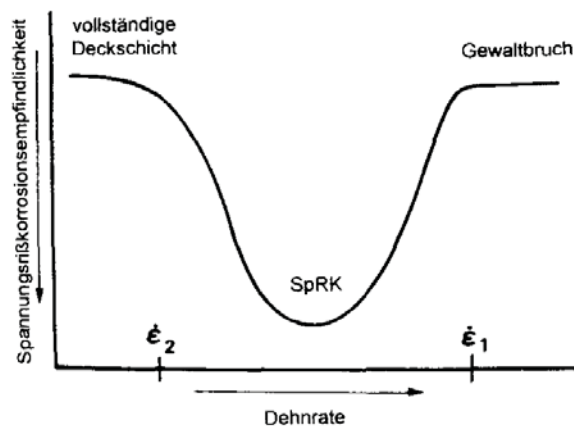


Abb. 5.1: Einfluss der Dehnrage auf die Empfindlichkeit kritischer Systeme „Werkstoff und Angriffsmittel“ für Spannungsrisskorrosion [53]

Die untere Grenze ( $\dot{\epsilon}_2$ ) charakterisiert die Aktivierung z.B. durch das Aufreißen von Deckschichten (Passivschichten), die obere ( $\dot{\epsilon}_1$ ) den Übergang zum Gewaltbruch. Spannungsrisskorrosion erfolgt jedoch nur innerhalb der kritischen Grenzwerte (Grenzkonzentration, -potential und -temperatur) des Systems [55], welches zur Ermittlung der kritischen Systemparameter genutzt werden kann. Daneben lässt sich durch Dehnungswechsel auch die dehnungsinduzierte Spannungsrisskorrosion erkennen.

Die Legierung A975 zeigt in der 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung keine Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion, sehr wohl aber in der 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung, da die Proben eine hohe Rissdichte aufweisen und die Einschnürung nicht sehr ausgeprägt bzw. die Bruchdehnung geringer ist. Der Werkstoff A975 ist bei diesen Parametern nicht mehr Spannungsrisskorrosionsbeständig.



## - Constant Load Tests (CLT)

Das Ziel dieser Untersuchungsmethode ist es, dass unter praxisnahen Bedingungen eine Grenzspannung ermittelt wird, die es ermöglicht die beiden Werkstoffe, bei Änderungen der Parameter Konzentration, Temperatur und Belastung zu vergleichen. Auf eine Änderung der Temperatur wurde bewusst verzichtet, um die Einflussfaktoren gering zu halten, damit eine bessere Vergleichbarkeit der Werkstoffe bei Änderung von Konzentration und Belastung erhalten wird.

Die Grenzspannung der lösungsgeglühten Legierungen A220 und A975 liegen je nach Prüfmedium zwischen 90 und 140% der Dehngrenze  $R_{p0,2}$ . Da bei der Bauteilauslegung meist die Dehngrenze  $R_{p0,2}$  herangezogen wird, wurde auch die Grenzspannung auf diesen Wert bezogen, um bei einer eventuellen Spannungsrisskorrosionsanfälligkeit der beiden Werkstoffe eine Minderung der Dehngrenze  $R_{p0,2}$  aufzuzeigen.

Bei der Legierung A975 liegt die Grenzspannung sowohl in absoluten als auch bei den relativen Werten in den beiden Prüfmedien niedriger als bei der Legierung A220 (Tabelle 4.2). Betrachtet man aber bei Lasterhöhung die Standzeit der Werkstoffe, so ist zu erkennen, dass die Abnahme der Standzeit bei der Legierung A975 wesentlich langsamer stattfindet als jene der Legierung A220. Diese Beobachtung wurde vor allem in der aggressiven 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung festgestellt, da hier eine umfangreiche Versuchsreihe durchgeführt wurde. Damit die Messdaten besser vergleichbar sind, wurden die Darstellungen Abb. 5.2 bis 5.5 gewählt. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass die Rissinitiierung bei der Legierung A220 später stattfindet als bei der Legierung A975. Dies lässt den Schluss zu, dass die Risswachstumsgeschwindigkeit beim Werkstoff A975 geringer ist. Dieses Phänomen beruht auf der Tatsache, dass dieser Werkstoff einen wesentlichen höheren Ni und Mo Gehalt aufweist, da diese Legierungselemente die Stapelfehlerenergie erhöhen. Eine Erhöhung der Stapelfehlerenergie bewirkt ein leichteres Querleiten der Versetzungen und verursacht mehrere, aber kleinere Gleitstufen, der Werkstoff verhält sich zäher. Aufgrund dieser Erkenntnis, dass sich diese Legierung zäheres Verhalten aufweist ist davon auszugehen, dass bei einer Werkstoffschädigung aufgrund von Spannungsrisskorrosion kein sofortiges Versagen des Bauteils zu erwarten ist.

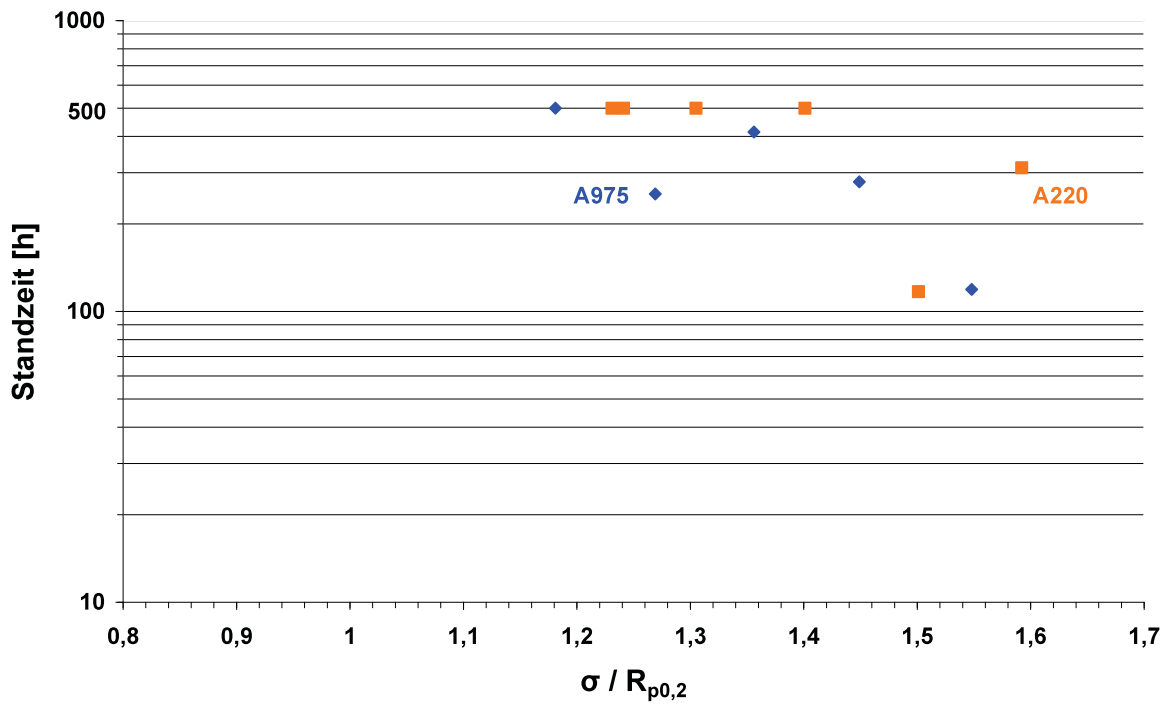


Abb. 5.2: CLT-Standzeiten der Legierungen A220 und A975 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

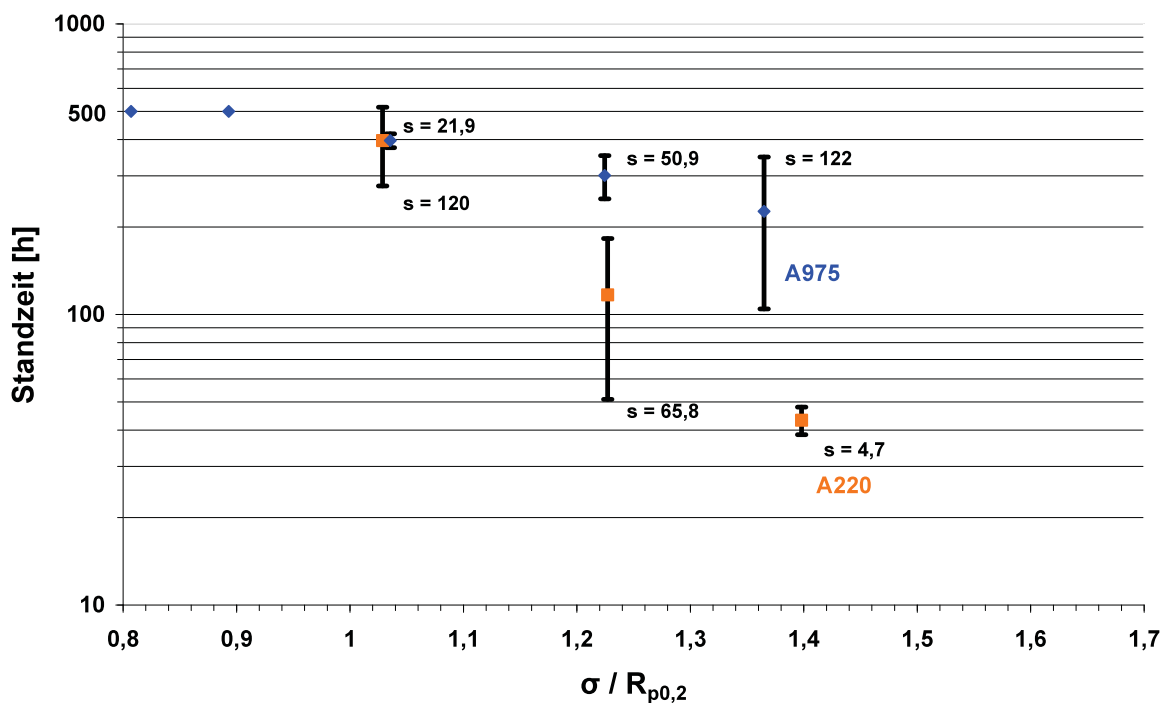


Abb. 5.3: CLT-Standzeiten der Legierungen A220 und A975 in 45wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

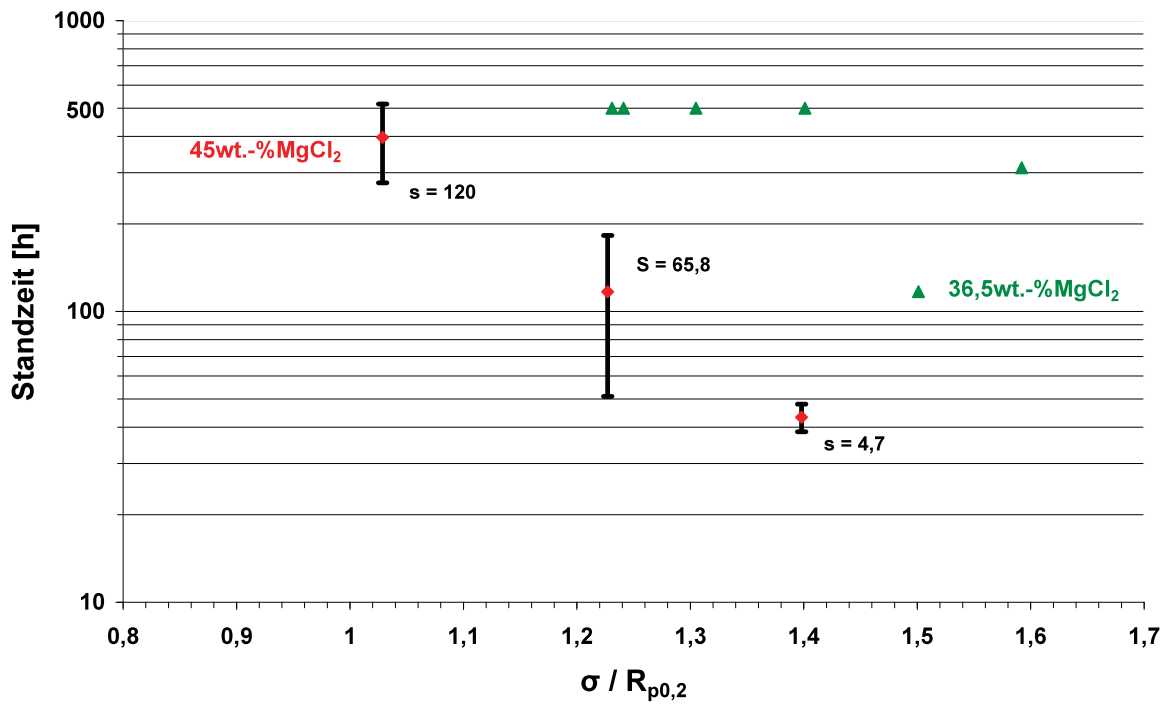


Abb. 5.4: CLT-Standzeiten der Legierung A220 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub> und 45wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

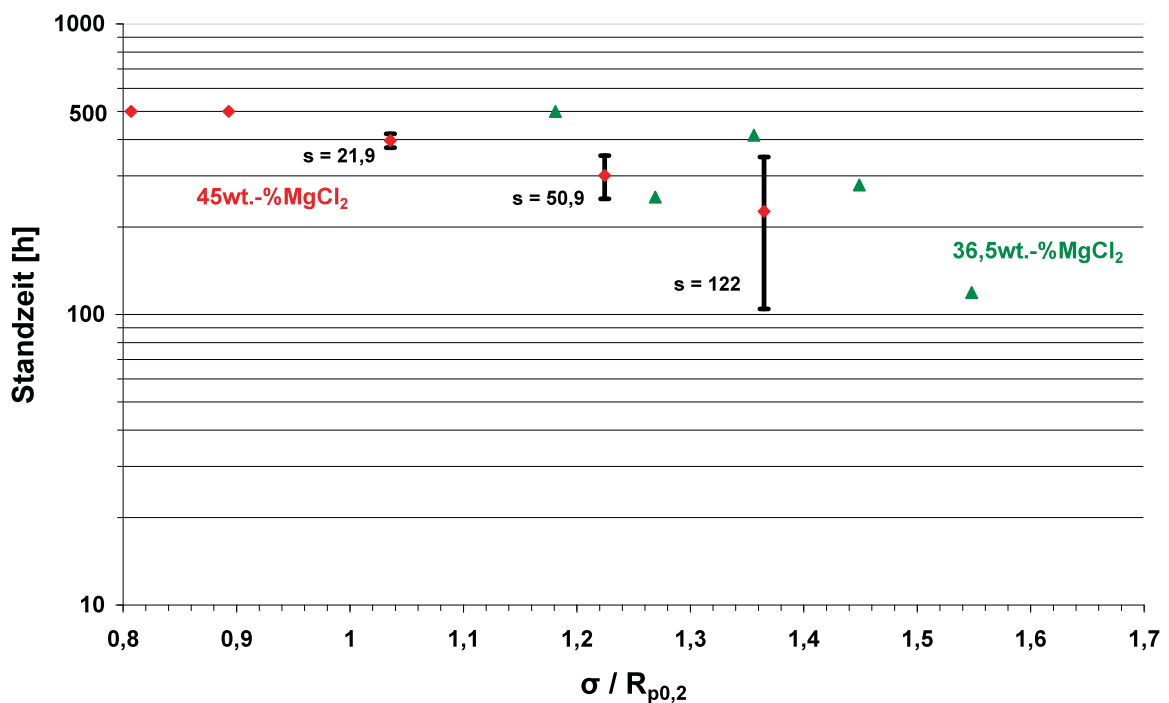


Abb. 5.5: CLT-Standzeiten der Legierung A975 in 36,5wt.-%MgCl<sub>2</sub> und 45wt.-%MgCl<sub>2</sub> bei 123°C in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\sigma / R_{p0,2}$

## - Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Der wesentliche Einflussfaktor für die Korrosionsbeständigkeit austenitischer Stähle ist das Bilden von Deckschichten, ein nur wenige Nanometer dicker oxidischer Film. Dieses Passivierungsverhalten hängt von einer Reihe werkstoff- und medienseitiger Einflussgrößen ab. Generell erleichtern die Faktoren, die eine Verringerung der Passivierungsstromdichte sowie eine Verschiebung des Passivierungs- und des Aktivierungspotentials zu negativeren Werten hin bewirken, auch den Übergang des Stahls vom unerwünschten Zustand aktiver Korrosion in den Passivzustand. Hierzu gehört an erster Stelle das Legierungselement Chrom. Mit steigendem Chromgehalt sinken darüber hinaus die Passivstromdichte und damit auch die Restkorrosionsrate im Passivzustand. Chrom erhöht dagegen die Korrosionsgeschwindigkeit im Transpassivbereich bei sehr hohen Potentialen. Neben Chrom verringern auch Nickel und Molybdän die Passivierungsstromdichte und ermöglichen ebenfalls eine Passivierung. Steigende Temperatur und das Vorhandensein von Chloridionen wirken aber einer Passivierung entgegen. Der Chloridioneneinfluss kann soweit gehen, dass sich bei entsprechend hohen Konzentrationen und niedrigen pH-Werten überhaupt kein Passivbereich mehr ausbildet. Wenn eine Passivierung eintritt, können Chloridionen darüber hinaus auch schon unterhalb des Durchbruchpotentials, also noch im Passivbereich, einen Stromanstieg bewirken, der durch örtlichen Korrosionsangriff verursacht wird.

Diese zuvor beschriebenen Einflussfaktoren erklären die Stromdichte-Potential-Kurven der beiden Legierungen (Abb. 4.17 bis Abb. 4.20). Da der Werkstoff A975 einen wesentlich höheren Anteil der Legierungselemente Chrom, Nickel und Molybdän im Vergleich zum Werkstoff A220 aufweist, ermöglicht dies in der milderen 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung eine Passivierung, die Legierung A975 weist einen ausgeprägten Passivierungsbereich auf. In der 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung weist keine der beiden Legierungen einen ausgeprägten Passivbereich auf, jedoch ist die Korrosionsstromdichte beim Werkstoff A220 um eine Zehnerpotenz höher. Der relativ steile Anstieg der Korrosionsstromdichte im Transpassivbereich der Legierung A975 ist auf den hohen Chromgehalt dieser Legierung zurückzuführen, der Werkstoff sollte in diesem Teil des Transpassivbereichs nicht zum Einsatz kommen.

Auffällig ist auch, dass in beiden Medien das Repassivierungspotential beider Legierungen bei unedleren Werten als das Ruhepotential liegt. Bei temporären

Verlassen des Passivbereichs in den Aktivbereich (unedel) bzw. in den Lochfraß- bzw. Transpassivbereich (edel) setzen Korrosionsprozesse ein, die eine Bauteilschädigung verursachen. Um anhaltende Schädigung zu vermeiden, sind ehest wieder Verhältnisse der Repassivierung anzustreben.

Damit man einen besseren Überblick der Reproduzierbarkeit der ermittelten Daten erhält, wurde eine statistische Auswertung durchgeführt. Eine Gegenüberstellung dieser Daten ist in Abb. 5.6 a) bis d) zu sehen.

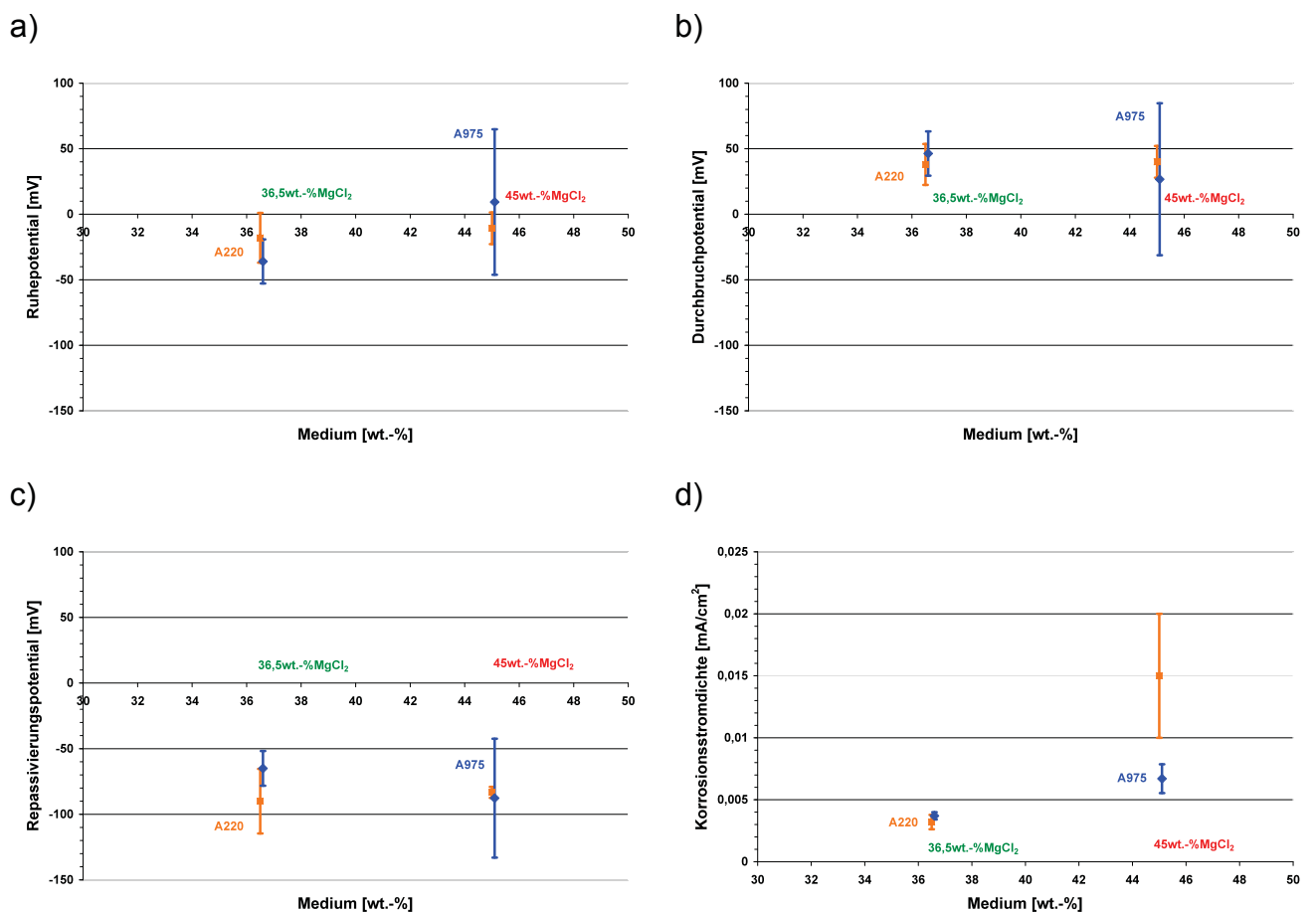


Abb. 5.6: statistische Auswertung der Legierungen A220 und A975

in 36,5wt.-% und 45wt.-%MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123°C

- a) Ruhepotential
- b) Durchbruchpotential
- c) Repassivierungspotential
- d) Korrosionsstromdichte

## **- Morphologie**

Stereomikroskopische Untersuchungen der beiden Legierungen A220 und A975 ergaben sowohl bei den SSRT- und CLT- Tests, dass die Rissdichte mit steigender Schärfe des Mediums zunimmt. Dies zeigten auch die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Weiters ist aus den REM- Bildern zu erkennen, dass der Bruchausgang bei beiden Legierungen und beiden Medien ein fächerförmiges stufiges transkristallines Merkmal aufweist. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass die Legierung A220 in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung im Übergang vom transkristallinen in den Restbruchbereich einen kleinen interkristallinen Anteil aufweist. Dieser kleine interkristalline Bereich nimmt bei Belastungserhöhung wiederum ab, und ist bei der Legierung A975 überhaupt nicht zu finden. Die Restbruchfläche der beider Legierungen ist in der 36,5wt.-%  $MgCl_2$  Lösung als auch in der 45wt.-%  $MgCl_2$  Lösung rein duktiler Natur.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Um das Know – how bei mechanisch beeinflusster Korrosion zu vertiefen ist ein Literaturstudium unumgänglich. Hieraus ergab sich auch die Notwendigkeit, dass Maßnahmen getroffen werden müssen, welche die Erhöhung der Reproduzierbarkeit von Ergebnissen aus SRK- Versuchen erhöhen. Durch Messwiederholungen wurde bestätigt, dass die Änderungen an der Anlage den gewünschten Effekt brachten.

Bei den mechanischen Prüfverfahren wurde mit den SSRT begonnen, da diese in relativ kurzer Zeit Ergebnisse liefern, und somit erste Abschätzungen ermöglichen. Dabei stellte sich heraus, dass es eine kritische Dehnrate gibt oberhalb welcher SRK nicht mehr schadensursächlich ist. Die Dehnrate  $\dot{\epsilon}_{\text{krit A975}} < \dot{\epsilon}_{\text{krit A220}}$  ist bei der Legierung A975  $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in beiden Medien notwendig um eine Schädigung durch Korrosion zu verursachen. Der Einfluss der Chloridionenkonzentration  $\text{Cl}^-$  ist in der 45wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung bei beiden Legierungen gegeben, jedoch ist in der 36,5wt.-%  $\text{MgCl}_2$  Lösung nur die Legierung A975 beständig gegenüber SRK. Dies kommt durch den Unterschied in der Rissdichte zum Ausdruck. Daher ist der SRK- Prozess vom Medium abhängig. Dieser Einfluss äußert sich in den Korrosionskomponenten langsame *Initiierung* und langsamer *Fortschritt*, wobei langsamer *Fortschritt* zu bevorzugen ist, da bei dynamischer Belastung wahrscheinlich schnellere Initiierung erfolgt.

Bei den CLT Versuchen wurden die lastabhängigen Standzeitdiagramme ermittelt. Aus diesen ergaben sich die Grenzspannungen die von der Chloridionenkonzentration  $\text{Cl}^-$  abhängig sind folgendermaßen:

45wt.-% $\text{MgCl}_2$	90 – 100% $R_{p0,2}$
36,5wt.-% $\text{MgCl}_2$	120 – 140% $R_{p0,2}$

Auch in diesen Versuchen wurde die Steigerung der Rissdichte mit zunehmender Chloridionenkonzentration  $\text{Cl}^-$  bestätigt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Grenzspannung der Legierung A975 geringfügig niedriger liegt. Dadurch tritt Schädigung beim Werkstoff A975 etwas früher ein, aber der Fortschritt bis zum Versagen ist wesentlich langsamer als bei der Legierung A220.

Durch die unterschiedlichen Kurvenformen bei elektrochemischen Untersuchungen ist der deutliche Unterschied in der Standzeit der Legierungen in den beiden Medien wiedergegeben da:  $i_{\text{korr}} 45\text{wt.}\% \text{ MgCl}_2 > i_{\text{korr}} 36,5\text{wt.}\% \text{ MgCl}_2$  aber  $i_{\text{korr}} \text{A975} < i_{\text{korr}} \text{A220}$  ist.

Durch diese gewonnenen Erkenntnisse kann die Aussage getroffen werden, dass der Mechanismus der Geschwindigkeit bei SRK primär durch Korrosion beeinflusst ist. Mechanische Spannungen ermöglichen eine vermehrte Initiierung und einen schnellen Fortschritt. Bei den morphologischen Untersuchungen ist ein transkristalliner Beginn festzustellen. Der Fortschritt der Schädigung des Werkstoffes findet zunehmend entlang von Gleitebenen statt, wobei eine bevorzugte Auflösung an den Gleitebenen stattfindet.

In anbetracht der erhaltenen Ergebnissen kann das Gleitstufen Passivschicht Verletzungsmodell (Slip dissolution) als jenes angesehen werden, welches am ehesten den beobachteten Phänomenen entspricht.



## 7.AUSBLICK

Die volkswirtschaftliche Bedeutung der durch Korrosion verursachten Kosten in allen Industriestaaten ist enorm. Diese Kosten entstehen einerseits direkt durch Korrosionsschäden und Korrosionsschutzmaßnahmen, andererseits indirekt durch Anlagenstillstand, Wirkungsgradabsenkung oder Überdimensionierung. Steigender Wirkungsgrad bei technischen Entwicklungen führt zu steigenden Korrosionsbeanspruchungen und zur Entwicklung immer beständigerer Werkstoffe.

Um diesen Herausforderungen effektiv entgegenzutreten zu können, ist es unumgänglich den Mechanismus der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion besser zu verstehen. Denn nur mit Hilfe dieser Kenntnisse ist es möglich gezielte Werkstoffentwicklung und Dimensionierung von Bauteilen vorzunehmen.

Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Werkstoffkennwerte und der guten Reproduzierbarkeit der Versuche ist es damit möglich den Konstrukteur ein verlässliches Datenmaterial anbieten zu können. Um aber eine bessere Aussagekraft in Bezug auf Rissinitiierung und Rissfortschrittmechanismus zu erhalten ist es unumgänglich bruchmechanische Untersuchungen vorzunehmen.

Nach den Erkenntnissen, die gewonnen wurden, ist die Annahme, dass es sich bei den Mechanismus der chloridinduzierten Spannungsrisskorrosion um das Gleitstufen Passivschicht Verletzungsmodell (Slip dissolution) handelt, vertretbar. Um aber hier Gewissheit zu bekommen sind genauere Untersuchungen an der Rissoberfläche auf atomarer Ebene nötig. Hierbei sollte vor allem ein besonderes Augenmerk auf Gleitstufen in Erscheinungsform und Auflösung gewidmet werden.

Eine weitere elektrochemische Korrosionsuntersuchung wäre der Einsatz einer Mikrokapillare als elektrochemische Zelle, die es erlaubt die Messfläche bis auf einen Durchmesser von einem Mikrometer zu reduzieren. Mit dieser Methode wäre eine Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit einzelner Gefügebereiche möglich. Denkbar wäre auch an einer künstlich erzeugten Risspitze den Initiierungsbereich separat zu untersuchen.

## 8. LITERATUR

- [1] **R.Oliver**, Die Passivität von Eisen- und Eisen-Chrom-Legierungen, Leiden 1955, Dr.-Diss Univ. Leiden
- [2] **K.Bungart, H.J. Rocha, K.H. Rösener**, DEW-Techn. Ber. 7, 1967, 96-108
- [3] **Edelstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhüttenleute**, Nichtrostende Stähle, Düsseldorf, 1989, 43-46
- [4] **A. Rahmel, W. Schwenk**, Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977
- [5] **H.L. Logan**, J. Res. Nat'l. Bur. Stand. 48,1952, 99- 105
- [6] **H. Gerischer**, Elektrochemische Vorgänge bei der Spannungsrissskorrosion, Werkst. Korros.7.,1957, 349- 401
- [7] **R.M. Latanision, R.W. Staehle**, Stress Corrosion Cracking of Iron-Nickel-Chromium Alloys, 214-307, in "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking" hrsg. v. R.W. Staehle, NACE, Houston TX 1969
- [8] **P. Kangas, J.M Nicholls**, Chloride- induced Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels, Models, Test Methods and Experience, Materials and Corrosion 46, 1995, 354- 365
- [9] **E. Kunze**, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, 2001, 206- 211
- [10] **H.W. Pickering, P.R. Swann**, Electron Metallography of Chemical Attack Upon Some Alloys Suscrptible to Stress Corrosion Cracking, Corrosion 19, 1963, 369- 389
- [11] **P.R. Swann**, Dislocation Substructure vs Transgranular Stress Corrosion Susceptibility of SinglePhase Alloys, Corrosion 19, 1963, 102- 112
- [12] **M. Baumgärtner, H. Kaesche**, Microtunnelling During Localized Attack of Passive Aluminium, The Case of Salt Film vs Oxide Fims, Corros. Sci. 29, 1989, 363- 378
- [13] **K.J. Kessler, H. Kaesche**, Untersuchungen zur transkristallinen und interkristallinen Spannungsrissskorrosion austenitischer Chrom-Nickel-Stähle in heißer Magnesiumchlorid-Lösungen, Werkst. Korros. 35, 1984, 171- 178
- [14] **E. Kunze**, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, 2001, 213- 217
- [15] **E.N. Pugh**, A Post Conference Evaluation of Our Understanding of the Failure Mechanisms, 37- 51 in "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement or Iron Base Alloys" hrsg.v.
- [16] **S.P. Lynch**, Environmentally Assisted Cracking, Overview of Evidence for an Adsorption- Induced Localised- Slip Process, Acta Metallurg. 36, 1988, 2639- 2661
- [17] **E. Kunze**, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, 2001, 476- 481
- [18] **C.A. Zapffe, C.E. Sims**, Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel,Trans. AIME 145, 1945, 225- 259
- [19] **H.J.Bagel, G.Schulze**, Werkstoffkunde, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1994, 149
- [20] **J.K. Thien, A.W. Thompson, J.M. Bernstein, R.J. Richards**, Hydrogen Tranport by Dislocations, Met. Trans. A, Vol. 7A, 1976, 821- 829
- [21] **M.R. Louthan, C.R. Caskey, J.A. Donovan, D.E. Rawel**, Hydrogen Embrittlement of Metals, Mat. Sci. Eng. 10, 1972, 357

- [22] **J.P. Hirt**, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, *Met. Trans. A* Vol. 11A, 1980, 861- 890
- [23] **N.J. Petch, P. Stables**, Delayed Fracture of Metals under Static Load, *Nature* 169, 1952, 842-843
- [24] **H.J. Engell, M.O. Speidel**, Ursachen und Mechanismen der Spannungsrisskorrosion, *Werkstoffe und Korrosion* 20, 1969, 281
- [25] **R. Troiano**, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behaviour of Metals, *Trans. ASM* 52, 1960, 34- 80
- [26] **R.A. Oriani**, A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels, *Der Bunsengesellschaft* 76, 1972, 848- 857
- [27] **A.J. Sedriks**, *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996, 120
- [28] **B. Buchmayer**, Vorlesungsskriptum Werkstoffkunde der Stähle, Montanuniversität Leoben, WS 2000/2001, Kap. 1.9 Blatt 15
- [29] **A.J. Sedriks**, *Corrosion of Stainless Steel*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996, 267- 293
- [30] **G. Rondelli, B. Vicentini**, Susceptibility of Highly Alloyed Austenitic Stainless Steel to Caustic Stress Corrosion Cracking, *Materials and Corrosion* 53, 2002, 813- 819
- [31] **Y.N. Goykhenberg, D.A. Mirzaev, L.G. Zhuravlev, V.A. Mirmelstein**, in: G. Stein, H. Wiltulski (eds.) *Proceedings of the HNS 1990*, VHEh und DGM, Düsseldorf, 1990, 203- 207
- [32] **R.M. Pedrazzoli, M.O. Speidel**, in: G. Stein, H. Wiltulski (eds.) *Proceedings of HNS 90*, VDEh und DGM, Düsseldorf, 1990, 264
- [33] **H.R. Copson**, in: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fractures*. ed. by T.N. Rhodin, New York London, 1959, 247- 272
- [34] **R.F Steigerwald, A.P. Bond, H.J. Dundas, E.A. Lizlovs**, *Corrosion*, 33, 1977, 279
- [35] **A.P. Bond, H.J. Dundas**, *Corrosion*, 24, 1968, 344
- [36] **V. Cihal, P. Phoril**, in "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", Houston 1977, 1170
- [37] **M.B. Rockel, M. Renner**, *Werkst. u. Korrosion* 35, 1984, 537/42
- [38] **M.O. Speidel**, *Metallurgical Transactions A*, 12A, 1981, 779/89
- [39] **E. Kunze**, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Band 2, 2001, 991
- [40] **Böhler Edelstahl – Handbuch**, 371-375
- [41] **R.F.A. Jargelius-Pettersson**, Sensitization Behavior and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel Alloyed with Nitrogen and Manganese, *ISIJ International* 36, 1996, 818- 824
- [42] **N. Arlt, E. Michel, D. Hirschfeld, H. Busch, I. Stellfeld, D. Grimme, G. Steinbeck**, *steel research* 64, 1993. 526/33
- [43] **D.R. McIntyre**, Experience Survey Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Water, MTI Publication No. 27, Columbus, Ohio 1987
- [44] **U. Nürnberger, D. Wieme, W. Beul**, *Bauingenieur* 65, 1990, 171/81
- [45] **S. Shooji, N. Ohnaka**, *Boshoko Gijutsu* 38, 1989, 92/93
- [46] **G. Herbsleb, B. Pfeiffer, H. Ternes**, *Werkst. u. Korrosion* 30, 1979, 322/40
- [47] **S. Torchio**, *Corrosion Science* 20, 1980, 555/61
- [48] **E. Kunze**, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Band 2, 2001, 987- 988

- 
- [49] **S. Shooji, N. Ohnaka**, Boshoko Gijutsu 38, 1989, 92/93
- [50] **M.O. Speidel**, Handbook on Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue, published by Advanced Research Projects Agency, Washington, D.C.
- [51] **E. Kunze**, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 2, 2001, 989
- [52] **E. Wendler-Kalsch, H.Gräfen**, Korrosionsschadenkunde, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998, 353
- [53] **H. Blumauer**, Werkstoffprüfung, Deutscher Verlag für Grundlagenforschung, Leipzig 1994; 231– 258
- [54] **J. Romotowski**, Chloride Stress Corrosion Cracking of solution annealed Austenitic Stainless Steels, Master Thesis, Montanuniversität Leoben, 2004, 45-54
- [55] **G. Herbstleb**, in Korrosionsschutz durch Information und Normung, Kommentar zum DIN-Taschenbuch 219, Schriftreihe der Arbeitsgemeinschaft Korrosion. Bonn: Irene Kuron Verlag 1988, S..77 ff