

Montanuniversität Leoben

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie,
Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie
Vorstand O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfhard Wegscheider

Dissertation



***Einfluss der Wärmebehandlung
auf die Interkristalline Korrosion der
Nickelbasis-Legierung Alloy 625***

Dipl.-Ing. Roland Lackner

Leoben, im Jänner 2015

Kurzfassung

Alloy 625 dient in der chemischen und petrochemischen Industrie als hoch korrosionsbeständiger Werkstoff. Auf Grund der hohen Kosten wird dieser Werkstoff oftmals als Auflagewerkstoff in einem Verbundwerkstoff verwendet. In diesem Verbund trägt der Auflagewerkstoff die Korrosionseigenschaften und der Grundwerkstoff die mechanischen Eigenschaften. Es wurde der Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Korrosionseigenschaften und das Gefüge unterschiedlicher Ausgangszustände untersucht. Es zeigte sich, dass ein stabilgeglühter Ausgangszustand ein wesentlich besseres Ausscheidungsverhalten hinsichtlich der Korrosionseigenschaften als ein lösungsgeglühter oder walzharter Ausgangszustand aufweist. Es wurden unterschiedliche Methoden der Korrosionsprüfung verglichen und miteinander verglichen. Hierbei zeigen der Streicher - Test nach ASTM G 28 A und ein modifizierter DL-EPR - Test eine sehr gute Übereinstimmung. Mittels hochauflösender Techniken (EF-TEM, KPFM) konnten die für die Korrosionseigenschaften kritischen Ausscheidungen identifiziert werden. Diese Untersuchungen zeigten, dass vornehmlich Molybdän- reiche Ausscheidungen entlang von Korngrenzen als kritisch zu bewerten sind.

Abstract

Alloy 625 is used in the chemical and petrochemical industry as a high corrosion resistant alloy. Due to the high costs of this alloy, it is often used as a cladding material. Within a cladding material, alloy 625 carries the corrosion properties and the base material the mechanical properties. The influence of heat treatments on corrosion properties and microstructure of different material conditions has been investigated. Within these investigations, stable annealed material shows much better corrosion properties than solution annealed and as rolled material. Different corrosion testing methods have been applied and correlated. Immersion tests according to ASTM G28 A shows pretty good correlation to a modified DL-EPR test. Critical phases have been evaluated with high resolution techniques (EF-TEM and KPFM). These investigations showed that Molybdenum rich precipitates along grain boundaries are critical to corrosion properties.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

.....
Dipl.-Ing. Roland Lackner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt Ao.Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori, der mich immer tatkräftig unterstützt hat und sein Wissen und seinen reichhaltigen Erfahrungsschatz in diese Arbeit eingebracht hat. Zudem möchte ich ihm für die ausgesprochen angenehme Betreuung während der Dauer des Projekts danken.

Ich möchte mich besonders bei O.Univ.-Prof Dr. Wolfhard Wegscheider bedanken, ohne dessen Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ebenso möchte ich mich bei Univ.Prof. Dr. Helmut Clemens für die gute Betreuung in metallkundlichen Fragen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Firmenpartnern Dr. Rupert Egger, Dipl.-Ing. Franz Winter und Dipl.-Ing. Heinrich Rinner von voestalpine Grobblech, die erst die Durchführung diese Projekts ermöglicht haben und ausgesprochen wichtige und wertvolle Diskussionsbeiträge zum Gelingen dieser Arbeit geliefert haben.

Besonderer Dank gilt ebenso meinem lieben Bürokollegen Hubert Falk zu dem ich immer mit Fragen jeglicher Art kommen konnte und der mich in die Mysterien der Elektrochemie einführte.

Bedanken möchte ich mich ganz herzlich auch bei meinen Arbeitskollegen für die ständige Unterstützung während meiner Zeit in Leoben. Hier gilt besonderer Dank Sarah Kollarich, die im Hintergrund alle möglichen und unmöglichen Dinge möglich gemacht hat.

Zusätzlich möchte ich mich bei meinen Freunden Jochen und Georg bedanken, die mir ihr Wissen zugänglich machten und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Großer Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium an der Montanuniversität ermöglichten. Natürlich darf ich meine Freundin Nicole und meine Schwiegereltern inspe Kurt und Elfi nicht vergessen, die immer eine Stütze für mich waren.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract.....	ii
Eidesstattliche Erklärung	iii
Danksagung.....	iv
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Interkristalline Korrosion von Alloy 625	5
2.1 Metallkundliche Vorgänge	5
2.1.1 Ausscheidungsbildung.....	5
2.1.2 Rekristallisation.....	20
2.2 Korrosionschemische Vorgänge	30
2.2.1 Passivierung	30
2.2.2 Sensibilisierung.....	36
2.3 Prüfmethoden und Auswertung.....	44
2.3.1 Auslagerungstests	44
2.3.2 Elektrochemische Methoden	47
2.3.2.1 Oxalsäure – Test	47
2.3.2.2 Elektrochemische Potentiokinetische Reaktivierungstest	48
2.3.2.3 Impedanzspektroskopie.....	50
2.3.2.4 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	51
3 Praktische Versuche	53

3.1	Untersuchte Werkstoffe und Zustände	53
3.2	Korrosionsprüfung	58
3.2.1	Streicher – Test	58
3.2.2	Oxalsäure – Test	59
3.2.3	Elektrochemischer – Potentiokinetischer – Reaktivierungstest.....	60
3.2.4	Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	61
3.3	Hochauflösende Werkstoffcharakterisierung.....	62
3.3.1	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	62
3.3.2	Energy Filtered – Transmission Electron Microscopy	62
4	Ergebnisse	66
4.1	Ausgangszustände.....	66
4.2	Isotherm sensibilisierte Zustände	69
4.2.1	Streicher – Test	69
4.2.2	Oxalsäure – Test	75
4.2.3	Elektrochemischer – Potentiokinetischer – Reaktivierungstest.....	77
4.2.4	Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	85
4.2.5	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie.....	87
4.2.6	Energy Filtered Transmission Electron Microscopy (EF – TEM)	89
4.3	Isotherm sensibilisierte Zustände mit zusätzlicher Wärmebehandlung.....	97
4.4	Isotherm sensibilisierte Zustände mit zwei zusätzlichen Wärmebehandlungen...98	
4.5	Gewalzte Zustände	101
5	Diskussion	107
5.1	Einfluss des Ausgangszustandes auf das Sensibilisierungsverhalten	107
5.2	Sensibilisierungsverhalten bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen	109
5.3	Einfluss der Prüfmethodik auf das Sensibilisierungsverhalten	113
6	Zusammenfassung	115
7	Literaturverzeichnis.....	117

1 Einleitung

In der petrochemischen und chemischen Industrie werden hochkorrosionsbeständige Werkstoffe benötigt. Diese Notwendigkeit kommt daher, da korrosive Medien weitergeleitet, hergestellt oder verarbeitet werden. Bei diesen Medien kann es sich z.B. um wässrige Lösungen von Salpetersäure, Schwefelsäure, Salz oder H_2S handeln. Zusätzlich müssen die verwendeten Werkstoffe hohen mechanischen Anforderungen genügen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von massiven, hoch korrosionsbeständigen Werkstoffe, was jedoch mit hohen Kosten verbunden ist. Eine kostengünstige Alternative dazu ist die Verwendung von Verbundwerkstoffen, im Speziellen von plattierten Werkstoffen [1].

Bei dieser Werkstoffgruppe wird ein hoch korrosionsbeständiger Werkstoff auf einen Grundwerkstoff plattiert. Dabei werden die chemischen Eigenschaften vom Plattierwerkstoff getragen und die mechanischen vom Grundwerkstoff. Das Kosteneinsparpotential durch diese Bauweise ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Verwendung von plattierten Werkstoffen bei niedrigen Wandstärken und nur niedrig legierten korrosionsbeständigen Werkstoffen (z. B. 1.4301) keinen Sinn ergibt. Werden aber hoch und höchstlegierte Werkstoffe (z.B. Duplex- Stähle oder im Speziellen Nickel-Basislegierungen) verwendet, besteht ein enormes Einsparpotential. Die Herstellung dieser Werkstoffe kann durch unterschiedliche Prozesse durchgeführt werden. Diese können Walzplattieren, Explosionsplattieren, Auftragsplattieren oder bei Rohren kleiner Durchmesser auch Extrusionsplattieren sein. Der wohl wichtigste Herstellweg ist das Walzplattieren [1][2].

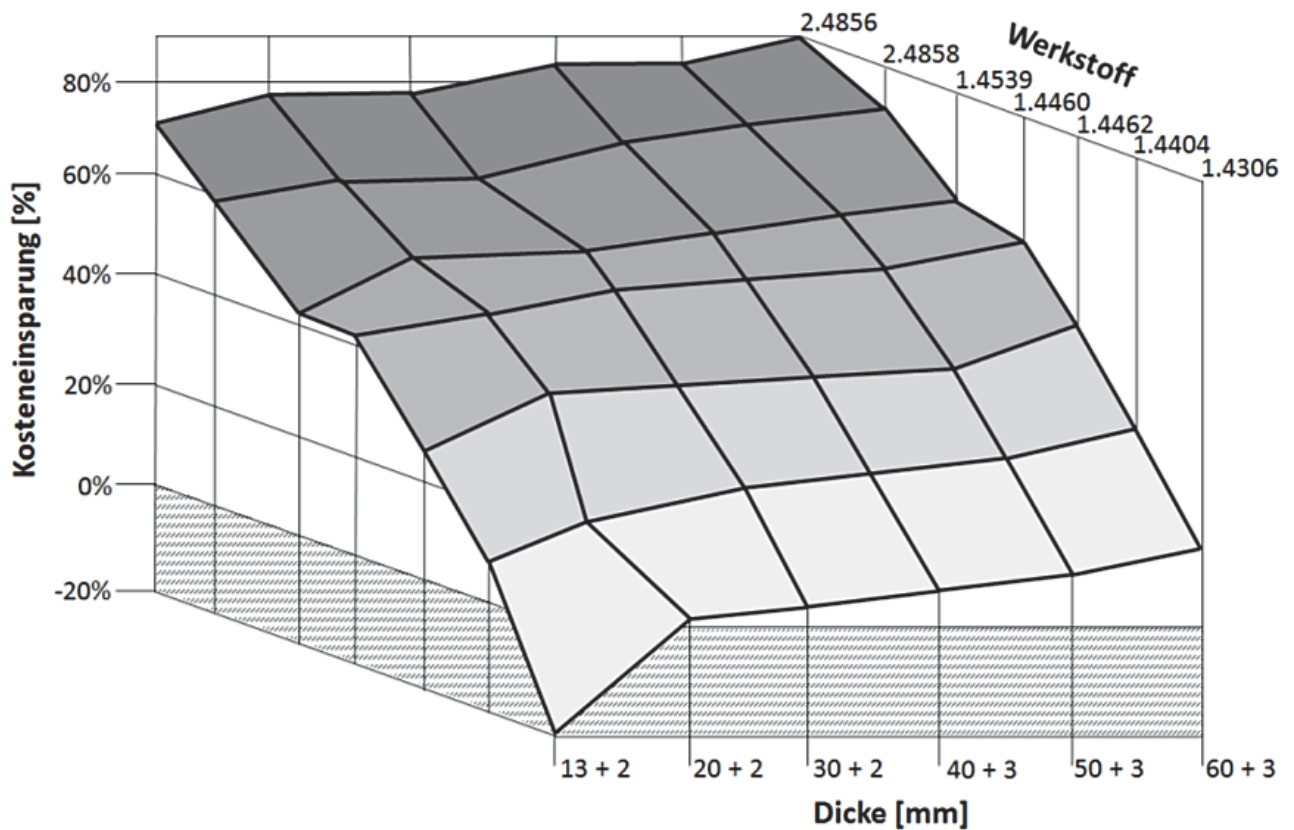


Abbildung 1.1: Kosteneinsparung bei der Verwendung von unterschiedlichen Plattierwerkstoffen [3]

Diese Arbeit befasst sich mit der Nickel-Basislegierung Alloy 625 (Werkstoff Nr. 2.4856, UNS Nr. N06625). Um die Legierungszusammensetzung besser zu verstehen, darf die Entwicklungsgeschichte von Nickel-Basislegierungen nicht außer Acht gelassen werden.

Abbildung 1.2 gibt die Entwicklung der meisten Nickel- Basislegierungen ausgehend von der Legierung Nickel 200 wiedergegeben. Die im Rahmen dieser Art untersuchte Nickel-Basislegierungen Alloy 625 wurde über den Weg der Nickelbasislegierung Alloy 600 heraus entwickelt [4]. Im ersten Entwicklungsschritt wurde zu der Legierung Alloy 200 Chrom und Eisen zulegiert (Alloy 600) und anschließend Molybdän und Niob (Alloy 625). Wird eine weitere Stabilisierung mittels Titan verwendet, spricht man von der Nickel-Basislegierung Alloy 625 PLUS.

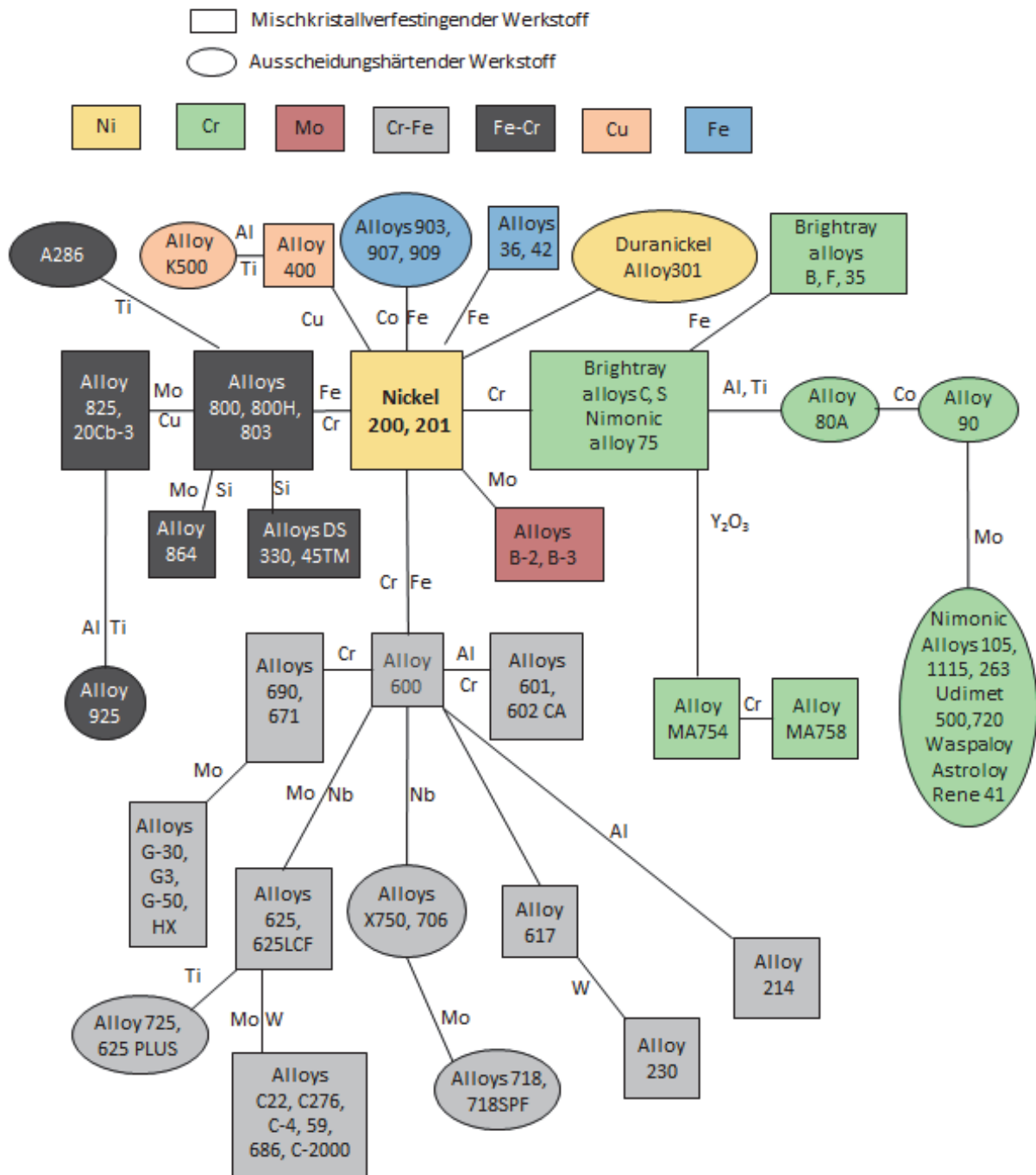


Abbildung 1.2: Entwicklung von Nickel-Basislegierungen ausgehend von der Legierung Nickel 200 [5]

In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung der Legierung Nickel 200 und den daraus entwickelten Legierungen Alloy 600 und Alloy 625 angeführt.

Tabelle 1.1: Zusammensetzung der Legierung Nickel 200 (2.4066), Alloy 600 (2.4816) und Alloy 625 (2.4856) [Gew. %] [5]

Alloy	C	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Ti	Cu
200	≤ 0,10	≥ 99,2	–	≤ 0,40	–	–	≤ 0,10	≤ 0,25
600	0,025 – 0,10	≥ 72	14,0 – 17,0	6,00 – 10,00	–	–	≤ 0,30	≤ 0,50
625	≤ 0,10	≥ 58	20,0 – 23,0	≤ 5,0	8,0 – 10,0	3,15 – 4,15	≤ 0,40	≤ 0,50

Im Rahmen dieser Arbeit wurden überwiegend Streicher - Tests (entsprechend ASTM G28 Practice A), Double Loop – Elektrochemische Potentiokinetische Reaktivierungstest (DL–EPR, basierend auf ASTM G108) und Oxalsäure - Tests (entsprechend ASTM A262 Practice A) durchgeführt. Diese Tests wurden durchgeführt, um für die voestalpine Grobblech GmbH ein optimales Prozessfenster für die Herstellung walzplattierter Bleche zu finden. Um ein grundlegendes Verständnis der Korrosionseigenschaften des untersuchten Werkstoffs zu erhalten, wurde eine vorzugsweise hochauflösende Charakterisierung unterschiedlichster Zustände durchgeführt. Dabei wurden die sensibilisierenden Ausscheidungen, nicht die verfestigenden Phasen bestimmt.

2 Interkristalline Korrosion von Alloy 625

2.1 Metallkundliche Vorgänge

2.1.1 Ausscheidungsbildung

Die Verfestigung von Nickel-Basislegierungen erfolgt über unterschiedliche Mechanismen. Nachfolgend Kapiteln werden die wichtigsten Verfestigungsmechanismen von Nickel-Basislegierungen beschrieben. Die wichtigsten Mechanismen sind Mischkristallverfestigung und Ausscheidungshärtung. Ausscheidungshärtung findet überwiegend durch intermetallischen Phasen, und weniger über Karbide statt.

Viele in Nickel-Basislegierungen vorkommende Elemente (Kobalt, Eisen, Chrom, Wolfram, Niob, Molybdän und Aluminium) wirken als Mischkristallverfestiger. Der Unterschied in den Gitterparametern liegt unter 13 % [55]. Den bedeutendsten Einfluss auf die Mischkristallverfestigung haben Molybdän und Wolfram. Sie bewirken eine deutliche Erhöhung des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls. Zusätzlich bewirken beide Elemente eine deutliche Herabsetzung des Diffusionskoeffizienten in der Matrix. Eine starke Mischkristallverfestigung bewirkt auch Aluminium. Aluminium wird jedoch in die γ' -Phase eingebaut und liegt daher nur in sehr geringen Mengen in der Matrix vor, sobald die γ' -Phase gebildet wird [39][44].

Die Verfestigung verläuft in Nickel-Basislegierungen zumeist über die Bildung von γ' -Ausscheidungen. Diese Ausscheidungen weisen eine geordnete kfz-Struktur auf [19][39][55]. Die Ausscheidung dieser Phase führt zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung

von Nickel-Basislegierungen. Der Unterschied der Gitterparameter liegt unter 1 %, daher scheidet sich diese Phase kohärent mit wenigen Fehlpassungen (Versetzungen) aus. Auf Grund der daraus resultierenden geringen Oberflächenenergie, kommt es zu einer hohen thermischen Stabilität der Ausscheidungen. Mittels dieser Ausscheidung kann die Kriechbeständigkeit stark erhöht werden (Anteil der γ' -Phase hoch; Verteilung, Form und Anordnung von γ' -Phase möglichst gleichmäßig). Durch ein Zulegierung von Tantal oder Niob kann der Volumenanteil der γ' -Phase in der Matrix auf bis zu 60 % (bei Einkristallen) erhöht werden. Dies bewirkt eine starke Verzögerung der Grobkornbildung bei hohen Temperaturen. Mittels Wärmebehandlung kann die Form und Größe der γ' -Phase eingestellt werden [4][39][44][48][76]. Einen schematischen Überblick über die Positionen der γ' -Phase (bidispers entlang der Korngrenzen und monodispers im Korn) im Gefüge gibt Abbildung 2.1.

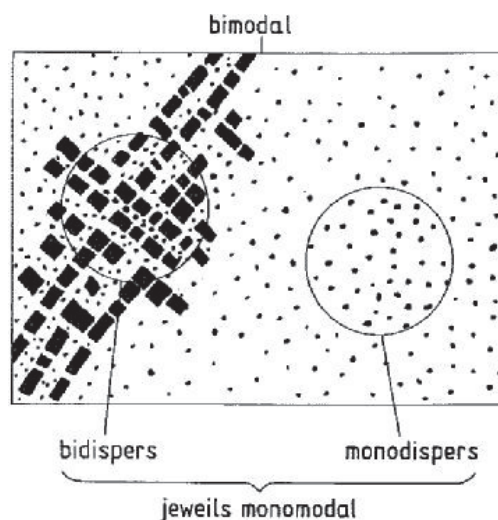


Abbildung 2.1: Verschiedene Ausscheidungsformen der γ' -Phase [37]

Die Keimbildung dieser Phase verläuft weitgehend homogen. Wie Abbildung 2.1 zeigt, können monodisperse, bidisperse und bimodale Ausscheidungsstrukturen auftreten. Als festigkeitssteigernd wirken nur runde Teilchen mittlerer Größe (0,3 bis 0,5 μm), da grobe Teilchen ($> 0,5 \mu\text{m}$) zur Vergrößerung neigen und feinste Teilchen ($< 0,05 \mu\text{m}$) keine Gitterverzerrung bewirken. Ab ca. 60 % der homologen Temperatur (60 % des Schmelzpunktes) kommt es bei allen Teilchen zu einer Vergrößerung und der festigkeitssteigernde Einfluss nimmt wieder ab [29] [37][55].

Da es sich bei der γ' -Phase um eine metastabile Phase handelt, kann sich diese Phase in andere Phasen umwandeln. Bei höheren Niobgehalten wandelt sich die γ' -Phase in die γ'' -Phase um, und es kommt zu einer weiteren Steigerung von Festigkeit und Duktilität. Eine

weitere Festigkeitssteigerung wird durch die Bildung der orthorhombischen Ni_3Nb (δ)-Phase erreicht [36][39][44][45][55].

Karbide können entlang von Korngrenzen, wo sie ein Gleiten der Korngrenzen erschweren oder in der Matrix, wo sie verfestigend wirken, entstehen. Es gibt unterschiedliche Typen von Karbiden. Bei dem Typ MC handelt es sich um ein Karbid, welches vorwiegend Niob enthält. Da es sich bei diesem Typ um ein Primärkarbid handelt, sind diese über die Matrix regellos verteilt, was die mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinflusst [33].

Karbide des Typs M_{23}C_6 scheiden sich bevorzugt entlang von Korngrenzen aus. Dies bewirkt, dass durch sie die Gleitung entlang der Korngrenzen behindert wird. Im Temperaturbereich von ca. 750 bis 980 °C kann es bei Langzeitbelastungen entlang von Zwillingsgrenzen ebenfalls zur Bildung dieser Ausscheidungen kommen. Die Form der Ausscheidungen variiert, jedoch führen nur globulare Ausscheidungen zu einer Festigkeitssteigerung, andere Ausscheidungsformen führen zu einer Versprödung [19][21][29][55].

Ebenfalls entlang von Korngrenzen bilden sich Ausscheidungen des Typs M_6C . Diese wirken kornwachstumshemmend, was eine Vergrößerung des Korns verhindert. Sind diese Ausscheidungen bei einer kleinen Korngröße gebildet, so wirken sie duktilitäts- und bruchfestigkeitsstabilisierend [29]. Ab einem Gehalt von 6 % (Molybdän + 0,5 Wolfram) kommt es bevorzugt zur Bildung von Ausscheidungen des Typs M_6C [29][33].

In metallischen Werkstoffen treten bei Wärmebehandlungen, abhängig von Temperatur und Zeit, unterschiedliche Ausscheidungen, meist Karbide oder intermetallische Phasen auf. Die häufigsten Ausscheidungen sind Karbide unterschiedlichen Typs. In korrosionsbeständigen Werkstoffen (Stähle und Nickel-Basislegierungen) sind dies vornehmlich Karbide der Typen MC, M_{23}C_6 und M_6C . Als intermetallische Phase kann die Laves-Phase auftreten (γ'') [39][55].

Der Bildungsbereich von Ausscheidungen kann gut mittels Kerbschlagarbeit beschrieben werden. Die Abbildung 2.2 gibt die Kerbschlagarbeit für Alloy 625 in Abhängigkeit der

Wärmebehandlungstemperatur für zwei unterschiedliche Wärmebehandlungszustände (1120 °C für 50 min und 950 °C für 50 min) wieder.

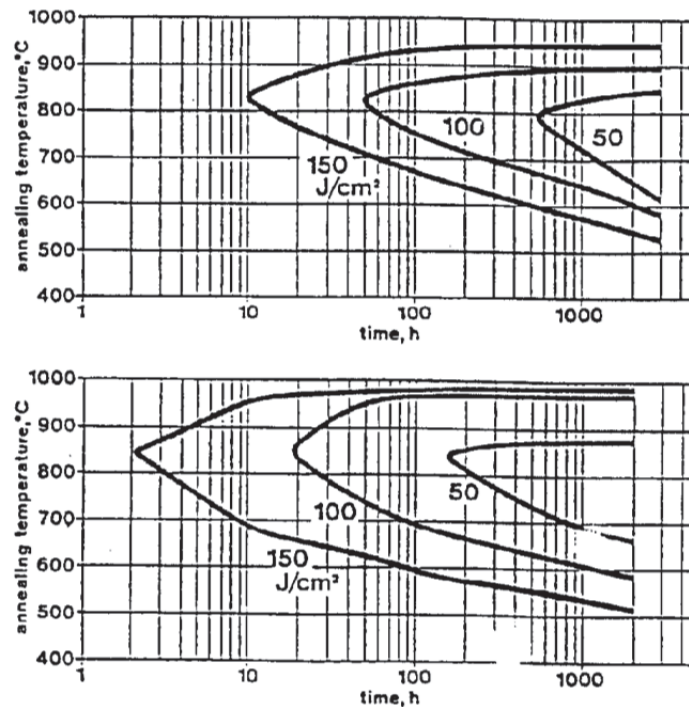
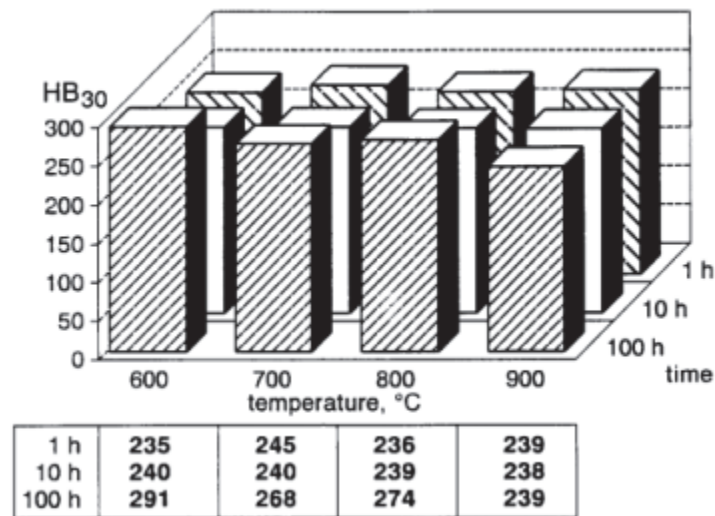
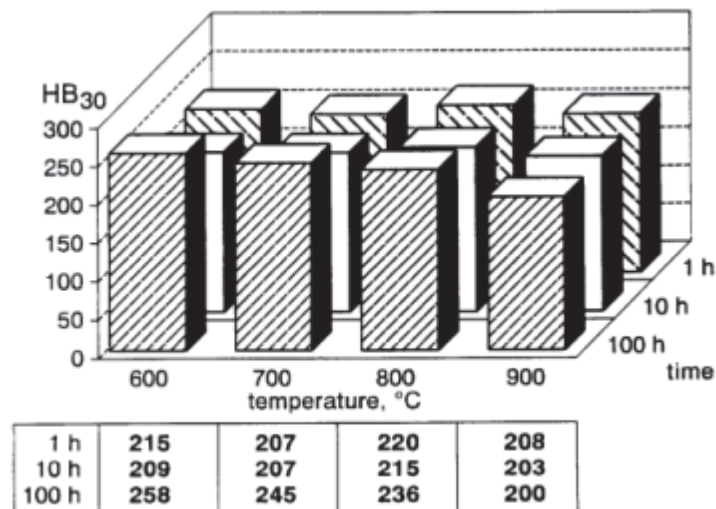


Abbildung 2.2: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Kerbschlagenergie; oben für einen Zustand, der bei 1120°C für 50 min und unten für einen Zustand, der bei 950 °C für 50 min wärmebehandelt wurde [19]

Bei Alloy 625 ist eine deutliche Abhängigkeit der Härte zur Wärmebehandlungstemperatur feststellbar. In Abbildung 2.3 ist diese Abhängigkeit für zwei unterschiedliche Vormaterialzustände wiedergegeben (stabilgeglüht in Abbildung 2.3a und lösungsgeglüht in Abbildung 2.3b).



a) stabilgeglüht bei 980°C für 15 min



b) lösungsgeglüht bei 1120 °C für 15 min

Abbildung 2.3: Einfluss des Wärmebehandlungszustandes auf die Härte [HB] von Alloy 625 für zwei unterschiedliche Ausgangszustände; a) stabilgeglüht bei 980 °C für 15 min, b) lösungsgeglüht bei 1120 °C für 15 min [118]

Wie Abbildung 2.3 zeigt, weist der lösungsgeglühte Zustand eine um ca. 20 - 30 HB geringere Härte als der stabilgeglühte Zustand auf. Beide Zustände zeigen eine Abnahme der Härte bei höheren Temperaturen. Bei längeren Wärmebehandlungszeiten steigt die Härte hingegen an.

In der Vergangenheit wurden unterschiedliche Zeit–Temperatur–Umwandlungs–Diagramme für Alloy 625 veröffentlicht [16][17][18][19][33][35][36]. Diese veröffentlichten Diagramme unterschieden sich teilweise deutlich voneinander. Der Grund für diese Unterschiede kann in einer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der für die Erstellung der Diagramme verwendeten Legierung liegen. Diese chemischen Unterschiede können zu einer signifikanten Änderung des Ausscheidungsverhaltens führen (z.B. Kohlenstoffgehalt) [49][55][60][65][36]. Ein weiterer Grund kann in den für die Identifikation verwendeten Techniken liegen. So können Unterschiede in der Identifikationstechnik bei gleichen Ausscheidungen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen [19][20]. Es wurden bereits computergestützte Modelle erstellt, welche gut mit der Realität übereinstimmen [67][68][69][70]. Die Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5 geben das Ausscheidungsverhalten von Alloy 625 wieder. Im Ausscheidungsdiagramm in Abbildung 2.4 ist der Einfluss der Zeit nicht berücksichtigt, es wird lediglich der Temperatureinfluss dargestellt.

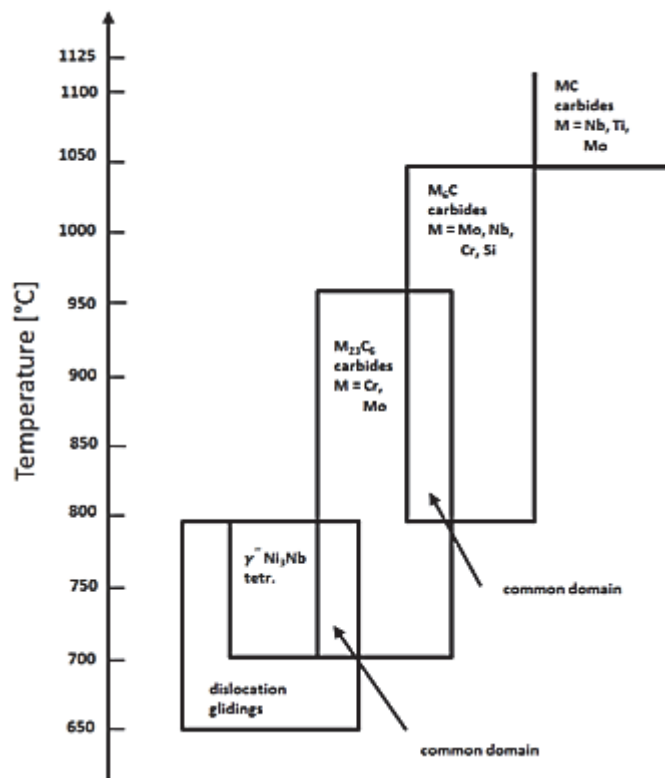


Abbildung 2.4: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Phasenbildung [36]

Unter Berücksichtigung der Wärmebehandlungszeit gibt Abbildung 2.5 das Ausscheidungsverhalten von Alloy 625 wieder.

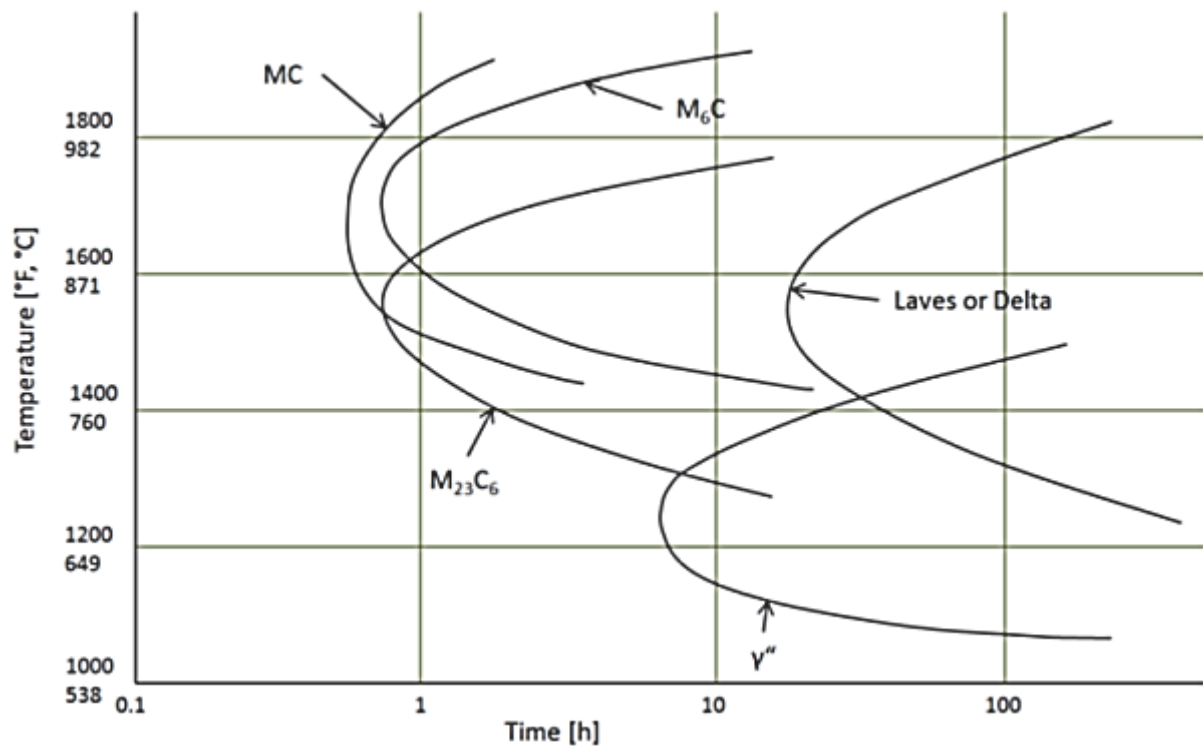


Abbildung 2.5: Ungefähres Ausscheidungsdiagramm von Alloy 625 [19]

Beide Ausscheidungsdiagramme (Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5) geben eine vergleichbare Ausscheidungssequenz als Funktion der Glüh­temperatur wieder. So zeigen beide, dass bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 800 °C) eine intermetallische Phase (γ'' , $\text{Ni}_3(\text{Nb,Al,Ti})$) ausgeschieden wird. Diese Ausscheidung bildet sich vornehmlich in der Matrix und nicht an den Korngrenzen. In der Erscheinung wirkt diese Ausscheidung ellipsoid. Da diese Phase nicht an Chrom oder Molybdän angereichert ist, verändert sie das Korrosionsverhalten nicht entscheidend. Sie wirkt jedoch festigkeitssteigernd. Auf Grund ihrer Metastabilität wandelt diese Phase in die stabile, orthorhombische σ -Phase ($\text{Ni}_3(\text{Nb,Mo})$) um [27][39][40][41][46][50][51][52][55][56]. In Abbildung 2.6 sind Karbide entlang einer Korngrenze und γ'' -Ausscheidungen in der Matrix ersichtlich [39]. Die Bildung der γ'' -Phase erfolgt heterogen an Versetzungen bei Temperaturen um 700 °C. Unterhalb von 700 °C erfolgt der erste Schritt der Bildung der γ'' -Phase heterogen. Bei längeren Glühzeiten erfolgt eine homogene Bildung der Phase [27][48][50][55][58].

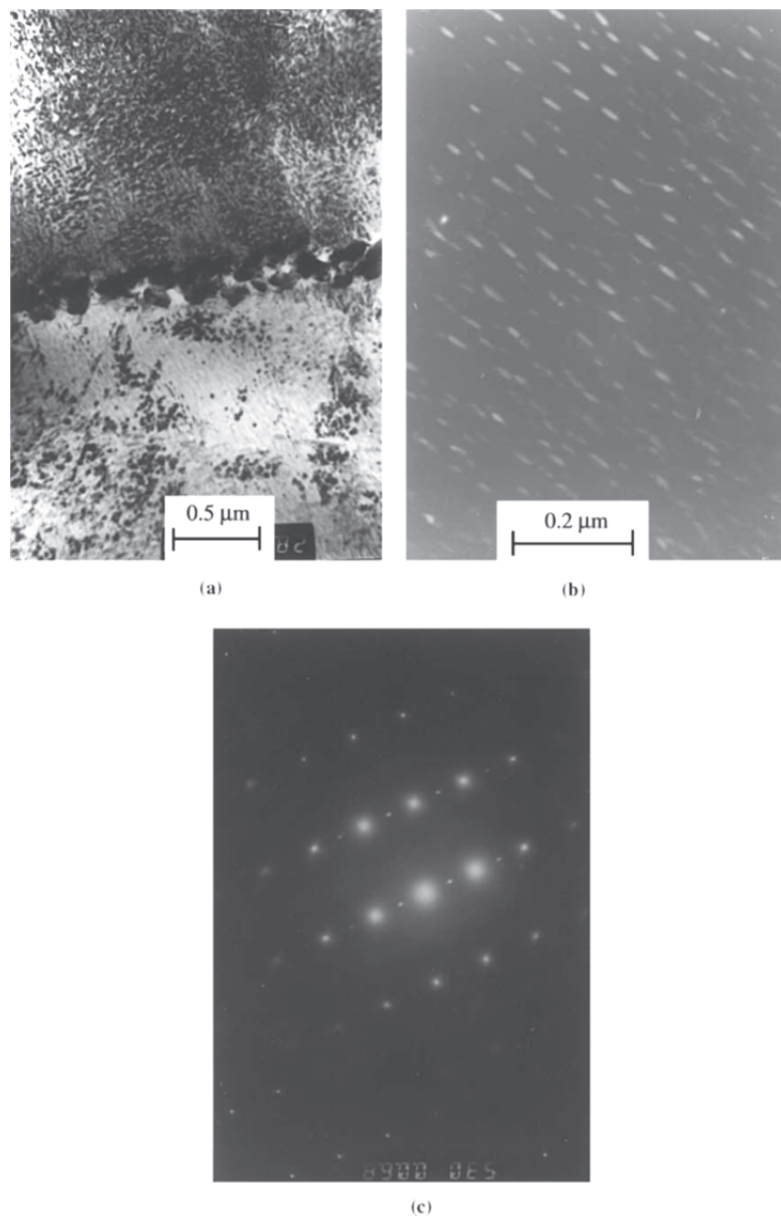


Abbildung 2.6: Karbide entlang einer Korngrenze und γ'' -Phase in der Matrix nach ungefähr 60000 h bei 600 °C im Betrieb und einer anschließenden Wärmebehandlung für 1 h bei 650 °C; a) Karbide entlang einer Korngrenze; b) γ'' -Phase in der Matrix; c) Beugungsbild der γ'' -Phase [39]

Werden extrem lange Glühzeiten (ca. 60 000 h) bei niedrigen Temperaturen (ca. 600 °C) erreicht, kommt es zur Bildung einer intermetallischen $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ -Phase, welche eine schneeflockenartige Struktur aufweist [48][73]. Die Struktur der $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ -Phase ist in Abbildung 2.7 wiedergegeben.

Die bei weitem wichtigste Gruppe der Ausscheidung, welche die Korrosionseigenschaften beeinflusst, sind Karbide. In Nickel-Basislegierungen treten hauptsächlich Karbide der Typen M_6C , M_{23}C_6 , M_3C_2 und MC auf [44][46][50][54][55]

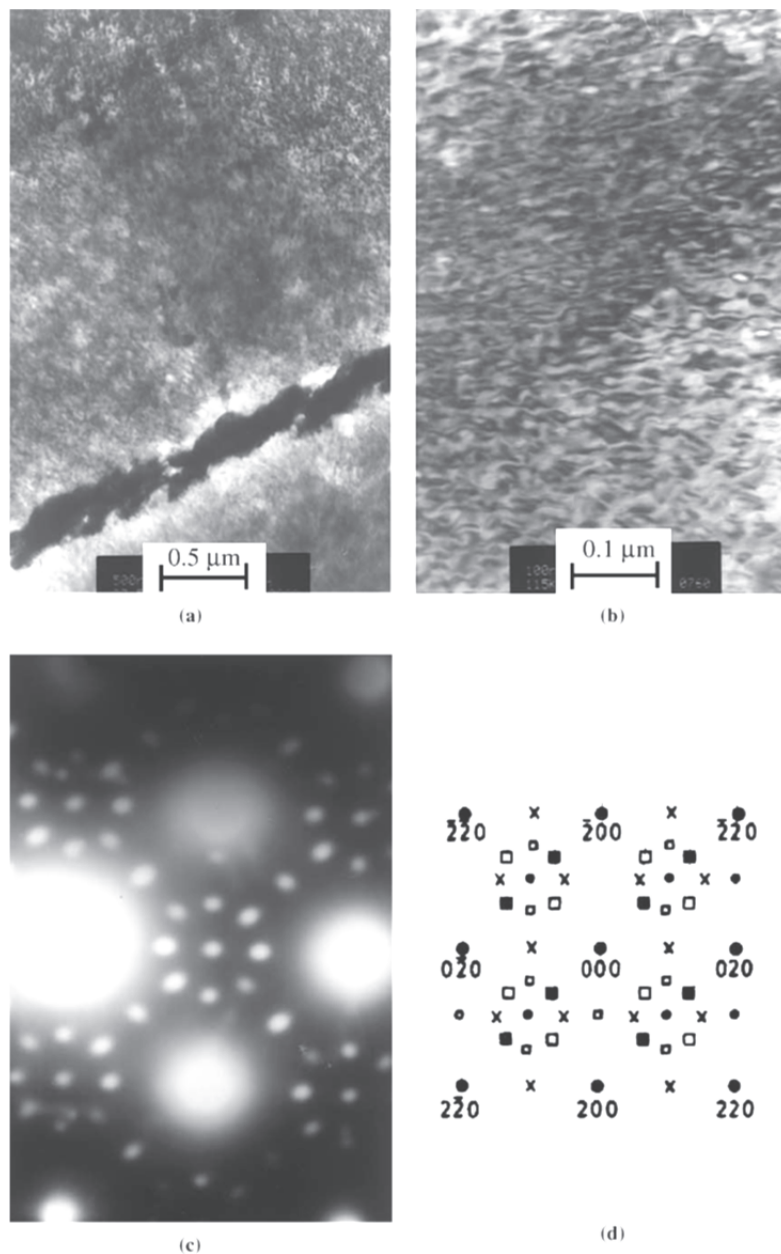


Abbildung 2.7: Struktur und Position einer $\text{Ni}_2(\text{Cr,Mo})$ Ausscheidung; a) $\text{Ni}_2(\text{Cr,Mo})$ -Ausscheidung entlang einer Korngrenze, b) Struktur der Ausscheidung in hoher Auflösung, c) Beugungsbild, d) Strukturmodell [48]

Zur Auflösung der γ'' - und $\text{Ni}_2(\text{Cr, Mo})$ -Phase reicht bereits eine Wärmbehandlung bei 850 °C für 1 h aus [48].

Bei karbidischen Ausscheidungen des Typs M_6C steht das M für die Elemente Molybdän, Chrom, Eisen, Niob oder Vanadium. Im Wesentlichen sind bei korrosionsbeständigen Werkstoffen Karbide mit Molybdän und Niob von Bedeutung. Dieser Typ von karbidischer Ausscheidung besteht immer aus mehr als einem Metallelement. Die Struktur entspricht

meist A_3B_3C oder A_4B_2C wobei A und B unterschiedliche Metallelemente darstellen (z.B. Molybdän und Niob). Die Gitterstruktur des M_6C Karbids ist kubisch flächenzentriert [63][61][66]. Zur Entstehung dieser Karbide kommt es bei Temperaturen über 850 °C [29]. Oberhalb von 1000 °C kommt es bei längeren Zeiten wieder zu einer Auflösung dieser Karbide zugunsten von Karbiden des Typs MC. M_6C Karbide entstehen offensichtlich durch die Auflösung von $M_{23}C_6$ Karbiden. Beide Karbide können nebeneinander mit gleicher Orientierung gefunden werden. Die Umwandlung geschieht offensichtlich teilweise in situ vom $M_{23}C_6$ zu M_6C [66].

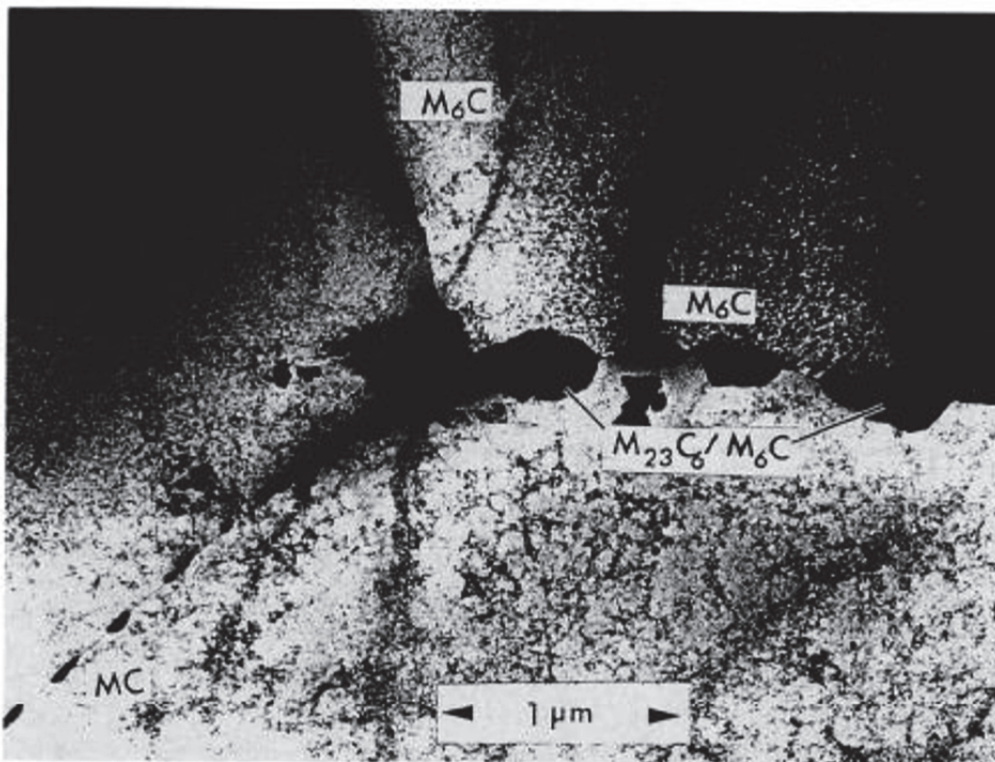


Abbildung 2.8: TEM Aufnahme mit $M_{23}C_6$ und M_6C Karbiden [61]

Das wohl am besten untersuchte Karbid in korrosionsbeständigen Werkstoffen ist das Karbid des Typs $M_{23}C_6$. Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben die Wirkung und Morphologie dieser Ausscheidung [41][59][78][64][104]. Zwischen dem Karbid und der Matrix besteht bei austenitischen Werkstoffen (austenitische Stähle und Nickel - Basislegierungen) eine gewisse Gleichorientierung (beide verfügen über ein kubisch flächenzentriertes Gitter). Die Bildung der Karbide erfolgt bevorzugt entlang der $\{111\}$ Ebene, da hier eine minimale Bildungsenergie erforderlich ist. Das Kornwachstum erfolgt ausgehend von der $\{111\}$ Ebene in das angrenzende Korn hinein [43].

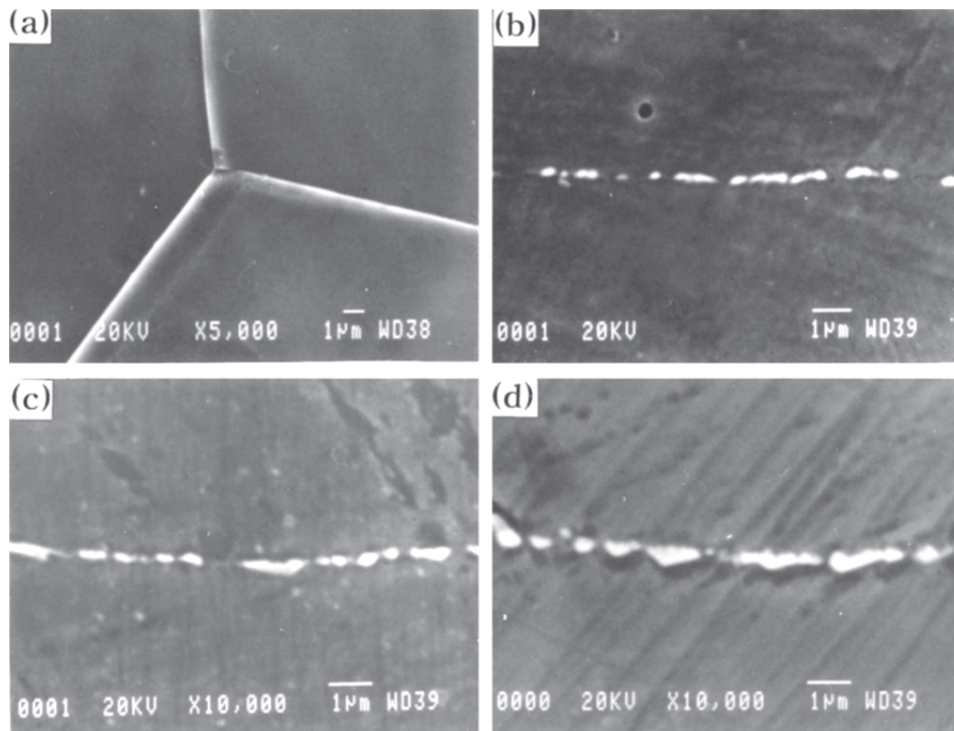
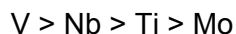


Abbildung 2.9: Entwicklungsschritte beim $M_{23}C_6$ Wachstum; a) beginnende Ausscheidung entlang der Korngrenzen, b) Bildung von einzelnen Ausscheidungen, c) Wachstum der Ausscheidungen, d) Vergrößerung der Ausscheidungen [43]

Bei bereits bei hohen Temperaturen kommt es in der Legierung Alloy 625 zur Bildung von Karbiden des Typs MC, welche ein kubisch flächenzentriertes Gitter aufweisen. Da diese Karbide die höchste Bildungstemperatur aufweisen, werden sie bei einer Abkühlung von hohen Temperaturen als erste gebildet. Werden diese Karbide vor anderen Karbiden (M_6C und $M_{23}C_6$) gebildet, wird der freie Kohlenstoff bis zu Erreichen eines Gleichgewichtszustandes abgebunden. Der metallische Hauptbestandteil dieser Karbide in Nickel-Basislegierungen ist Niob. Betrachtet man die Affinitätsreihe verschiedener Elemente, welche in Nickel-Basislegierungen vorhanden sein können,



so erkennt man, dass Niob (welches die Korrosionseigenschaften nicht beeinflusst) vor Molybdän (welches die Korrosionseigenschaften sehr stark beeinflusst) zur Bildung von MC Karbiden führt. Da die Bildung von Ausscheidungen nur bis zu Erreichen eines Gleichgewichtszustandes abläuft, kann auch eine überstöchiometrische Zugabe von Niob die Bildung anderer Karbide nur bis zu einem gewissen Grad verhindern und zu längeren Zeiten verschieben [29][55][59].

Eine Auflistung der wichtigsten Ausscheidungen von Alloy 625 ist in Tabelle 21 angeführt.

Tabelle 2.1: Ausscheidungen in Alloy 625 [19][20][55]

Phase	Struktur	Typische Chemische Zusammensetzung	Bildungs.-Temp. [°C]	Auflösungs.-Temp. [°C]
MC	kubisch, Fm3m $a_0 = 0,43 \text{ nm}$	$(\text{Ti}_{0,07}\text{Cr}_{0,04}\text{Fe}_{0,02}\text{Ni}_{0,09}\text{Nb}_{0,75}\text{Mo}_{0,03})\text{C}$ $(\text{Ti}_{0,53}\text{Cr}_{0,03}\text{Ni}_{0,04}\text{Nb}_{0,39}\text{Mo}_{0,01})\text{C}$ $(\text{Ti}_{0,15}\text{Cr}_{0,04}\text{Fe}_{0,01}\text{Ni}_{0,08}\text{Nb}_{0,67}\text{Mo}_{0,01})\text{C}$	1050	> 1250
M ₆ C	kubisch, Fd3m $a_0 = 1,13 \text{ nm}$	$(\text{Cr}_{0,21}\text{Fe}_{0,02}\text{Ni}_{0,37}\text{Nb}_{0,08}\text{Mo}_{0,24}\text{Si}_{0,08})_6\text{C}$	800	1050
M ₂₃ C ₆	kubisch, Fm3m $a_0 = 1,08 \text{ nm}$	$(\text{Cr}_{0,85}\text{Fe}_{0,01}\text{Ni}_{0,07}\text{Mo}_{0,07})_{23}\text{C}_6$	700	970
γ''	tetragonal, I4/mmm $a = 0,36 \text{ nm}, c = 0,74 \text{ nm}$	$\text{Ni}_3(\text{Nb}_{>0,5}\text{Ti}_{<0,5}\text{Al}_{<0,5})$	600	900
σ	orthorhombisch, Pmmm $a = 0,51 \text{ nm}, b = 0,42 \text{ nm}, c = 0,45 \text{ nm}$	$\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$	700	800
Laves	hexagonal, P6 ₃ mmc	$(\text{Cr}_{0,39}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,41})_2(\text{Si}_{0,17}\text{Ti}_{0,01}\text{Nb}_{0,19}\text{Mo}_{0,63})$	650	950

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, enthalten die meisten Ausscheidungen (vor allem die Karbide) Chrom und Molybdän. Durch die Entstehung dieser Karbide kommt es naturgemäß zu einer Verarmung der Elemente Chrom und Molybdän in der Matrix. Auf Grund des Diffusionskoeffizienten der einzelnen Elemente kommt es zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Verarmungsprofil. Elemente mit kleinem Atomradius mit einer hohen Diffusibilität wie Kohlenstoff, werden die Verarmung schnell ausgleichen, Elemente mit einem großen Atomradius (z.B. Chrom und Molybdän) werden hingegen eine ausgeprägte Verarmung um die Ausscheidung aufweisen [7][28][49].

Mit zunehmender Temperatur können auch Elemente wie Chrom oder Molybdän schneller diffundieren und verarmte Bereiche durch Nachdiffusion wieder aufgefüllt werden. Ist dies der Fall, spricht man von Selbstheilung, die Abbildung 2.10 zeigt dies am Beispiel des Chromgehalts. Hierbei wird der Chromgehalt in der Verarmungszone wieder auf ein höheres Niveau aufgefüllt, im Gegenzug sinkt sein Gehalt in der Matrix ab [7][25][26][101].

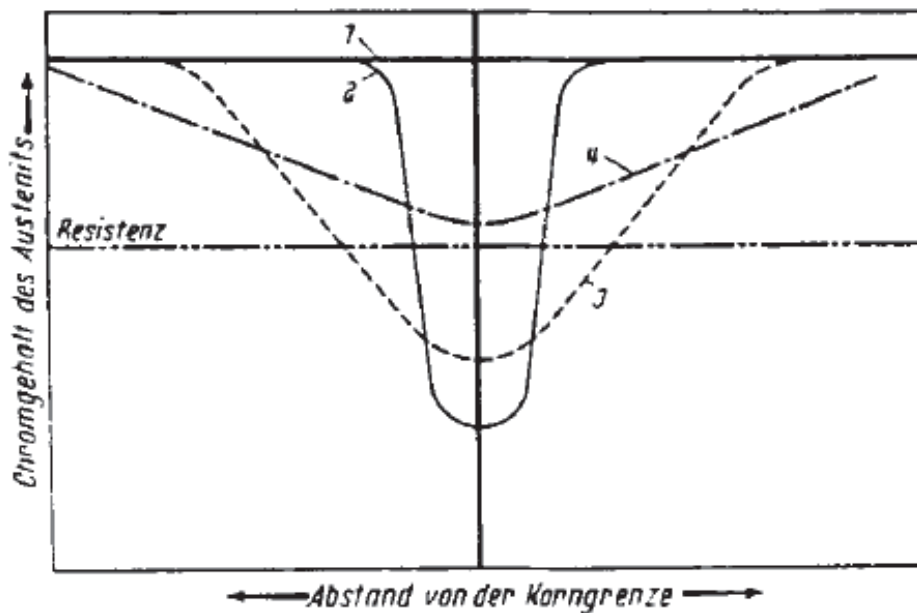


Abbildung 2.10: Ausgleichen der Verarmung durch Wärmebehandlung; 1) Matrixgehalt, 2) Bildung einer Verarmungszone, 3 und 4) Ausgleich der Verarmung durch Diffusion [7]

Streicher et al. beschrieb für den Werkstoff Alloy C276, welcher ähnlich Alloy 625 ist, dass die Ausbildung einer scharfen Verarmungszone abhängig, von der Morphologie der Ausscheidung und der Bildungstemperatur ist [25]. So führen niedrige Temperaturen zu kleinen, durchgängigen M_6C Ausscheidungen. Diese bewirken eine starke Herabsetzung des Molybdängehaltes in der Verarmungszone. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Bildung von intermetallischen Phasen (μ -Phase), welche von größeren Karbiden umgeben sind. Es bildet sich nur mehr eine geringe Verarmung aus da es zu einem Ausgleich der Molybdänkonzentration durch Diffusion aus der Matrix kommt. Abbildung 2.11 gibt das Schema dieses Vorgangs wieder, welcher auch für Alloy 625 gilt [25][26][28].

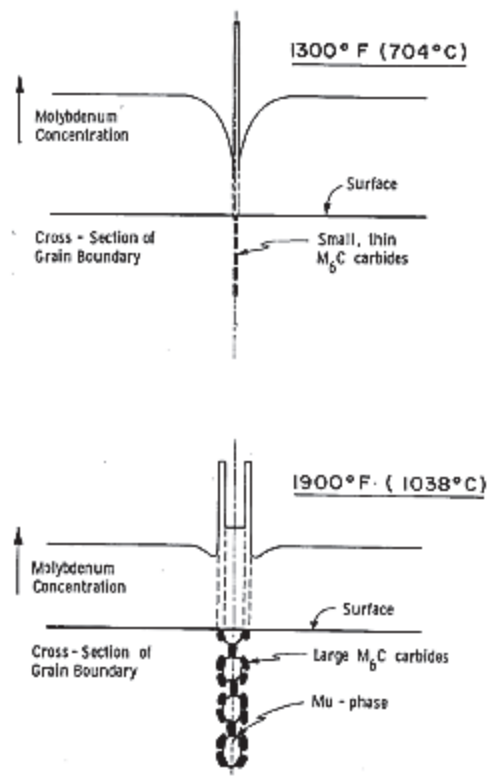


Abbildung 2.11: Schematisches Diagramm der Korngrenze mit Ausscheidung für Alloy C276; oben) bei 704 °C kommt es zur Bildung von feinen, durchgängigen M_6C Ausscheidungen und einer scharfen Verarmungszone, unten) bei 1038 °C bildet sich ein Ring von groben M_6C Ausscheidungen um eine μ -Phase und es bildet sich durch Diffusion aus der Matrix nur eine geringe Verarmungszone aus [25]

Um die unterschiedlichen Zustände, welche bei Alloy 625 als Vormaterialzustände vorliegen können, zu unterscheiden, muss die Prozesskette für die Fertigung betrachtet werden. Die Fertigung beginnt üblicherweise im Stahlwerk, wo der Werkstoff schmelzmetallurgisch hergestellt wird. Im Stahlwerk kann die Herstellung entweder über die konventionelle Lichtbogenofen- Route führen oder es kann im Anschluss an die Lichtbogen Route- noch umgeschmolzen (Elektroschlacke Umschmelzverfahren ESU) werden. Eine Umschmelzung mittels Vakuumlichtbogenofen (VAR) wird üblicherweise nicht durchgeführt [19].

In Abbildung 2.12 ist ein schematisches Phasendiagramm mit Eutektikum im Gleichgewicht mit MC-Phase, welches für Alloy 625 zutrifft, angeführt.

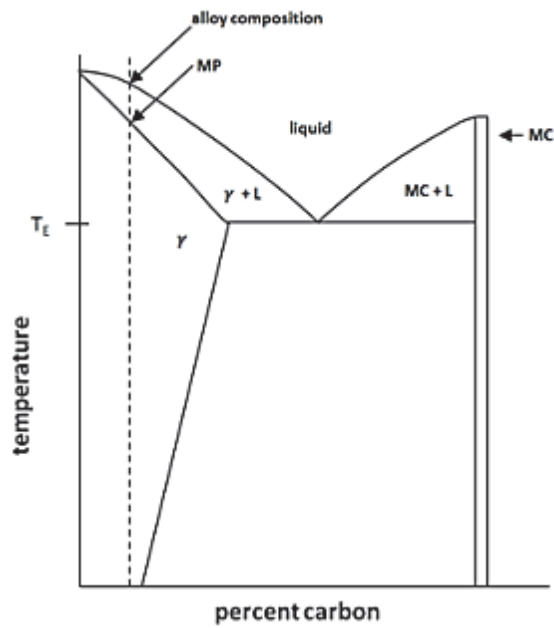


Abbildung 2.12: Schematisches Phasendiagramm mit Eutektikum im Gleichgewicht mit MC-Phase [19]

Es zeigt sich, dass es zur Ausscheidung einer MC-Phase bereits nach der Erstarrung kommen kann. Einen Schnitt bei 1200 °C durch das quaternäre Ni-Nb-Fe-Cr-System ist in Abbildung 2.13 gegeben.

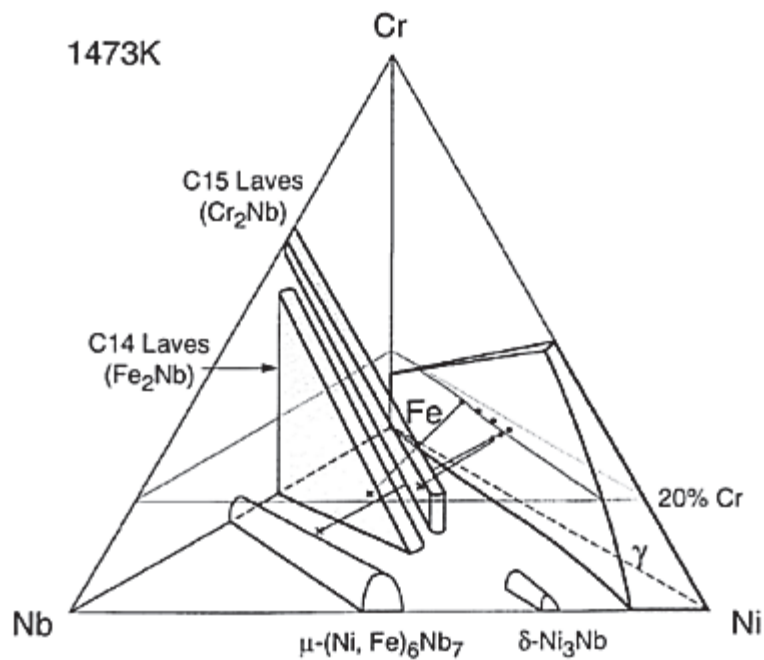


Abbildung 2.13: Isothermes vier-Phasendiagramm bei 1473 K für das System Ni-Nb-Fe-Cr [22]

Alloy 625 weist drei unterschiedliche Zustände für die Weiterverarbeitung auf [24]. Bei diesen Zuständen handelt es sich um:

1. Walzhart
2. Lösungsgeglüht
3. Stabilgeglüht

1. Walzhart (WH):

Bei diesem Zustand handelt es sich um jenen Zustand, welcher nach der Fertigung eines Bleches im Walzwerk ohne weitere Wärmebehandlung vorliegt. Es sind hier Niob-, Chrom- und Molybdänkarbide vorhanden bzw. möglich.

2. Lösungsgeglüht (LG):

Dieser Zustand wird durch die Wärmebehandlung eines walzharten Vorzustandes hergestellt. Die Wärmebehandlung findet bei 1080°C für 15 min statt. Bei dieser Wärmebehandlung sollen alle vorhandenen Ausscheidungen aufgelöst werden.

3. Stabilgeglüht (SG):

Um einen stabilgeglühten Zustand zu erreichen, wird ein lösungsgeglühter Zustand noch einmal bei 980 °C für 15 min wärmebehandelt. Bei dieser Wärmebehandlung soll der freie Kohlenstoff als Niobkarbid abgebunden werden und daher wenig bis kein Kohlenstoff mehr in der Matrix gelöst sein.

2.1.2 Rekristallisation

Bei metallischen Werkstoffen können durch eine gezielte Wärmebehandlung unterschiedlichste Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Bei einer Wärmebehandlung kann abhängig von der Temperatur Erholung, Rekristallisation oder Kornvergrößerung eintreten. Besonders die Rekristallisation führt durch Änderung der Korngröße (Neubildung der Körner) zu einem Anstieg der Duktilität und Festigkeit [29][43][95][33]. Abbildung 2.14 gibt den Einfluss der Rekristallisation und der Erholung eines CuZn35 Messings schematisch wieder. Dieses Schema gilt auch für alle anderen Legierungsarten [29].

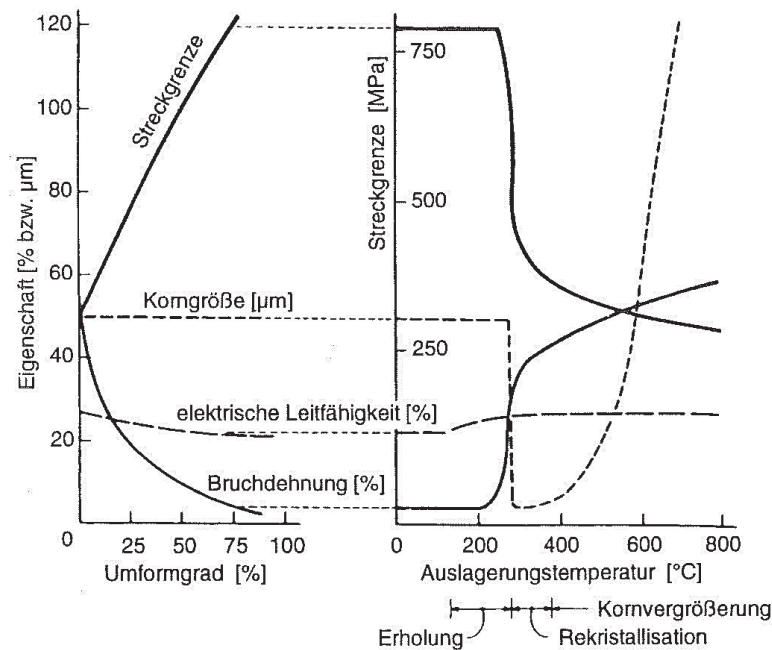


Abbildung 2.14: Einfluss einer Kaltumformung und einer Wärmebehandlung auf die Eigenschaften eines CuZn35 Messings [29]

Wie aus Abbildung 2.15 zu entnehmen ist, führt ein steigender Umformgrad zu einer Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit und Bruchdehnung. Dem entgegengesetzt steigt die Streckgrenze stark an. Bei einem Umformgrad von 75 % tritt für die untersuchte Kupferlegierung unterhalb von ca. 280 °C keine Änderung der Korngröße ein (Erholung). Im Temperaturintervall von 280 bis 400 °C tritt Rekristallisation auf, welche mit einer geringen Korngröße einhergeht. Über 400 °C kommt es zur Kornvergrößerung. Bei der Rekristallisation handelt es sich um die Neubildung der Kornstruktur aus einem verformten Material unter Bildung von neuen Großwinkelkorn Grenzen. Die Triebkraft hinter diesem Vorgang ist die im Werkstoff gespeicherte Verformungsenergie [29]. Dieser Vorgang läuft zeitverzögert, dann jedoch sehr schnell ab [29][30]. Als Erholung bezeichnet man den Vorgang des Abbaus von Versetzungen ohne eine Änderung von Großwinkelkorn Grenzen. Es ändert sich hierbei die Versetzungsstruktur und es bilden sich Kleinwinkelkorn Grenzen aus. Im Gegensatz zur Rekristallisation läuft dieser Vorgang spontan ab [29][30][31][79][71][32].

Schnabel et. al. [35] erstellte ein Rekristallisationsschaubild für Alloy 625. Dieses Diagramm beschreibt die Abhängigkeit der Korngröße von der Temperatur und dem Umformgrad. Das Rekristallisationsschaubild von Alloy 625 ist in Abbildung 2.15 für eine Glühdauer von 20 min wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, dass bei einer hohen

Umformung und bei Temperaturen unter 1050 °C sehr kleine Korndurchmesser vorliegen. Zu höheren Temperaturen hin kommt es zu einer starken Kornvergrößerung [47][35].

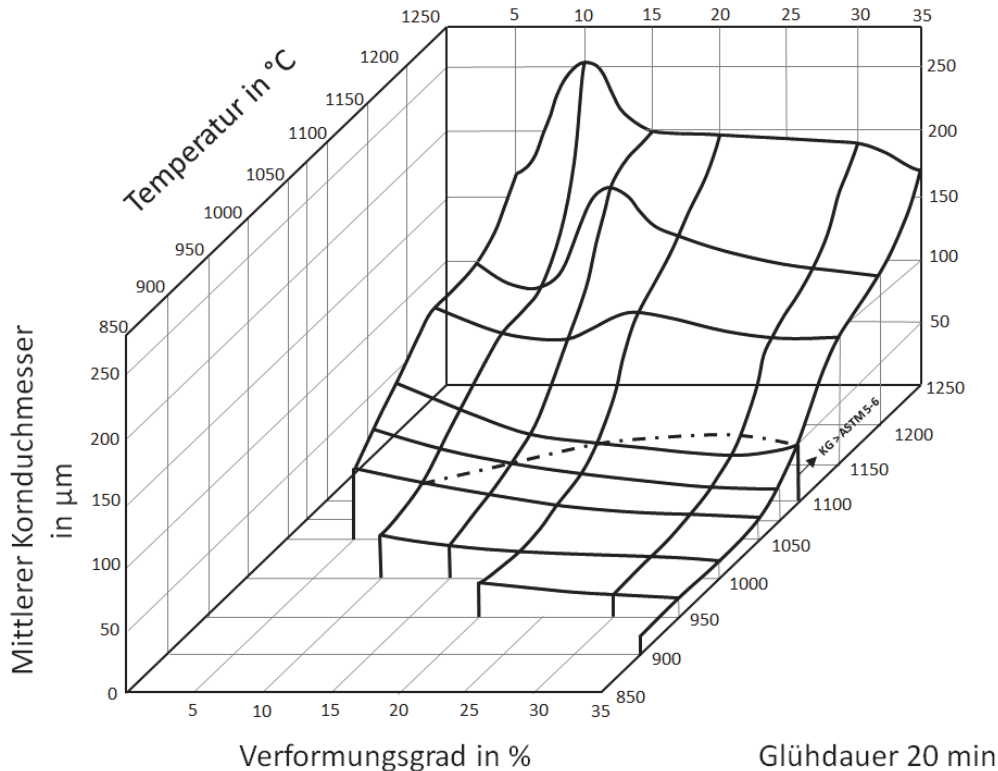


Abbildung 2.15: Korngröße des rekristallisierten Gefüges in Abhängigkeit des Umformgrades und der Glüh­temperatur für eine Glüh­dauer von 20 min [35]

Bei hohen Temperaturen oder geringen Verformungsraten führt die dynamische Rekristallisation (DRX) zu einem Abbau der Versetzungsdichte. Es kommt zur Bildung von versetzungsfreien Körnern ausgehend von Körnern mit sehr hohen Versetzungsdichten. Um diesen Vorgang in Bewegung zu setzen, wird eine Grenzversetzungsdichte (γ_{DRX}^*) benötigt. Erst wenn diese Grenzversetzungsdichte überschritten wird, beginnt die dynamische Rekristallisation. Galindo-Nava et al [82], beschreibt diesen Vorgang für kubisch raumzentrierte Werkstoffe schematisch. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.16 wiedergegeben. Unter Verformung (Versetzungsdichte kleiner als Grenzversetzungsdichte, $\gamma < \gamma_{DRX}^*$) kommt es zur Kornbildung (Abbildung 2.16b) Steigt die Verformung bis zum kritischen Wert (Grenzversetzungsdichte wird erreicht, $\gamma = \gamma_{DRX}^*$), beginnt die Bildung von Subkörnern (Abbildung 2.16c). Hier werden neue Großwinkelkorngrenzen gebildet. Steigt die Verformung weiter (die Versetzungsdichte nimmt weiter zu, $\propto \rho(\gamma - \gamma_{DRX}^*)$), setzt Kornwachstum entlang der neu gebildeten Großwinkelkorngrenzen ein (Abbildung 2.16d) [82][83][94].

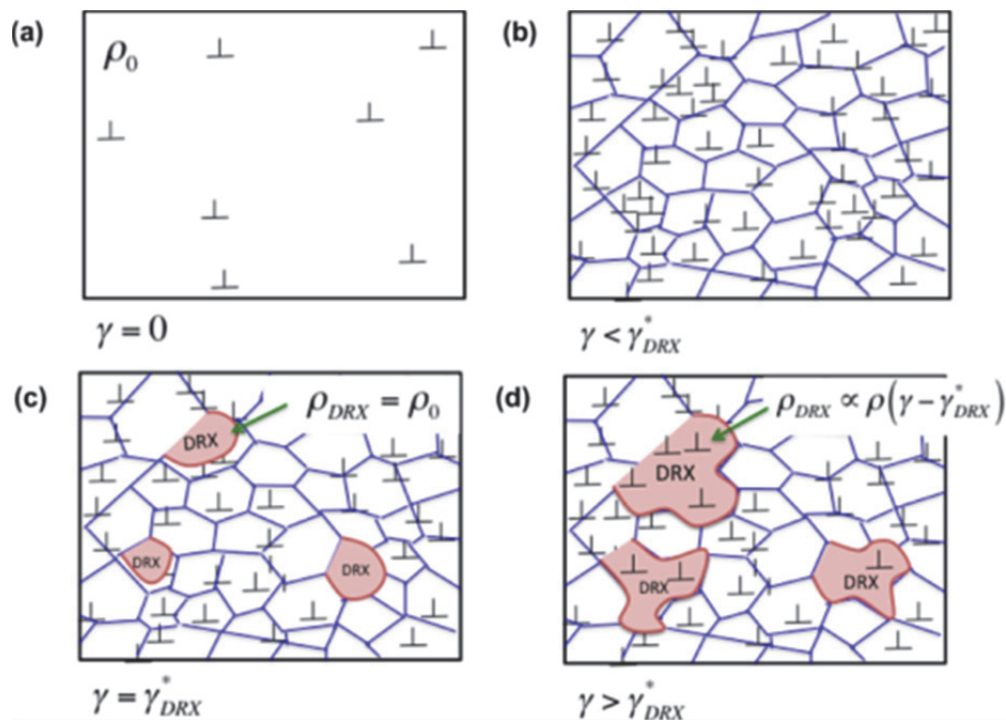


Abbildung 2.16: Schematischer Ablauf der dynamischen Rekristallisation: (a) $\gamma = 0$: Material weist eine sehr geringe Fehlordnungsdichte auf (ρ_0); (b) $\gamma < \gamma_{DRX}^*$: Subkörner werden gebildet (blaue Polygone); (c) $\gamma = \gamma_{DRX}^*$: Körner entstehen an Großwinkel(sub)korngrenzen, Fehlordnungsdichte innerhalb der Körner ist gering ($\sim \rho_0$); (d) $\gamma > \gamma_{DRX}^*$: die Fehlordnungsdichte innerhalb der Körner steigt ($\propto \rho(\gamma - \gamma_{DRX}^*)$) [82]

Untersuchungen an Alloy 625 haben gezeigt, dass numerische Modelle der Rekristallisation weitgehend mit der Realität übereinstimmen [80][82][83][84][86][91][93]. Der Einfluss der Temperatur auf das Gefüge von Alloy 625 bei einer Verformungsrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ für unterschiedliche Temperaturen ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Es kommt bei Alloy 625 bis zu einer Temperatur von 1150 °C nur zu einer unvollständigen Rekristallisation. Erst über dieser Temperatur tritt bei diesen geringen Verformungsraten eine vollständige Rekristallisation auf [77][81][87][88][90].

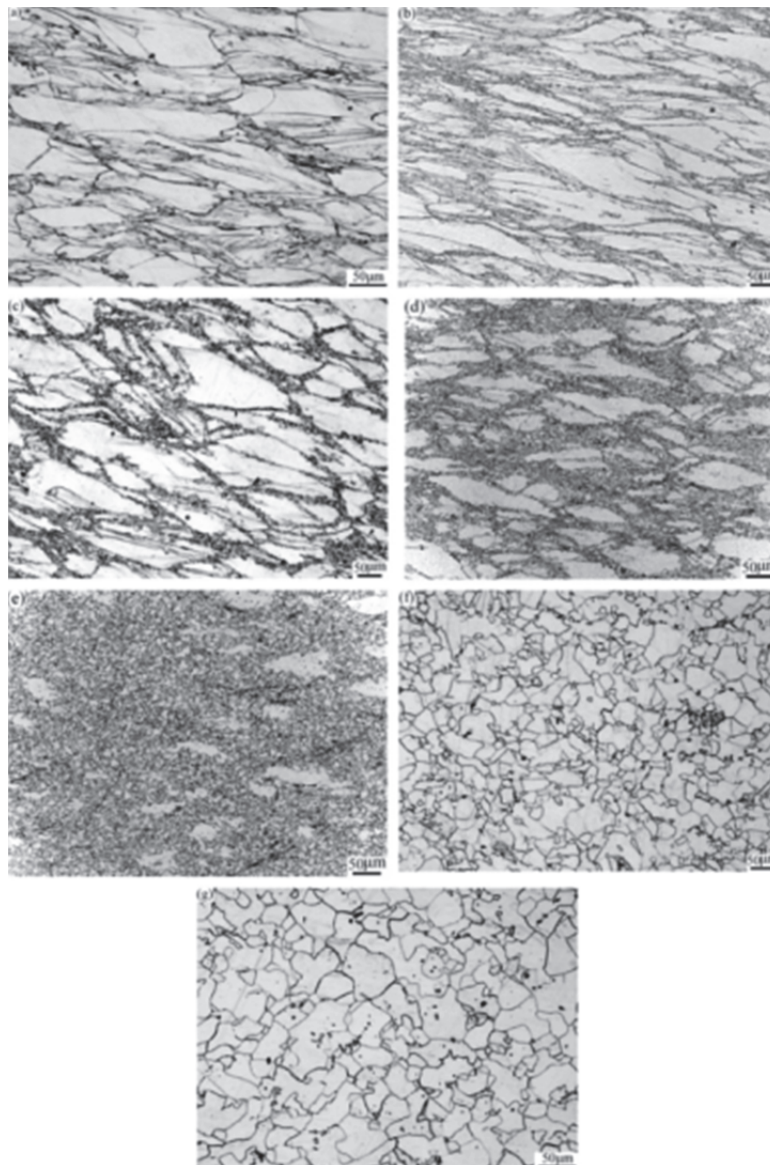


Abbildung 2.17: Gefüge von Alloy 625 bei einer Umformrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis zu einer Umformung von 0,7 für die Temperaturen: (a) 900 °C, (b) 950 °C, (c) 1000 °C, (d) 1050 °C, (e) 1100 °C, (f) 1150 °C, (g) 1200 °C [87]

TEM Untersuchungen zeigten, dass in den neu gebildeten Körnern nahezu keine Versetzungen mehr vorhanden sind. Auch kommt es zur Bildung von Ausscheidungen (Karbiden) entlang der neu gebildeten Körnern (Abbildung 2.18d). Ausgehend von einem Keim beginnt die Rekristallisation (Abbildung 2.18a und Abbildung 2.18b). Abhängig von der Temperatur können die neu gebildeten Körner nahezu frei von Versetzungen sein (Abbildung 2.18c und Abbildung 2.18d). Bei einer Temperatur von 1100 °C bei einer Umformrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ sind in den rekristallisierten Körnern noch Versetzungen vorhanden, bei 1150 °C ist dies nicht mehr der Fall [97][89].

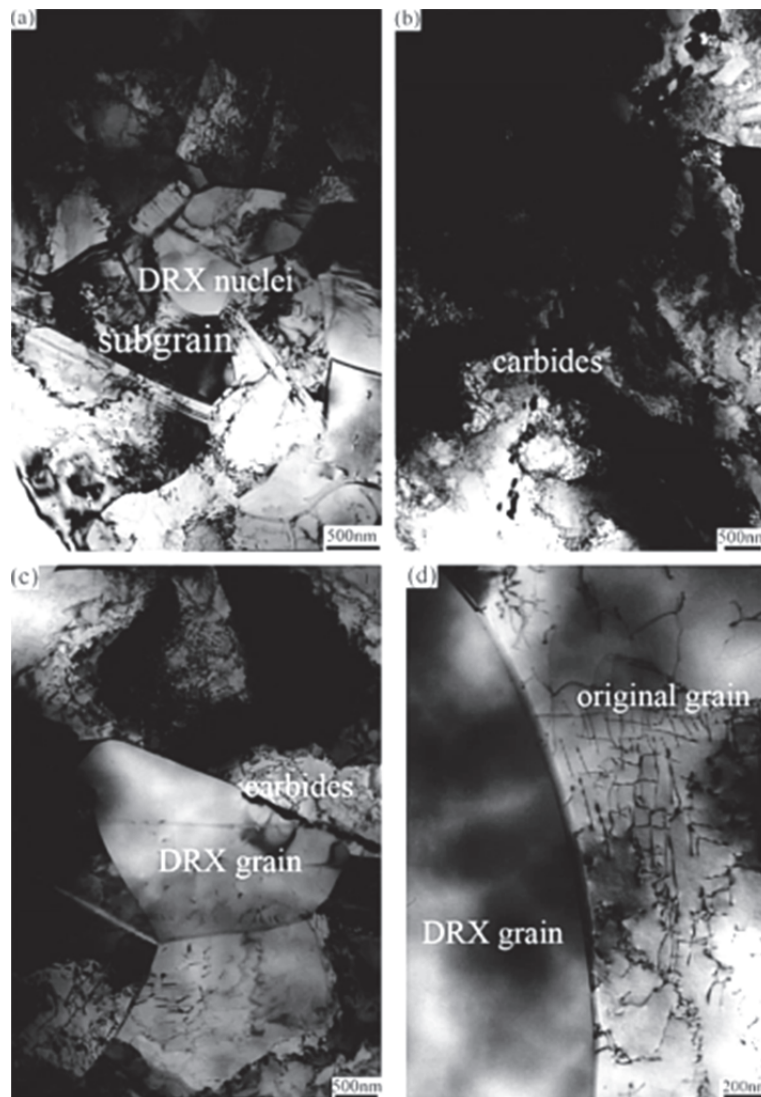


Abbildung 2.18: TEM Gefüge für Alloy 625 bei einem Umformgrad von 0,7 bei unterschiedlichen Temperaturen bei einer Umformrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$: (a), (b) 1000 °C , (c) 1100 °C und (d) 1150 °C [97]

Den Einfluss der Verformung (Verformungsrate $0,1 \text{ s}^{-1}$) auf die Rekristallisation bei hohen Temperaturen (1150 °C) ist in Abbildung 2.19 wiedergegeben. Erst ab einer Verformung von ca. 0,9 tritt eine vollständige Rekristallisation eintritt. Es liegen im untersuchten Temperaturbereich keinerlei Karbide mehr vor.

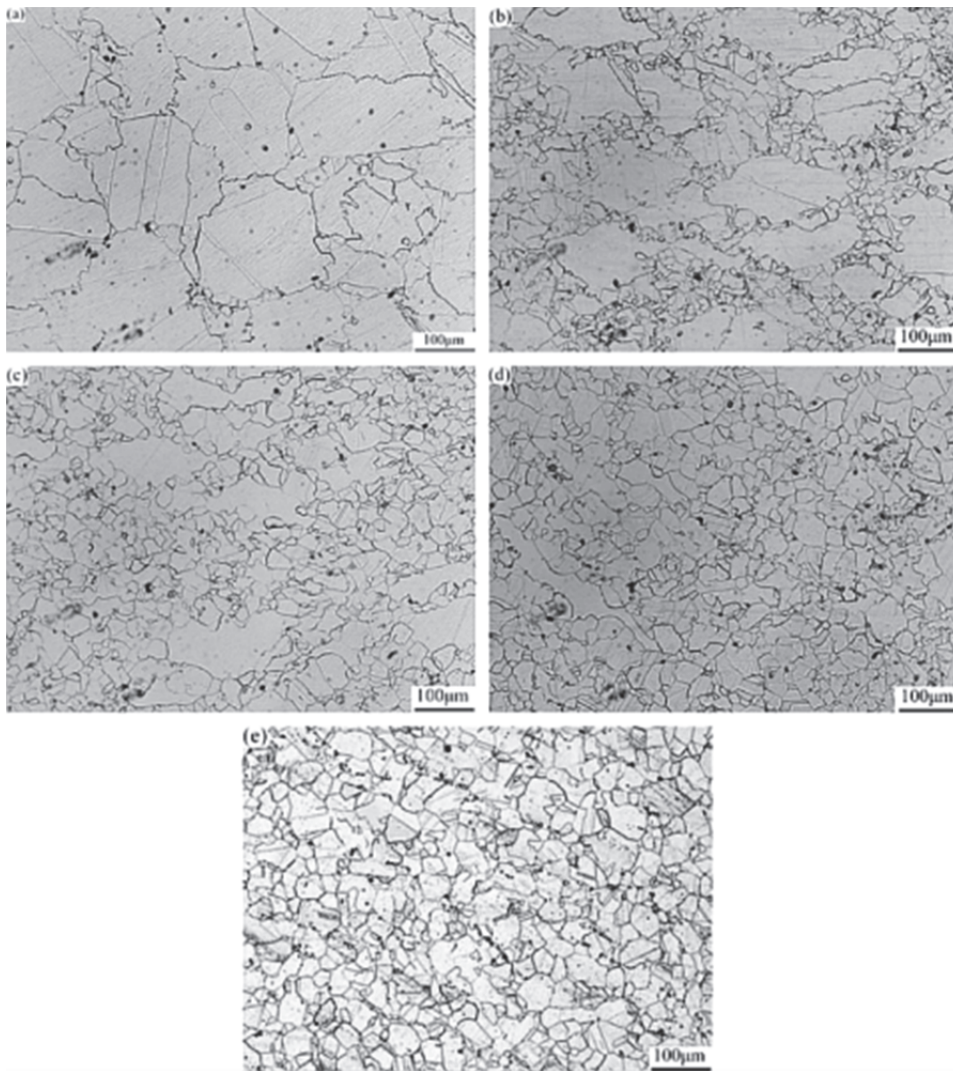


Abbildung 2.19: Gefüge von Alloy 625 bei einer Umformrate $0,1 \text{ s}^{-1}$ bei Umformungen zwischen 0,1 bis 1,2 bei 1150 °C : (a) 0,1, (b) 0,3, (c) 0,5, (d) 0,9 und (e) 1,2 [87]

Während der Keimbildung bei der dynamischen Rekristallisation kommt es zur Bildung von Versetzungsbändern (Abbildung 2.20a). Diese Bänder folgen den ehemaligen Korngrenzen. Diese Bereiche mit hohen Versetzungsdichten dienen als Keime für die Bildung von neuen Körnern während der dynamischen Rekristallisation. Subkorngrenzen können auch in einem nicht rekristallisierten Gefüge nachgewiesen werden (Abbildung 2.20b und c). Auf Grund der niedrigen Stapelfehlerenergie in Alloy 625 können bei zunehmender Verformung Versetzungen zu den neu gebildeten Korngrenzen wandern (Abbildung 2.20d) [97].

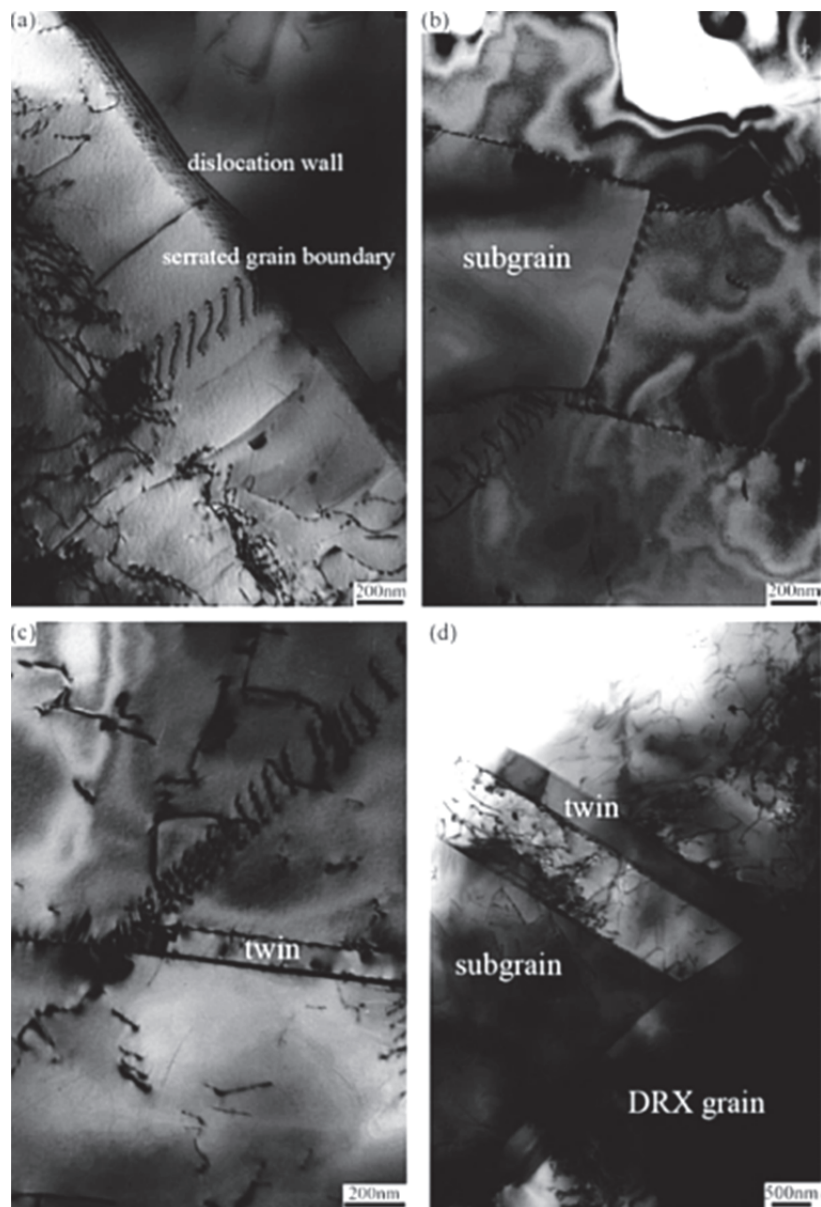


Abbildung 2.20: TEM Gefüge für Alloy 625 umgeformt mit unterschiedlichen Umformgraden bei einer Umformgeschwindigkeit von $0,1 \text{ s}^{-1}$: (a), (b), (c) bei 0,1 und (d) bei 0,5 [97]

Guo et al. beschreiben für Alloy 625 (Umformgrad 0,7 bei einer Umformgeschwindigkeit von $0,1 \text{ s}^{-1}$), dass bei steigender Temperatur der Anteil der rekristallisierten Körner zunimmt. Gleichzeitig kommt es jedoch zu einer Kornvergrößerung (Abbildung 2.21) [98]. Diese zeigt sehr deutlich, dass bei Auflösung der Karbide bei hohen Temperaturen die Korngröße der rekristallisierten Körner sehr stark zunimmt. Abbildung 2.21 zeigt auch, dass bei Alloy 625 die dynamische Rekristallisation erst ab einer Temperatur von ca. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt [97][98][33].

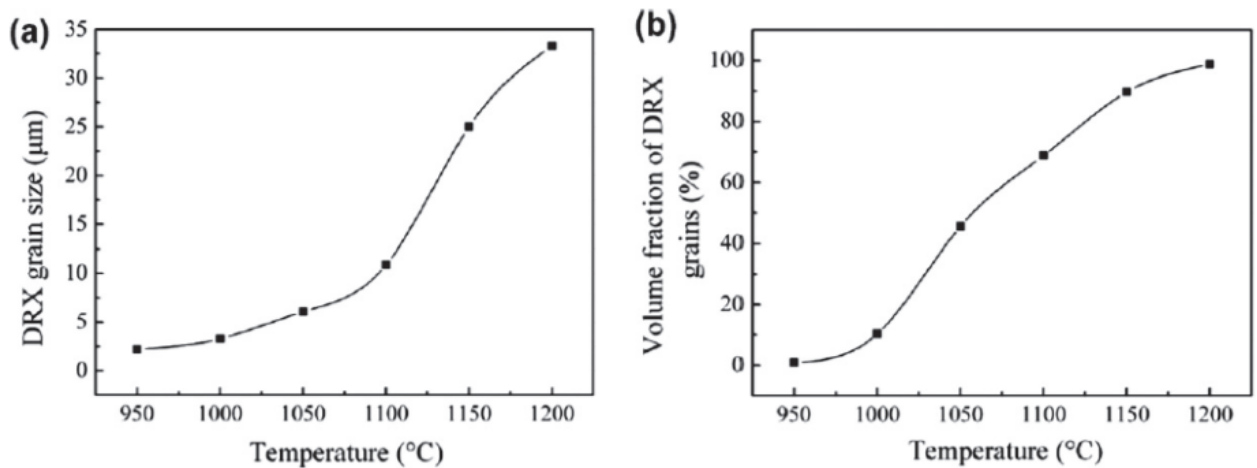


Abbildung 2.21: Einfluss der Temperatur auf die Korngröße und den Volumenanteil der rekristallisierten Körner bei einer dynamischen Rekristallisation bei Alloy 625: a) Korngröße in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Umformgrad von 0,7 bei einer Umformgeschwindigkeit von $0,1 \text{ s}^{-1}$, b) Volumensanteil der rekristallisierten Körner [98]

Guo et al. charakterisierte die Verformbarkeit von Alloy 625 [98]. Dabei wurden Temperaturen zwischen 950 bis 1200 °C und Umformgeschwindigkeiten zwischen $0,01$ und 10 s^{-1} untersucht. Der Umformgrad bei diesen Untersuchungen betrug 0,2 bis 0,7. In Abbildung 2.22 stellen die schraffierten Bereiche die Felder instabiler Umformung dar. Diese Instabilitäten treten bei eher kleinen Umformgraden im Bereich von geringen Umformtemperaturen ($< 960^\circ\text{C}$) auf. Bei niedrigen Umformgraden, liegen diese Instabilitäten im Bereich von Temperaturen unter 980°C und bei geringen Umformgeschwindigkeiten. Wie bereits andere Veröffentlichungen [97][91][98] gezeigt haben, erfolgt Rekristallisation am leichtesten im Temperaturbereich von ca. 1150 bis 1200°C [98].

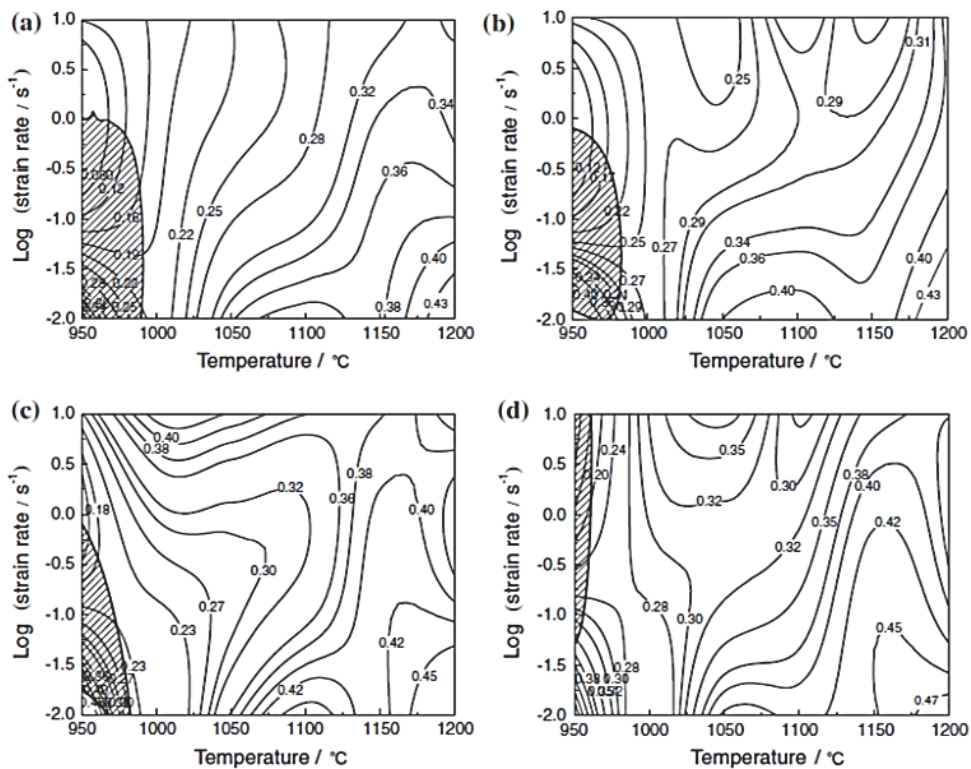


Abbildung 2.22: Verformbarkeit von Alloy 625 für die Umformgrade φ von: a) 0,2; b) 0,3; c) 0,5 und d) 0,7, schraffierte Bereiche stellen den Bereich von instabiler Umformung dar [98]

Guo et al. leitet aus Abbildung 2.22 fünf unterschiedliche Bereiche der Verformungsmechanismen bei Alloy 625 fest. Diese Bereiche sind wie folgt (Abbildung 2.23) [98]:

- Bereich 1: Instabilität beim Fließen während der Umformung mit Bildung von Bereichen mit höchsten Versetzungsdichten und umforminduzierten Zwillingen und solcher mit geringer Verformung
- Bereich 2: Verfestigung während der Umformung, dynamische Erholung und teilweise dynamische Rekristallisation (Volumenanteil < 50 % des gesamten Volumens)
- Bereich 3: dynamische Erholung und dynamische Rekristallisation (Volumenanteil des > 50 % des gesamten Volumens)
- Bereich 4: vollständige Rekristallisation
- Bereich 5: dynamische Rekristallisation und Kornwachstum

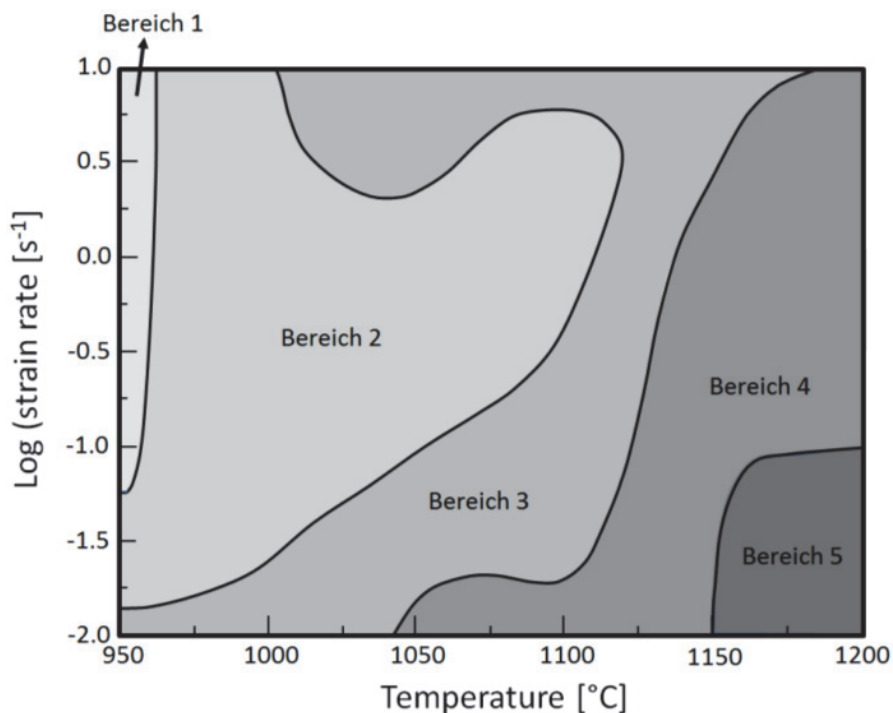


Abbildung 2.23: Unterschiedliche Bereiche der Mechanismen bei der Gefügebildung während der Umformung von Alloy 625; Bereich 1: Instabilitäten während der Umformung mit Bildung von Bereichen mit höchsten Versetzungsdichten und umforminduzierten Zwillingen, Bereich 2: Verfestigung während der Umformung, dynamischer Erholung und teilweiser dynamischer Rekristallisation (Volumenanteil < 50 %), Bereich 3: dynamische Erholung und dynamische Rekristallisation, Bereich 4: vollständige Rekristallisation, Bereich 5: dynamische Rekristallisation und Kornwachstum [98]

2.2 Korrosionschemische Vorgänge

2.2.1 Passivierung

Einzelne Metalle und Legierungen reagieren mit ihrer Umgebung und bilden eine Schicht geringer Fehlordnung. Sind diese Schichten thermodynamisch stabil, spricht man von Passivschichten (Fähigkeit der Passivierung).

Nickel-Basislegierungen besitzen ab einem Legierungsgehalt von ca. 12 Gew. % Chrom die Fähigkeit zur Passivierung. Die Passivierung findet durch die Bildung einer wenige nm

dünnen Passivschicht statt. Die Passivschicht ist in Abhängigkeit der Legierungselemente in zwei unterschiedliche Schichten aufgebaut [6][8]. Die innere Schicht besteht in den meisten Fällen (Edelstähle und Nickel- Basislegierungen) aus einer Mischung (Abhängig von der Legierungszusammensetzung) aus Chromoxid (Cr_2O_3) und Chromhydroxid ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Diese Schicht beinhaltet die unedlen, sauerstoffaffinen Elemente wie Chrom, Eisen und Molybdän. In der äusseren Schicht befinden sich vorwiegend edle Elemente wie Nickel oder Kupfer.

In wässrigen Medien bilden passivierbare Werkstoffe wie Nickel-Basislegierungen eine aus Chromoxid und Chromhydroxid bestehende Passivschicht aus. Zusätzlich kommt es noch zur Bildung einer äußeren Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) Schicht. Dieses Modell ist in Abbildung 2.24 dargestellt [9].

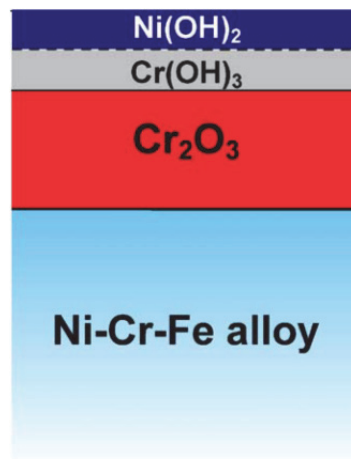


Abbildung 2.24: Passivschichtmodell einer Nickel-Basislegierung in einem wässrigen Medium [9]

Auf Grundlage dieses Modells wurden von Machet et al. (Legierung Alloy 600, NiCr19Fe9) XPS Untersuchungen und Monte – Carlo Simulationen durchgeführt. Aus diesen Simulationen geht hervor, dass für eine vollständige Passivierung ein Chromgehalt von ca. 15 für die Hydroxidschicht und 18 Gew. % für die Chromoxidschicht erforderlich ist [9]. Ab einem Chromgehalt von 24 Gewichtsprozenten kommt es zur Bildung einer amorphen, glasartigen Passivschicht. Die Bildung einer solchen glasartigen Struktur wird durch nahe beieinander liegende freien Bindungsenthalpien gefördert [7][74][75][23]. Die Stabilität der Passivschicht ist auch vom pH-Wert des Mediums abhängig. Diese Abhängigkeit wird durch Potential-pH-Wert-Diagramme beschrieben (Pourbaix-Diagramme). In Abbildung 2.25 ist exemplarisch der Beständigkeitsbereich des Chromoxids Cr_2O_3 in Abhängigkeit von pH-Wert und Potential mit daraus resultierender Stromdichte–Potentialkurve dargestellt.

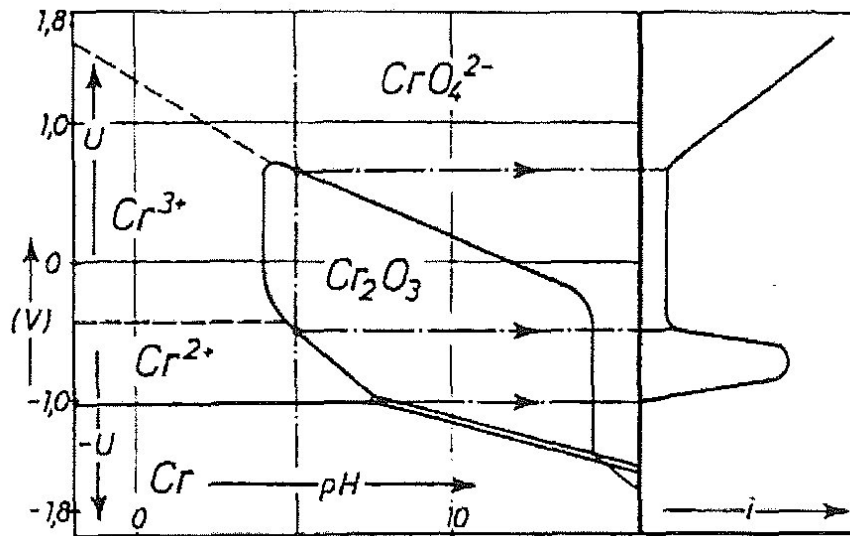


Abbildung 2.25: Pourbaix–Diagramm für Chrom, Beständigkeitsbereichs des Chromoxids Cr_2O_3 in Abhängigkeit von pH-Wert und Potential mit daraus resultierender Stromdichte–Potential–Kurve [6]

Nahezu jedes in einer Legierung vorhandene Element hat Einfluss auf die Passivierungsfähigkeit von Eisen- und Nickel-Basislegierungen. Marcus et al. [10] hat die Legierungselemente in unterschiedliche Gruppen eingeteilt. Die beiden Hauptgruppen sind „passivity promoters“ (Passivitätsförderer) und „dissolution blockers“ (Auflösungshemmer). θ beschreibt in den folgenden angeführten Beziehungen die Bedeckung an der Oberfläche durch Adsorption. Die Passivitätsförderer sind jene Elemente die eine geringe Metall – Metall Bindungsenergie (ϵ_{M-M}) jedoch eine hohe Metall – Sauerstoff Bindungsenergie ($\Delta H_{ads}(\text{oxygen})$ at $\theta_0 \rightarrow 0$) aufweisen (Aluminium, Titan, Chrom). Auflösungshemmer weisen eine hohe Metall – Metall Bindungsenergie (ϵ_{M-M}) und eine hohe Metall – Sauerstoff Bindungsenergie ($\Delta H_{ads}(\text{oxygen})$ at $\theta_0 \rightarrow 0$) auf (Molybdän, Niob, Tantal und Wolfram). Bei diesen vier in Abbildung 2.26 angeführten Auflösungshemmern handelt es sich um Refraktärmetalle, welche eine hohe Affinität zu Sauerstoff aufweisen. Ist Schwefel vorhanden, wird dieser adsorbiert und führt zu einer Herabsetzung der Metall – Metall Bindungsenergie.

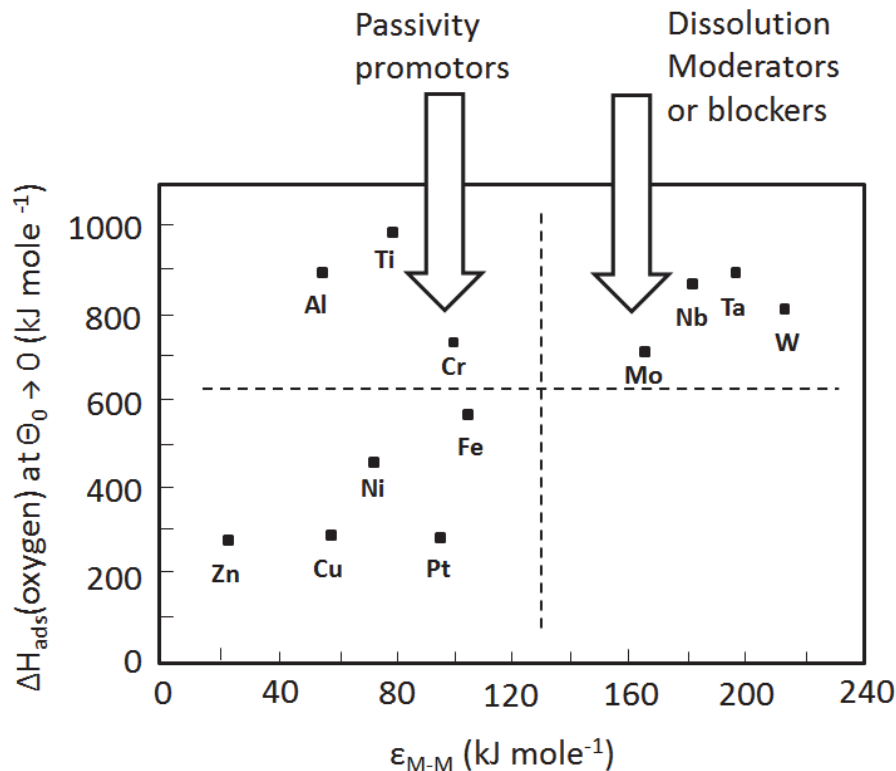


Abbildung 2.26: Einteilung der Legierungselemente in Passivitätsförderer und Auflösungshemmer [10]

Die Stabilität des Oxidfilms wird durch eine hohe Metall – Sauerstoff Bindungsenergie ($\Delta H_{ads}(oxygen)$ at $\theta_0 \rightarrow 0$) gefördert, hingegen fördert eine geringe Metall – Metall Bindungsenergie (ϵ_{M-M}) das Aufbrechen der Metall – Metall Bindung. Dies trifft auf die Elemente Aluminium, Titan und Chrom zu. Auflösungshemmer hingegen verfügen über eine hohe Metall – Metall Bindungsenergie (ϵ_{M-M}), welche daher über eine große Stabilität der Bindung verfügen und es daher energetisch schwierig ist, diese Bindung aufzubrechen. Daraus resultiert eine stark herabgesetzte Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle. Liegt bei den Auflösungshemmern zusätzlich eine hohe Metall – Sauerstoff Bindungsenergie ($\Delta H_{ads}(oxygen)$ at $\theta_0 \rightarrow 0$) vor, bilden diese Elemente ein Oxid und werden daher in die Passivschicht eingebaut. Weisen die Auflösungshemmer eine niedrige Metall – Sauerstoff Bindungsenergie ($\Delta H_{ads}(oxygen)$ at $\theta_0 \rightarrow 0$) auf, werden sie nicht in die Passivschicht eingebaut, sondern befinden sich am Übergang von der Matrix zur inneren Passivschicht (Nickel und Kupfer). Werden die beiden wichtigsten Legierungselemente Chrom und Molybdän verglichen, so zeigt sich, dass Chrom eine starke Bindungsenergie zu Sauerstoff aufweist und die zwischenmetallische Bindung (Cr-Cr) leicht aufgebrochen werden kann. Daher kann Chrom sehr leicht einen Oxidfilm bilden. Molybdän hingegen weist eine sehr

hohe Metall-Metall Bindungsenergie (Mo-Mo) auf, daher kann diese Bindung nur sehr schwer wieder aufgebrochen werden, was zu einer Stabilisierung des Passivfilms führt [10].

In Abbildung 2.27 ist eine Stromdichte-Potential-Kurve für einen passivierbaren Werkstoff angeführt. In dieser Abbildung sind die einzelnen Bereiche der Kurve bezeichnet.

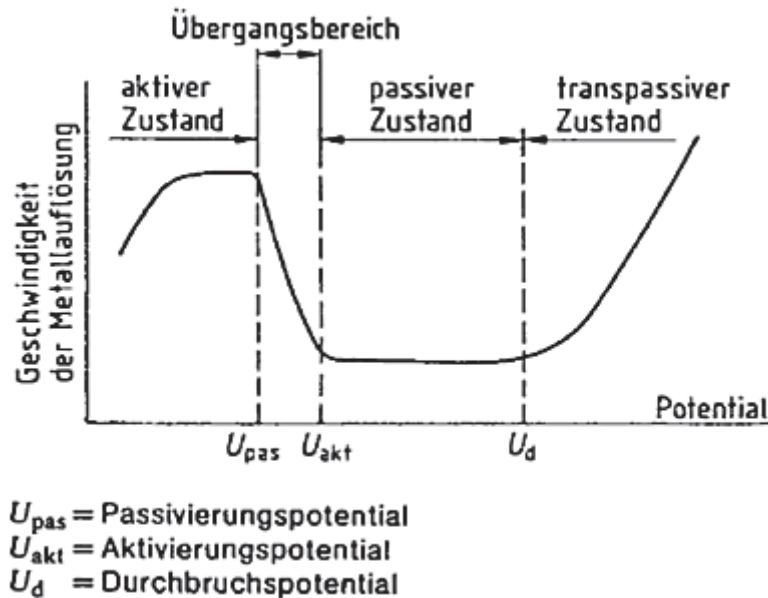


Abbildung 2.27: Stromdichte-Potential-Kurve mit einzelnen Bereichen eines passivierbaren Werkstoffs [7]

Im aktiven Zustand kommt es zu einer gleichförmigen Auflösung des Werkstoffs. Hier sind bei einem niedrigen Potential hohe Stromdichten vorhanden. Steigt das Potential über das Passivierungspotential (U_{pas}), beginnt die Stromdichte bis zum Erreichen des Aktivierungspotentials (U_{akt}) abzusinken (Übergangsbereich). Bei weiterem Anstieg des Potentials bis zum Erreichen des Durchbruchspotentials (U_d) bleibt die Stromdichte annähernd konstant (Passivbereich). Wird das Durchbruchpotential überschritten, tritt eine gleichförmige Auflösung des Werkstoffs ein (transpassiver Zustand) [6][7].

Der Einfluss der gebräuchlichsten Legierungselemente auf die Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Werkstoffs ist in Abbildung 2.27 angeführt.

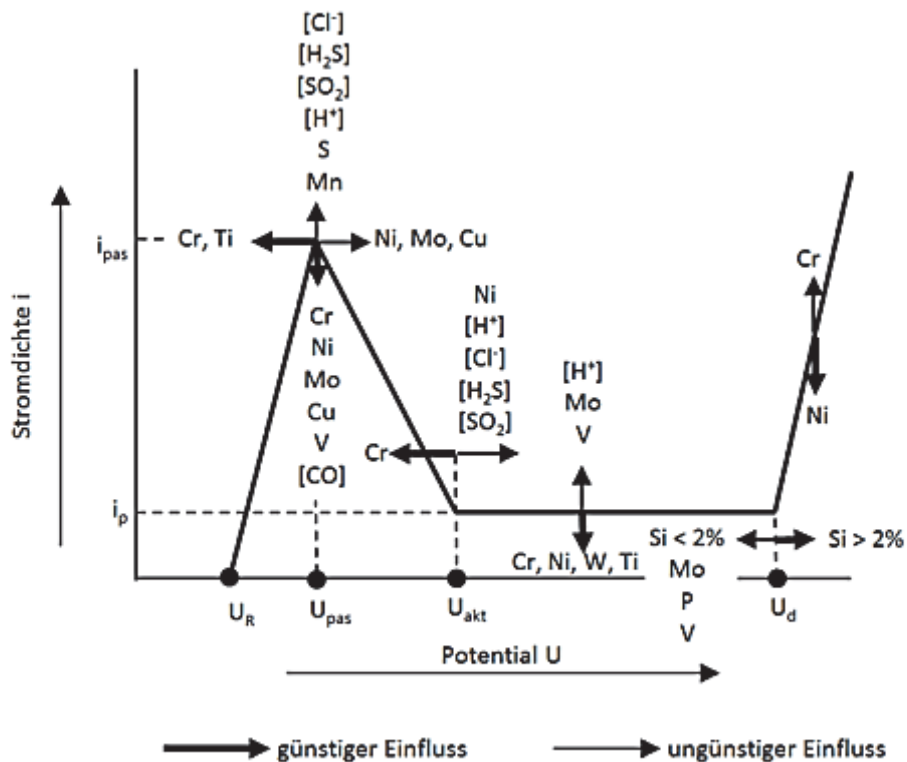


Abbildung 2.28: Einfluss der Legierungselemente auf die elektrochemischen Eigenschaften passivierbarer Werkstoffe [11]

Die Elemente Chrom und Titan führen zu einer früheren Passivierung (Herabsetzung des Passivierungspotentials U_{pas}). Gleichzeitig führt Chrom zusammen mit Nickel, Molybdän, Kupfer und Vanadium zu einer Herabsetzung der Passivierungsstromdichte i_p . Chrom, Nickel und Titan wirken sich auch positiv auf die Passivstromdichte i_p aus (Herabsetzung der Passivstromdichte i_p), jedoch wirkt in diesem Fall Molybdän negativ, da es die Passivstromdichte i_p anhebt. Die Wirkung des Nickels beruht auf seinem im Vergleich zu Eisen edlen Charakter [12].

Die Passivschicht wirkt in einer Vielzahl von unterschiedlichen Medien als Schutzschicht und reduziert, sofern sie nicht verletzt wird, die Korrosionsgeschwindigkeit. Diese Medien können sowohl oxidierend (wie z.B. Schwefelsäure oder Salpetersäure) oder auch reduzierend (z.B. Salzsäure oder Flußsäure) sein. Die Schutzwirkung ist jedoch vom pH-Wert abhängig, da die in der Passivschicht vorhandenen Verbindungen (vornehmlich Oxide) nur in einem bestimmten Bereich stabil sind (siehe Abbildung 2.25 für den Beständigkeitsbereich von Chromoxid). Es besteht jedoch bei Passivschichten eine Anfälligkeit auf Halogenid-Ionen (Fluorid, Chlorid und Bromid), welche zu Lochkorrosion

führen können. Bei Stählen und Nickel-Basislegierungen sind dies Fluorid- und Chlorid-Ionen, bei Aluminiumlegierungen Chlorid- und Bromid-Ionen [7][12].

Um die Wirkung der Passivschicht zu verbessern ist eine Reinigung der Oberfläche des Werkstoffs entscheidend. Nach vielen Verarbeitungsschritten des Werkstoffs (z.B. Walzen oder mechanische Bearbeitung) befinden sich an der Oberfläche unterschiedliche Verunreinigungen wie Fette, Öle, Staub oder Metallpartikel. Da durch die Bearbeitung die Passivschicht verletzt wurde, ist es zwingend für eine gute Repassivierung notwendig jegliche Verunreinigungen zu entfernen. Sollte dies nicht geschehen, können Fehlstellen in der Passivschicht auftreten, wovon ein Angriff ausgehen kann. Eine Repassivierung der beschädigten Passivschicht kann z. B. mit einer 20 %igen Salpetersäure (HNO_3) für ca. 30 min bei ca. 50 °C erfolgen. Diese Behandlung stellt die Passivschicht wieder im bestmöglichen Zustand her [6][7][13][14][15].

Auf Grund der Herstellung (z.B. Walzprozess oder Schmiedeprozess) von korrosionsbeständigen Werkstoffen (CRA's) kommt es häufig zur Bildung von Ausscheidungen im Werkstoff. Für korrosionsbeständige Werkstoffe ist es besonders kritisch wenn sich diese Ausscheidungen an den Korngrenzen befinden. Diese Ausscheidungen können reich an den Elementen Chrom und/oder Molybdän sein. Da diese Elemente jedoch entscheidend für die Korrosionseigenschaften eines Werkstoffs sind, kann es zu einer dramatischen Verschlechterung der Korrosionseigenschaften kommen [7][16][17][18][19][20][21].

2.2.2 Sensibilisierung

Die korrosionsbeständigen Stähle und Nickel-Basislegierungen bilden eine Passivschicht aus. Diese Passivschicht besteht vorwiegend aus Chrom- und Molybdänoxid oder Hydroxid. Kommt es zur Bildung von kritischen Ausscheidungen (welche reich an den passivschichtbildenden Elementen sind), bilden sich um die Ausscheidungen mehr oder weniger stark ausgeprägte Verarmungssäume aus [7][9][21][45][33][34]. Die Abbildung 2.29 zeigt eine solche Ausscheidung mit einer Verarmungszone.

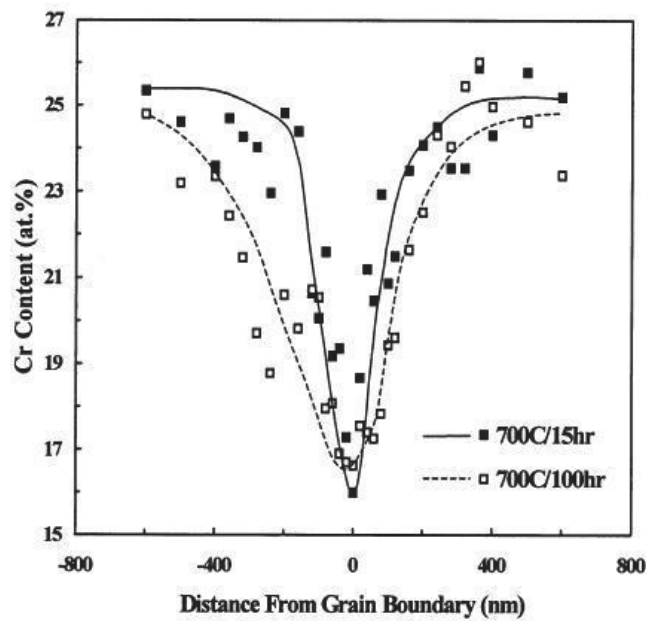


Abbildung 2.29: Verarmungszone um eine gebildete Ausscheidung von Chrom für zwei unterschiedliche Wärmebehandlungszustände (700 °C für 15 h und 700 °C für 100 h) des Werkstoffs 316L [41]

Wie aus Abbildung 2.29 für den Werkstoff 316L zu entnehmen ist, fällt in der Verarmungszone der Gehalt an Chrom stark ab. Daher liegt in der Verarmungszone ein anderer Werkstoff als in der Matrix vor. Dieser Bereich hat deutlich unterschiedliche Korrosionseigenschaften als der ursprüngliche, ausscheidungsfreie Ausgangszustand.

Auf Grund der sich verändernden Zusammensetzung um eine Ausscheidung ändert sich auch das elektrochemische Verhalten in diesem Bereich im Vergleich zur Matrix [7][42].

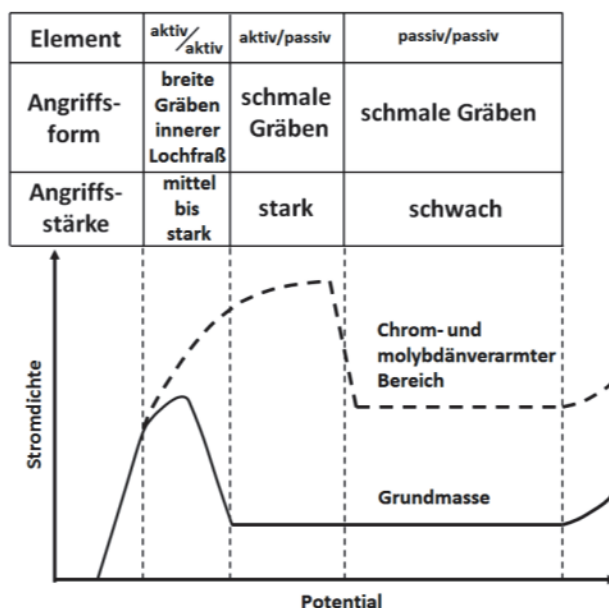
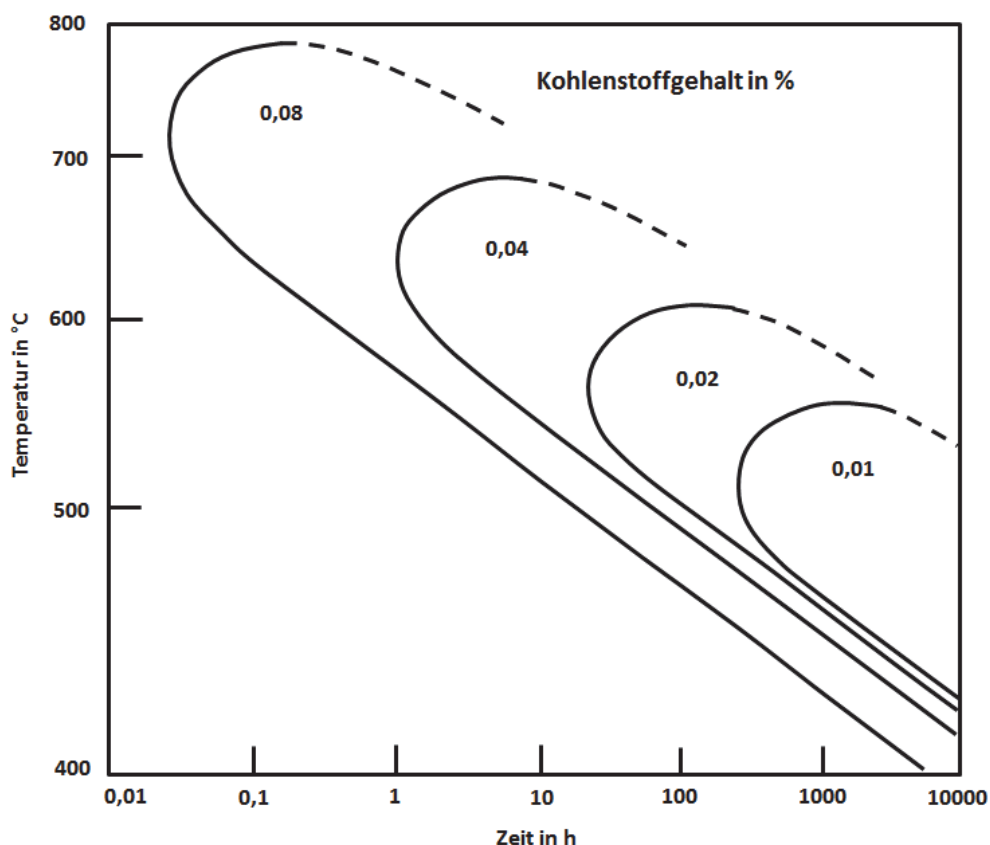


Abbildung 2.30: Interkristalliner Korrosionsangriff auf chrom- und molybdänverarmte Bereiche [7]

Wie Abbildung 2.30 zeigt, wird der chrom- und molybdänverarmte Bereich selektiv angegriffen. Dies zeigt sich in einer deutlich höheren Stromdichte im Vergleich zur Matrix. Einzelne, nicht zusammenhängende kritische Ausscheidungen bewirken jedoch noch keine deutliche Sensibilisierung. Erst wenn die Verarmungssäume durchgehend vorhanden sind, kommt es zu einer starken Sensibilisierung mit einhergehendem Kornzerfall.

Da die meisten kritischen Ausscheidungen Karbide unterschiedlichen Typs sind, gilt dem Einfluss des Kohlenstoffs besonderes Augenmerk. Der Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Sensibilisierung bei einem Edelstahl mit 18 % Chrom und 8 % Nickel ist in Abbildung 2.31 wiedergegeben [7].

**Abbildung 2.31:** Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Sensibilisierung eines Stahls mit 18 % Chrom und 8 % Nickel [7].

Wie aus Abbildung 2.31 zu entnehmen ist, bewirkt eine Reduktion des Kohlenstoffs eine Verschiebung des kritischen Bereichs (kritischer Bereich der Sensibilisierung liegt innerhalb

der Sensibilisierungsnasen in Abbildung 2.31) zu längeren Zeiten. Entscheidend für die Bildung von Karbiden ist das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff in der Matrix. Wird der freie Kohlenstoff von starken, nicht die Korrosionseigenschaften beeinflussenden Karbidbildnern wie Niob oder Titan abgebunden, wird die Sensibilisierung zu längeren Zeiten hin verschoben. Posch et al. haben bei Edelstählen beschrieben, dass es ab einem Verhältnis von ca. 24 von Niob zu Kohlenstoff zu keiner nennenswerten Sensibilisierung im technisch relevanten Herstellprozessen mehr kommt [38]. Die Abbildung 2.32 zeigt den Einfluss des Verhältnisses von Niob zu Kohlenstoff für eine Legierung mit unterschiedlichen Niobgehalten im Strauß-Test.

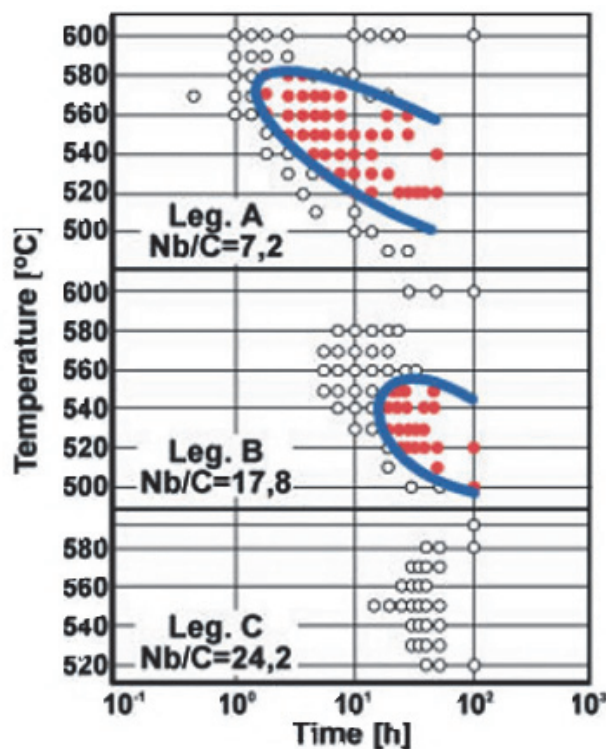


Abbildung 2.32: Einfluss des Verhältnisses von Niob zu Kohlenstoff auf die Ergebnisse im Strauß-Test für den Werkstoff 1.4551 [38]

Einen weiteren Einfluss auf die Bildung von kritischen, karbidischen Ausscheidungen hat der Gehalt von Stickstoff in der Matrix. So verzögern höhere Gehalte an Stickstoff die Bildung von kritischen $M_{23}C_6$ Ausscheidungen in molybdänhaltigen Edelstählen. Abbildung 2.33 gibt diesen Einfluss für einen Edelstahl mit 17 % Chrom, 13 % Nickel und 5 % Molybdän wieder [7].

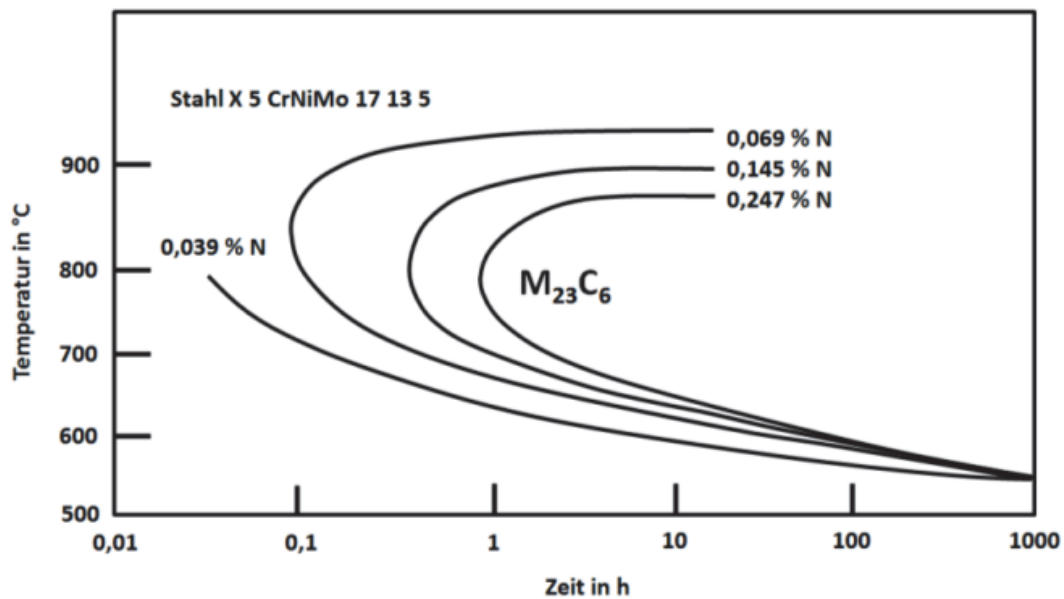


Abbildung 2.33: Einfluss des Stickstoffgehaltes auf die Bildung von $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen in einem Stahl mit 17 % Chrom, 13 % Nickel und 5 % Molybdän [7]

Einen weiteren Einfluss auf das Sensibilisierungsverhalten hat Molybdän, das die kritischen Bereiche zu höheren Temperaturen und längeren Zeiten verschiebt [7][33].

Seit der Entwicklung von Alloy 625 ist eine Vielzahl von Literatur über Korrosion im Allgemeinen und interkristalline Korrosion im Speziellen zu diesem Werkstoff erschienen [16][17][18][19][24][53][57]. Von Köhler et al. wurde das Sensibilisierungsverhalten von Alloy 625 für zwei unterschiedliche Zustände publiziert [16]. Bei diesen Zuständen handelt es sich um einen bei 980 °C für 15 min stabilgeglühten Zustand und einen bei 1120 °C für 15 min lösungsgeglühten Zustand. Abbildung 2.34 gibt die Ergebnisse des stabilgeglühten Zustandes nach Streicher-Tests (entsprechend ASTM G28 Practice A) wieder. Dieser Zustand zeigt bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C ab einer Wärmebehandlungsdauer von 10 h eine Sensibilisierung. Hier liegen Korrosionsraten über 2 mm/a vor.

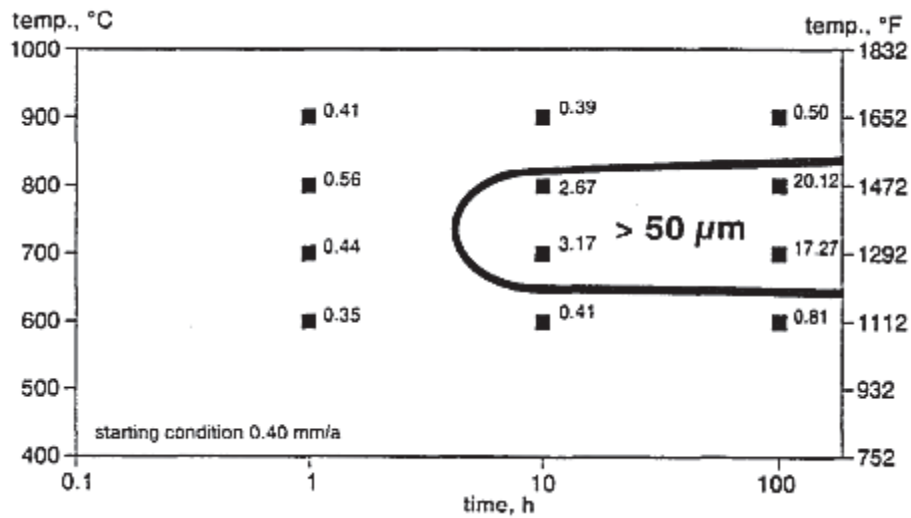


Abbildung 2.34: Zeit-Temperatur-Sensibilisierungsdiagramm für Alloy 625 für einen bei 980 °C für 15 min stabilgeglühten Zustand [16]

Abbildung 2.35 gibt die Ergebnisse für den lösungsgelühten Zustand nach dem Streicher-Test wieder. Dieser Zustand zeigt eine deutlich zu kürzeren Zeiten verschobene Sensibilisierung. Zusätzlich wird der kritische Temperaturbereich zu höheren Temperaturen (bis ca. 950 °C) aufgeweitet.

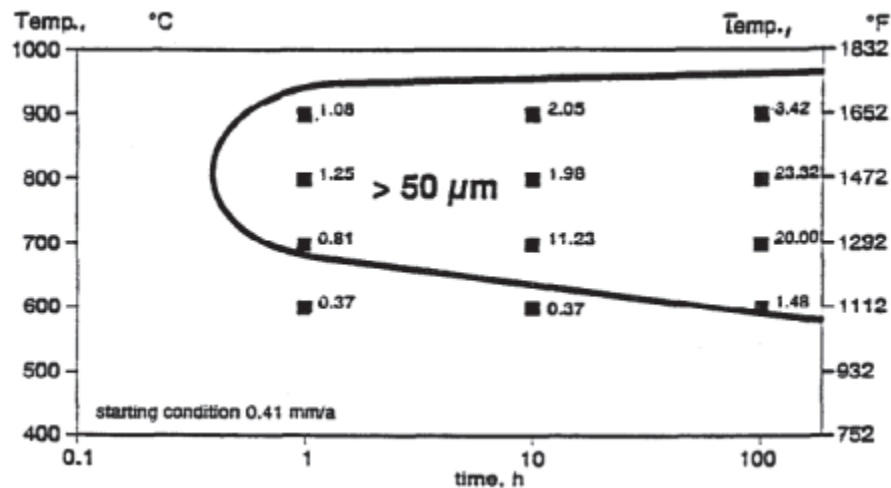


Abbildung 2.35: Zeit-Temperatur-Sensibilisierungsdiagramm für Alloy 625 für einen bei 1120 °C für 15 min lösungsgelühten Zustand [16]

Die Oberfläche von Alloy 625 zeigt nach einem ASTM G28 Test stark selektiven Angriff. Für geschweißtes Alloy 625 ist dies in Abbildung 2.36 für zwei unterschiedliche Sensibilisierungen (700°C für 8 h und 950 °C für 8) wiedergegeben. Hier ist ein starker Angriff im interdendritischen Bereich bei beiden Wärmebehandlungen ersichtlic.

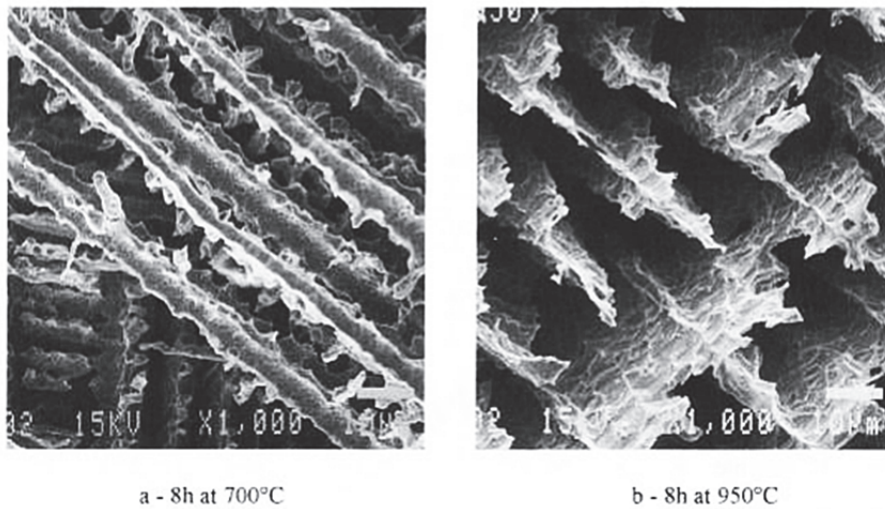


Abbildung 2.36: Oberfläche von geschweißtem Alloy 625 nach einem ASTM G28 Test für zwei unterschiedliche Sensibilisierungszustände; a) 700 °C für 8 h, b) 950 °C für 8 h[54]

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsergebnisse von geschweißtem Alloy 625 sind in Abbildung 2.37 wiedergegeben. Es zeigt sich auch für geschweißtes Alloy 625, dass ein hoher Grad an Sensibilisierung im Bereich von 700 °C bis ca. 950 °C vorliegt. Unterhalb von 700 °C und oberhalb von 950 °C tritt keine Sensibilisierung ein. Dies ist an der Abnahme der Korrosionsrate ersichtlich. Die höchste Korrosionsrate wird zwischen 850 und 950 °C erreicht.

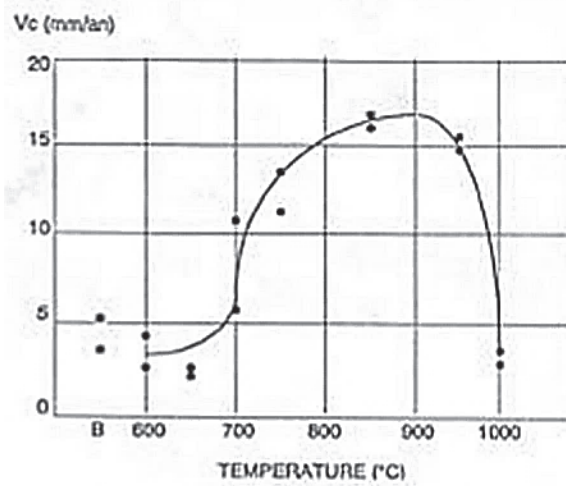


Abbildung 2.37: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsraten von geschweißtem Alloy 625 [54]

Die Stromdichte-Potential-Kurve für einen stabilgeglühten Alloy 625 in 3,5 %iger NaCl-Lösung ist in Abbildung 2.38 wiedergegeben. In dieser Lösung weist Alloy 625 ein Lochkorrosionspotential von ca. 1000 mV auf. Das Repassivierungspotential liegt bei ca. 200 mV.

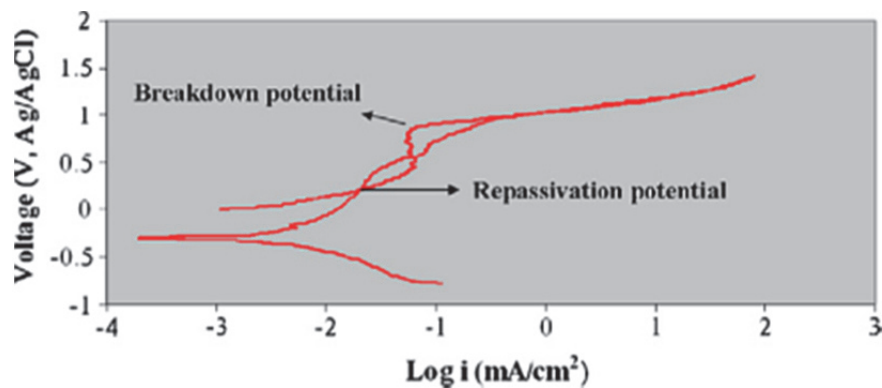


Abbildung 2.38: Stromdichte- Potentialkurve für Alloy 625 in 3,5 %iger NaCl-Lösung [128]

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionseigenschaften wurde auch mittels anderer elektrochemischer Methoden ermittelt. Für einen bei 980 °C für 15 min stabilgeglühten Zustand sind diese Ergebnisse aus einem DL-EPR-Test in Abbildung 2.39 dargestellt. Als Testmedium diente eine Lösung mit 238 ml H₂SO₄, 600 ml H₂O, 58 mg NaCl und Stickstoffspülung. Dieser Zustand zeigt eine hohe Sensibilisierung bei ca. 750 °C [17].

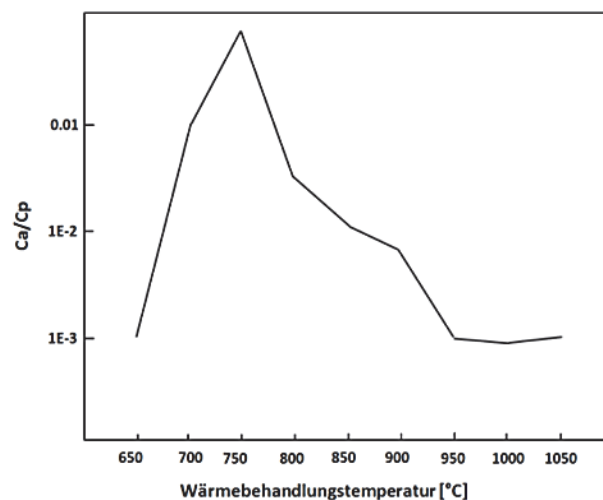


Abbildung 2.39: Ca/Cp (Aktivierungsladung/Passivierungsladung) für einen bei 980 °C für 15 min stabilgeglühten Zustand von Alloy 625 bei einer Wärmebehandlungsdauer von 8 h [17]

Der Angriff auf die Probenoberfläche von geschweißtem Alloy 625 nach einem ASTM G108 Test ist in Abbildung 2.40 wiedergegeben. Hier zeigt sich wie bereits beim ASTM G 28 Test (Abbildung 2.36) ein bevorzugter Angriff entlang von interdendritischen-Bereichen. Bei einer Temperatur von 750 °C ist ein stärkerer Angriff festzustellen.

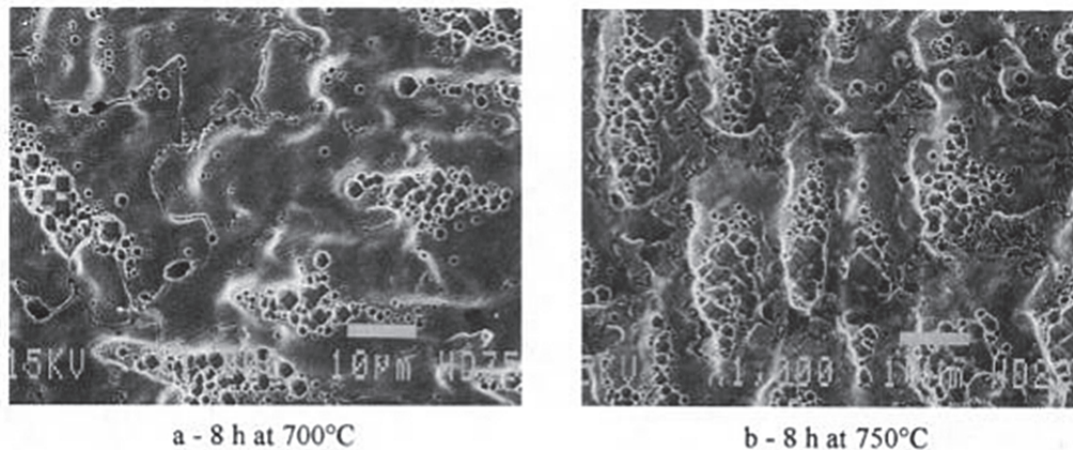


Abbildung 2.40: Oberfläche von geschweißtem Alloy 625 nach einem ASTM G108 Test für zwei unterschiedliche Wärmebehandlungszustände; a) 700 °C für 8 h, b) 750 °C für 8 h [54]

2.3 Prüfmethoden und Auswertung

2.3.1 Auslagerungstests

Es gibt eine Reihe unterschiedliche Auslagerungstests um die Anfälligkeit eines Werkstoffs auf interkristalline Korrosion zu prüfen [7][21][113][33]. Zumeist werden Strauß-, Streicher- und Huey-Test verwendet. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Prüfdauer (24 h bis 120 h) und der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten. Mittels der Elektrolytzusammensetzung kann das Potenzial der Probe während des Tests festgelegt werden. Stromdichte-Potential-Kurven für Werkstoffe mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen sowie die Potentiale unterschiedlicher Tests sind in Abbildung 2.41 dargestellt.

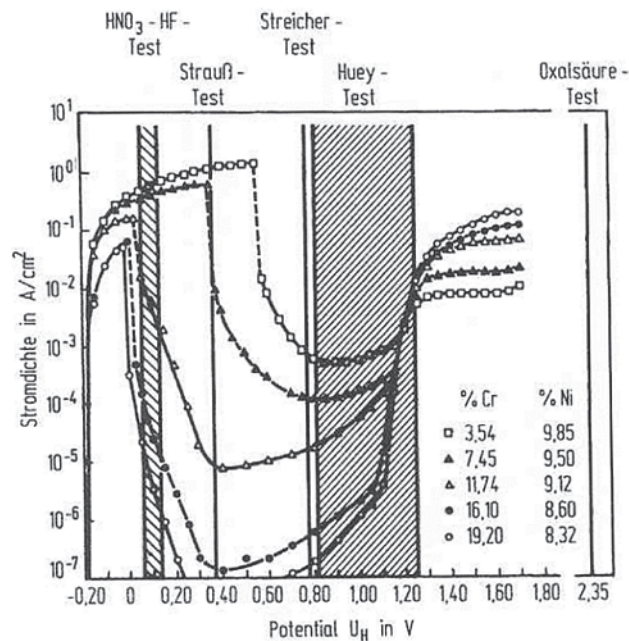


Abbildung 2.41: Stromdichte-Potential-Kurven von unterschiedlichen CrNi-Stählen und Potentialbereiche von Tests für interkristalline Korrosion; Strauß-Test mit CuSO_4 -Lösung, Streicher-Test mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung, Huey-Test mit HNO_3 -Lösung [7]

Wie aus Abbildung 2.41 zu entnehmen ist, liegen die Auslagerungstest im Potentialbereich von 0,35 bis 1,20 V.

Die wichtigsten Tests (Strauß-, Streicher- und Huey-Test) werden im Folgenden beschrieben:

Strauß – Test:

Der Strauß – Test ist in der ASTM Norm A262 Practice E beschrieben. Bei diesem Test handelt es sich um einen Kupfersulfat – Schwefelsäure Test. Es herrscht ein Potential von ca. 0,35 V vor. Die zu prüfende Probe wird vollständig in den Elektrolyten eingetaucht und mindestens 15 h, üblicherweise mindestens 24 h ausgelagert. Während dieser Zeit soll der Elektrolyt sieden. Nach der Auslagerung wird die Probe entnommen und gebogen. Zeigen sich an der Probe nach dem Biegen rissähnliche Strukturen (es handelt sich nicht um Risse, sondern um gelöste Verarmungssäume), liegt interkristalline Korrosion vor. Dieser Test gibt keinen Aufschluss wie stark der Angriff ist, sondern ob ein Angriff vorliegt [7].

Streicher – Test:

Der Streicher-Test ist ein Auslagerungstest in einem siedenden Eisensulfat-Schwefelsäure-Medium bei einem Potential von 0,77 V. Beschrieben ist dieser Test in der ASTM Norm G28 Practice A [123]. Die Auslagerungsdauer beträgt 120 h und es wird der Gewichtsabtrag der Probe bestimmt [123][124]. Die Art des Angriffs kann mittels hochauflösender Methoden ermittelt werden. So kann gut zwischen lokalem und gleichförmigen Angriff unterschieden werden. Da bei diesem Test ebenfalls verarmte Bereiche angegriffen werden, kann es bei einer hohen Sensibilisierung zu Kornzerfall kommen. Dieser Kornzerfall kann zu einer erhöhten Streuung des Prüfergebnisses führen [25]. Als Alternative zu diesem Test wurde von Streicher et al. die in Tabelle 2.2 angeführte Lösung entwickelt. Mit dieser Testlösung kann die Problematik der hohen Streuung weitgehend eliminiert werden. Jedoch wurde diese Lösung nicht in eine Norm übergeführt [124].

Tabelle 2.2: Zusammensetzung Lösung mit kleiner Streubreite als Alternative zum Streicher-Test

Chemikalie	Gehalt [%]
H ₂ SO ₄ (96%ig)	23
HF	1,2
FeCl ₃	1
CuCl ₂	1

Huey – Test:

Der Huey – Test ist in der ASTM A262 Practice C genormt. Dieser Test hat eine Dauer von 5 x 48 h in 65 %iger, siedender Salpetersäure. Es werden ebenfalls verarmte Bereiche angegriffen [7]. Weingerl et al. beschreibt [99], dass bei diesem Test entgegen der Norm unterschiedliche Werkstoffe in einer Prüflösung geprüft werden können. Weiters weist dieser Test im Vergleich zu anderen Tests (Streicher) eine geringe Streuung zwischen den Proben auf. Es wurde auch gezeigt, dass eine Stabilisierung bei höheren Temperaturen (900 °C für 4 h) bei Stählen zu keiner Verbesserung des Korrosionsverhaltens im Huey-Test führt. Wird die Prüfdauer von 5 auf 3 Perioden verkürzt, gibt es zumeist trotzdem eine gute

Übereinstimmung der Testergebnisse. Jedoch wird bei nur 3 ausgewerteten Prüfperioden lokaler Angriff in Folge von Inhomogenitäten nur unzureichend berücksichtigt [21][99].

2.3.2 Elektrochemische Methoden

2.3.2.1 Oxalsäure – Test

Der Oxalsäure – Test ist in der ASTM Norm A262 Practice A genormt [127]. Bei diesem Test wird eine sehr hohe Stromdichte von 1 A/cm^2 für 90 s an eine polierte Probe angelegt. Es werden Bereiche mit Fehlern in der Passivschicht bevorzugt angeätzt. Eine Ätzstruktur nach einem Oxalsäure – Test ist in Abbildung 2.42 wiedergegeben.

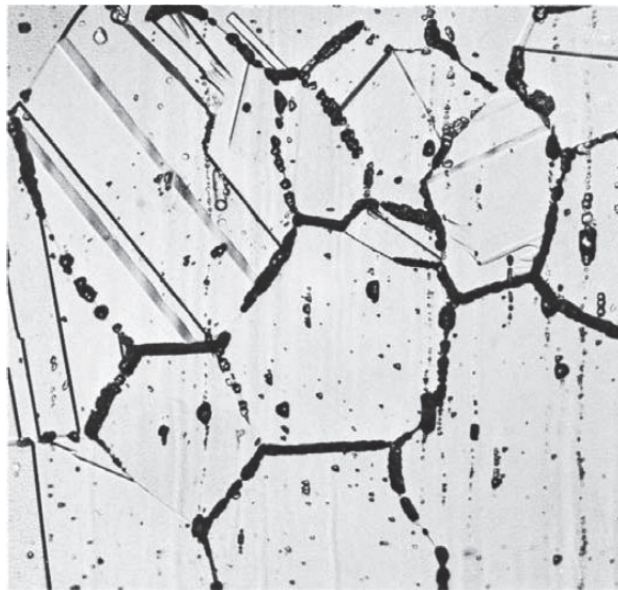


Abbildung 2.42: Ätzstruktur nach einem Oxalsäure-Test mit angelösten Korngrenzen [127]

Dieser Test dient nur als Vortest und die Ätzstruktur gibt eine Vorgabe/Empfehlung, welche weiteren Tests durchgeführt werden sollen [127].

2.3.2.2 Elektrochemische Potentiokinetische Reaktivierungstest

Die Elektrochemische Potentiokinetische Reaktivierungstest wurde 1969 von Cihal et al. entwickelt [109]. Mit dieser Methode wurde es möglich mit vergleichsweise kurzen Testzeiten (wenige Minuten) eine quantitative Aussage über den Grad der Sensibilisierung von korrosionsbeständigen Werkstoffen zu treffen [108][109][126]. Die Weiterentwicklung und Verbesserung dieser Testmethode hält bis in die Gegenwart an [110][111][114][117][118][119]

Im Wesentlichen gibt es zwei unterschiedliche Testvarianten:

1. Single Loop Methode (SL-EPR)
2. Double Loop Methode (DL-EPR)

Single Loop Methode:

Diese Methode verwendet ein temperiertes, sauerstoffreies Prüfmedium. Es wird hierbei eine frischgeschliffene Probe vollständig in das Prüfmedium eingetaucht. Vor Beginn der Polarisierung wird mehrerer Minuten lang das Ruhepotential der Probe im Elektrolyten gemessen. Die Polarisierung erfolgt ausgehend von einem Potential im Passivbereich in Richtung des Ruhepotentials. Während der Polarisierung wird der Aktivbereich durchschritten, welcher zu einem Peak in der Stromdichte/Potentialkurve führt. Dieser Peak kann als Maß für die Sensibilisierung herangezogen werden. Es wird entweder die Stromdichte (J_r) oder die Ladung (Q_r) hierfür herangezogen. Der entscheidende Nachteil dieser Methode liegt darin, dass eine Aussage über das Maß der Sensibilisierung nur schwer zu treffen ist. Aus diesem Grund wurde die Double Loop Methode entwickelt [115][109].

Double Loop Methode:

Bei dieser Methode wird eine frisch geschliffene Probe in ein sauerstoffreies, temperiertes Medium vollständig eingetaucht. Zu Beginn wird mehrere Minuten lang das Ruhepotential gemessen. Nach Ende der Ruhepotentialmessung wird die Probe durch das Aktivpotential bis zu einem vorher definierten Potential im Passivbereich polarisiert. Nach Erreichen dieses Potentials, wird die Probe in umgekehrter Polarisationsrichtung polarisiert. Während des

gesamten Vorganges wird eine Stromdichte-Potential-Kurve aufgezeichnet [116]. Die Abbildung 2.43 gibt diese im Schema wieder.

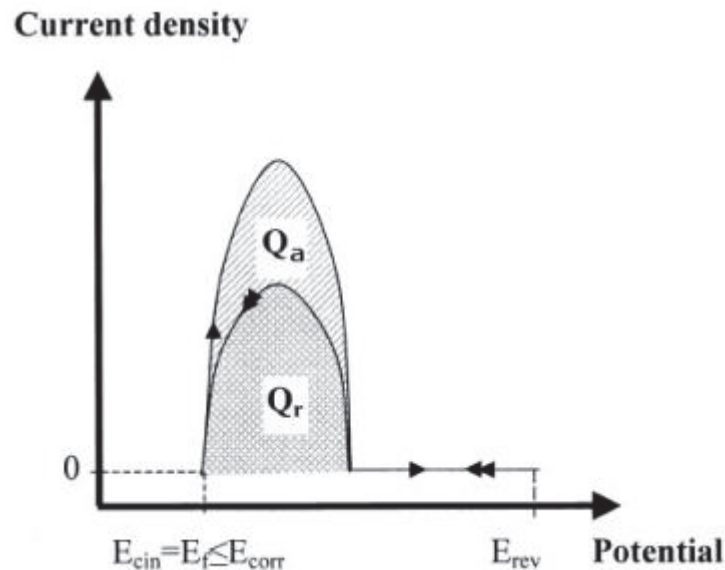


Abbildung 2.43: Schema DL–EPR Test [116]

Während der Prüfung entstehen zwei unterschiedlich große Polarisationspeaks. Beim ersten, während der positiven Polarisation auftretenden Peak spricht man vom Aktivierungspeak, beim Peak der Rückpolarisierung vom Reaktivierungspeak. Bei der Aktivierung wird die Probe gleichförmig angegriffen, bei der Reaktivierung jedoch bevorzugt an Schwachstellen in der Passivschicht (lokaler Angriff). Diese Schwachstellen bzw. nicht passive Bereiche stellen die Zonen um Ausscheidungen dar. Als Maß für die Sensibilisierung eines Werkstoffs kann das Verhältnis zwischen Reaktivierungs- und Aktivierungspeak genommen werden. Dabei kann sowohl das Verhältnis von Stromdichte (J_r/J_a) als auch das Verhältnis der Ladung (Q_r/Q_a) verwendet werden [109]. Gegenüber konventionellen Tests (Auslagerungstest) hat diese Methode den immensen Vorteil, dass die Testzeit nur wenige Minuten beträgt. Die Nachteile dieses Tests liegen in der starken Abhängigkeit der Prüflösung auf das Testergebnis. So müssen für jeden Werkstoff die richtige Elektrolytzusammensetzung und Prüfbedingungen gefunden werden, damit eine gute Differenzierung zwischen sensibilisierten und nicht sensibilisierten Proben erfolgen kann [112][118][119]. Ein weiterer Nachteil ist, dass dieser Test nur in der ASTM G108 für den Werkstoff 1.4301 genormt ist und es auf Grund der vorhin genannten Gründe keine Normen für andere Werkstoffe gibt [117].

2.3.2.3 Impedanzspektroskopie

Als weiteres Verfahren wird die Impedanzspektroskopie bereits an Nickelbasis-Legierungen eingesetzt [21][96][107]. Hierbei handelt es sich um eine Methode, welche das dynamische Verhalten eines Werkstoffs mit einer Schicht beschreibt. Dabei wird nach Anregung durch eine frequenzabhängige Wechselspannung und Messung der Wechselstromantwort der komplexe Widerstand (Impedanz, $Z(\omega) = \frac{\Delta U}{\Delta I} e^{-i\omega t}$) des zu untersuchenden Werkstoffs im Elektrolyten gemessen [7][21]. Die dabei verwendete Wechselspannung weist eine sehr kleine, sinusförmige Amplitude ($\pm 10\text{mV}$) auf. Der gemessene Strom, kann als Funktion der Frequenz der angelegten Spannung beschrieben werden.

Die Impedanz wird üblicherweise in einem Frequenzbereich zwischen 10^{-3} und 10^5 Hz ermittelt. Die Darstellung der ermittelten Impedanz erfolgt entweder im sogenannten Nyquist-Diagramm (Auftragung von Realteil der Impedanz gegen den Imaginärteil) oder im Bode-Diagramm (Auftragung von Impedanz gegen Frequenz im doppellogarithmischer Darstellung). Das Prinzipschaltbild eines Messplatzes für die Impedanzmessung ist in Abbildung 2.44 wiedergegeben.

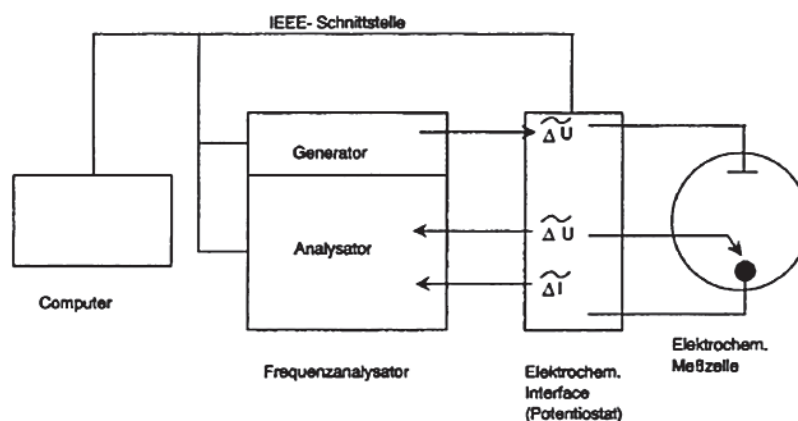


Abbildung 2.44: Prinzipschaltbild Impedanzmeßplatz [7]

Abbildung 2.45 gibt ein Nyquist-Diagramm für die Werkstoffe Alloy 625, Alloy 825, Alloy G3 und Alloy 718 für eine CO_2 gesättigte, 5%ige NaCl-Lösung bei 80°C wie sie in Ölfeldumgebungen vorherrscht, wieder. Hier zeigt Alloy 625 auf Grund der höheren

erreichten Impedanz eine bessere Beständigkeit als die anderen untersuchten Werkstoffe [96][100].

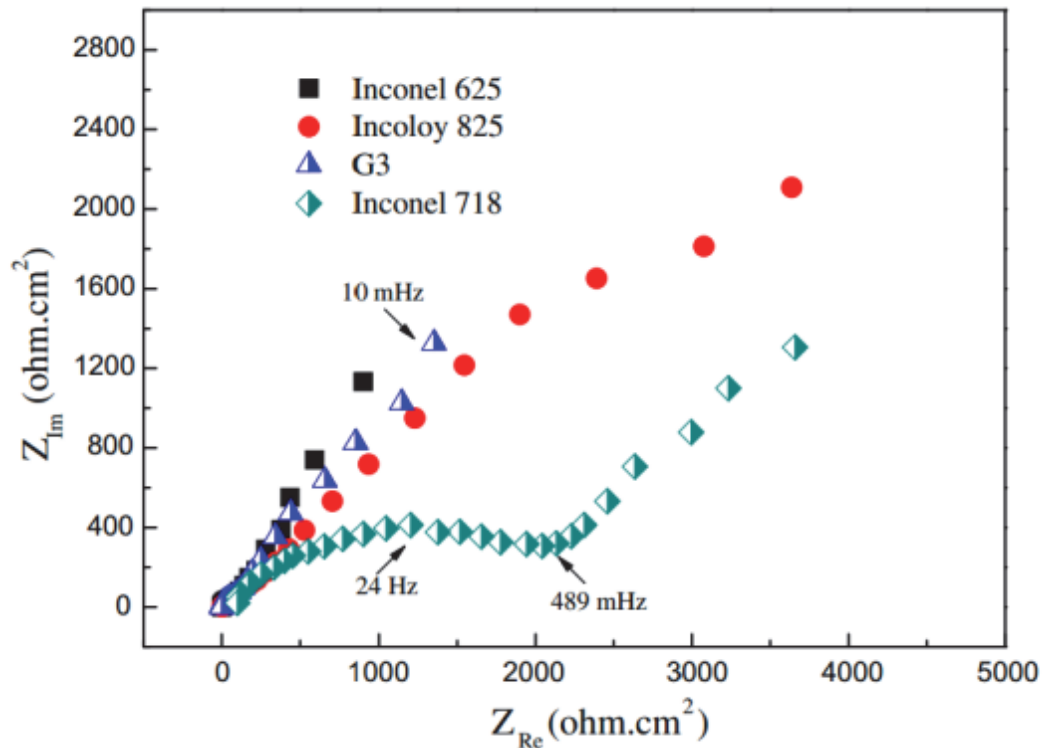


Abbildung 2.45: Nyquist-Diagramm für unterschiedliche Nickel - Basislegierungen (Alloy 625, Alloy 825, G3 und Alloy 718) in einer CO₂ gesättigten Lösung von 5% NaCl bei 80°C [106]

Aus den mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Daten (Frequenzabhängigkeit der Impedanz) kann ein Ersatzschaltbild, welches den Aufbau und die Schutzwirkung der Passivschicht beschreibt, erstellt werden [7].

2.3.2.4 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

Diese Methode stellt eine Sonderform der Atomic Force Microscopy (AFM) dar. Die Auflösung dieser Methode liegt im Bereich von ca. 100 nm. Hierbei wird in einer feuchten Atmosphäre gearbeitet. Es wird dabei das Oberflächenpotential der Probe bestimmt. Während der Messung wird eine metallische Spitze berührungslos über die Probenoberfläche geführt. Dabei bildet sich zwischen Spitze und Probenoberfläche eine Kapazität und die Elektronenaustrittsarbeit wird gemessen. Die entstehende Spannung

korreliert dabei direkt mit dem Ruhepotential [102][103][104][105]. Ein Potentialmapping ist in Abbildung 2.46 wiedergegeben.

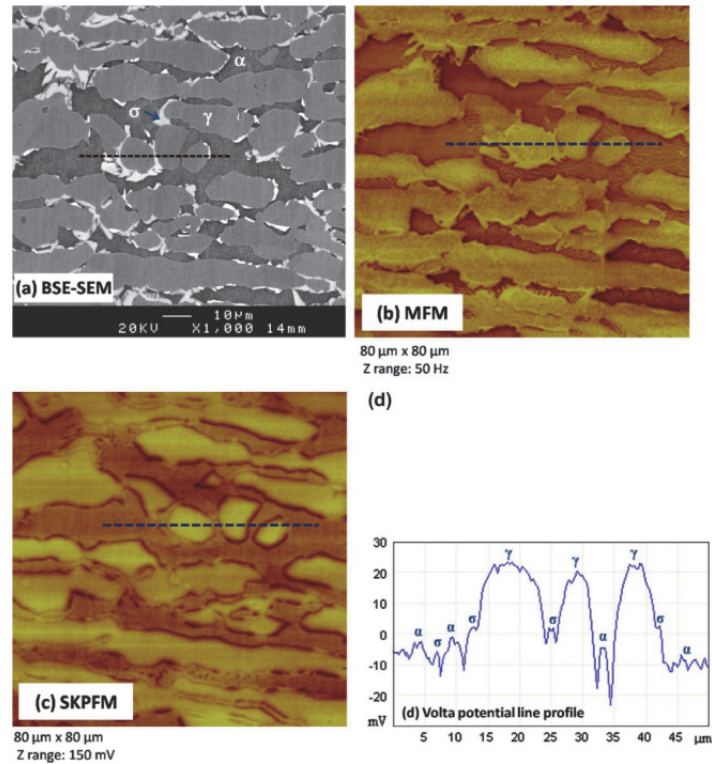


Abbildung 2.46: KPFM-Mapping für einen 2205 Duplex Stahl; a) SEM Aufnahme der Oberfläche; b) MFM (Magnetic Force Microscopy) Mapping; c) KPFM-Mapping; d) Linescan entlang der strichlierten Linie aus c [103]

Die Abbildung 2.46 zeigt ein KPFM - Mapping für einen 2205 Duplex Stahl. Auf Grund des Potentials ist eine klare Differenzierung der Phasen Ferrit, Austenit und σ -Phase möglich. Phasen mit höherem Potential sind in dieser Darstellung als gelbe Bereiche, jene mit niedrigerem Potential als rote Bereiche dargestellt.

3 Praktische Versuche

3.1 Untersuchte Werkstoffe und Zustände

In Abbildung 3.1 ist schematisch die Herstellroute von walzplattierten Blechen bei voestalpine Grobblech wiedergegeben. Als ersten Schritt werden aus dem Vormaterial (Blöcke oder Brammen von Auflagewerkstoff und Grundwerkstoff) Bleche gewalzt. Anschließend werden die hergestellten Bleche US (Ultraschall) geprüft. Als nächster Schritt werden die Pakete gebaut. Dabei wird der Auflagewerkstoff auf den Grundwerkstoff gelegt. Nach Aufbringen einer inerten Trennschicht wird dieser Vorgang spiegelbildlich wiederholt, so dass sich in einem Paket jeweils zwei Auflage/Grundwerkstoff - Kombinationen befinden (Bauweise A). Als Alternative kann auch nur der Auflagewerkstoff auf den Grundwerkstoff gelegt werden (Bauweise B). Nach dem Paketbau werden die Pakete verschweißt und evakuiert. Anschließend werden die Pakete erwärmt. Nach der Erwärmung werden die Pakete gewalzt. Anschließend an die Walzung werden die Pakete wärmebehandelt. Diese Wärmebehandlung erfolgt zur Einstellung eines definierten Zustandes für den Grundwerkstoff und den Auflagewerkstoff. Anschließend an die Wärmebehandlung werden die Pakete wieder aufgetrennt und geprüft. Abschließend werden die fertigen Bleche gerichtet, geschliffen und endkontrolliert. Diese Arbeit befasst sich im Wesentlichen mit den Prozessschritten 5 bis 7 (alle Prozesse mit einer Wärmebehandlung des Auflagewerkstoffs).

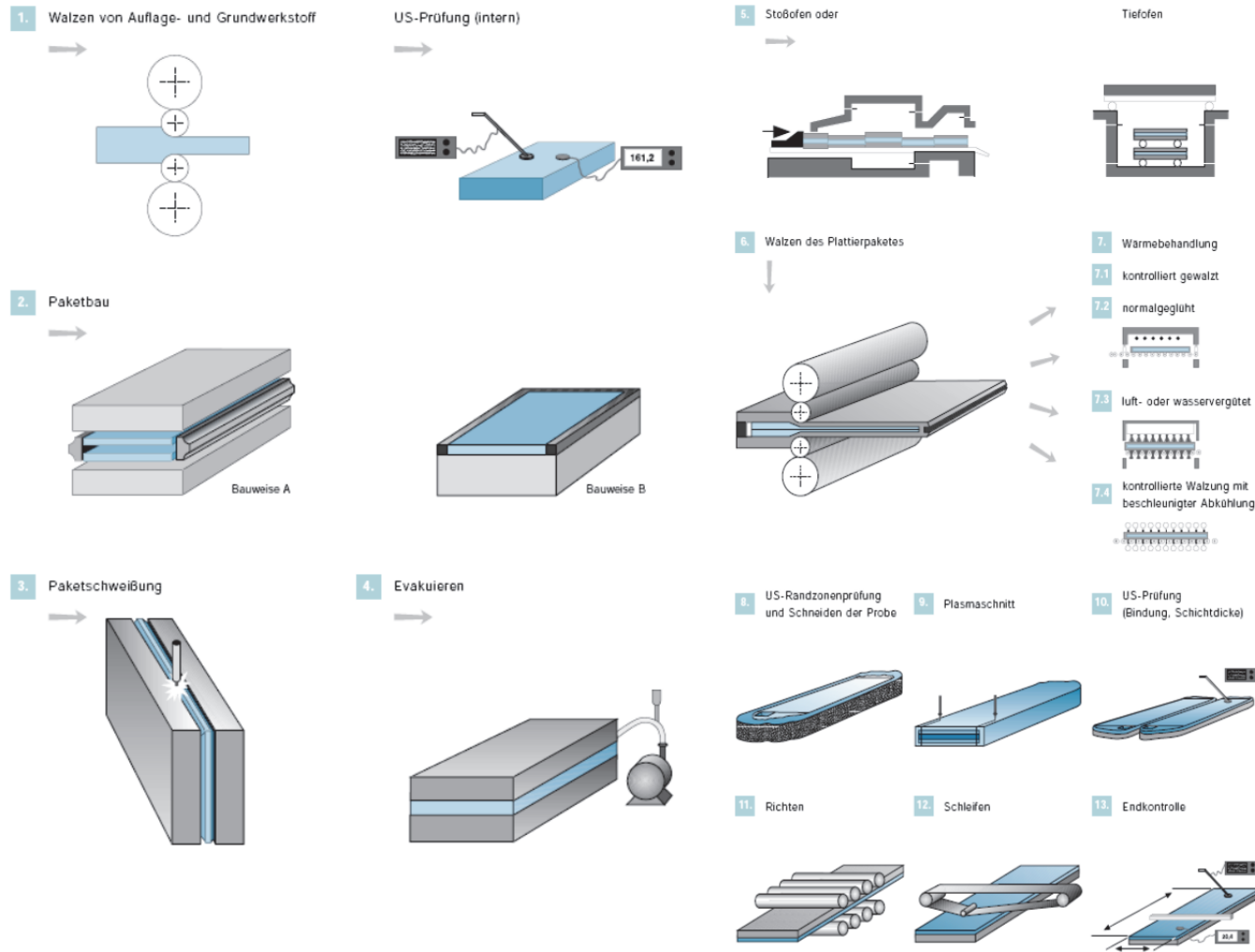


Abbildung 3.1: Herstellroute von plattierten Blechen bei voestalpine Grobblech [125]

In zwei Vorgängerarbeiten wurde bereits unterschiedliche Zustände von Alloy 625 untersucht [120][121]. In beiden Arbeiten wurde jedoch kein besonderes Augenmerk auf den Ausscheidungsmechanismus und den Einfluss von Ausscheidungen auf die Korrosionseigenschaften bei einer isothermen Wärmebehandlung und während eines großtechnischen Herstellprozesses gelegt. Es waren bei beiden Arbeiten immer wieder stark und nur gering sensibilisierte Proben vorhanden, ein zusammenhängendes Bild konnte nicht entwickelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf unterschiedliche Ausgangsmaterialien untersucht. Diese unterschieden sich hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und auch in ihrer Wärmebehandlung (Tabelle 3.1). Die Werkstoffe stammen von unterschiedlichen Herstellern, wobei das Material von 3 den höchsten C-Gehalt bei niedrigster Legierungslage (Cr, Mo, Nb, Ti) und jenes von 2 den geringsten C-Gehalt aufweist. Bei den Wärmbehandlungszuständen handelt es sich um stabilgeglüht, lösungsgeglüht und walzhart. Bei dem walzharten Zustand handelt es sich um jenen Zustand, welcher nach einer Walzung ohne nachfolgende Wärmebehandlung vorliegt. Der lösungsgeglühte Zustand wird aus einem walzharten Zustand mit einer Wärmebehandlung von 1120 °C bei einer Wärmebehandlungsdauer von 15 min (gültig für ein 5 mm starkes Blech, Zeit ausgehend bei Erreichen der Wärmebehandlungstemperatur im Kern) hergestellt. Der stabilgeglühte Zustand wird durch die Wärmebehandlung eines lösungsgeglühten Zustandes bei einer Temperatur von 980 °C und einer Wärmebehandlungsdauer von 15 min hergestellt. In Tabelle 31 sind die chemischen Analysen der untersuchten Zustände angegeben.

Tabelle 3.1: Chemische Analysen der untersuchten Ausgangszustände

Hersteller	Zustand	Element [Gew. %]								
		C	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	S	Mg	Si
1	SG	0,02	21,3	8,6	3,30	4,3	0,2	0,001	0,20	0,21
1	WH	0,024	21,2	8,6	3,34	4,2	0,22	0,001	0,20	0,22
1	LG	0,024	21,2	8,6	3,34	4,2	0,22	0,001	0,20	0,22
2	WH	0,009	22,03	8,29	3,45	4,2	0,17	0,001	0,21	0,24
3	unbek.	0,07	22,57	8,08	3,34	4,4	0,19	0,001	0,19	0,25

SG... Stabilgeglüht

LG...Lösungsgeglüht

WH...Walzhart

Der Hauptteil der Arbeit war eine systematische Untersuchung der Korrosionseigenschaften an unterschiedlich wärmebehandelten Proben der genannten Ausgangszustände. In

Tabelle 32 sind sämtliche untersuchte Wärmebehandlungszustände
angeführt.

Tabelle 3.2: Übersicht über die untersuchten Wärmebehandlungszustände und angewandten Methoden

Hersteller	Ausgangszustand	Isotherme Sensibilisierung		Glühung von vorsensibilisierter Probe		2 malige Glühung von vorsensibilisierter Probe	
		Var. Temp. [°C]	Var. Zeit [h]	Var. Temp. [°C]	Var. Zeit [h]	Var. Temp. [°C]	Var. Zeit [h]
		650, 750, 850, 950, 1050	0,3; 1; 3; 10	950, 980, 1000, 1050, 1100, 1150	1, 3, 10	1050, 1100, 1150 + 920, 950, 980	1, 3, 10 + 0,5
1	SG	X X X	X X X	-	-	-	-
1	LG	X X X	X X X	-	-	-	-
1	WH	X X	X X	X X	X X	X X	X X
2	WH	X X	X X	-	-	-	-
3	unbek.	X X	X X	-	-	-	-

X... Streicher – Test X... DL-EPR – Test X... Oxalsäure – Test

Var. Temp... Variation Glühtemperatur Var. Zeit... Variation Glühdauer

3.2 Korrosionsprüfung

3.2.1 Streicher – Test

Es wurden interkristalline Korrosionstests entsprechend der Norm ASTM G28 Practice A (Streicher – Tests) durchgeführt. Hierbei wird in einem Auslagerungstest für chromlegierte Werkstoffe die Anwesenheit von chromverarmten Bereichen geprüft. In Tabelle 33 sind die Versuchsparameter angegeben.

Tabelle 3.3: Versuchsparameter für Auslagerungstests nach ASTM G28 Practice A

Oberfläche	Nass geschliffen mit #80 abrasivem SiC Papier
Elektrolyt	236 ml H ₂ SO ₄ , 75 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 400 ml deionisiertes Wasser
Temperatur	siedend
Auslagerungszeit	120 h
Evaluierung	Korrosionsrate aus Gewichtsverlust

Die Lösung weist ein Redoxpotential von + 0,8 V_{SHE} auf. Es werden nur nicht passivierte Bereiche angegriffen. In Abbildung 3.2 ist der Versuchsaufbau für die Streicher-Tests abgebildet.



Abbildung 3.2: Versuchsaufbau für Streicher-Tests

Die Versuchsmatrix ausgehend von der in der Literatur bekannten Sensibilisierungskurve für den lösungsgeglühten und stabilgeglühten Zustand [16] ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

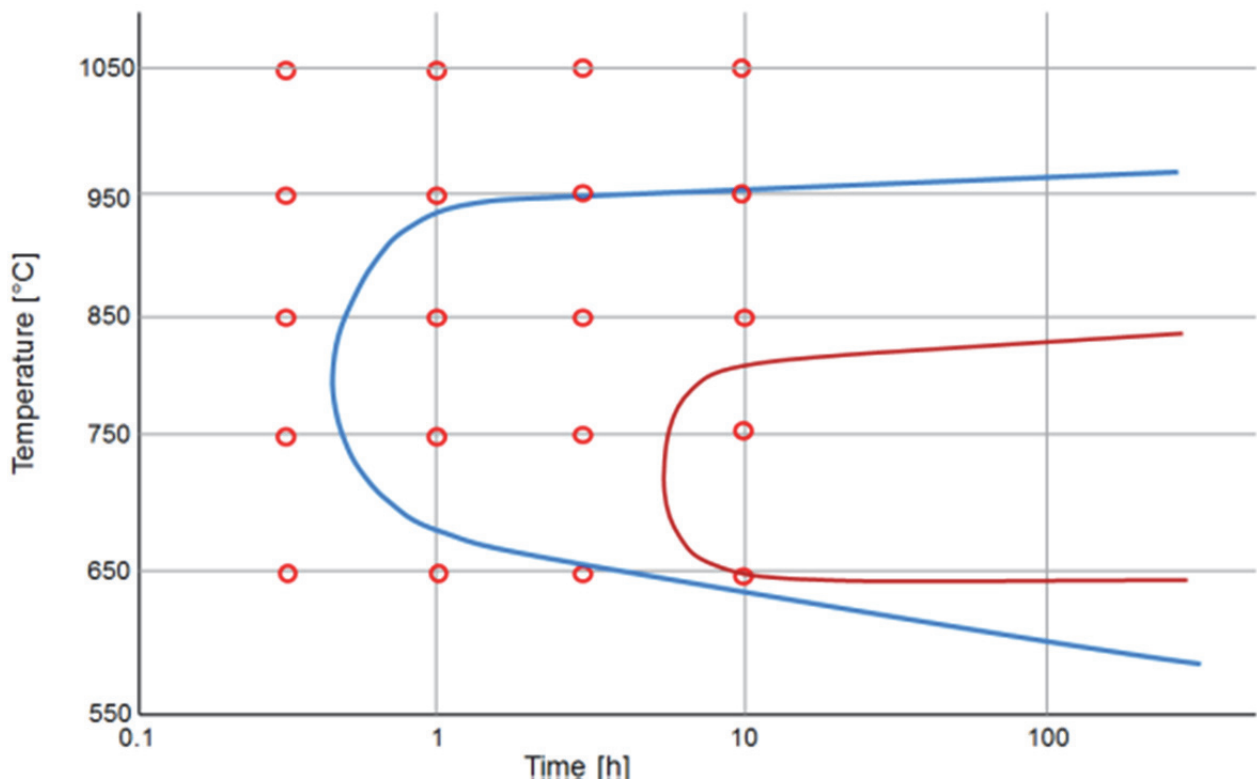


Abbildung 3.3: Versuchsmatrix für Streicher-Tests mit Sensibilisierungskurven aus der Literatur [16] für einen stabilgeglühten und lösungsgeglühten Vormaterialzustand

Die Versuchsmatrix aus Abbildung 3.3 wurde bei alle fünf Vormaterialzuständen angewandt. Teilweise wurden Parallelproben geprüft.

3.2.2 Oxalsäure – Test

Zusätzlich zu den elektrochemischen Tests nach ASTM G 108 wurden Tests nach ASTM A262 Practice A durchgeführt. Bei diesen Tests werden die Korngrenzen in einer Oxalsäurelösung elektrochemisch angeätzt. Die zu untersuchenden Proben wurden mittels eines Nickeldrahtes kontaktiert und anschließend in ein Kalteinbettmittel eingebettet. Die Versuchsbedingungen nach ASTM A262 Practice A sind in Tabelle 34 wiedergegeben. In Anschluss an die Tests wurden die Proben mittels Lichtmikroskop ausgewertet.

Tabelle 3.4: Versuchsparameter des Oxalsäure - Tests

Oberfläche	poliert mit 1 μm Diamantsuspension
Elektrolyt	10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Temperatur	Raumtemperatur
Atmosphäre	Luft
Ätzdauer	90 s
Stromdichte	1 A/cm^2

Da der Oxalsäure – Test für zahlreiche und erheblich unterschiedlich legierte Werkstoffe herangezogen werden kann, wurde dieser für die Legierung Alloy 625 etwas detaillierter untersucht. Speziell wurde der Einfluss der Stromdichte und der Ätzdauer auf unterschiedlich sensibilisierte Proben untersucht. Die Versuchsmatrix zur Optimierung der Prüfbedingungen ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

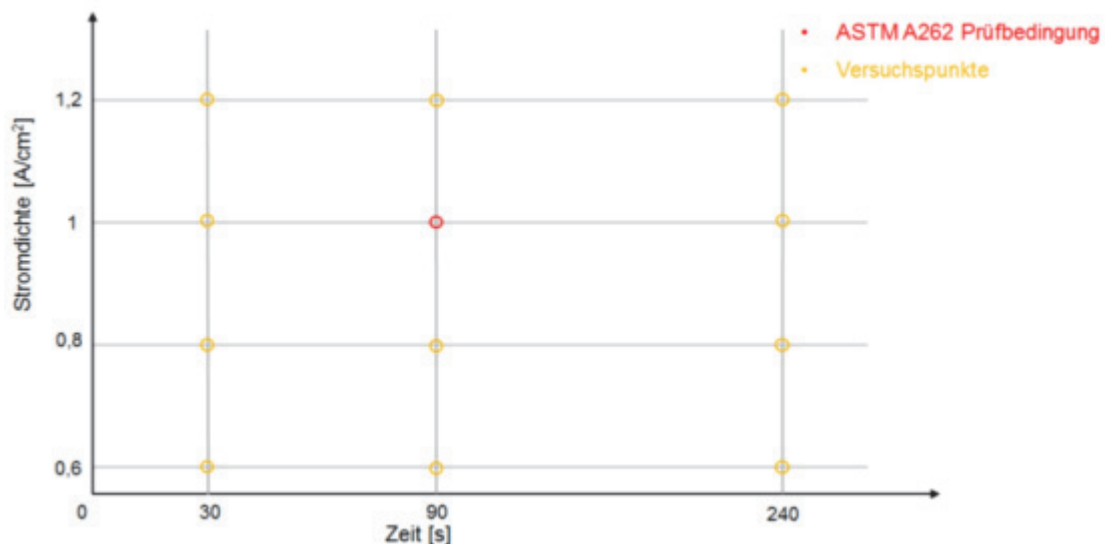


Abbildung 3.4: Versuchsmatrix für die Optimierung der Oxalsäure – Test – Parameter mit eingetragenen ASTM A262 Prüfbedingungen (rote Markierung)

3.2.3 Elektrochemischer – Potentiokinetischer – Reaktivierungstest

Weiters wurden elektrochemische Versuche nach ASTM G108 durchgeführt. Es wurde jedoch nicht der in der Norm beschriebene Single-Loop-Test verwendet, sondern die aussagekräftigere Double-Loop-Methode verwendet. In Tabelle 35 sind die angewandten Versuchsparameter der DL-EPR-Test zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Versuchsparameter für elektrochemische Versuche der Double-Loop-EPR Test

Oberfläche	poliert mit 1 μm Diamantsuspension
Zeit zwischen Polieren und Testbeginn	120 bis 180 s
Elektrolyt	146 ml H_2SO_4 , 120 ml HCl , 97 mg KSCN , 734 ml deionisiertes Wasser
Temperatur	35 $^\circ\text{C}$
Atmosphäre	Argon
Messdauer des Ruhepotentials (OCP) vor Testbeginn	120 s
Startpotential	-100 mV_{OCP}
Scanrate	100 mV/min
Umkehrpotential	150 mV_{SCE}
Evaluierung	Verhältnis von Reaktivierungsstromdichte zu Aktivierungsstromdichte (Jr/Ja)

3.2.4 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

Zur hochauflösenden Potentialbestimmung der Oberfläche der Proben wurde die Methode Kelvin Probe Force Microscopy eingesetzt. Die Untersuchungen wurden an der Universität von Manchester durchgeführt. Dabei wird eine leitfähige Metallspitze kontaktlos über die Probenoberfläche bewegt. Die Messspitze wird mittels Piezoaktuatoren in Schwingung versetzt (Bewegung kann mittels Laser detektiert werden). Das System aus Probe und Messspitze verhält sich wie ein Plattenkondensator. Es wird eine Spannung induziert, welche detektiert werden kann. Die zu untersuchenden Proben wurden bis auf $\frac{1}{4}$ μm Diamantsuspension vorpoliert und anschließend mittels OP-S fertigpoliert. Die Proben wurden nach Abschluß des Poliervorgangs in 5 % Oxalsäure mit 5 V für 5 s elektrochemisch geätzt. Für die KPFM Messungen wurde ein „Dimension 3100 Atomic Force Microscope“ der Fa. Nanoscope verwendet. Als Analysesoftware diente die Nanoscope analysis software 1.5. Es wurde zur Potentialmessung eine platinbeschichtete OSCM-PT Spitze der Fa. Bruker verwendet. Die Messungen wurden bei 30 – 40 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

3.3 Hochauflösende Werkstoffcharakterisierung

3.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Es wurden zur weiteren Charakterisierung unterschiedliche hochauflösende Methoden verwendet. Es handelte sich um ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HR-SEM) und energiegefilterte Transmissionselektronen-Mikroskopie (EF-TEM). Die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie wurde am Lehrstuhl für Metallkunde der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Es wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Fa. „Zeiss“ Evo 50 mit integriertem EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) – System der Fa. Oxford Instruments verwendet. Bei dem Detektor handelt es sich um einen Detektor des Typs INCA Crystal.

Es wurden bei der voestalpine Stahl GmbH in Linz Untersuchungen mittels eines automatisierten Rasterelektronenmikroskops mit WDX (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) – System durchgeführt.

3.3.2 Energy Filtered – Transmission Electron Microscopy

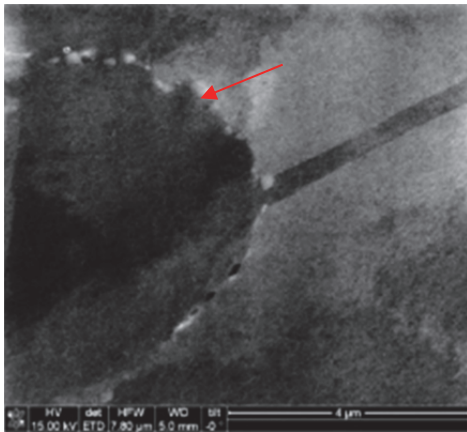
Die Untersuchungen mittels energiegefiltertem Transmissionselektronenmikroskop (EF-TEM) und die Probenpräparation wurden am Zentrum für Elektronenmikroskopie in Graz durchgeführt. Diese Untersuchungsmethode wurde zur Bestimmung des Ausscheidungstyps und zur Evaluierung von Verarmungszonen angewandt. Bei dieser Technik werden die mittels Focused Ion Beam (FIB) hergestellten Proben von Elektronen durchstrahlt. Eine Sonderform des TEM ist das energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskop (EF-TEM). Dabei wird entweder über Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) oder energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eine chemische Information des zu analysierenden Probenvolumens erhalten [92].

Wie bereits beschrieben, erfolgt die Probenpräparation mittels FIB. Dabei werden mit Hilfe eines Ionenstrahls Lamellen aus den zu untersuchenden Materialien herausgeschnitten [85].

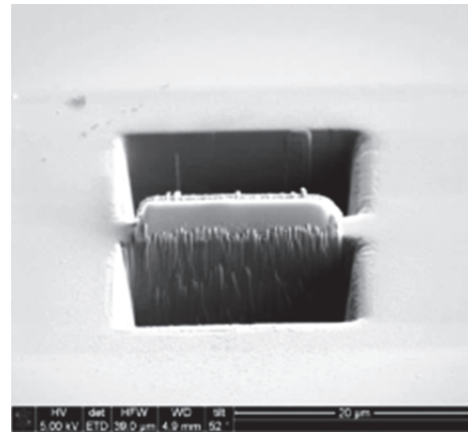
Es wurde ein Gerät der Type „NOVA 200 Nanolab“ der Fa. FEI mit einer Schottky Feldemissionsquelle (Einstellbereich der Kathodenspannung 200 V - 30 kV) verwendet. Als Ionenquelle diente eine Gallium Flüssigmetallquelle (LMIS). Bei dem verwendeten Detektor handelte es sich um einen Si(Li) Detektor der Fa. EDAX. Es wurden folgende Präparationsschritte durchgeführt:

1. Lokalisierung der zu untersuchenden Probenstelle
2. Abscheidung von Platin zur Markierung und zum Schutz des zu untersuchenden Probenbereichs
3. Schneiden der Lamelle bei 7 nA und 30 keV
4. Anbringen des Probenhalters (Probenhalter wird mittels Platinabscheidung auf die Lamelle geklebt)
5. Reinigen der Lamelle bei ca. 0,5 nA und 30 keV (Dicke der Lamelle ca. 1 μm)
6. Abheben der Probe mit einem Kupfer Probenhalter
7. Enddünnen der Probe bei 0,1 – 0,3 nA bei 30 keV auf eine Dicke von 70 – 100 nm
8. Endreinigen der Probe bei 70 pA und 5 keV

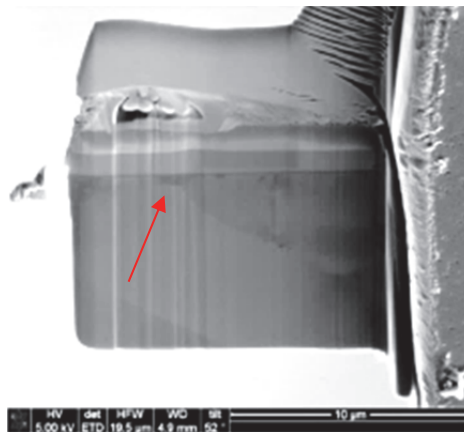
Die Abbildung 3.5a – c geben die wesentlichen Schritte der Herstellung einer FIB – Lamelle wieder. Abbildung 3.5a gibt die Lokalisierung der Ausscheidung in einem EBSD – Bild wieder; Abbildung 3.5b die geschnittene noch mit Platin an der Oberkante geschützte aber noch verunreinigte und mit dem Grundmaterial verbundene Lamelle und Abbildung 3.5c die fertige, gereinigte und gedünnte Lamelle.



a) Lokalisierung der Ausscheidung



b) Geschnittene Lamelle mit Platin an der Oberkante und Verunreinigungen an der Oberfläche



c) Gereinigte und gedünnte Lamelle mit Ausscheidungen entlang von Korngrenzen

Abbildung 3.5: Sequenz zur Herstellung einer FIB – Lamelle; a) Lokalisierung der Ausscheidung, b) Geschnittene Lamelle mit Platin an der Oberkante und Verunreinigungen an der Oberfläche, d) Gereinigte und gedünnte Lamelle mit Ausscheidungen entlang von Korngrenzen, roter Pfeil markiert die Ausscheidung

Es wurde das EF-TEM zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Ausscheidungen und Verarmungszonen eingesetzt. Die Bestimmung kristallografischer Daten erfolgte mittels Elektronenbeugung.

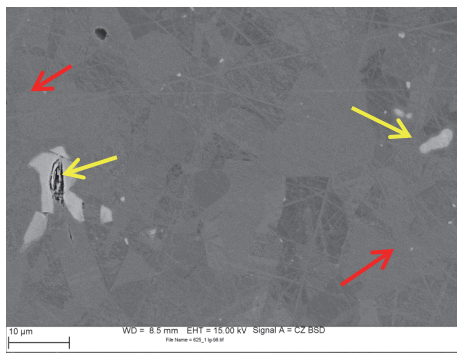
Es wurde hierbei ein energiegefiltertes Transmissionselektronenmikroskop der Type „TF20“ der Fa. Philips mit einem „Gatan Imaging“ Filter (GIF). Betrieben wurde das Philips TF20 mit

einer Schottky – Kathode bei 200 kV. Für EF-TEM Aufnahmen wurde eine langsam scannende CCD – Kamera verwendet, welche in den GIF integriert war. Die Auswertung erfolgte mit der Software „Gatan’s Digital Micrograph“. EDX – Linescans erfolgten im STEM Modus bei einem Strahldurchmesser von ca. 7 nm. Hierbei wurde ein „Noran HPGe“ – Detektor mit ultradünmem Fenster verwendet. Diese Aufnahmen wurden ebenfalls mittels eines langsam scannenden CCD’s aufgenommen.

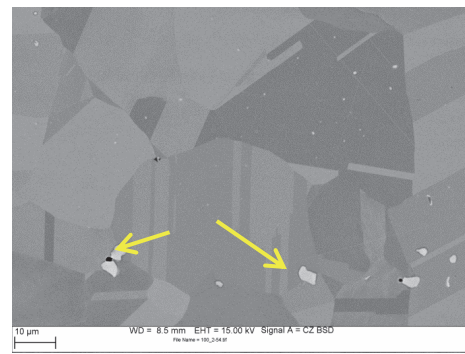
4 Ergebnisse

4.1 Ausgangszustände

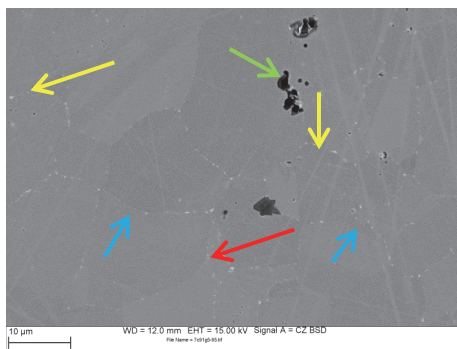
In der Abbildung 4.1 ist die Mikrostruktur der unterschiedlichen Zustände im Anlieferungszustand wiedergegeben. Der Zustand 1 stabilgeglüht (Abbildung 4.1a) zeigt hauptsächlich Niobkarbide (markiert mit gelben Pfeilen) und einzelne Chromkarbide (Rote Pfeile). Der Zustand 1 lösungsgeglüht (Abbildung 4.1b) weist Niobkarbide (gelbe Pfeile) und einzelne Chromkarbide, welche hauptsächlich in den Körnern liegen (rote Pfeile) auf. Im Zustand 1 walzhart (Abbildung 4.1c) sind Chromkarbide (rote Pfeile) und Molybdänkarbide (blaue Pfeile) sowie magnesiumreiche Ausscheidungen (grüne Pfeile) vorhanden. Die karbidischen Ausscheidungen befinden sich nahezu durchgängig an den Korngrenzen. Der Zustand 2 walzhart (Abbildung 4.1d) zeigt die gleiche Mikrostruktur wie der Zustand 1 walzhart. Wie aus Abbildung 4.1e zu entnehmen ist, weist der Zustand 3 ebenfalls Niobkarbide (gelbe Pfeile) und einen durchgehenden Saum an Chromkarbiden und Molybdänkarbiden auf (rote und blaue Pfeile).



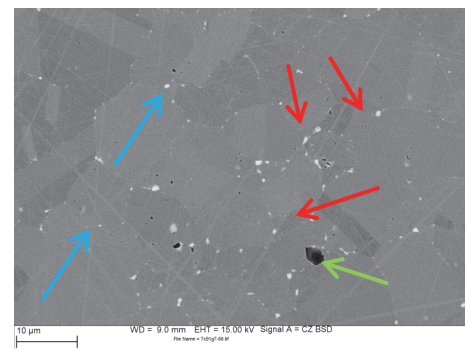
a) 1 stabilgeglüht



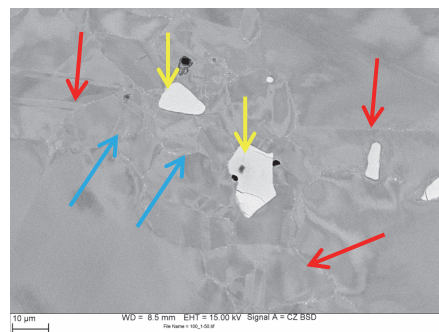
b) 1 lösungsgeglüht



c) 1 walzhart



d) 2 walzhart



e) 3

Abbildung 4.1: Gefüge der unterschiedlichen Ausgangszustände; a) 1 stabilgeglüht, b) 1 lösungsgeglüht, c) 1 walzhart, d) 2 walzhart, e) 3; gelbe Pfeile markieren Niobkarbide, rote Pfeile markieren Chromkarbide, blaue Pfeile markieren Molybdänkarbide, grüne Pfeile markieren Magnesiumoxide

Abbildung 4.2 gibt die Korrosionsraten der Ausgangszustände wieder. Alle fünf Ausgangszustände weisen Korrosionsraten um 0,3 mm/a auf.

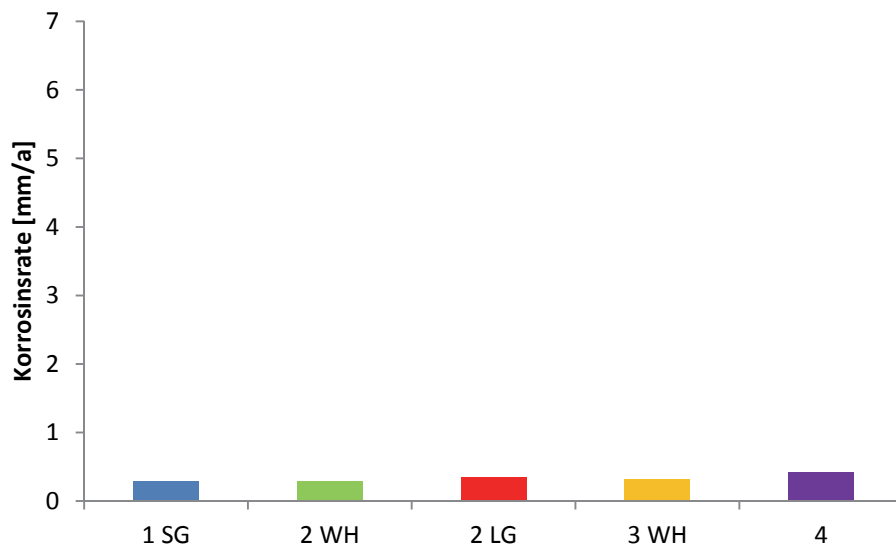


Abbildung 4.2: Ergebnisse der Streicher-Tests für die Vormaterialzustände 1 stabilgeglüht, 1 lösungsgeglüht, 1 walzhart, 2 walzhart und 3

Die Ergebnisse der DL-EPR Tests für die untersuchten Ausgangszustände sind in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Alle Ausgangszustände zeigen nur ein geringes Reaktivierungs- zu Aktivierungsverhältnis von ca. 5 %.

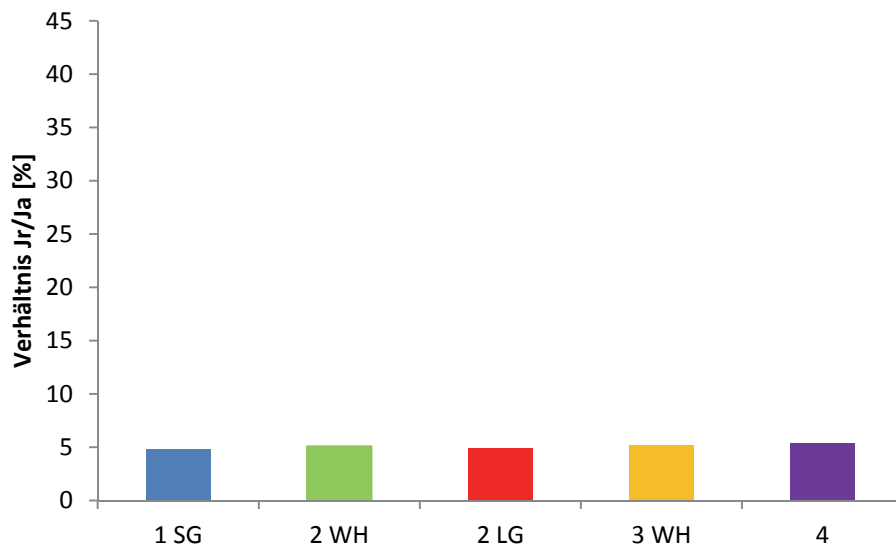
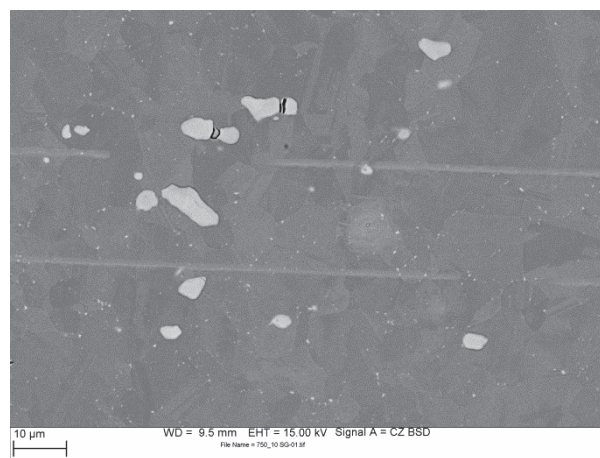


Abbildung 4.3: Ergebnisse der DL-EPR Tests für die Vormaterialzustände 1 stabilgeglüht, 1 lösungsgeglüht, 1 walzhart, 2 walzhart und 3

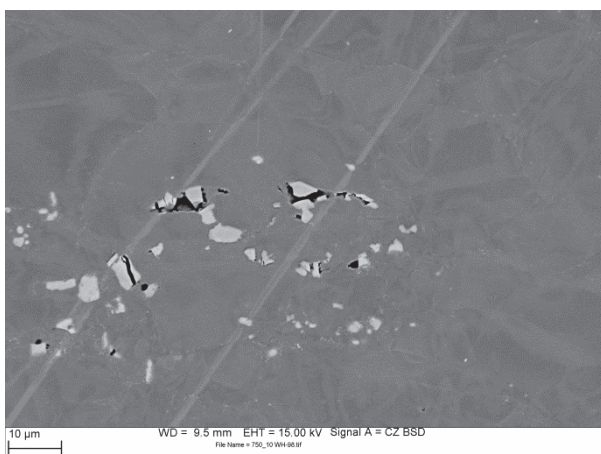
4.2 Isotherm sensibilisierte Zustände

4.2.1 Streicher – Test

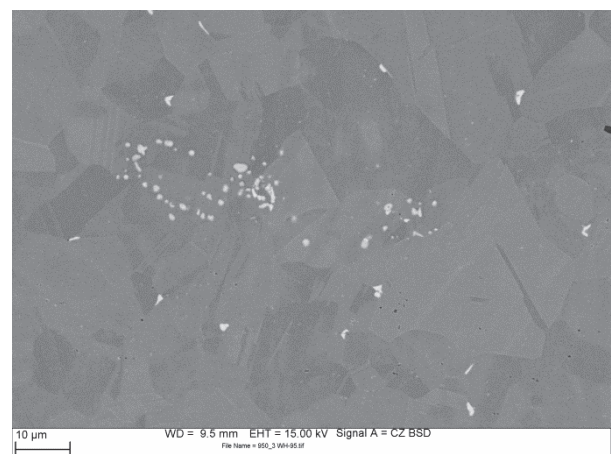
Es wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Wärmebehandlungen durchgeführt (Versuchsmatrix in Abbildung 3.3) Das Gefüge für drei ausgewählte Zustände ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben. Diese Zustände zeigen eine starke Sensibilisierung einhergehend mit Karbidausscheidungen entlang von Korngrenzen.



a) Stabilgeglüht 750 °C, 10 h



b) Walzhart 750 °C, 10 h



c) Walzhart 950 °C, 3 h

Abbildung 4.4: Gefüge der Proben nach isothermen Wärmebehandlungen für die Ausgangszustände 1; a) 1 stabilgeglüht bei 750 °C für 10, b) 2 walzhart bei 750 °C für 10 h, c) 2 walzhart bei 950 °C für 10 h

Es wurden die Auslagerungstests nach ASTM G 28 Practice A nach der in Abbildung 3.3 dargestellten Versuchsmatrix durchgeführt. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Vormaterialzustände sind in den Abbildung 4.5 bis Abbildung 4.9 wiedergegeben. Die Abbildung 4.5 gibt die Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 1 stabilgeglüht wieder. Wie aus Abbildung 4.5 zu entnehmen ist, liegt einzig bei einer Wärmebehandlung bei 750 °C und 10 h eine Sensibilisierung der Probe vor. Alle anderen Wärmebehandlungszustände weisen keine Sensibilisierung auf. Abbildung 4.6 gibt die Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 1 walzhart wieder. Wie aus Abbildung 4.6 zu entnehmen ist, zeigt dieser Zustand bei langen Glühzeiten auftretende Sensibilisierung. Der kritische Temperaturbereich liegt zwischen 750 und 950 °C. Über 950 °C tritt keine weitere Sensibilisierung mehr auf. In Abbildung 4.7 sind die Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 1 lösungsgeglüht wiedergegeben. Dieser Zustand zeigt ebenfalls bei bereits geringen Temperaturen und kurzen Zeiten eine Sensibilisierung. Über 950 °C tritt ebenfalls keine weitere Sensibilisierung mehr ein. Das Maximum der Sensibilisierung ist bei 750 °C Glühtemperatur erreicht.

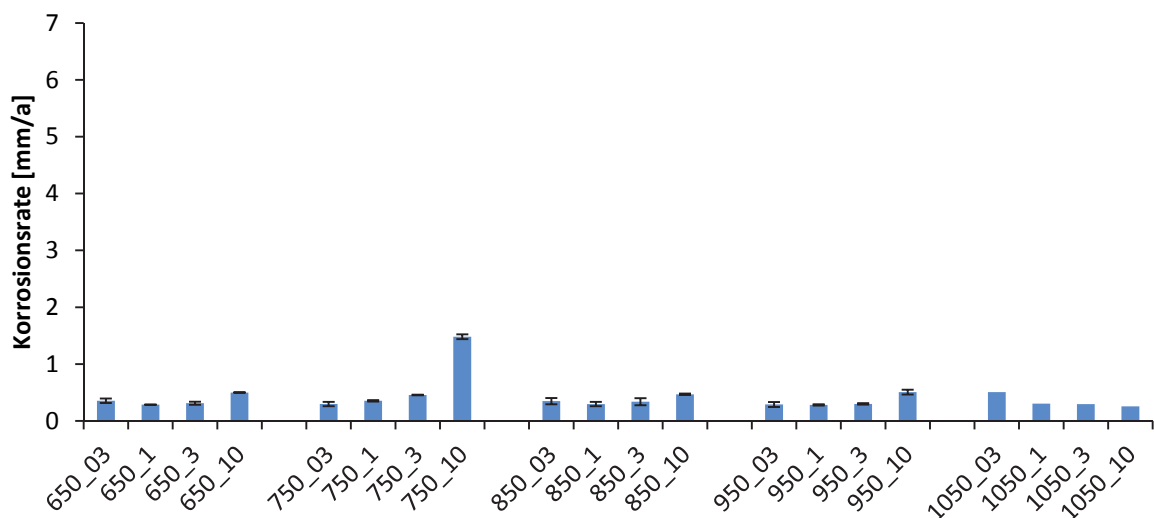


Abbildung 4.5: Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 1 stabilgeglüht in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

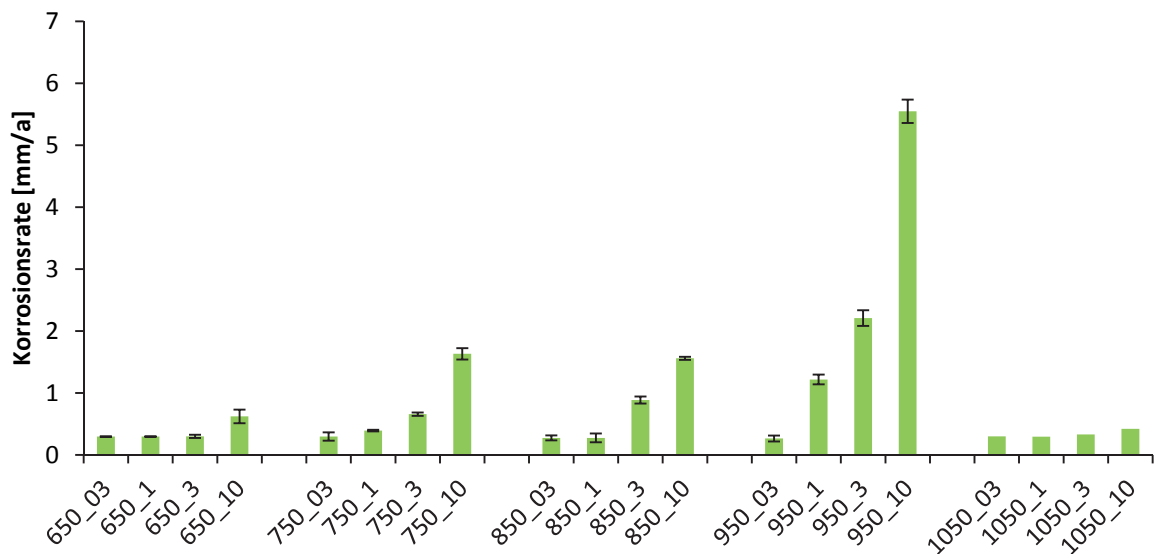


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 1 walzhart in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

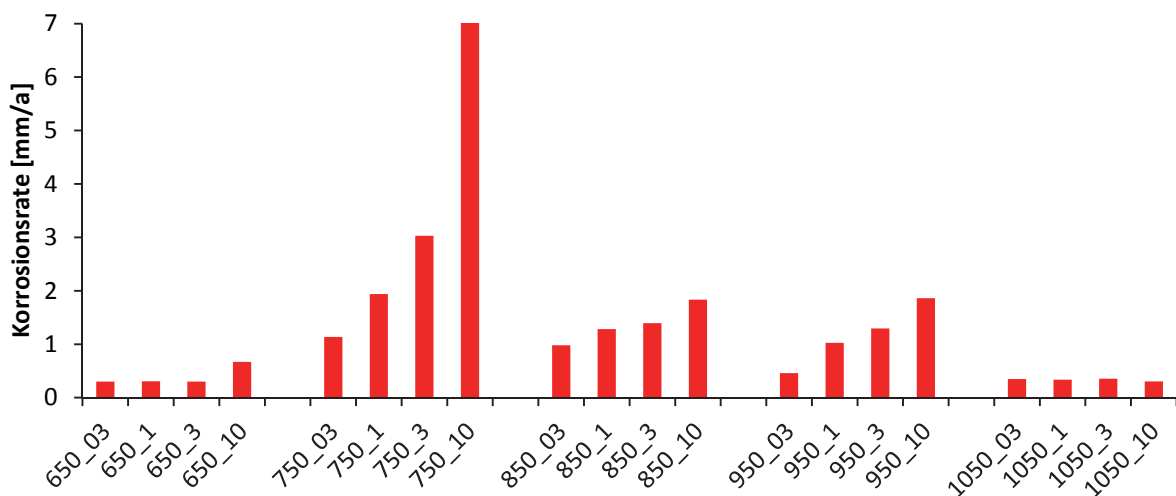


Abbildung 4.7: Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 1 lösungsgeglüht in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

Die Ergebnisse der Streicher-Tests für den Hersteller 2 walzhart sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Dieser Vormaterialzustand zeigt das gleiche Sensibilisierungsverhalten wie der Vormaterialzustand 1 walzhart. Abbildung 4.9 gibt die Ergebnisse der Streicher-Tests für den Vormaterialzustand 3 wieder. Dieser Vormaterialzustand zeigt ein ähnliches Sensibilisierungsverhalten wie der lösungsgeglühte Zustand von 2.

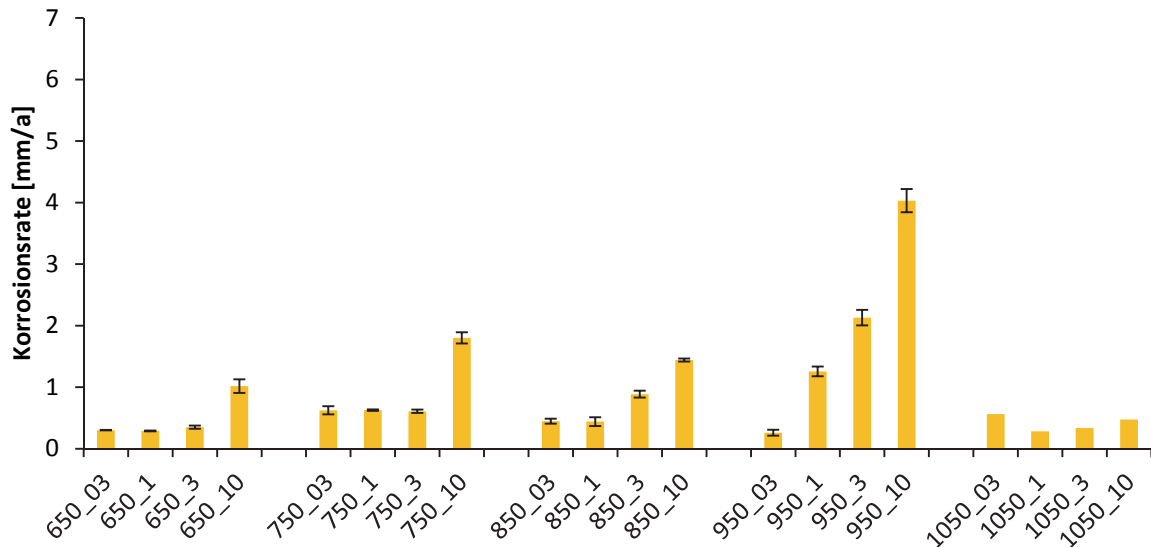


Abbildung 4.8: Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 2 walzhart in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

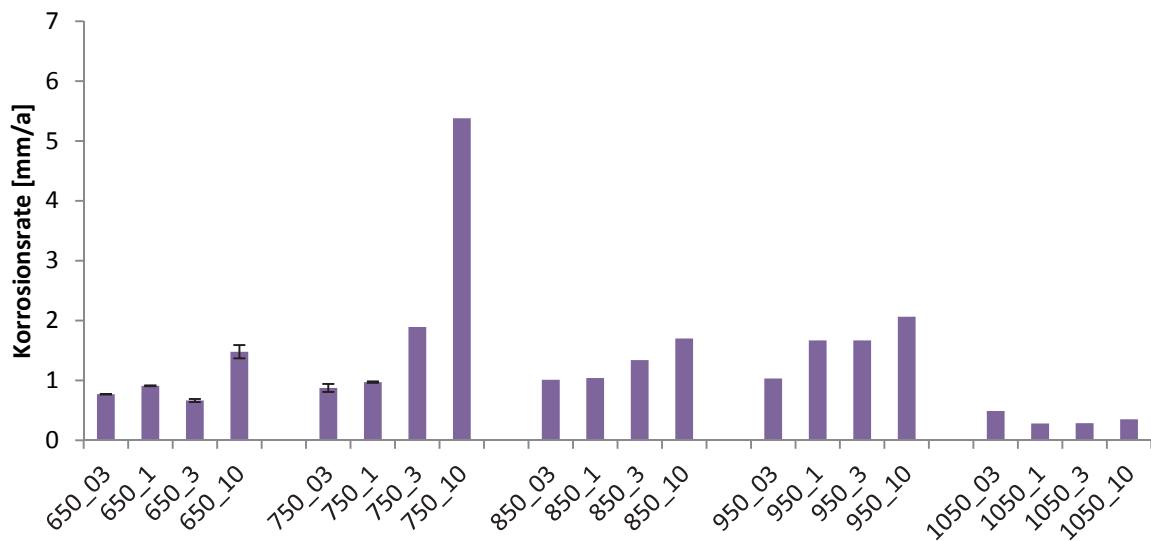
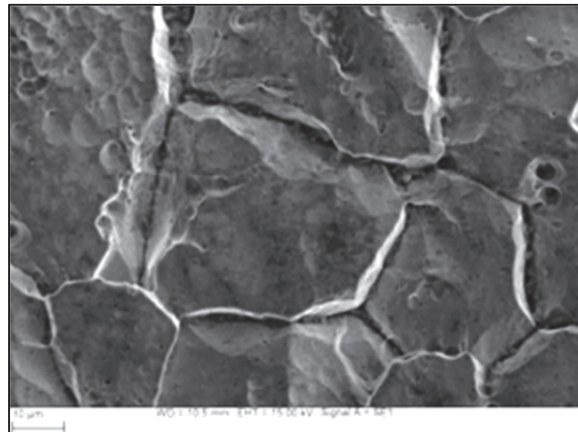


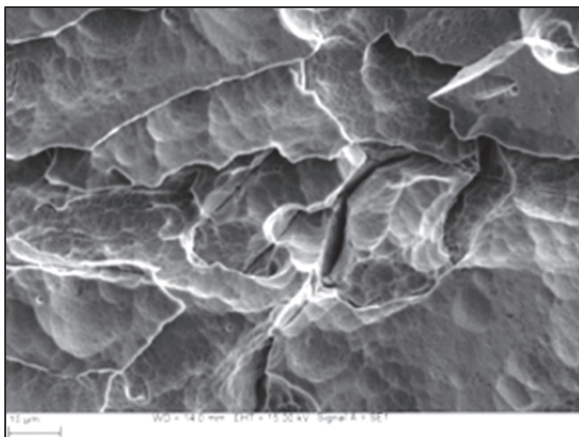
Abbildung 4.9: Ergebnisse der Streicher - Tests für den Hersteller 3 in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

Anschließend an die Streicher – Tests wurde die Art des Angriffs auf die Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zeigen den Angriff auf die Proben nach einem Streicher – Test für unterschiedliche Wärmebehandlungszustände der Hersteller 1 stabilgeglüht (Abbildung 4.10) und Hersteller 1 walzhart (Abbildung 4.11). Der Hersteller 1 stabilgeglüht zeigt im Ausgangszustand nur

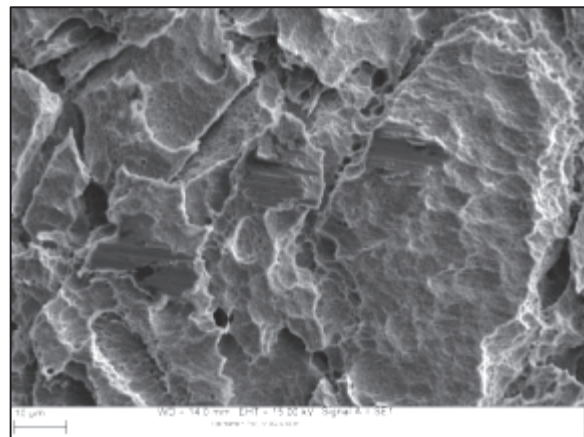
leichten Angriff an den Korngrenzen (verbunden mit gleichförmigen Angriff, Abbildung 4.10a). Bei kurzen Wärmebehandlungszeiten (bis 3 h) zeigt dieser Vormaterialzustand einen gewissen Angriff an den Korngrenzen (verbunden mit gleichförmigem Angriff, Abbildung 4.10b). Erst bei langen Wärmebehandlungsdauern (10 h) bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 750 °C kommt es zu starkem Angriff (Abbildung 4.10c).



a) stabilgeglüht



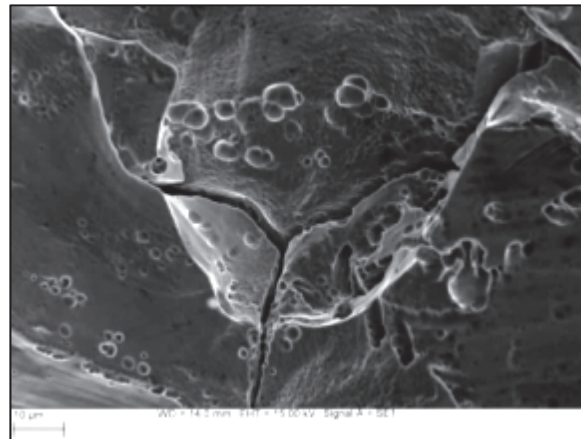
b) 950 °C, 3 h



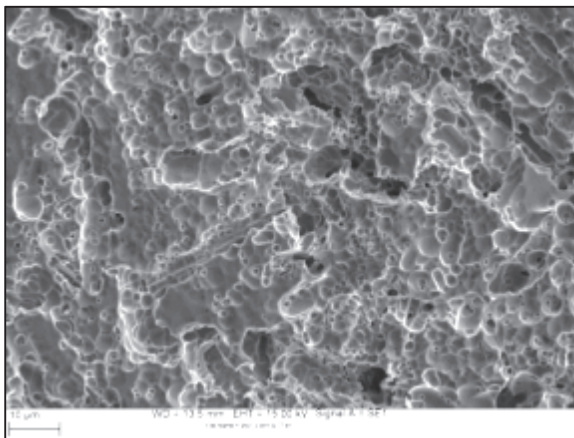
c) 750 °C, 10 h

Abbildung 4.10: Angriff auf die Proben nach einem Streicher – Test für den Hersteller 1 stabilgeglüht bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen, a) stabilgeglüht, b) stabilgeglüht + 950 °C für 3 h, c) stabilgeglüht + 750 °C für 10 h

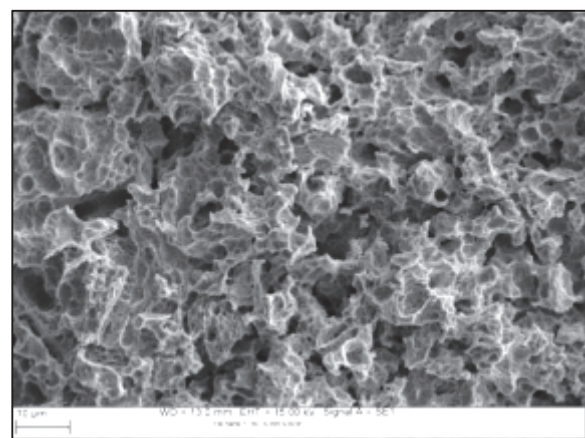
Der Hersteller 1 walzhart zeigt im Ausgangszustand (walzharter Zustand) nahezu gleichförmigen Angriff mit leichtem Korngrenzangriff, jedoch keinen Kornzerfall (Abbildung 4.11a). Wird dieser Zustand wärmebehandelt (bei hohen Temperaturen und langen Zeiten oder niedrigen Temperaturen und kurzen Zeiten) kommt es zu einem starken Angriff an den Korngrenzen und zu einem Kornzerfall (Abbildung 4.11b und Abbildung 4.11c). Zusätzlich dazu bildet sich auch ein lochförmiger Angriff aus.



a) walzhart



b) 950 °C, 3 h



c) 750 °C, 10 h

Abbildung 4.11: Angriff auf die Proben nach einem Streicher – Test für den Hersteller 1 walzhart bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen, a) walzhart, b) walzhart + 950 °C für 3 h, c) walzhart + 750 °C für 10 h

4.2.2 Oxalsäure – Test

Es wurden Oxalsäure – Tests nach ASTM A262 Practice A an drei unterschiedlich sensibilisierten Proben durchgeführt. In Tabelle 41 sind die Zustände und die Korrosionsrate der untersuchten Proben angeführt.

Tabelle 4.1: Untersuchte Proben im Oxalsäure - Test

Vormaterial	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Korrosionsrate [mm/a]
1 LG	750	10	7
1 SG	750	10	1,7
1 SG	850	10	0,5

Diese Proben wurden ausgewählt, da sie sowohl wenig als auch hoch sensibilisierte Zustände repräsentieren, sowie einen Zustand zwischen beiden Extremen liegt. Die Lage der ausgewählten Proben im Sensibilisierungsschaubild ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

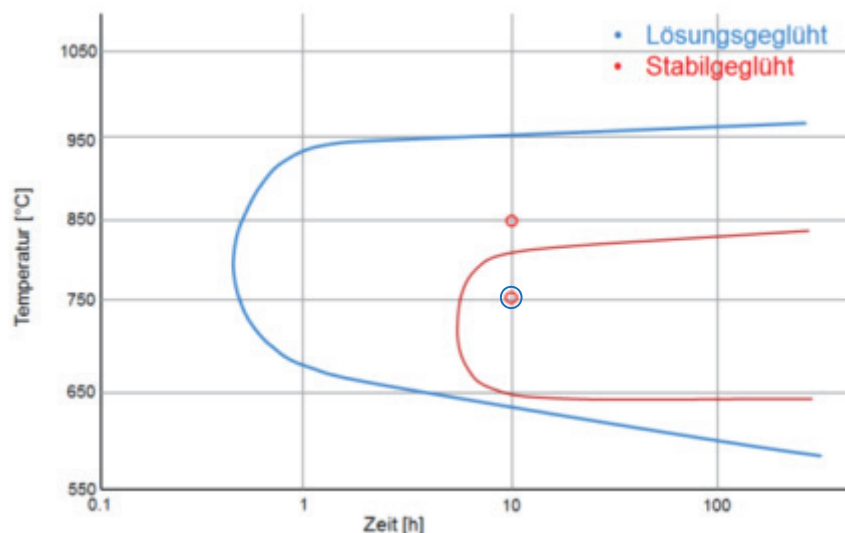
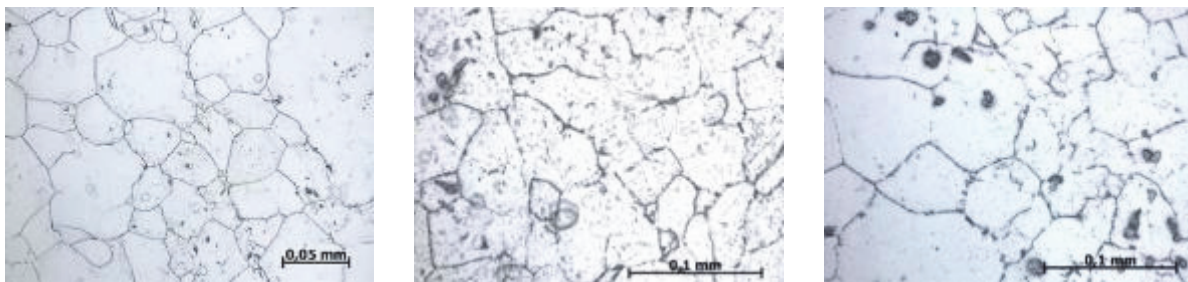


Abbildung 4.12: Sensibilisierungsdiagramm für einen lösungsgeglühten und stabilgeglühten Vormaterialzustand [16] mit eingetragenen Markierungen für die Versuchsdurchführung für die Oxalsäure – Tests

Die Abbildung 4.13 bis Abbildung 4.15 zeigen den Angriff auf die Oberfläche der untersuchten Proben nach den Oxalsäure – Tests. Die Abbildung 4.13 zeigt die Oberfläche

nach einem Oxalsäure – Test bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 und einer Prüfdauer von 90s. Bei diesen Prüfbedingungen zeigt der lösungsgeglühte Zustand einen durchgängigen Angriff auf den Korngrenzen, bei den beiden stabilgeglühten Zuständen ist kein durchgängiger Angriff feststellbar (nicht angeätzte Bereiche an den Korngrenzen sind vorhanden). In Abbildung 4.14 ist die Oberfläche nach einem Oxalsäure – Test bei $1,2 \text{ A/cm}^2$ und einer Prüfdauer von 240 s wiedergegeben. Bei diesen Prüfbedingungen zeigt der lösungsgeglühte Zustand wieder einen durchgängigen Angriff an den Korngrenzen, die beiden stabilgeglühten Zustände hingegen nicht. Abbildung 4.15 zeigt den Angriff an der Oberfläche nach einem Oxalsäure – Test bei einer Stromdichte von $0,6 \text{ A/cm}^2$ und einer Prüfdauer von 30 s auf die drei unterschiedlich sensibilisierten Proben. Die Form des Angriffs entspricht bei allen Proben jeweils der bereits zuvor beschriebenen Angriffsform.

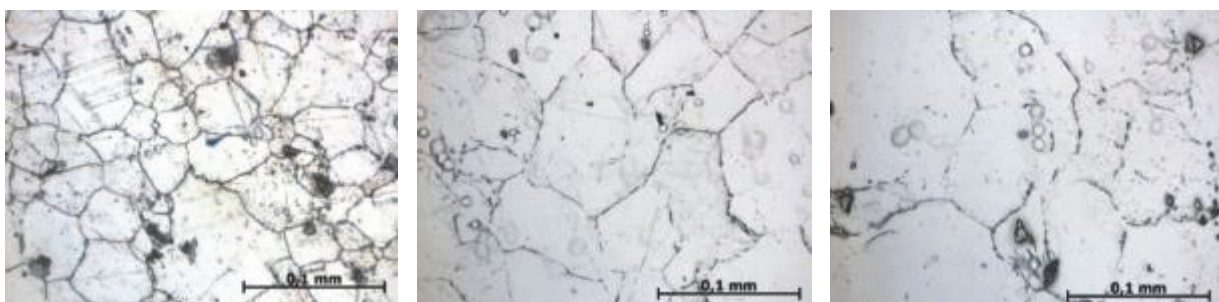


a) 1 LG 750 °C, 10 h

b) 1 SG 750 °C, 10 h

c) 1 SG 850 °C, 10 h

Abbildung 4.13: Angriff an die Oberfläche drei unterschiedlich sensibilisierter Zustände nach einem Oxalsäure - Test für eine Prüfdauer von 90 s bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 für drei unterschiedliche Zustände

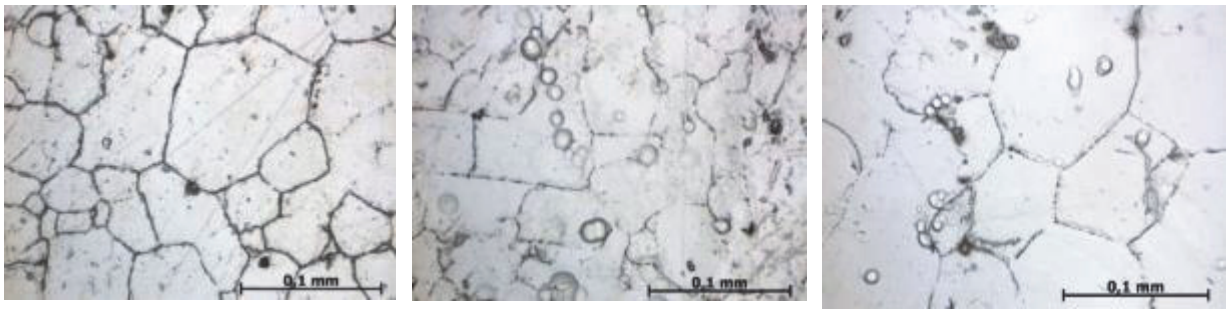


a) 1 LG 750 °C, 10 h

b) 1 SG 750 °C, 10 h

c) 1 SG 850 °C, 10 h

Abbildung 4.14: Angriff an die Oberfläche drei unterschiedlich sensibilisierter Zustände nach einem Oxalsäure - Test für eine Prüfdauer von 240 s bei einer Stromdichte von $1,2 \text{ A/cm}^2$ für drei unterschiedliche Zustände



a) 1 LG 750 °C, 10 h

b) 1 SG 750 °C, 10 h

c) 1 SG 850 °C, 10 h

Abbildung 4.15: Angriff an die Oberfläche drei unterschiedlich sensibilisierter Zustände nach einem Oxalsäure - Test für eine Prüfdauer von 30 s bei einer Stromdichte von $0,6 \text{ A/cm}^2$ für drei unterschiedliche Zustände

Wie aus Abbildung 4.13 bis Abbildung 4.15 zu entnehmen ist, ist eine Unterscheidung zwischen einer wenig und einer mäßig sensibilisierten Probe nicht möglich. Jedoch kann eine Unterscheidung zwischen einer mäßig sensibilisierten und einer stark sensibilisierten Probe getroffen werden.

4.2.3 Elektrochemischer – Potentiokinetischer – Reaktivierungstest

Zur Bestimmung der Sensibilisierung unterschiedlich wärmebehandelter Zustände wurde der DL – EPR – Test verwendet. Es wurde eine Optimierung der Lösung durchgeführt, als auch der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Sensibilisierung der Proben untersucht.

Ausgehend von bekannten Versuchsbedingungen (angeführt in Tabelle 35 und in [130]) wurde eine Optimierung der Versuchsbedingungen durchgeführt. Diese Optimierung sollte klären, ob eine noch bessere Differenzierung zwischen „guten“ und „schlechten“ Proben möglich ist. In Abbildung 4.16 ist die Versuchsmatrix für die Optimierung der DL – EPR – Test – Parameter ausgehend von zwei bekannten Prüfbedingungen (rote (Ausgangskonzentration für Alloy 625) und grüne (Ausgangskonzentration für Alloy 316L) Markierungen) wiedergegeben. Für die Optimierung wurde ein 5 % Raster (Veränderung der Konzentrationen in 5 % Schritten) gewählt. Es wurde jeweils eine gute Probe (Korrosionsrate

0,4 mm/a) und eine schlechte Probe (Korrosionsrate 5,6 mm/a) für die Optimierung herangezogen.

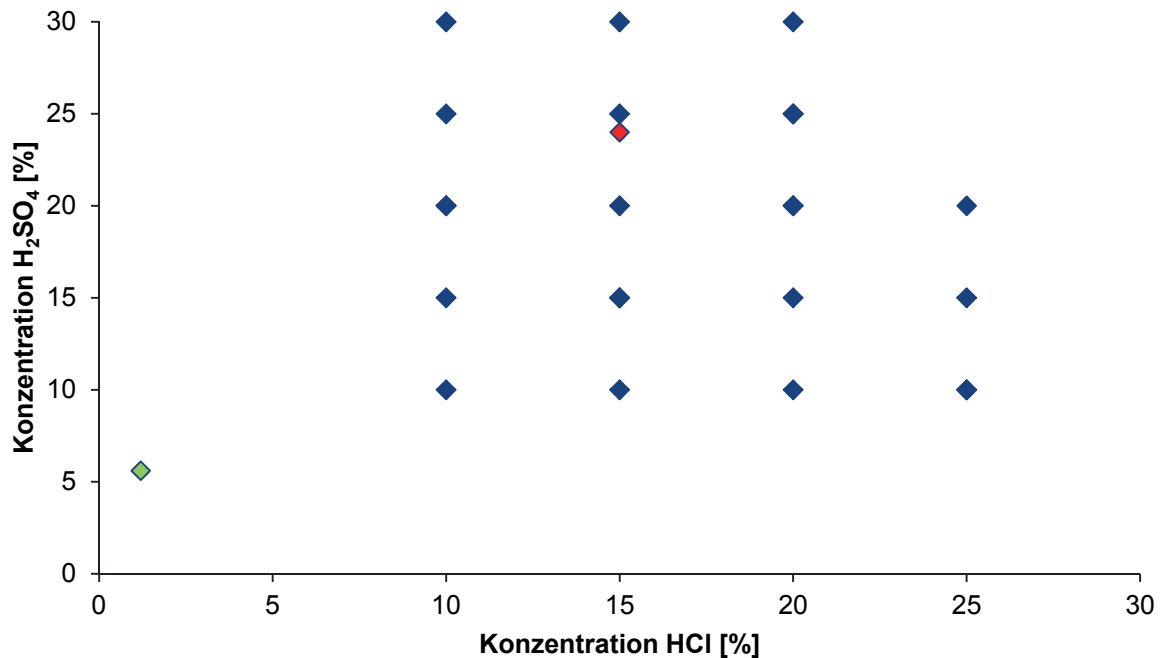


Abbildung 4.16: Versuchsmatrix für die Optimierung der EPR-Parameter ausgehend von bekannten Zusammensetzungen (rote und grüne Markierung)

Zusätzlich zum Einfluss der Säurekonzentration des Elektrolyten wurde der Einfluss des Aktivators KSCN (Kaliumthiocyanat) untersucht. Abbildung 4.18 gibt den Einfluss der Säurekonzentration des Elektrolyten und den Einfluss des Aktivators wieder.

Wie aus Abbildung 4.18 bis Abbildung 4.20 zu entnehmen ist, verbessert sich die Differenzierung der untersuchten Zustände mit der Zugabe des Aktivators KSCN erheblich. Bei geringen Säurekonzentrationen ist eine Differenzierung nur schwer möglich (beide Proben werden als gut gemessen), da kritische Bereiche (Verarmungssäume um Ausscheidungen und Korngrenzen) nur sehr wenig angegriffen werden. Dies ist bei hohen Säurekonzentrationen ebenfalls der Fall, da sich beide Proben gleichförmig auflösen. Im Bereich von 25 % H₂SO₄, 15 % HCl und Verwendung von KSCN als Aktivator ist eine Differenzierung am besten.

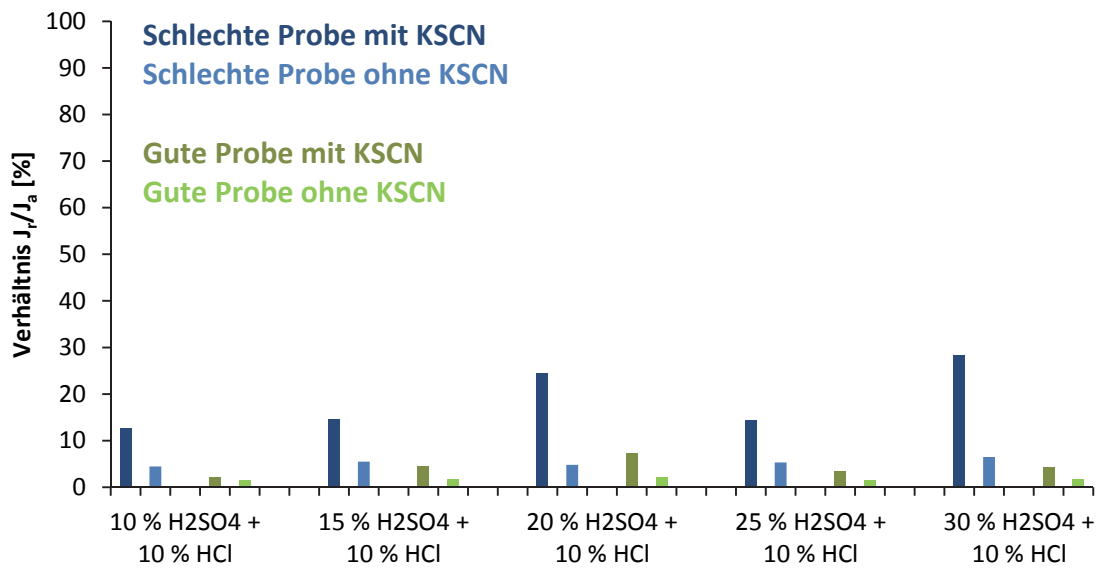


Abbildung 4.17: Einfluss des Aktivators KSCN und der Elektrolytzusammensetzung auf die Ergebnisse des EPR – Test bei einer Konzentration von 10 % HCl und variierenden Konzentrationen an H₂SO₄

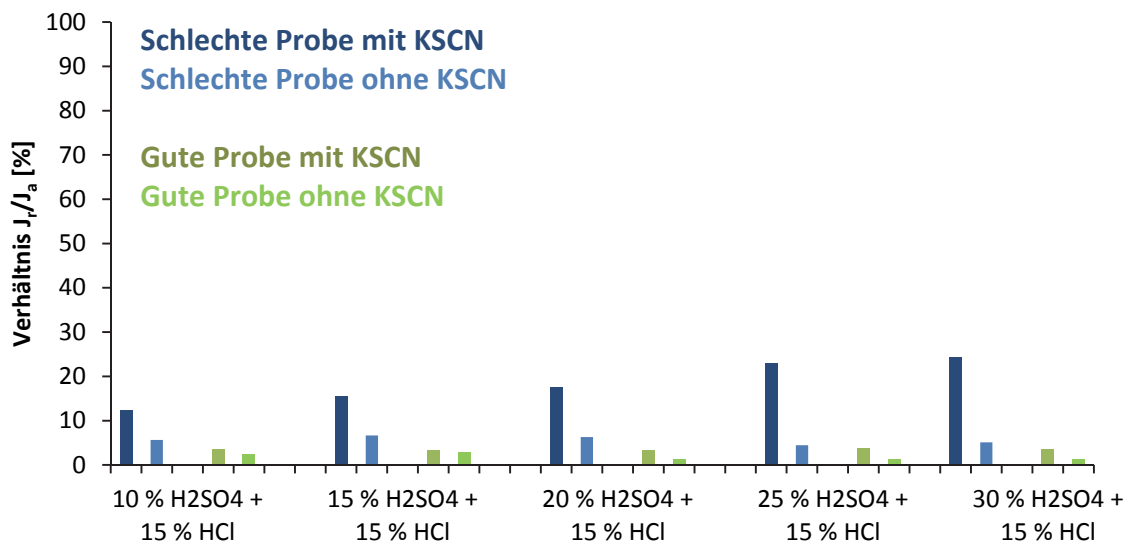


Abbildung 4.18: Einfluss des Aktivators KSCN und der Elektrolytzusammensetzung auf die Ergebnisse des EPR – Test bei einer Konzentration von 15 % HCl und variierenden Konzentrationen an H₂SO₄

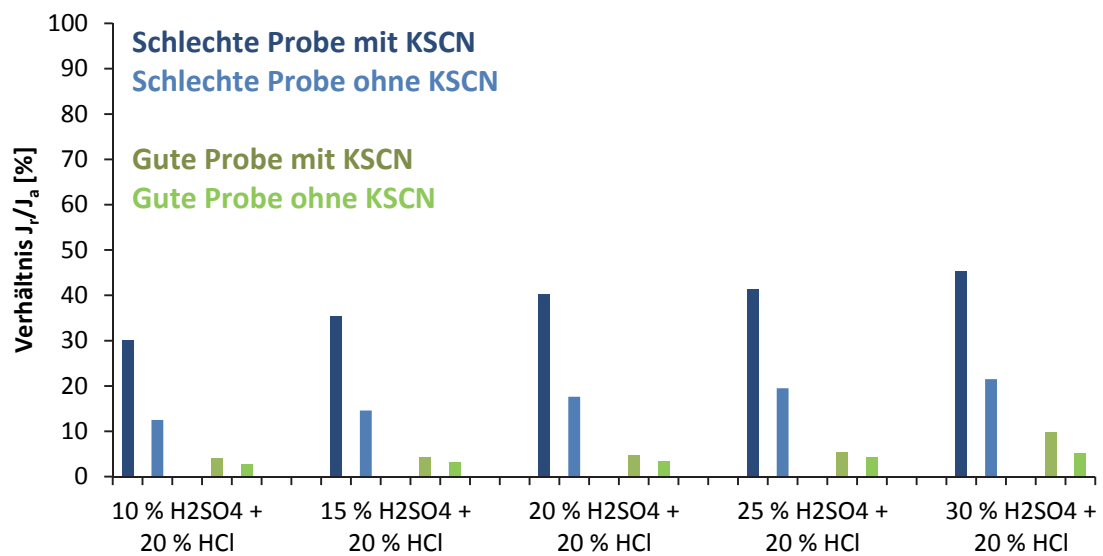


Abbildung 4.19: Einfluss des Aktivators KSCN und der Elektrolytzusammensetzung auf die Ergebnisse des EPR – Test bei einer Konzentration von 20 % HCl und variierenden Konzentrationen an H₂SO₄

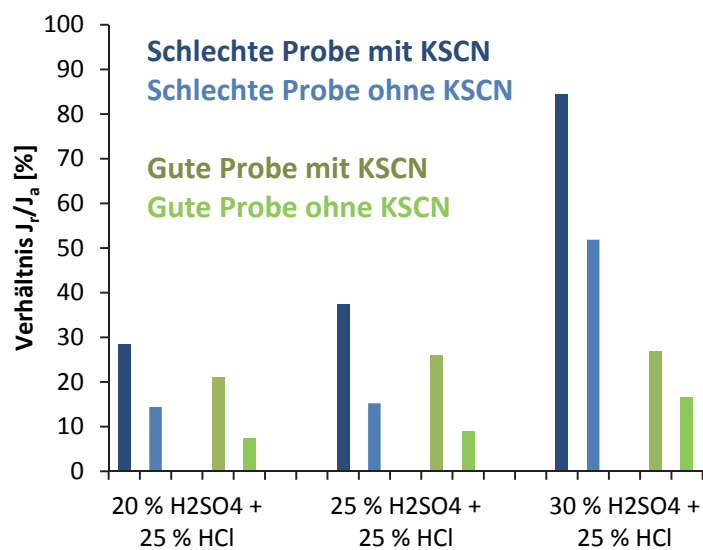


Abbildung 4.20: Einfluss des Aktivators KSCN und der Elektrolytzusammensetzung auf die Ergebnisse des EPR – Test bei einer Konzentration von 25 % HCl und variierenden Konzentrationen an H₂SO₄

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Ergebnisse des DL – EPR – Tests auf die unterschiedlichen fünf Vormaterialzustände ist in den Abbildung 4.21 bis Abbildung 4.25 wiedergegeben. Es wurden bei diesen Tests die Testparameter aus Tabelle 35 verwendet. In Abbildung 4.21 sind die Ergebnisse für den Vormaterialzustand 1 stabilgeglüht wiedergegeben. Dieser Vormaterialzustand zeigt bei einer Wärmebehandlungsdauer von 10 h bei 750 °C eine erhöhte Sensibilisierung (hohes Jr/Ja Verhältnis). Bei allen anderen Wärmebehandlungen liegt eine niedrige Sensibilisierung (niedriges Jr/Ja Verhältnis) vor. Die Ergebnisse des Herstellers 1 walzhart sind in Abbildung 4.22 angeführt. Die Sensibilisierung ist hier zu kürzeren Zeiten hin verschoben. Zusätzlich wird der sensibilisierte Bereich zu höheren Temperaturen hin erweitert. Abbildung 4.23 gibt die Ergebnisse für den Hersteller 1 lösungsgeglüht wieder. Hier wird der sensible Bereich ebenfalls zu kürzeren Zeiten verschoben und zu höheren Temperaturen erweitert.

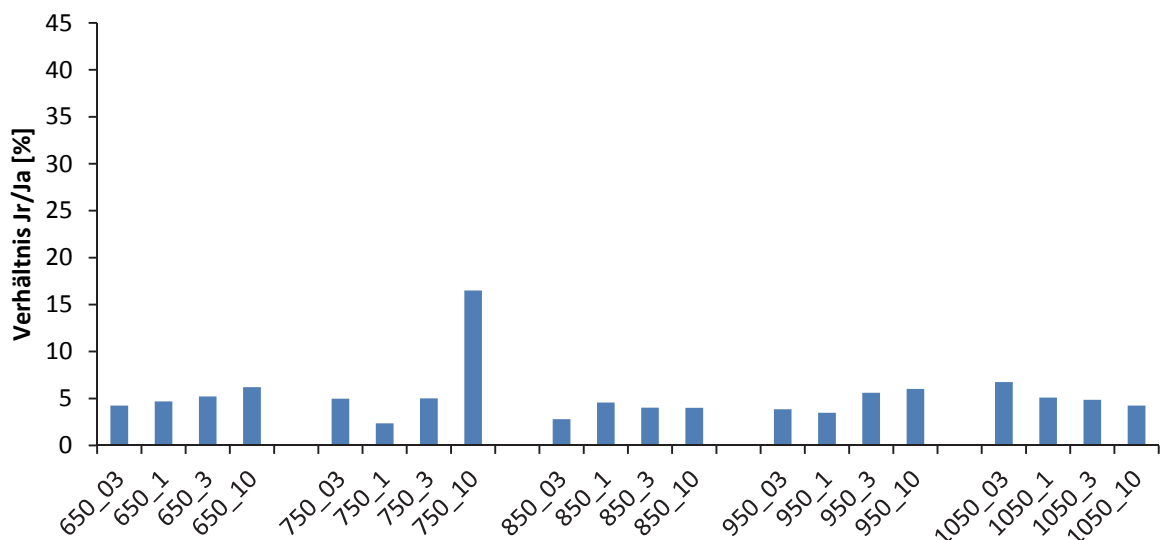


Abbildung 4.21: Ergebnisse der EPR-Tests für den Hersteller 1 stabilgeglüht in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

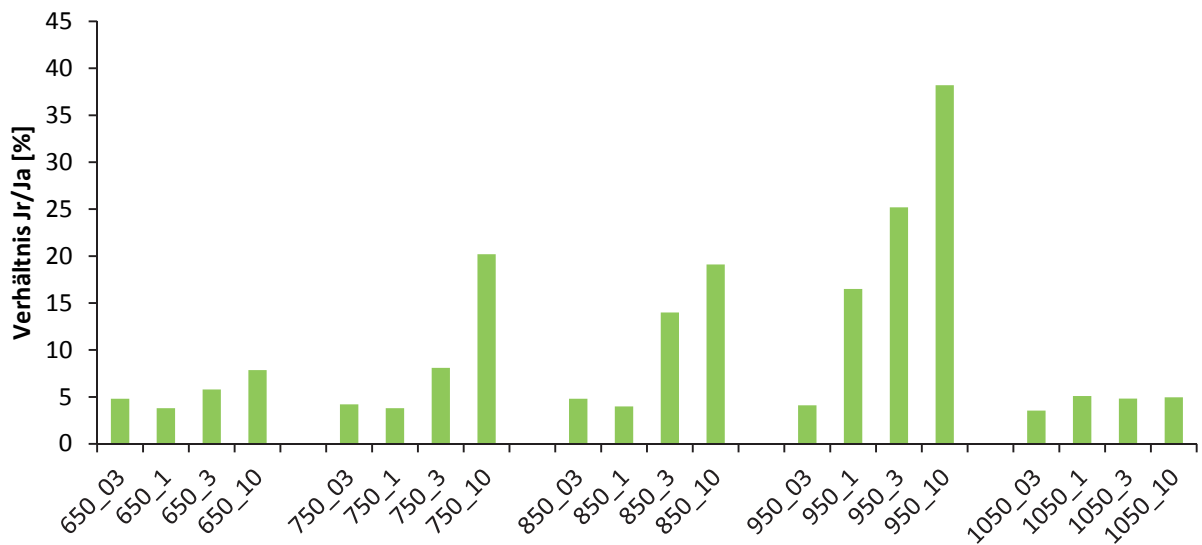


Abbildung 4.22: Ergebnisse der EPR-Tests für den Hersteller 1 walzhart in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

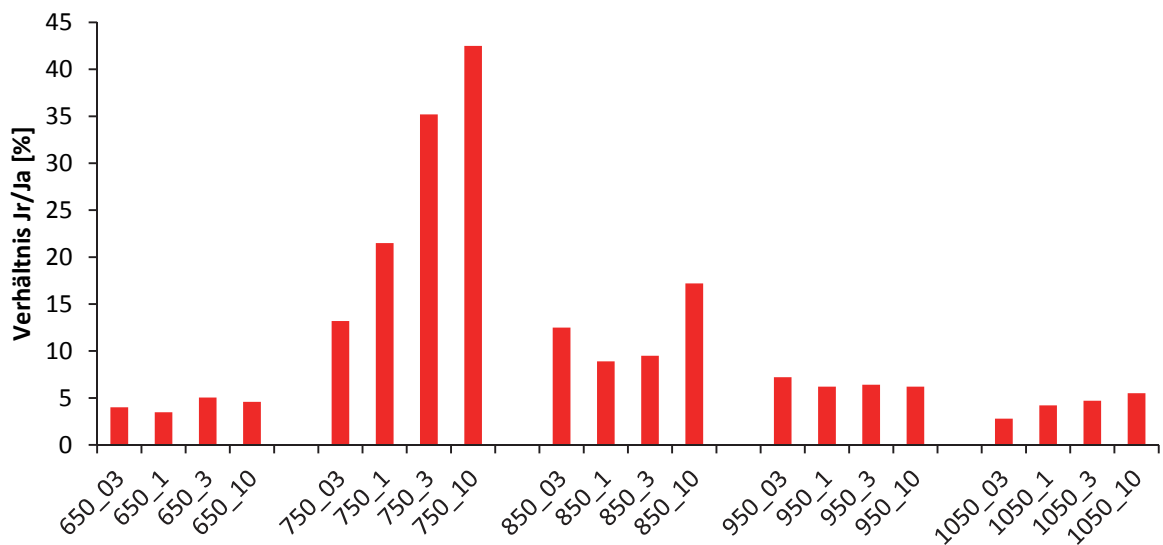


Abbildung 4.23: Ergebnisse der EPR-Tests für den Hersteller 1 lösungsgeglüht in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

In Abbildung 4.24 sind die Ergebnisse des Herstellers 2 walzhart wiedergegeben. Die Ergebnisse entsprechen weitgehend jenen des Vormaterialzustands 1 walzhart (Abbildung 4.22). Es tritt jedoch bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 950 °C bei 10 h eine erhöhte Sensibilisierung auf. Der Hersteller 3 zeigt einen sehr großen Sensibilisierungsbereich (Abbildung 4.25). Lediglich bei hohen Temperaturen (über 950 °C) liegt keine Sensibilisierung vor.

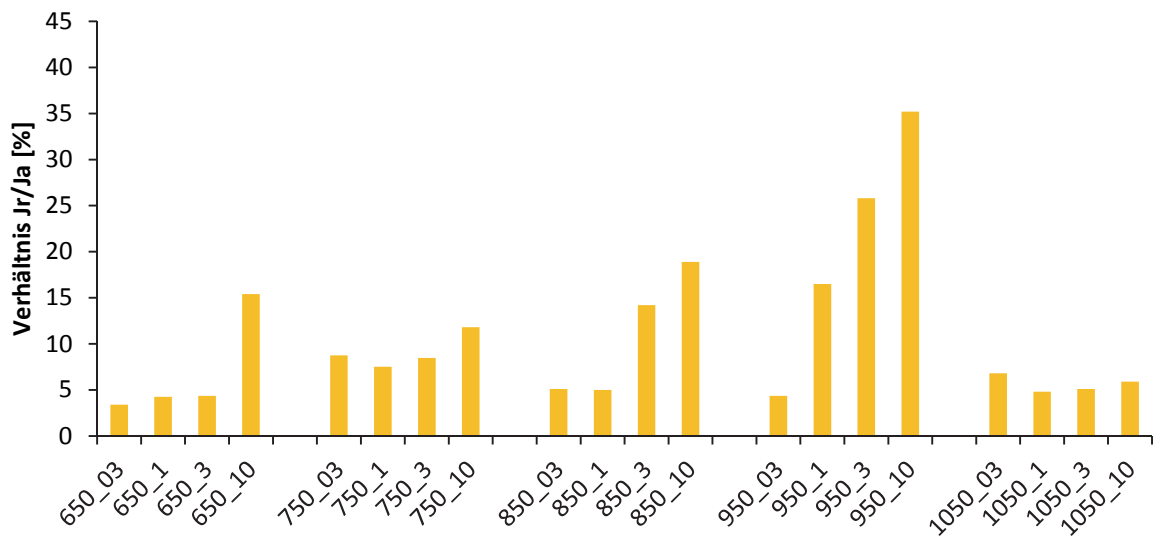


Abbildung 4.24: Ergebnisse der EPR-Tests für den Hersteller 2 walzhart in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

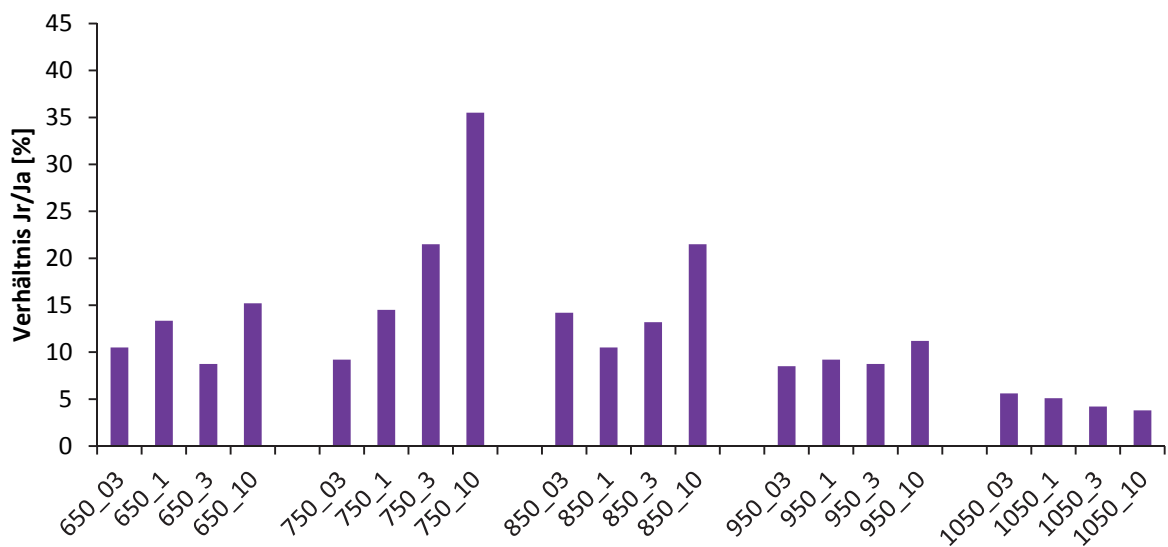


Abbildung 4.25: Ergebnisse der EPR-Tests für den Hersteller 3 in Abhängigkeit von Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer

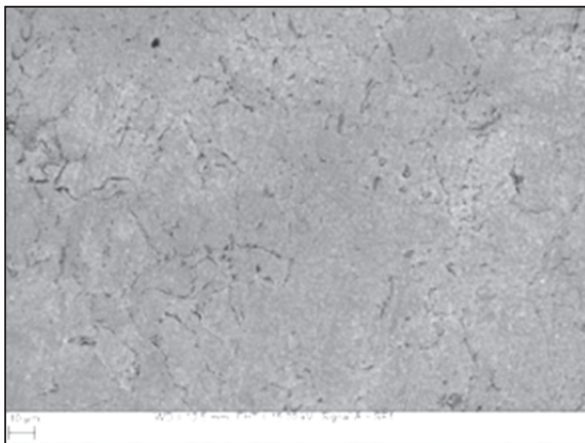
Zusammenfassend lassen die walzharten Qualitäten eine maximale Sensibilisierung bei 950 °C Glühtemperatur erkennen. Die Materialien 1 lösungsgeglüht und 3 zeigen ein Maximum der Sensibilisierung bei 750 °C der stabilgeglühte Zustand von 1 zeigt nur eine sehr geringe Neigung zur Sensibilisierung (auftretend bei 750 °C).

Nach Ende der DL-EPR-Tests wurde die Form des Angriffs auf die Proben mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. In den Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 ist der

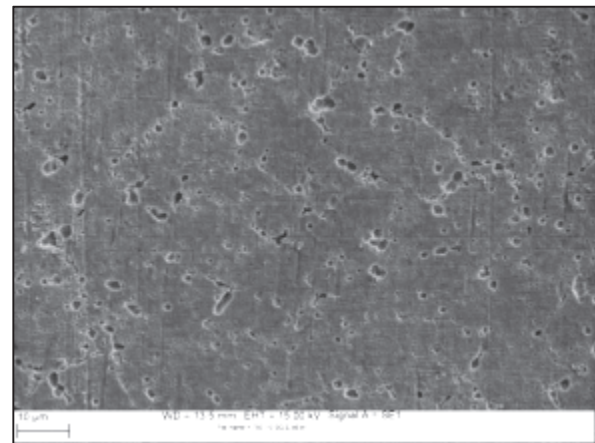
Angriff auf unterschiedlich wärmebehandelte Proben für die Vormaterialzustände 1 stabilgeglüht und 1 walzhart wiedergegeben. Die Zustände 1 lösungsgeglüht, 2 walzhart und 3 wurden nicht untersucht. Der Vormaterialzustand 1 stabilgeglüht zeigt im Ausgangszustand (stabilgeglüht) nur eine sehr geringe Anätzung der Korngrenzen (Abbildung 4.26a). Bei kurzen Wärmebehandlungszeiten (3 h) ist ein leichter Angriff an den Korngrenzen erkennbar (Abbildung 4.26b). Bei einer langen Wärmebehandlungsdauer (10 h) bei 750 °C ist ein Angriff auf die Korngrenzen sowie eine Vielzahl von Löchern vorhanden (Abbildung 4.26c).



a) stabilgeglüht



b) 950 °C, 3 h

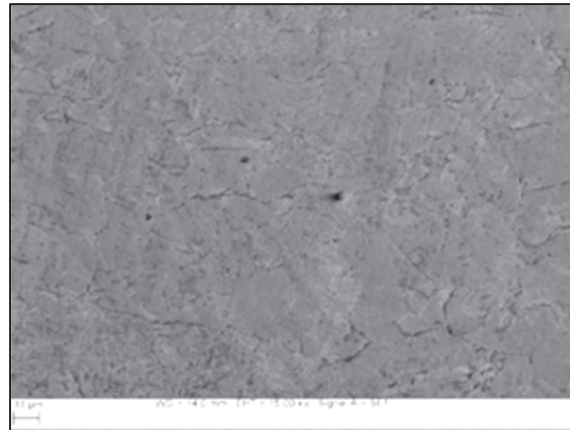


c) 750 °C, 10 h

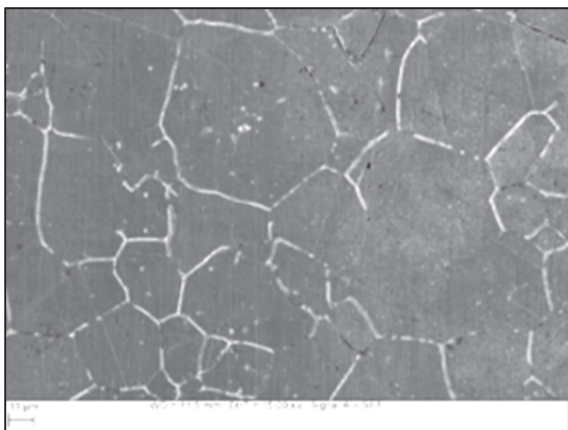
Abbildung 4.26: Angriff auf die Proben nach einem DL- EPR- Test für den Hersteller 1 stabilgeglüht bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen, a) stabilgeglüht, b) stabilgeglüht + 950 °C für 3 h, c) stabilgeglüht + 750 °C für 10 h

Der Hersteller 1 walzhart zeigt im Ausgangszustand ebenfalls nur sehr wenig Angriff an den Korngrenzen. (Abbildung 4.27a). Bereits bei kurzen Wärmebehandlungszeiten (3 h) bei hohen Temperaturen (950 °C) kommt es zu einem starken Angriff an den Korngrenzen

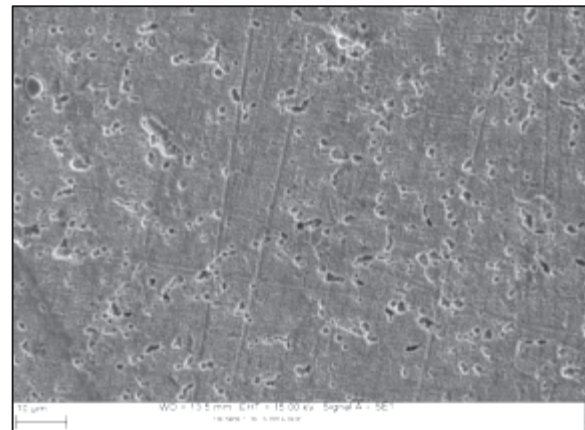
(Abbildung 4.27b). Bei niedrigen Wärmebehandlungstemperaturen kommt es bei langen Wärmebehandlungszeiten zu einem starken Anätzen der Korngrenzen und zur Ausbildung einer Vielzahl von Löchern (Abbildung 4.27d).



a) walzhart



b) 950 °C, 3 h



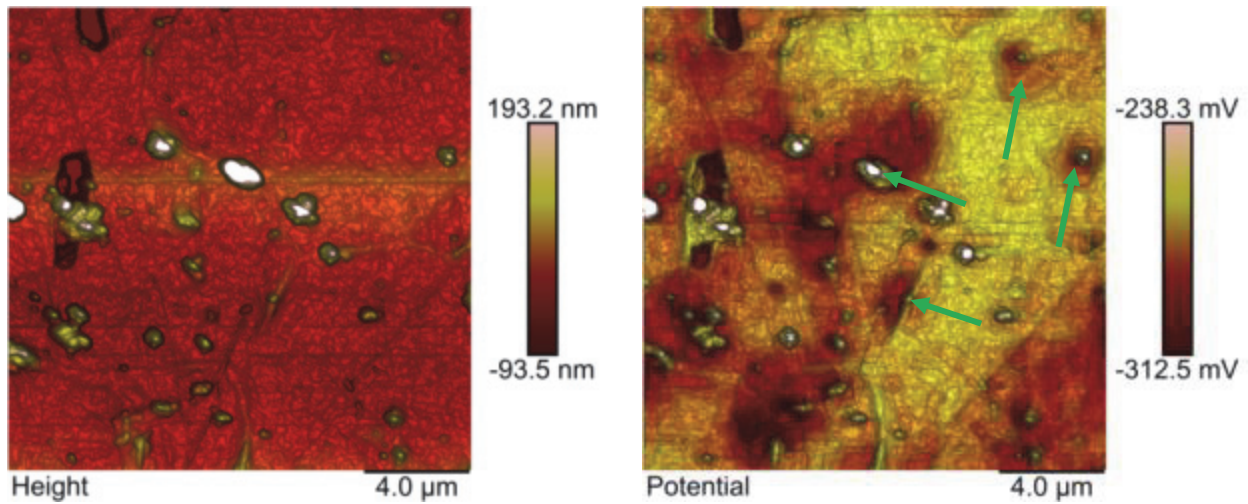
d) 750 °C, 10 h

Abbildung 4.27: Angriff auf die Proben nach einem DL- EPR- Test für den Hersteller 1 walzhart bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen, a) walzhart, b) walzhart + 950 °C für 3 h, c) walzhart + 750 °C für 10 h

4.2.4 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

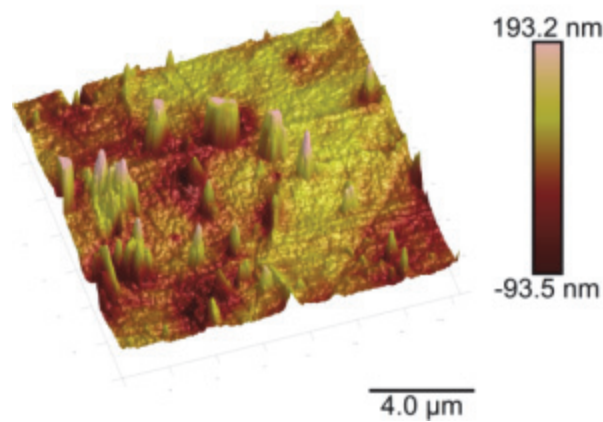
Zur Bestimmung des lokalen Potentials wurden Untersuchungen mittel KPFM durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden an einer isotherm bei 950 °C und 3 h geglühten

Probe des Herstellers 1 walzhart durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 4.28 wiedergegeben.



a) Höhenprofil

b) Potentialmapping



c) Überlagerung von Höhenprofil und Potentialmapping

Abbildung 4.28: KPFM Mapping des Herstellers 2 walzhart mit einer Wärmebehandlung bei 950 °C für 3 h, a) Höhenprofil, b) Potentialmapping, c) Überlagerung von Höhenprofil und Potentialmapping

Die Abbildung 4.28a zeigt ein Höhenprofil des untersuchten Bereichs. Es sind Karbide an den Korngrenzen ersichtlich (ragen aus der Matrix hervor). Erhöhte Bereiche sind im Mapping als gelbe bis weiße Bereiche erkennbar. Das Potentialmapping Abbildung 4.28b zeigt einerseits Inhomogenitäten in der Probe, wie auch verarmte Bereich um

Ausscheidungen. Bereiche mit geringem Potential sind als rote Bereiche dargestellt, Bereiche mit hohem Potential als gelb-weiße Bereiche. Edle Ausscheidungen sind mit grünen Pfeilen markiert. Im Bereich der markierten Ausscheidungen sind hofförmige Bereiche mit niedrigem Potential vorhanden. Diese Bereiche weisen ein ca. 60 mV geringeres Potential als die Umgebung auf. Eine Überlagerung von Höhenprofil und Potentialmapping ist in Abbildung 4.28c dargestellt.

4.2.5 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Es wurde eine Untersuchung der Ausscheidungsverteilung über die Anzahl und Ausscheidungsgröße am Zustand 1 walzhart gegläht bei 950 °C für 3 h mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) durchgeführt. Diese zeigte, dass hier sehr viele Chromkarbide vorhanden sind (Abbildung 4.29).

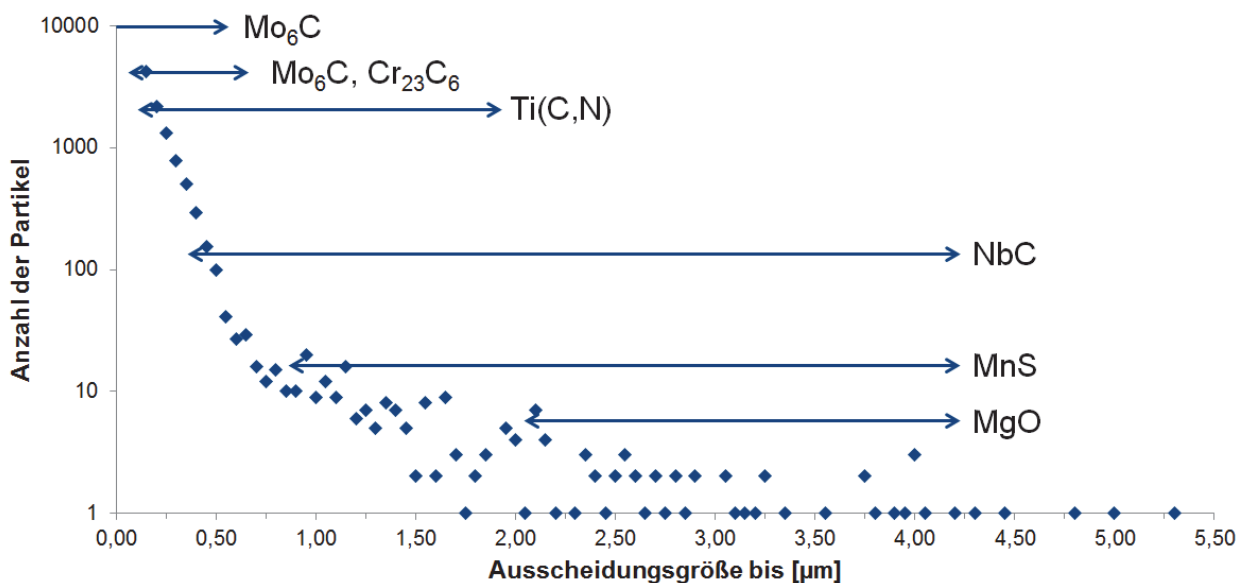


Abbildung 4.29: Verteilung der Partikelgröße mit Partikelcharakterisierung für den Zustand 1 walzhart bei 950 °C für 3 h gegläht

Diese Ausscheidungen wurden mittels hochauflösender Methoden identifiziert. In diesem Zustand liegen im Verhältnis zu den schädlichen Ausscheidungen (Cr_{23}C_6 und Mo_6C) nur wenige, stabilisierend wirkende Niobkarbide vor. Diese Untersuchung zeigte auch eine verhältnismäßig große Anzahl an Titankarbiden, jedoch wurden diese bei anderen Untersuchungen nicht gefunden. Dies bedeutet nicht, dass sie bei anderen Untersuchungen

nicht vorhanden sind, sondern lediglich dass sie nicht gefunden wurden. Sind diese Karbide vorhanden, können sie ebenso wie Niobkarbide durch die Abbindung von in der Matrix gelöstem Kohlenstoff zu einer Stabilisierung führen.

Abbildung 4.30 zeigt die mittels Größenverteilung charakterisierten Ausscheidungen im quarternären Ni-Cr-Mo-Nb System. Auf Grund der geringen Größe (< 200 nm), der bereits mittels EF – TEM charakterisierten M_6C Ausscheidungen, konnten diese bei der Untersuchung mittels WDX nicht gefunden werden. Die die Vielzahl der Ausscheidungen sehr klein (< 1 μ m) sind, wird auch ein erheblicher Teil der Matrix mit angeregt. Daher kommt es im, in Abbildung 4.30 dargestellten Vierstoffsystem, zu einer Verschiebung in Richtung Nickel.

Es ist ersichtlich, dass entgegen den Literaturdaten (z.B. Abbildung 2.13) keine eindeutige, scharfe Abgrenzung der Zusammensetzungen der Ausscheidungen vorliegt. Vielmehr ist ein fließender Übergang zwischen den einzelnen Ausscheidungstypen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung vorhanden. Es muss bei dieser Analyse jedoch beachtet werden, dass vor allem die Gehalten an Molybdän und Chrom nicht mit den mittels EF–TEM gefundenen übereinstimmen. Da ein WDX- anstelle eines EDX–Detektors verwendet wurde, liegen hier größere Unterschiede in den chemischen Analysen vor. Weiters geben diese Analysen keine exakten Werte, sondern geben lediglich Anhaltswerte bei den chemischen Zusammensetzungen der Ausscheidungen wieder.

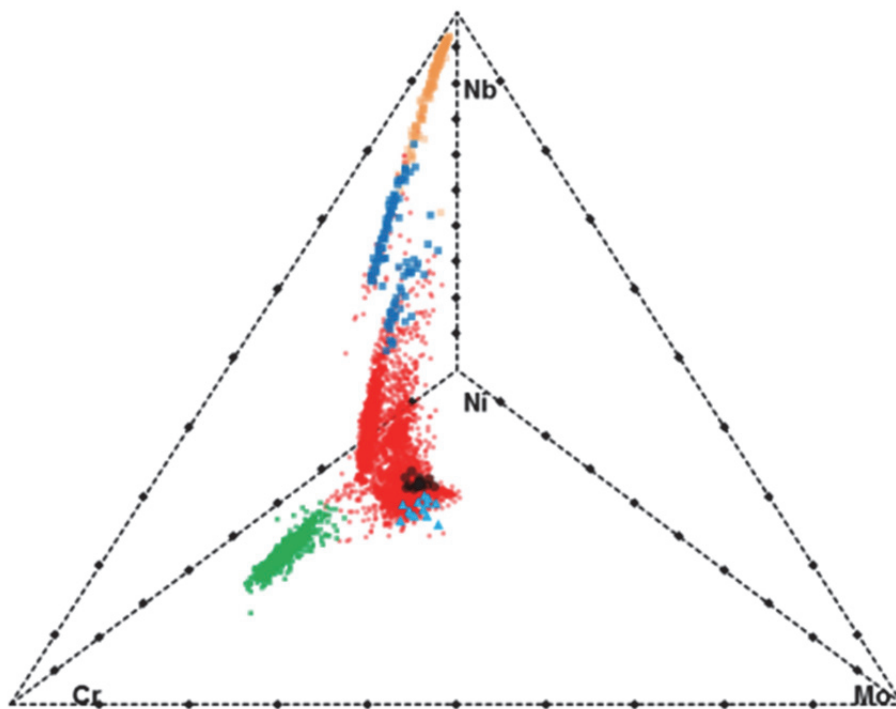


Abbildung 4.30: Zusammensetzungen unterschiedlicher Ausscheidungen im quaternären System Ni-Cr-Mo-Nb bei Alloy 625 für den Zustand 1 walzhart geüht bei 950 °C für 3 h

4.2.6 Energy Filtered Transmission Electron Microscopy (EF – TEM)

Wie bereits HR-SEM Untersuchungen gezeigt haben, befinden sich an den Korngrenzen chrom- und molybdänreiche Ausscheidungen. Diese wurden bei verschiedenen Zuständen mittels EF-TEM untersucht. Bei den untersuchten Zuständen handelte es sich um zwei walzharte Zustände (Vormaterialzustand 1 geüht bei 950 °C für 3 h und 750 °C für 10 h) und einen stabilgeühten Zustand (Hersteller 1 geüht bei 750 °C bei 10 h). Diese wurden ausgewählt, da beide Vormaterialzustände ein unterschiedliches Sensibilisierungsverhalten aufweisen.

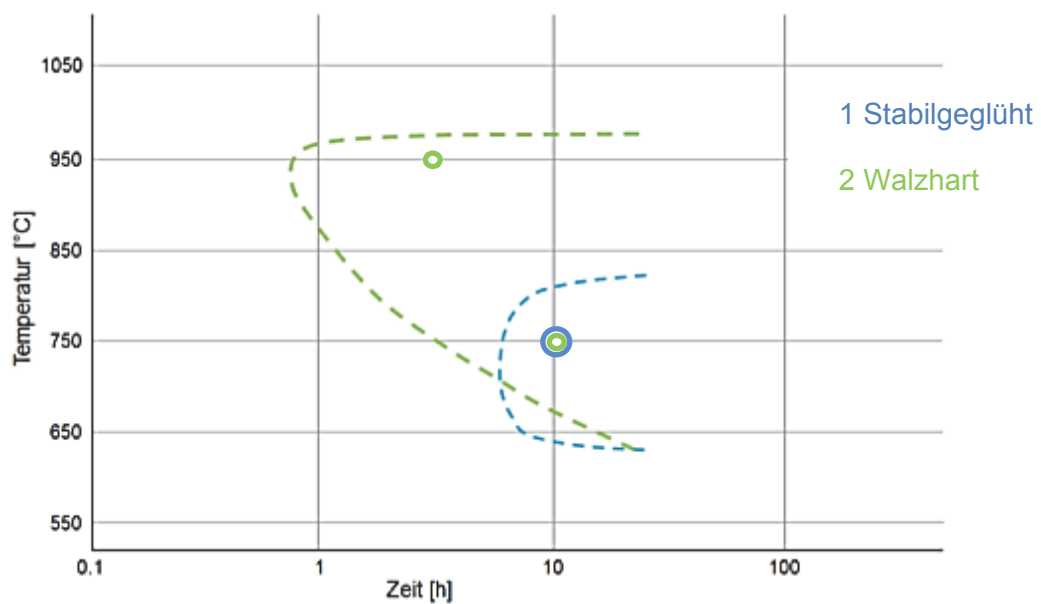
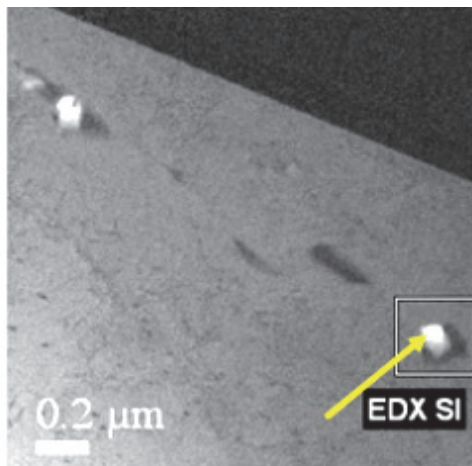


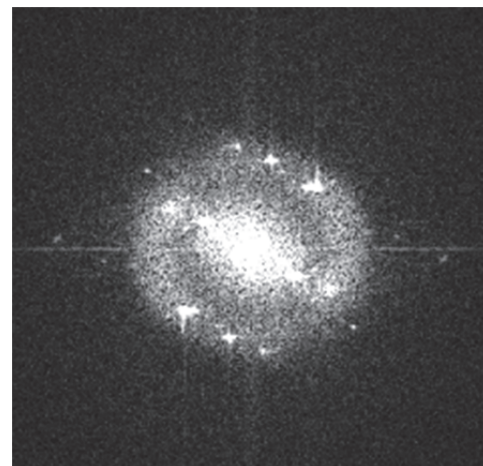
Abbildung 4.31: Lage der ausgewählten Zustände im Sensibilisierungsdiagramm für die Zustände 1 stabilgeglüht und 1 walzhart

Die Ergebnisse der EF-TEM Untersuchungen sind in Abbildung 4.32 bis Abbildung 4.37 wiedergegeben.

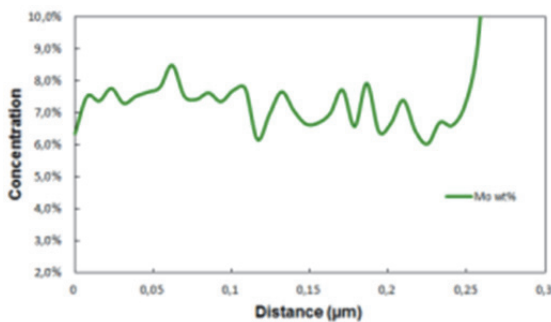
Die Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33 geben die Charakterisierung der Phasen für den Vormaterialzustand 1 stabilgeglüht mit einer Wärmebehandlung bei 750 °C für 10 h wieder. Die Abbildung 4.32 gibt die Ergebnisse für die gefundene chromreiche Phase wieder. Die Abbildung 4.32a stellt eine Übersicht über die Probe dar. Es wurde die mit einem Rahmen markierte Phase untersucht. Mittels Elektronenbeugung (Abbildung 4.32b) konnte die Phase als Cr_{23}C_6 identifiziert werden. Es wurde ein Linescan ausgehend von der Matrix in die Phase durchgeführt. Der Linescan für Molybdän (Abbildung 4.32c) zeigt eine ca. 200 – 300 nm breite Verarmungszone neben der Ausscheidung. Innerhalb dieser Verarmungszone ist der Molybdängehalt um ca. 2 % herabgesetzt.



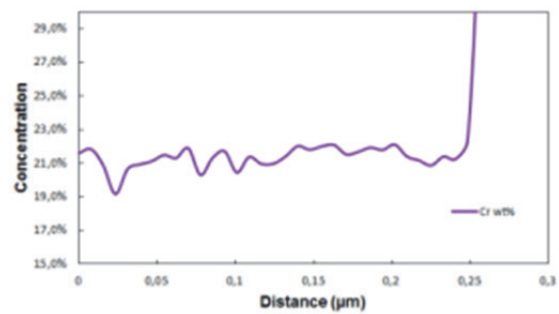
a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung an der Spitze des Pfeils



b) Beugungsbild der Ausscheidung



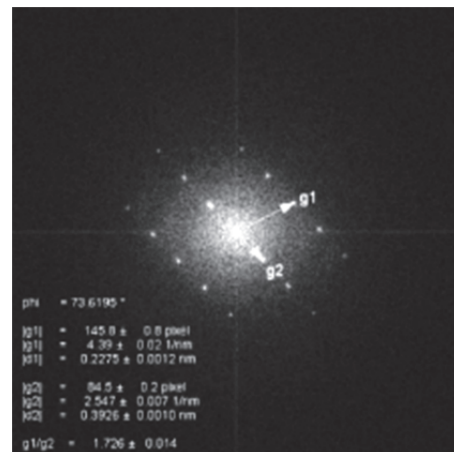
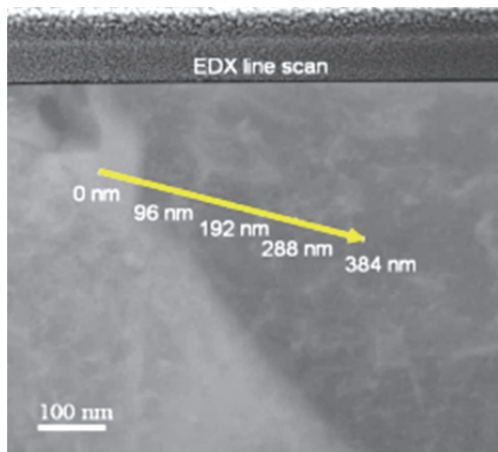
c) Molybdän-Linescan



d) Chrom-Linescan

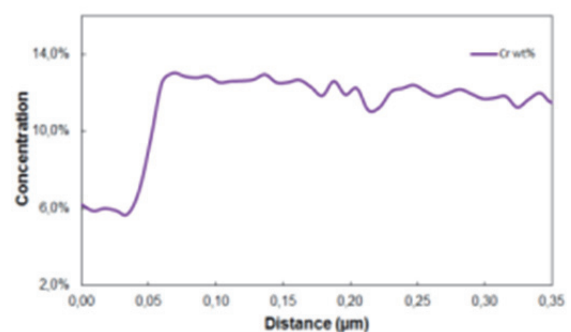
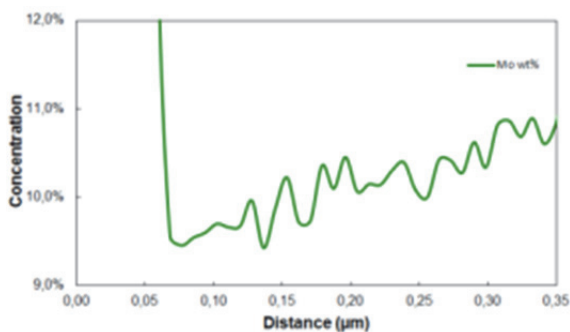
Abbildung 4.32: Charakterisierung der Ausscheidung (Cr_{23}C_6) und des Verarmungssaums der Probe 1 stabilgeglüht, isotherm geglüht bei 750 °C für 10 h; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

Die molybdänreiche Phase ist in Abbildung 4.33 wiedergegeben. Die Abbildung 4.33a gibt eine Übersicht über den untersuchten Probenbereich. Die Ausscheidung befindet sich an der 0 nm Position des gelben Pfeiles. In Abbildung 4.33b ist das Beugungsbild der Ausscheidung zu sehen. Diese Ausscheidung konnte als Mo_6C Ausscheidung identifiziert werden. Zur Bestimmung der Elementkonzentrationen wurde ein Linescan ausgehend von der Ausscheidung in die Matrix durchgeführt. Der Linescan für Molybdän ist in Abbildung 4.33c wiedergegeben. Es zeigt sich hier eine ca. 300 nm breite Verarmungszone. Innerhalb dieser Verarmungszone ist der Gehalt an Molybdän um ca. 2 % herabgesetzt. Die gefundene Ausscheidung ist an Chrom verarmt (Abbildung 4.33d).



a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung am Beginn des Pfeils

b) Beugungsbild der Ausscheidung

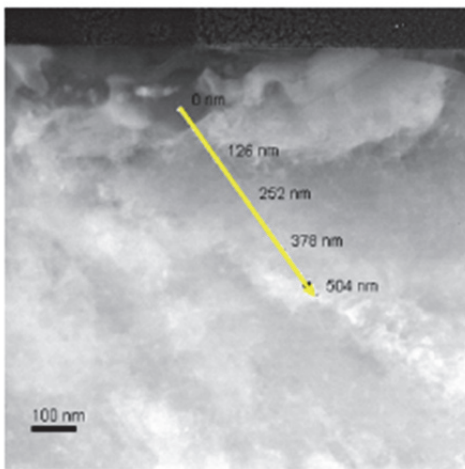


c) Molybdän-Linescan

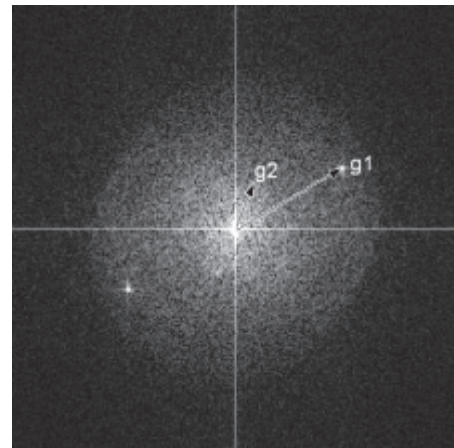
d) Chrom-Linescan

Abbildung 4.33: Charakterisierung der Ausscheidung (Mo_6C) und des Verarmungssaums der Probe 1 stabilgeglüht, isotherm geglüht bei 750 °C für 10 h; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

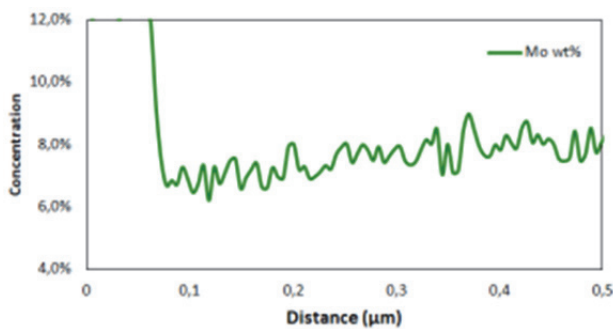
Die folgenden Abbildungen geben die Untersuchungsergebnisse für den walzharten Vormaterialzustand 1 wieder. Bei einem Wärmebehandlungszustand bei 750 °C für 10 h wurden ebenfalls eine chromreiche (Abbildung 4.34) und eine molybdänreiche Phase (Abbildung 4.35) gefunden. Die Abbildung 4.34a gibt eine Übersicht über den untersuchten Probenbereich (Phase befindet sich an der 0 nm Position des gelben Pfeils). Mit Hilfe von Elektronenbeugung (Abbildung 4.34b) konnte diese Phase als Cr_{23}C_6 identifiziert werden. Es wurden entlang des gelben Pfeils in Abbildung 4.34a ein Linescan durchgeführt. Es zeigt sich für Molybdän (Abbildung 4.34c) wie auch für Chrom (Abbildung 4.34d) eine Verarmung um die Ausscheidung. Diese ist für Molybdän mit ca. 2 % (Breite ca. 300 nm) stark ausgeprägt, jedoch nicht bei Chrom (ca. 0,5 %).



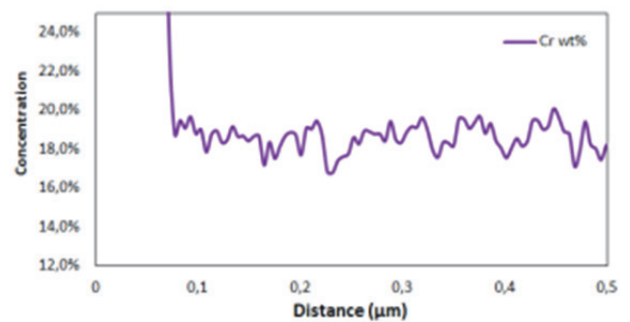
a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung am Beginn des Pfeils



b) Beugungsbild der Ausscheidung



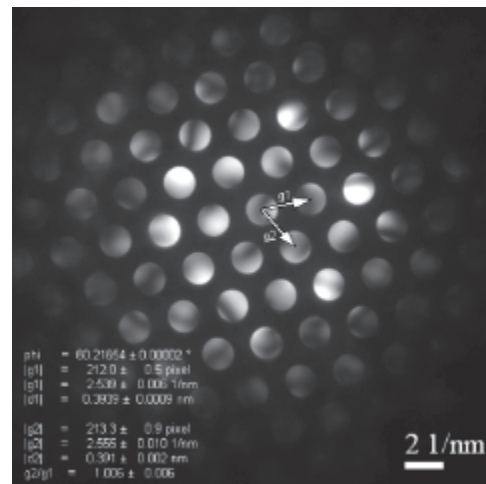
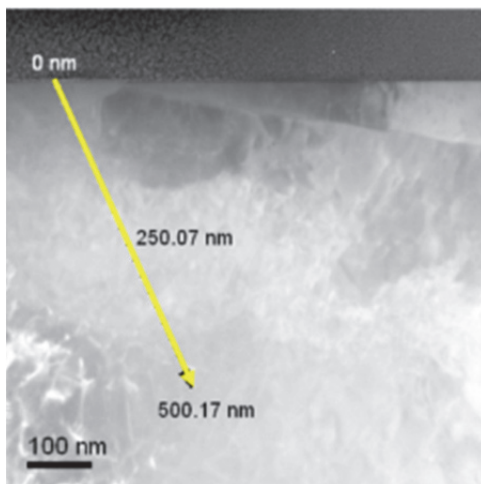
c) Molybdän-Linescan



d) Chrom-Linescan

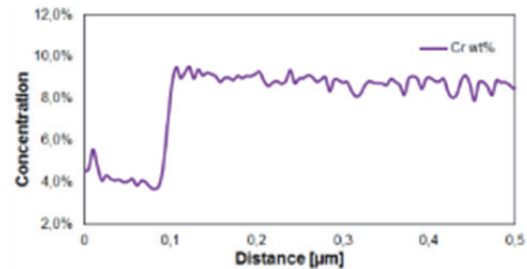
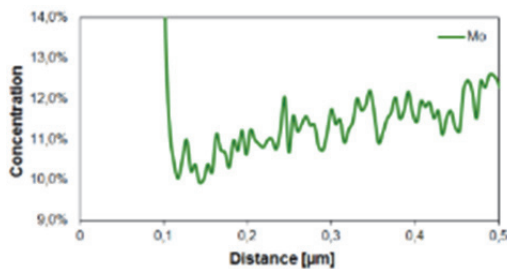
Abbildung 4.34: Charakterisierung der Ausscheidung (Cr_{23}C_6) und des Verarmungsraums der Probe 1 walzhart, isotherm geglüht bei 750 °C für 10 h; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

In Abbildung 4.35 sind die Ergebnisse der molybdänreichen Phase dargestellt. Die Phase befindet sich an der 0 nm Position des gelben Pfeils in Abbildung 4.35a. Mittels Elektronenbeugung (Abbildung 4.35b) konnte die Phase als Mo_6C identifiziert werden. Die Linescans (entlang des gelben Pfeils in Abbildung 4.35a) zeigen eine Verarmung der Phase an Chrom (Abbildung 4.35d) und eine Anreicherung an Molybdän (Abbildung 4.35c). Es ist wieder ein Verarmungsraum von Molybdän ersichtlich (ca. 2 % bei 300 nm Breite).



a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung am Beginn des Pfeils

b) Beugungsbild der Ausscheidung

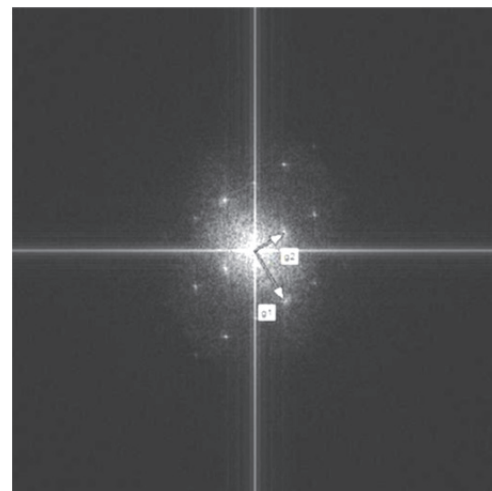
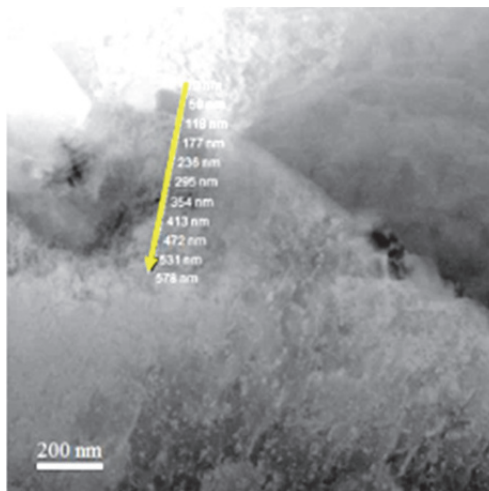


c) Molybdän-Linescan

d) Chrom-Linescan

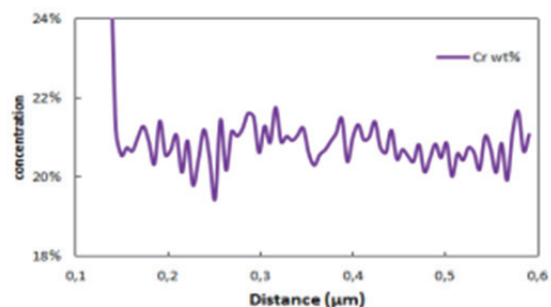
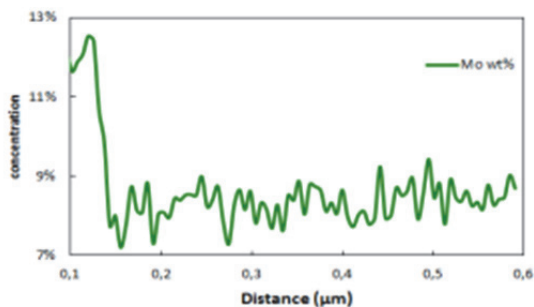
Abbildung 4.35: Charakterisierung der Ausscheidung (Mo_6C) und des Verarmungssaums der Probe 1 walzhart, isotherm gegläht bei 750 °C für 10 h; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei einer Wärmebehandlung von 950 °C bei 3 h Wärmebehandlungsdauer sind in den Abbildung 4.36 und Abbildung 4.37 wiedergegeben. Es wurden wieder eine chromreiche und eine molybdänreiche Phase gefunden. Die chromreiche Phase ist in Abbildung 4.36 dargestellt. Die Phase befindet sich an der 0 nm Position des gelben Pfeils in Abbildung 4.36a. Mittels Elektronenbeugung (Abbildung 4.36b) konnte die Phase als Cr_{23}C_6 identifiziert werden. Es wurde ein Linescan entlang des gelben Pfeils aus Abbildung 4.36a durchgeführt. Die Molybdänkonzentration fällt auf einer Breite von ca. 200 nm neben der Ausscheidung um ca. 1,5 % ab. Eine signifikante Verarmung an Chrom ist nicht feststellbar (Abbildung 4.36d).



a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung am Beginn des Pfeils

b) Beugungsbild der Ausscheidung

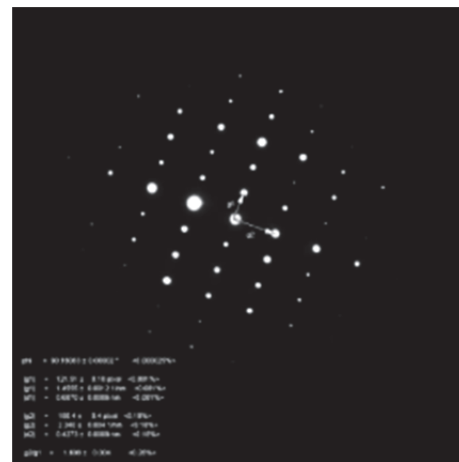
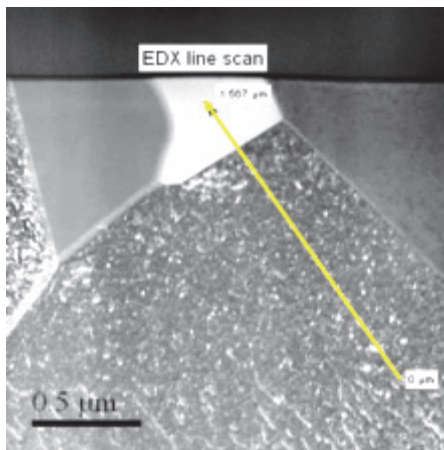


c) Molybdän-Linescan

d) Chrom-Linescan

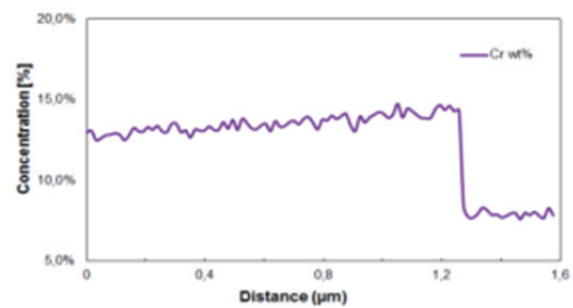
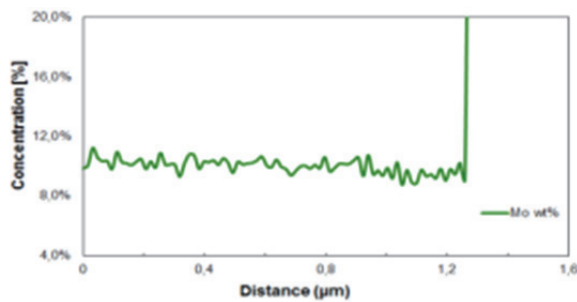
Abbildung 4.36: Charakterisierung der Ausscheidung (Cr_{23}C_6) und des Verarmungssaums der Probe 1 walzhart, isotherm gegläht bei 950 °C für 3 h; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

Die molybdänreiche Ausscheidung befindet sich am Ende des gelben Pfeils in Abbildung 4.37a. Es wurde ein Elektronenbeugungsbild zur Bestimmung der Phase aufgenommen (Abbildung 4.37b) Dadurch konnte die Phase als Mo_7C_3 bestimmt werden. Der Linescan entlang des gelben Pfeils für die Elemente Chrom und Molybdän ist in den Abbildung 4.37c und Abbildung 4.37d wiedergegeben. Um diese Ausscheidung liegt eine ca. 300 nm breite Molybdänverarmung vor. Innerhalb dieser Zone ist der Gehalt um ca. 2 % gegenüber dem Matrixgehalt reduziert.



a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung an der Spitze des Pfeils

b) Beugungsbild der Ausscheidung



c) Molybdän-Linescan

d) Chrom-Linescan

Abbildung 4.37: Charakterisierung der Ausscheidung (Mo_7C_3) und des Verarmungssaums der Probe 1 walzhart, isotherm geglüht bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

In Tabelle 4.2 Sind die Wirksummen der Ausscheidungssäume der untersuchten Ausscheidungen wiedergegeben. Dabei stellen die Mo_6C Karbide die kritischen Phasen mit der größeren Absenkung der Wirksumme im Ausscheidungssaum dar.

Tabelle 4.2: Wirksumme von Matrix und Ausscheidungssäuren der untersuchten Hersteller 1 stabilgeglüht bei 750 °C für 10 h und 1 walzhart geglüht bei 750 °C für 10h und 950 °C für 3 h

Zustand	Sensibilisierung	Ausscheidung	PREN	
			Matrix	Verarmungssaum
1 SG	750 °C 10 h	Cr ₂₃ C ₆	49,7	42,8
		Mo ₆ C	48,0	40,0
1 WH	750 °C 10 h	Cr ₂₃ C ₆	48,2	45,3
		Mo ₆ C	49,6	40,4
1 WH	950 °C 3 h	Cr ₂₃ C ₆	50,2	47,6
		Mo ₆ C	48,7	40,7

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3 \% \text{ Mo} + 16 \% \text{ N}$$

4.3 Isotherm sensibilisierte Zustände mit zusätzlicher Wärmebehandlung

Für diese Untersuchungen wurde der der isotherm bei 950 °C für 3 h geprüfte Hersteller 1 walzhart mit einer Korrosionsrate von 5,5 mm/a verwendet. Im ersten Schritt wurde eine zusätzliche Glühung durchgeführt. Diese Glühung fand zwischen 950 °C und 1150 °C und 1 h und 10 h statt (Abbildung 4.38).

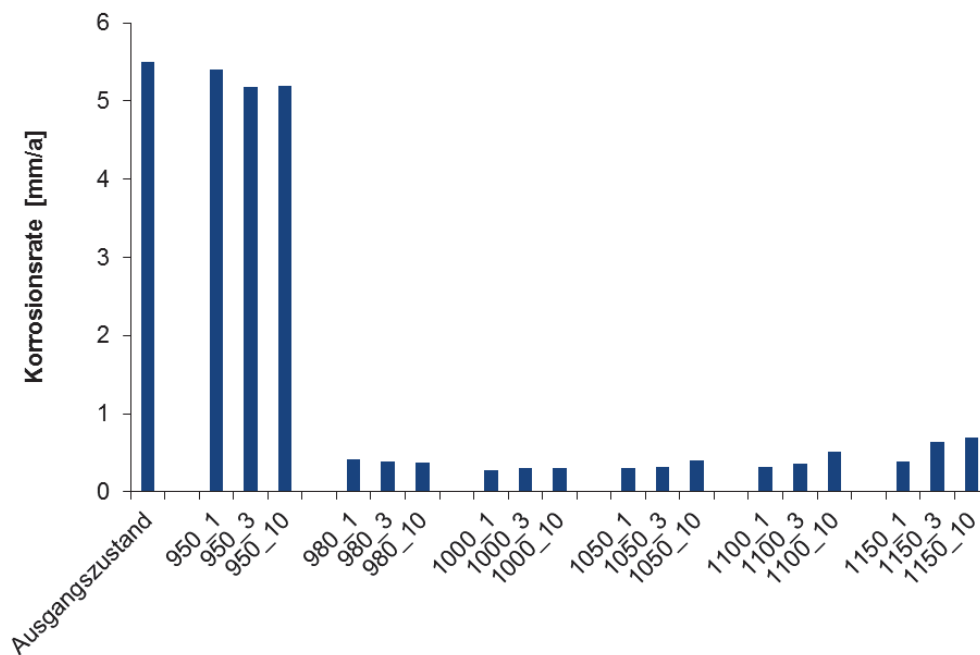


Abbildung 4.38: Reparatur eines vorsensibilisierten Zustandes (1 walzhart ge­glüht bei 950 °C für 3 h mit einer Korrosionsrate von 5,5 mm/a) bei 950 °C bis 1150 °C zwischen 1 h und 10 h

Wie aus Abbildung 4.38 zu entnehmen ist, kommt es bei einer Temperatur von 950 °C zu keiner wesentlichen Verbesserung des Korrosionsverhaltens (Korrosionsrate bleibt im Bereich des sensibilisierten Ausgangszustandes). Erst ab einer Temperatur von 980 °C bei einer Wärmebehandlungsdauer von 1 h sinkt die Korrosionsrate auf unter 1 mm/a.

4.4 Isotherm sensibilisierte Zustände mit zwei zusätzlichen Wärmebehandlungen

Zusätzlich wurde der Einfluss einer weiteren zusätzlichen Wärmebehandlung auf bereits wärmebehandelte und vorsensibilisierten Proben untersucht. Dazu wurden die Zustände (sensibilisierter Zustand 2 walzhart, zusätzlich ge­glüht bei 1050 °C bis 1150 °C zwischen 1 h und 10 h) noch einmal zwischen 920 °C und 980 °C für 30 min wärmebehandelt. Die Abbildung 4.39 bis Abbildung 4.41 geben die Ergebnisse der Reparaturwärmebehandlung im Streicher – Test wieder. Aus Abbildung 4.39 (Wärmebehandlung bei 1050 °C) ist zu entnehmen, dass eine weitere Wärmebehandlung keinen Einfluss auf das

Korrosionsverhalten des Auflagenwerkstoffs hat. Wie aus Abbildung 4.40 (Wärmebehandlung bei 1110 °C) zu entnehmen ist, kommt es auch hier zu keiner weiteren Sensibilisierung des Auflagenwerkstoffs. Wird der bei 1150 °C wärmebehandelte Auflagenwerkstoff einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen, kommt es bei Wärmebehandlungstemperaturen von 920 °C und 950 °C zu einer Erhöhung der Abtragsrate im Streicher – Test. Bei 980 °C ist dies nicht der Fall.

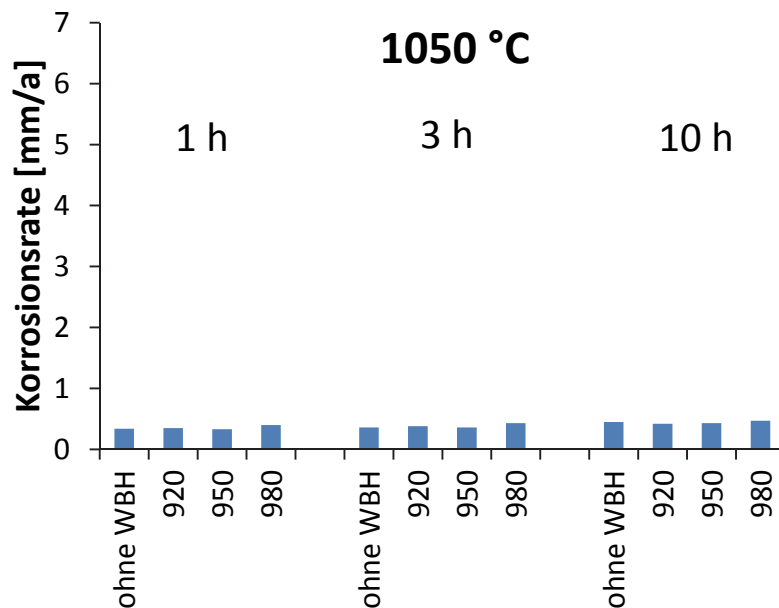


Abbildung 4.39: Wärmebehandlung (bei 1050 °C zwischen 1 h und 10 h) eines vorsensibilisierten Zustandes (1 walzhart 950 °C, 3 h mit einer Korrosionsrate von 5,5 mm/a)

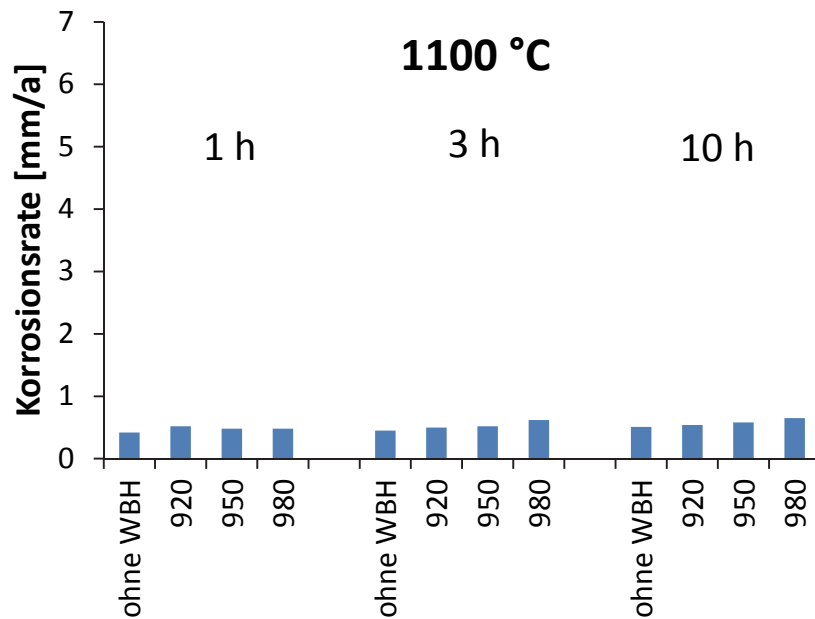


Abbildung 4.40: Wärmebehandlung (bei 1100 °C zwischen 1 h und 10 h) eines vorsensibilisierten Zustandes (1 walzhart 950 °C, 3 h mit einer Korrosionsrate von 5,5 mm/a)

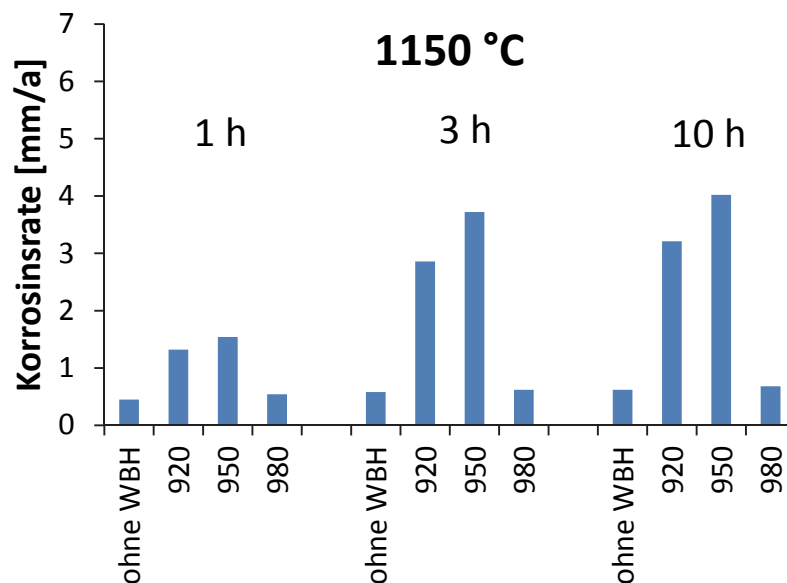
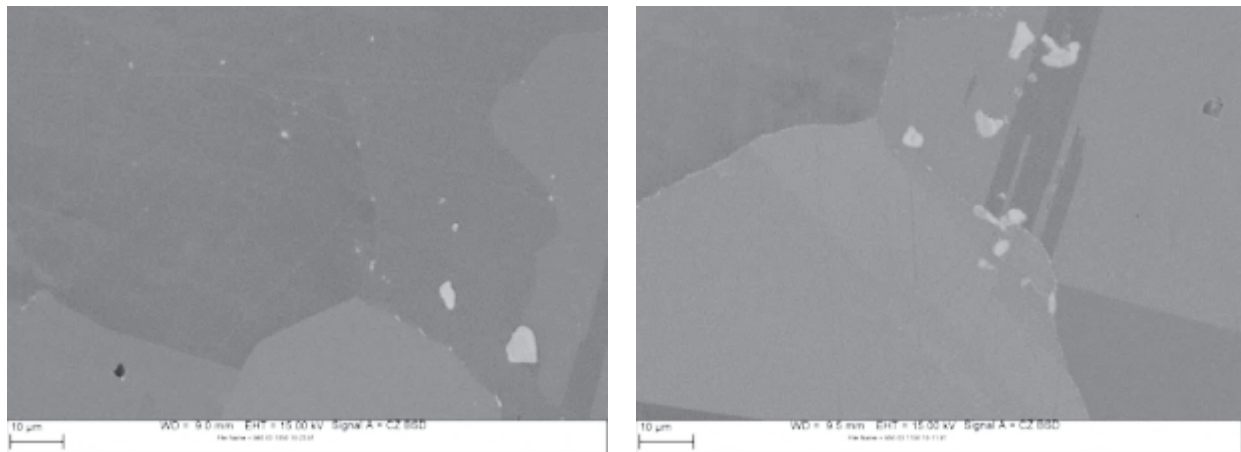


Abbildung 4.41: Wärmebehandlung (bei 1150 °C zwischen 1 h und 10 h) eines vorsensibilisierten Zustandes (1 walzhart 950 °C, 3 h mit einer Korrosionsrate von 5,5 mm/a)

Die Ursache dafür ist in Abbildung 4.42 dargestellt. Sie zeigt das Gefüge des Auflagewerkstoffs nach der zusätzlichen Wärmebehandlung. In Abbildung 4.42a ist das Gefüge für eine zusätzliche Wärmebehandlung bei 980 °C und 30 min wiedergegeben. Bei

dieser Wärmebehandlung sind an den Korngrenzen keine durchgehenden Ausscheidungssäume ersichtlich. Im Gegensatz dazu ist bei einer Wärmebehandlung bei 950 °C für 30 min ein durchgängiger Ausscheidungssaum an den Korngrenzen vorhanden. Eine Charakterisierung dieser Ausscheidungen ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben.



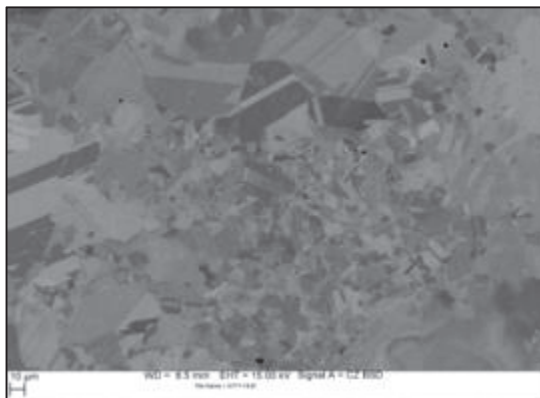
a) 980 °C 30 min

b) 950 °C 30 min

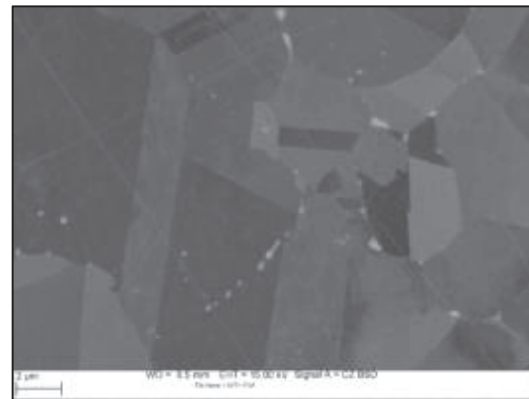
Abbildung 4.42: Gefüge nach zwei zusätzlichen Wärmebehandlungen (Zustand 1 walzhart sensibilisiert bei 950 °C für 3 h und zusätzlichen Wärmebehandlung bei 1150 °C für 10 h gegläht), a) Wärmebehandlung bei 980 °C für 30 min, b) Wärmebehandlung bei 950 °C für 30 min

4.5 Gewalzte Zustände

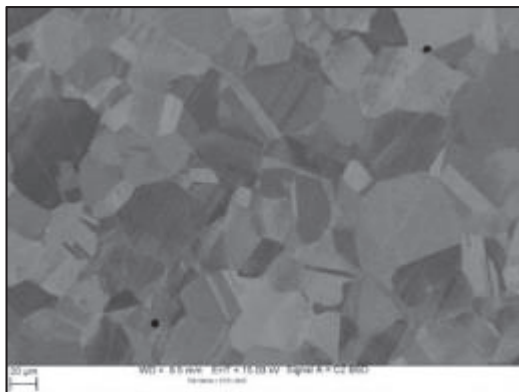
In Folge wurde der Einfluss der Walzendtemperatur auf die Ausbildung des Gefüges untersucht. Abbildung 4.43 zeigt die Ausbildung des Gefüges für eine hohe und eine niedrige Walzendtemperatur. Eine Übersicht über das Gefüge ist für die niedrige Walzendtemperatur in Abbildung 4.43a und für eine hohe Walzendtemperatur in Abbildung 4.43b dargestellt. Bei der hohen Walzendtemperatur liegt ein gleichmäßiges Gefüge mit einer Korngröße von ca. 20 – 40 μm vor. Bei der niedrigen Walzendtemperatur liegt ein Gefüge mit stark unterschiedlichen Korngrößen vor. Details sind für die niedrige Walzendtemperatur in Abbildung 4.43c und für die hohe Walzendtemperatur in Abbildung 4.43d wiedergegeben. Die Detailaufnahmen zeigen, dass bei einer niedrigen Walzendtemperatur keine zusammenhängenden Ausscheidungen vorhanden sind. Bei der hohen Walzendtemperatur hingegen liegen Ausscheidungen perlschnurartig entlang von Korngrenzen vor.



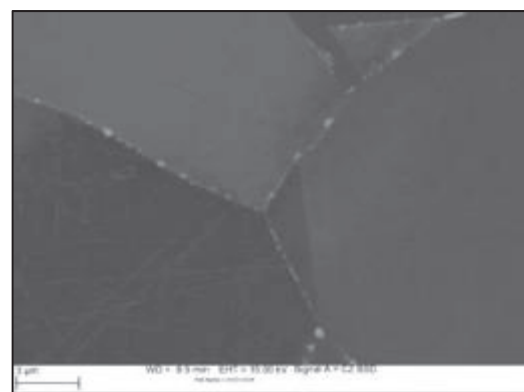
a) Niedrige Walzendtemperatur



b) Hohe Walzendtemperatur 1045 °C



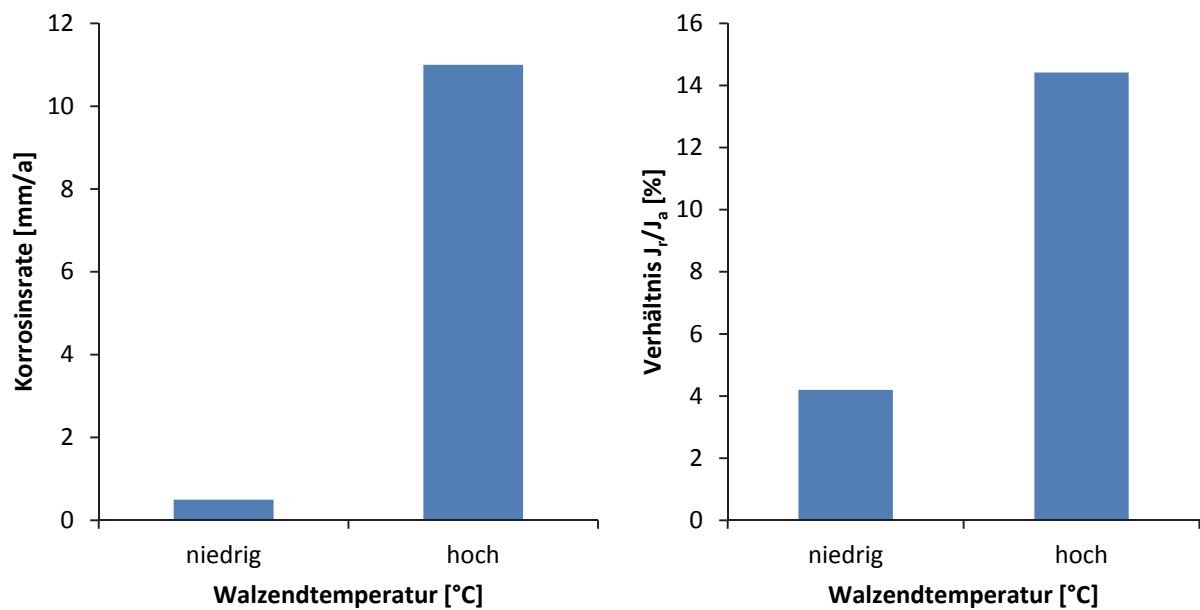
c) Detail niedrige Walzendtemperatur 916 °C



d) Detail hohe Walzendtemperatur 1045 °C

Abbildung 4.43: Einfluss der Walzendtemperatur auf die Gefüge Ausbildung: a) niedrige Walzendtemperatur, b) Detail niedrige Walzendtemperatur, c) hohe Walzendtemperatur und d) Detail hohe Walzendtemperatur

Die Ergebnisse der Streicher- und DL-EPR-Tests für die beiden unterschiedlichen Walzendtemperaturen sind in Abbildung 4.44 wiedergegeben. Die Probe mit hoher Walzendtemperatur zeigt ein eindeutig schlechteres Verhalten als die Probe mit niedriger Walzendtemperatur. Es tritt bei der hohen Walzendtemperatur eine hohe Sensibilisierung ein, welche in einer Korrosionsrate von 11 mm/a im Streicher – Test und ein hohes Reaktivierungs- zu Aktivierungsverhältnis von 14,5 % im DL – EPR, auf. Die niedrige Walzendtemperatur weist im Streicher – Test eine Korrosionsrate von 0,5 mm/a und DL-EPR-Test ein Verhältnis von ca. 4 auf.

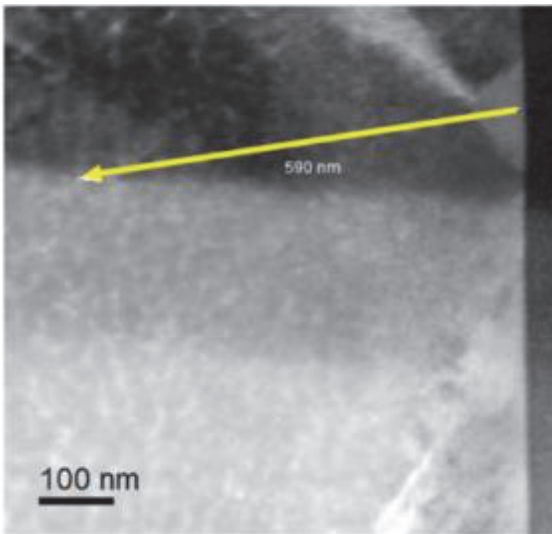


a) Ergebnisse der Streicher – Tests für eine niedrige und eine hohe Walzendtemperaturen

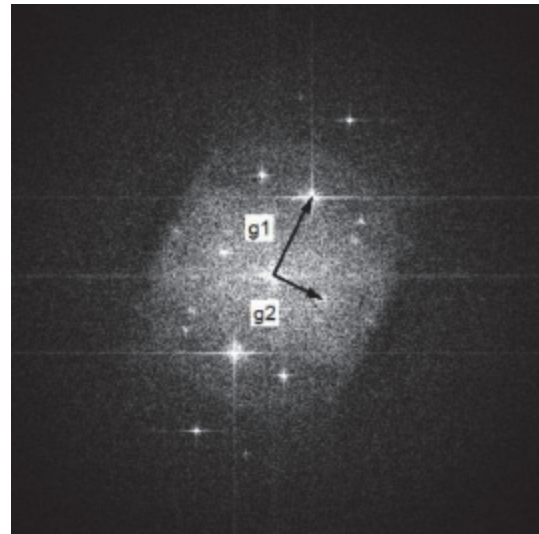
b) Ergebnisse der DL - EPR – Tests für eine niedrige und eine hohe Walzendtemperaturen

Abbildung 4.44: Testergebnisse der Streicher– und DL–EPR–Test für eine niedrige und eine hohe Walzendtemperaturen

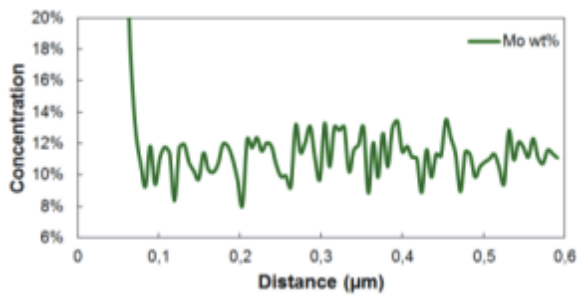
Versuchsgewalzte Bleche zeigten nach Streicher–Tests eine ausgeprägte Textur mit wenig und stark angeätzten Bereichen. Daher wurden sowohl in Bereichen mit starkem Angriff wie auch in Bereichen mit geringem Angriff Ausscheidungen untersucht. Dies sollte klären, ob eine Seigerung im Werkstoff vorliegt und wie groß diese ist. In Abbildung 4.45 ist die Probe aus dem an Molybdän niedriger legierten Bereich und in Abbildung 4.46 die Probe aus dem an Molybdän höher legierten Bereich wiedergegeben.



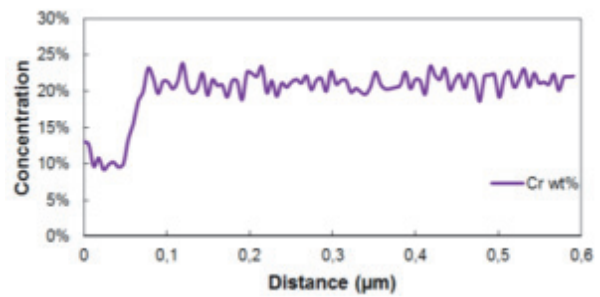
a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung am Beginn des Pfeils



b) Beugungsbild der Ausscheidung

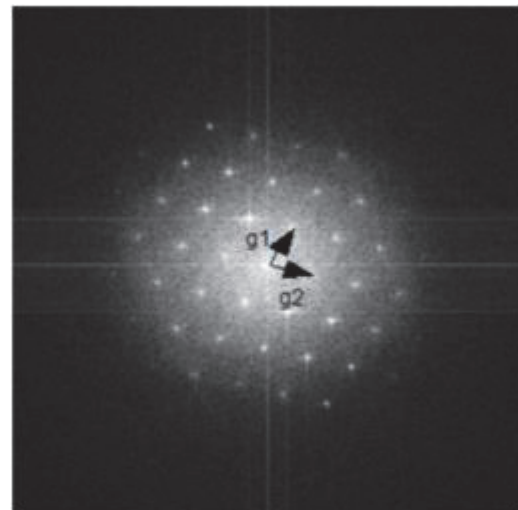
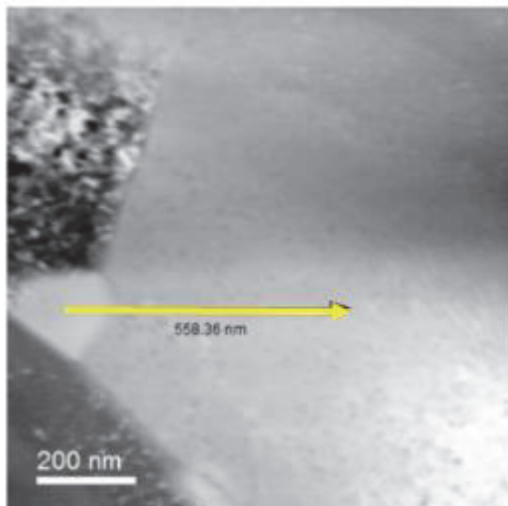


c) Molybdän-Linescan



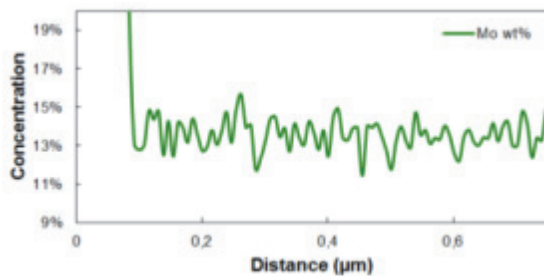
d) Chrom-Linescan

Abbildung 4.45: Charakterisierung der Ausscheidung (Mo_6C) und des Verarmungsaums einer Versuchsgewalzten Probe mit einer niedrigen Walzendtemperatur, niedriglegierter Bereich; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

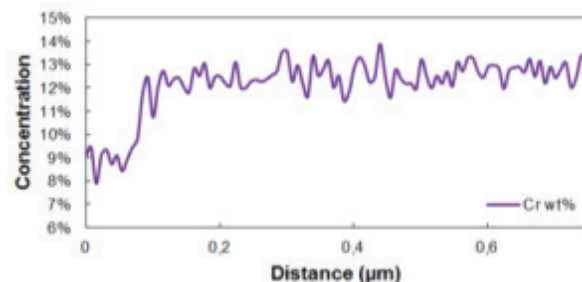


a) Übersicht mit Scanrichtung entlang des gelben Pfeils, Ausscheidung am Beginn des Pfeils

b) Beugungsbild der Ausscheidung



c) Molybdän-Linescan



d) Chrom-Linescan

Abbildung 4.46: Charakterisierung der Ausscheidung (Mo_6C) und des Verarmungsaums einer Versuchsgewalzten Probe mit einer niedrigen Walzendtemperatur, hochlegierter Bereich; a) Übersicht mit Ausscheidung am Pfeilbeginn, b) Beugungsbild, c) Linescan für Molybdän, d) Linescan für Chrom

Es konnten beide Ausscheidungen als Mo_6C Ausscheidungen identifiziert werden. Wie bereits bei den Ausscheidungen zuvor (Mo_6C und Mo_7C_3 in Kapitel 3.3.2 liegt hier eine Verarmung mit einer Breite von ca. 200 bis 300 nm vor. Es tritt hier wieder eine Verarmung in der Größenordnung von ca. 2 % ein. Eine Überlagerung beider Linescans ist in Abbildung 4.47 dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass der niedriger legierte Bereich durchgehend ca. 2 % weniger Molybdän gegenüber dem hochlegierten Bereich aufweist. Diese Verarmung entspricht ungefähr der Verarmung, welche in der Verarmungszone um eine Ausscheidung vorliegt.

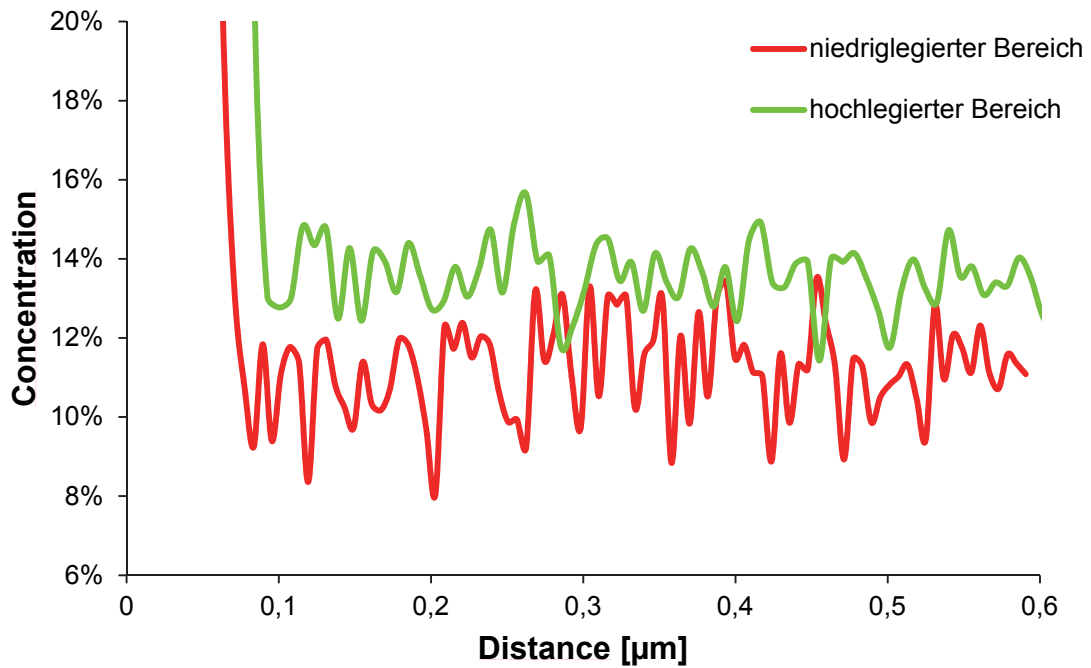


Abbildung 4.47: Vergleich der Molybdän Linescans der versuchsgewalzten Probe XY 71 für den niedrig- und hochlegierten Bereich

In Tabelle 4.3 sind die lokalen Wirksummen der Matrix und des Verarmungssaumes des niedrig- und hochlegierten Bereichs wiedergegeben.

Tabelle 4.3: Wirksumme von Matrix und Ausscheidungssäumen der untersuchten Probe XY 71 für den hochlegierten und niedriglegierten Bereich

Probe	Bereich	Ausscheidung	PREN	
			Matrix	Verarmungssaum
XY 71	niedrigleg.	Mo ₆ C	49,68	45,7
XY 71	hochleg.	Mo ₆ C	49,58	49,9

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3 \% \text{ Mo} + 16 \% \text{ N}$$

5 Diskussion

5.1 Einfluss des Ausgangszustandes auf das Sensibilisierungsverhalten

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, verhalten sich die fünf untersuchten Ausgangszustände unterschiedlich hinsichtlich ihres Sensibilisierungsverhaltens. So unterschieden sich alle drei untersuchten Ausgangszustände signifikant voneinander [122]. Diese Unterschiede können mit Vorhandensein von Kohlenstoff abbindenden Niobkarbiden sehr gut erklärt werden. Bei einem walzharten Zustand kommt es nach dem Walzvorgang des Vormaterials zu einem undefinierten Abkühlvorgang. Findet dieser Abkühlvorgang im hohen Temperaturbereich (bis ca. 1000 °C) so schnell statt, dass keine Niobkarbide gebildet werden können, bleibt viel Kohlenstoff in der Matrix gelöst. Beim Wiedererwärmen kommt es dadurch relativ schnell zur Bildung von kritischen Ausscheidungen (Molybdän- und Chromkarbide) entlang der Korngrenzen. Wird das undefiniert abgekühlte Vormaterial lösungsgeglüht (z.B. bei 1120 °C) werden sämtliche Ausscheidungen aufgelöst, auch eventuell vorhandene, stabilisierend wirkende Niobkarbide. Dadurch wird der ehemals abgebundene Kohlenstoff wieder in der Matrix gelöst, welcher für die Bildung von Ausscheidungen wieder zur Verfügung steht. Bei einem stabilgeglühten Zustand wird die Bildung von Niobkarbid gefördert, jedoch gleichzeitig die Bildung von schädlichen Molybdän- und Chromkarbiden verhindert. Diese Stabilisierung erfolgt bei Temperaturen über 980 °C. Die Stabilglühung führt zu einer Verkleinerung des Zeit – Temperatur – Sensibilisierungsbereichs. Eine Sensibilisierung tritt bei stabilgeglühten Proben bei einer

Glühung bei 750 °C über 3 h auf. In Abbildung 5.1 ist der Einfluss der unterschiedlichen Ausgangszustände auf das Sensibilisierungsverhalten mit eingefügten Literaturdaten wiedergegeben.

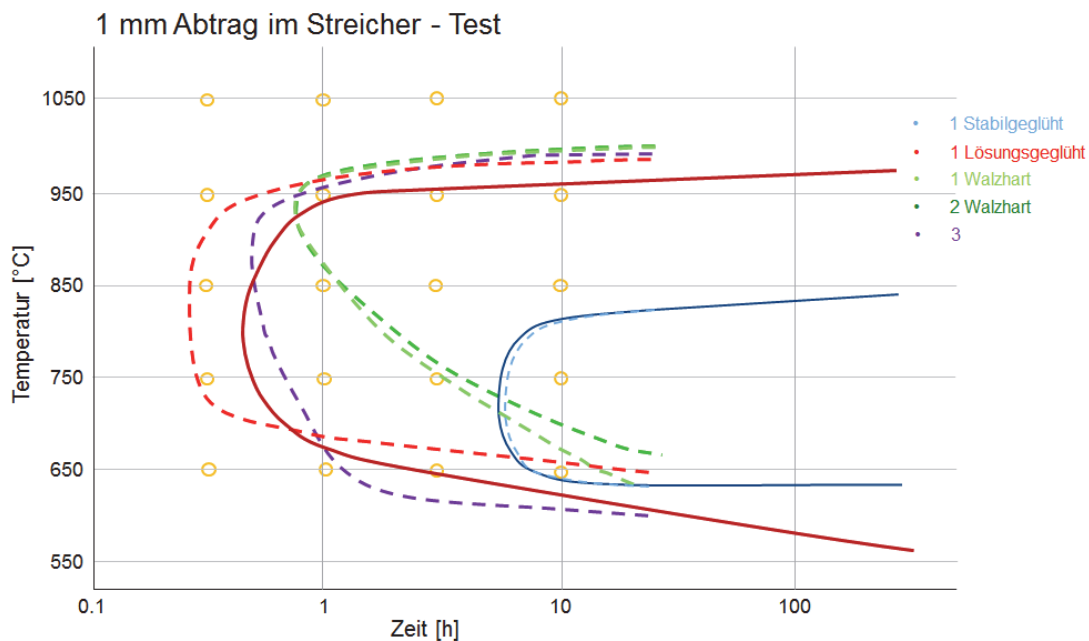


Abbildung 5.1: Einfluss des Ausgangszustands auf das Sensibilisierungsverhalten bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen mit Literaturwerten für stabilgeglühten und lösungsgeglühten Zustand

Wie aus Abbildung 5.1 zu entnehmen ist, zeigen die beiden walzharten Zustände (2 und 3) trotz unbekannter und wahrscheinlich unterschiedlichen Abkühlbedingungen und unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ein nahezu gleiches Sensibilisierungsverhalten. Der stabilgeglühte und der lösungsgeglühte Vormaterialzustand von 2 zeigen ein im Wesentlichen der Literatur entsprechendes Sensibilisierungsverhalten. Beim lösungsgeglühten Zustand kommt es zu einer Verschiebung zu kürzeren Zeit, wobei beachtet werden muss, dass bei der Erstellung der Literaturdaten in diesem Zeitbereich keine Werte ermittelt wurden. Daher liegt hier nicht zwingend eine Abweichung vom bekannten Sensibilisierungsverhalten vor. Der Zustand 4 liegt von der Sensibilisierungscharakteristik ungefähr zwischen einem walzharten und einem lösungsgeglühten Zustand. Hier sind bereits im Ausgangszustand viele fein verteilte Ausscheidungen entlang der Korngrenzen vorhanden.

5.2 Sensibilisierungsverhalten bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen

Der untersuchte Werkstoff Alloy 625 zeigt bei unterschiedlichen Temperaturen ein ausgeprägtes Sensibilisierungsverhalten, welches mit der Bildung von kritischen Ausscheidungen entlang der Korngrenzen einhergeht. Es wurden unterschiedliche Ausscheidungen in Abhängigkeit der Wärmebehandlung gefunden. Tabelle 51 gibt einen Überblick über die gefundenen Ausscheidungen für die Hersteller 1 walzhart und 1 stabilgeglüht.

Es zeigt sich, dass vornehmlich Chrom- und Molybdänkarbide entlang der Korngrenzen vorhanden sind. Dabei weisen die Molybdänkarbide eine Verarmungszone auf und sind daher als besonders kritisch für eine Sensibilisierung anzusehen. Die Verarmungssäume sind ca. 200 – 300 nm breit und innerhalb dieser fällt der Gehalt an Molybdän um ca. 2 % ab. Da bei den Chromkarbiden nur eine sehr schwach ausgeprägte Verarmungszone gefunden wurde, sind diese Ausscheidungen als wenig kritisch zu bezeichnen. Die stabilisierend wirkenden Niobkarbide sind vornehmlich in den Körnern zu finden und spielen für die Korrosionseigenschaften eine untergeordnete Rolle.

Weitere TEM Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einer Wärmebehandlung bei 760 °C für 20 h es zur Bildung von reinen Molybdän Ausscheidungen entlang von Korngrenzen kommen kann. Abbildung 5.2 zeigt eine solche Ausscheidung.

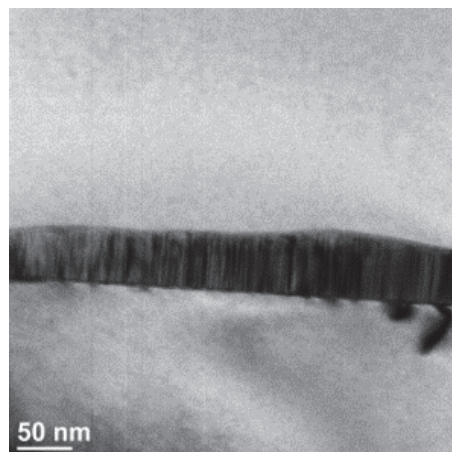


Abbildung 5.2: Mo_6C Ausscheidung entlang einer Korngrenze für den Vormaterialzustand 1 stabilgeglüht, wärmebehandelt bei 760 °C für 20 h

Es ist sehr gut erkennbar, dass die Wachstumsrichtung der Mo_6C -Ausscheidung von der Korngrenze einseitig in das Korn verläuft.

Tabelle 5.1: Größe und Lage der Ausscheidungen bei den Zuständen 1 stabilgeglüht und 1 walzhart

Zustand	Größe der Ausscheidungen [µm]	Lage der Ausscheidungen	Chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen	Typ der Ausscheidungen	Anzahl der Ausscheidungen	Verarmungszone
Walzhart	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.2 – 0.5	K	Mo, C	Mo ₆ C	wenig	ja
	0.3 – 0.7	K	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	wenig	nein
Walzhart + 750°C, 3h	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.2 – 0.5	KG	Mo, C	Mo ₆ C	mittel	ja
	0.3 – 1	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	mittel	nein
Walzhart + 750°C, 10h	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.1 – 0.3	KG	Mo, C	Mo ₆ C	viel	ja
	0.3 – 1	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	mittel	nein
Walzhart + 950°C, 3h	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.1 – 0.5	KG	Mo, C	Mo ₇ C ₃	viel	ja
	0.3 – 1	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	mittel	nein
Stabilgeglüht	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.3 – 0.7	KG	Mo, C	Mo ₆ C	wenig	ja
	0.3 – 0.7	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	wenig	nein
Stabilgeglüht + 750°C, 3h	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.5 – 1	KG	Mo, C	Mo ₆ C	wenig	ja
	0.5 – 2	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	mittel	nein
Stabilgeglüht + 750°C, 10h	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.1 – 0.3	KG	Mo, C	Mo ₆ C	viel	ja
	0.3 – 1	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	viel	nein
Stabilgeglüht + 950°C, 3h	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.2 – 0.6	KG	Mo, C	Mo ₇ C ₃	wenig	ja
	0.3 – 1	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	mittel	nein
Versuchsgewalzt XY 71	3 – 10	KG, K	Nb, C	NbC	wenig	nein
	0.2 – 0.6	KG	Mo, C	Mo ₆ C	viel	ja
	0.3 – 1	KG	(Cr, Mo), C	(Cr, Mo) ₂₃ C ₆	viel	nein

KG...Korngrenze, K...Korn

Es zeigt sich, dass eine zusätzliche Wärmebehandlung erst ab einer isothermen Glüh­temperatur von mindestens 980 °C und einer Haltezeit von 20 min zu Korrosionsraten unter 1 mm/a führt (Abbildung 5.3). Erst ab einer Haltezeit von 20 min sinken die Korrosionsraten unter 1 mm/a.

In Abbildung 5.4 ist das Sensibilisierungsschaubild für Alloy 625 für die in dieser Arbeit untersuchten Zustände und ein Ausscheidungsdiagramm [19] dargestellt. Aus diesem Diagramm ist zu entnehmen, dass über 980 °C die Bildung von Niobkarbid stattfindet, jedoch keine Bildung von schädlichen Mo₆C Ausscheidungen im ausreichenden Maß mehr stattfindet.

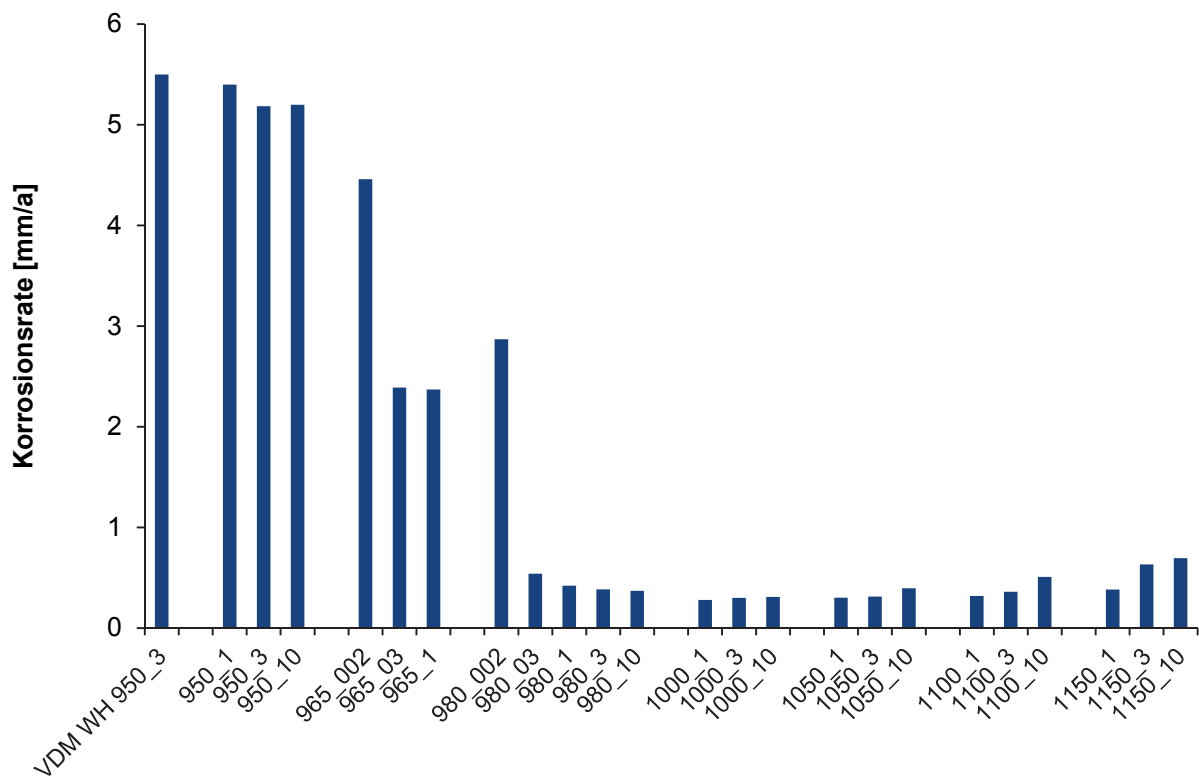


Abbildung 5.3: Reparatur eines vorsensibilisierten Zustandes (1 walz­hart ge­glüht bei 950 °C für 3 h mit einer Korrosionsrate von 5,5 mm/a) bei 950 bis 1150 °C zwischen 1 bis 10 h

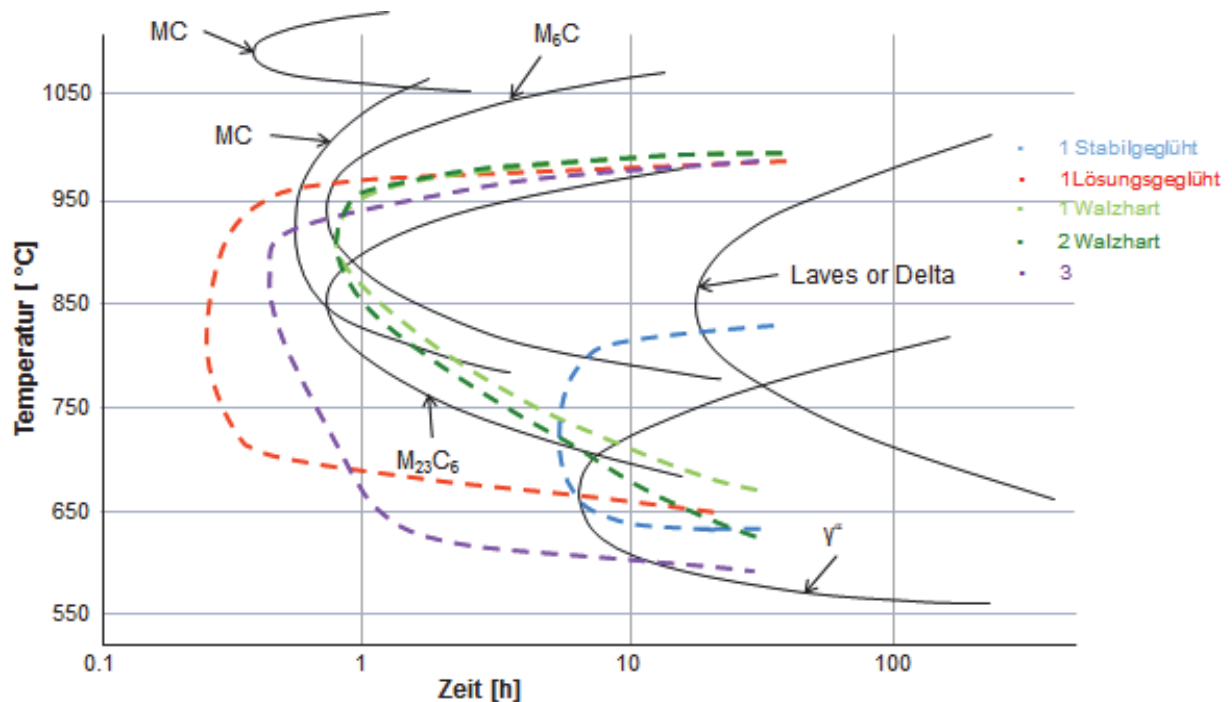


Abbildung 5.4: Sensibilisierungsschaubild des Werkstoffs Alloy 625 für die Zustände 1 lösungsgeglüht, 1 stabilgeglüht, 1 walzhart, 2 walzhart und 3 mit eingetragenen Ausscheidungsphasen aus [19]

Die Walzendtemperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung des Gefüges des Plattierwerkstoffs. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben tritt bei Temperaturen unter 980 °C nur mehr eine unvollständige dynamische Rekristallisation auf. Durch die unvollständige Rekristallisation bleiben große, bereits vor der Verformung vorhandene Körner erhalten. Dies ist bei einer hohen Walzendtemperatur nicht der Fall. Da sowohl die niedrige als auch die hohe Walzendtemperatur sich nicht in der Ofentemperatur unterscheiden, muss zum Erreichen einer niedrigen Walzendtemperatur das Paket im Rollgang des Gerüsts abkühlen. Während dieses nur wenige Minuten langen Vorganges durchschreitet das Plattiermaterial jenen Bereich, wo stabilisierend wirkende Niobkarbide ausgeschieden werden können (Abbildung 5.5). Liegt jedoch eine hohe Walzendtemperatur vor, wird der Bereich, wo sich stabilisierend wirkende Karbide (Niobkarbide) ausscheiden können sehr schnell durchschritten werden, kommt es zur Bildung von schädlichen Ausscheidungen entlang der Korngrenzen, was zu hohen Korrosionsraten resultiert. Zusätzlich dazu kommt es bedingt durch den vorhandenen freien Kohlenstoff in der Matrix zu einer Verschiebung der Ausscheidungszeiten der für die Korrosion kritischen Ausscheidungen (Mo_6C und Cr_{23}C_6). Dies bedeutet dass bei viel freiem Kohlenstoff der

Beginn der Ausscheidung kritischer Phasen zu kürzeren Zeiten verschoben wird. Wird hingegen freier Kohlenstoff abgebunden (z.B. als Niobkarbid) erfolgt die Ausscheidung kritischer Phasen erst später.

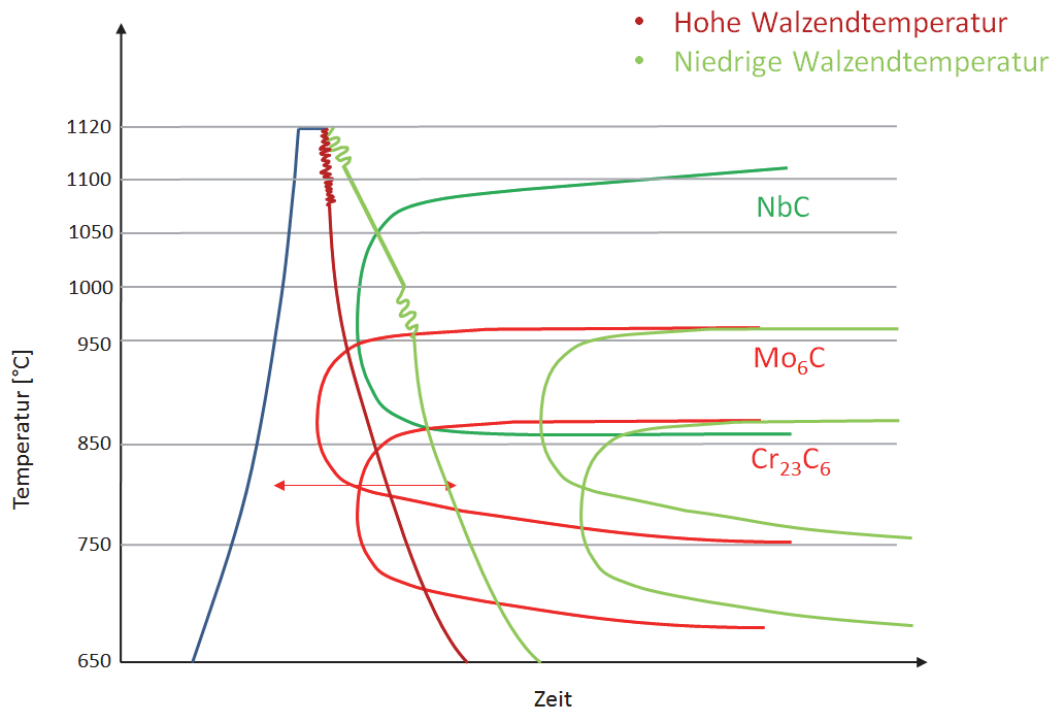


Abbildung 5.5: Schematischer Temperaturverlauf bei der Walzung mit zwei unterschiedlichen Walzendtemperaturen von 916 °C und 1045 °C mit eingetragener NbC-Nase aus [19]

5.3 Einfluss der Prüfmethodik auf das Sensibilisierungsverhalten

Eine Korrelation der Ergebnisse der Streicher- und EPR-Tests der Vormaterialzustände 1 stabilgeglüht, 1 walzhart, 2 walzhart und 3 zeigt, dass beide Tests sehr gut übereinstimmen. Die Ergebnisse beider Tests sind in Abbildung 5.6 gegenübergestellt.

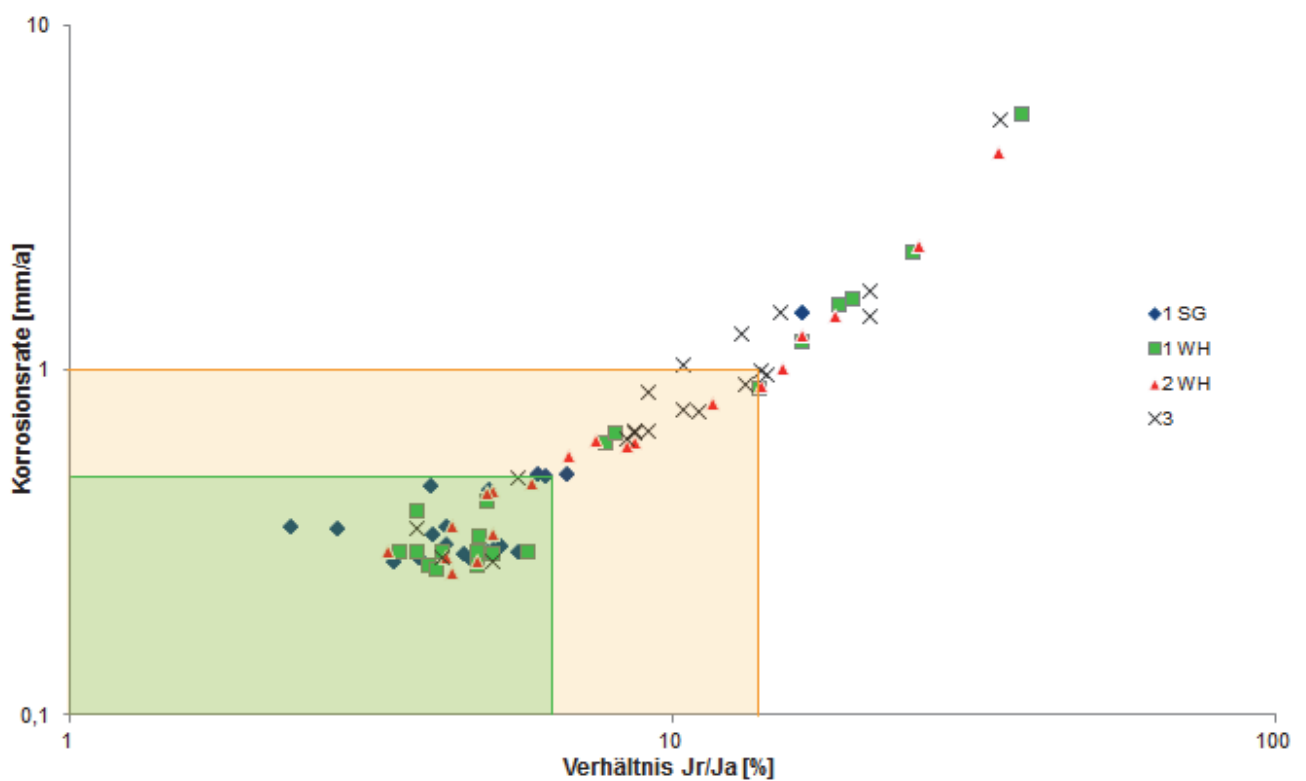


Abbildung 5.6: Vergleich Streicher- mit DL-EPR-Test

Über den untersuchten Bereich weisen beide Tests in doppellogarithmischer Darstellung eine weitgehend lineare Korrelation auf, was für eine gute Übereinstimmung beider Tests spricht. Wie aus Abbildung 5.6 zu entnehmen ist, kommt es im Bereich von geringen Abtragsraten im Streicher-Test und bei einem geringen Verhältnis im DL-EPR-Test zur Ausbildung einer Punktwolke. In diesem Bereich ist eine genau Auflösung der einzelnen Ergebnisse nicht möglich, da hier das untere Limit des DL-EPR-Tests erreicht ist. Bei mittleren Abtragsraten im Streicher-Test (ca. 1 bis 5 mm/a) kommt es ebenfalls zu geringen Streuungen, da hier teilweise Kornzerfall eintreten kann.

Ein Limit von 1 mm/a im Streicher-Test entspricht ungefähr einem Verhältnis von 12 % im EPR-Test (oranges Rechteck in Abbildung 5.6). Unterhalb von 8 % im DL-EPR-Test und bei Abtragsraten kleiner 0,5 mm im Streicher-Test ist keine Korrelation auf Grund des Erreichens der Nachweisgrenze der Tests gegeben (grünes Rechteck in Abbildung 5.6).

6 Zusammenfassung

Der Werkstoff Alloy 625 zeigt ein stark vom Ausgangszustand abhängiges Sensibilisierungsverhalten. Lösungsgeglühte und walzharte Zustände zeigen bereits bei niedrigen Temperaturen und kurzen Wärmebehandlungsdauern einen hohen Abtrag im Streicher-Test. Lediglich der stabilgeglühte Zustand zeichnet sich durch eine gute Stabilität gegenüber einer Sensibilisierung aus. Mittels hochauflösender Methoden konnte gezeigt werden, dass in diesem Werkstoff Mo_6C und Mo_7C_3 abhängig vom Temperaturbereich maßgeblich für die Korrosionseigenschaften sind. Es bildet sich um diese Ausscheidungen eine ca. 200 bis 400 nm breite Verarmungszone, in welcher der Molybdängehalt um ca. 1,5 % absinkt, aus.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche elektrochemische Methoden auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Sensibilisierung bei Alloy 625 untersucht. Es zeigte sich, dass der DL-EPR-Test sehr gut, nicht jedoch der Oxalsäure-Test. Eine Differenzierung zwischen guten und schlechten Proben ist im DL-EPR-Test nach einer Optimierung sehr gut möglich. Eine Korrelation mit den Ergebnissen aus dem Streicher- Test zeigte, dass beide Tests bei optimierten Bedingungen des DL-EPR-Tests sehr gut übereinstimmen.

Eine Reparaturwärmebehandlung eines stark sensibilisierten Zustandes ist ab einer Temperatur von 980 ° bei einer Wärmebehandlungsdauer von 20 min möglich. Um eine Anfälligkeit auf interkristalline Korrosion zu vermindern, ist eine Wärmebehandlung, welche

die Bildung von Niobkarbiden begünstigt, notwendig. Durch die Bildung der Niobkarbide wird der freie Kohlenstoff in der Matrix bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes abgebunden und daher wird die Bildung von schädlichen Ausscheidungen zu längeren Zeiten hin verschoben.

7 Literaturverzeichnis

- [1]** J. Fort, T. Cassagne, M. Bonis, Use of corrosion resistant alloys in oil and gas fields: past, present and future, *Stainless Steel World 2003*, (2003), 1-11

- [2]** R. Schimböck, G. Heigl, R. Grill, T. Reichel, J. Beissel, U. Wende, Clad Pipes for the Oil and Gas Industry – Manufacturing and Applications, *Stainless Steel World 2004*, (2004), 1-19

- [3]** L.M. Smith, Clad Steel: An Engineering Option, OTC (Houston, TX: OTC 1992) (1992), 343 – 355

- [4]** H. L. Eiselstein, J. Gadbut, US. Pat. 3.160.500, Matrix-Stiffened Alloy, The International Nickel Company, (1962), 1-3

- [5]** ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and their Alloys, ASM International, Ohio, USA (2000), 14-34

- [6]** G. Mori, Korrosionskunde (Vorlesungsskriptum), Montanuniversität Leoben, (2011)

- [7]** E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley VCH, Weinheim, D (2001)

- [8]** F.S. Shieu, M.J. Deng, S.H. Lin, Microstructure and corrosion resistance of a type 316L stainless steel, *Corrosion Science* 40 (1998), 1267-1279
- [9]** A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combarde, P. Scott, P. Marcus, XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 3957-3964
- [10]** P. Marcus, Surface science approach of corrosion phenomena, *Electrochimica Acta* 43 (1998), 109-118
- [11]** Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Nichtrostende Stähle, Edelstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Verlag Stahleisen GmbH Düsseldorf (1989)
- [12]** J.R. Davis, ASM Speciality Handbook - Stainless Steels, ASM International, Ohio, USA (1994)
- [13]** P. Marcus, V. Maurice, H.-H. Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corrosion Science* 50 (2008), 2698-2704
- [14]** H.S. Khatak, B. Raj, Corrosion of austenitic stainless steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring, ASM International, Materials Park, Ohio (2002)
- [15]** A.J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc (1996)
- [16]** M. Köhler, U. Heubner, Time-Temperature-Sensitization and Time-Temperature-Precipitation Behaviour of Alloy 625, *Corrosion* 96, (Houston, TX: NACE 1996), 1-10

- [17] M. Köhler, Effekt of the Elevated-Temperature-Precipitation in Alloy 625 on Properties and Microstructure, Superalloys 718, 625 and various Derivates 1991 (Pittsburgh, PA: TMS, 1991), 363-374
- [18] U. Heubner, M. Rockel, E. Wallis, Precipitation behaviour of high-alloyed austenitic stainless steel with 6% molybdenum and its influence on corrosion resistance, Werkstoffe und Korrosion 40 (1989), 459-466
- [19] S. Floreen, G. E. Fuchs, W. J. Yang, The Metallurgy of Alloy 625, Superalloys 718, 625, 706 and various Derivates 1994 (Pittsburgh, PA: TMS, 1989), 13-37
- [20] J. R. Crum, M. E. Adkins, W. G. Lipscomb, Performance of High Nickel Alloy in Intermediate Temperature Refinery and Petrochemical Environments Corrosion 86 (Houston, TX: NACE 1986), 1-12
- [21] E. W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Wiley and Sons, New York, USA (2011)
- [22] M. Takayama, S. Morita, A. Yamanaka, T. Matsuo, Phase Equilibria among γ , Ni_3Nb - σ and Fe_2Nb - ϵ Phases in Ni-Nb-Fe and Ni-Nb-Fe-Cr-Systems at elevated Temperatures, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (2001), 333-343
- [23] H. Kobayashi, T. Yashiro, A. Kawashima, K. Asami, The Corrosion Behaviour of Amorphous Cobalt-Valve Metal Alloys with high Magnetic Permeability, Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses (1988), 254-263
- [24] ASTM International, ASTM B446-03, Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Colombium Alloy (UNS N06625), Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219), and Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloy (UNS N06650) Rod and Bar, ASM, Ohio, (2008)
- [25] M. A. Streicher, Relationship of Heat Treatment and Microstructure to Corrosion Resistance in Wrought Ni-Cr-Alloys, Corrosion 19 (1963), 272-284

- [26] M. A. Streicher, Effect of Composition and Structure on Crevice, Intergranular, and Stress Corrosion of Some Wrought Ni-Cr-Mo Alloys, *Corrosion* 31 (1976), 79-93
- [27] X. Xie, J. Dong, G. D. Smith, S. Patel, J. F. Radavich, Relationship of microstructure with mechanical properties of Alloys 625 and 718 after long time Exposure, *Long Time Stability of High Temperature Materials* (Pittsburgh, PA: TMS 1999), 135-145
- [28] H. Sahlaoui, H. Sidhom, J. Philibert, Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys, *Acta Materialia* 50 (2002), 1383-1392
- [29] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Aachen, Deutschland, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg (2001)
- [30] H.P. Stüwe, A.F. Padilha, F. Siliciano Jr, Competition between recovery and recrystallization, *Materials Science and Engineering A* 333 (2002), 361-367
- [31] F.J. Humphreys, A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures - I. The Basic Model, *Acta Materialia* 45 (1997), 4231-4240
- [32] F.J. Humphreys, A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures - II. The effect of second-phase particles, *Acta Materialia* 45 (1997), 5031-5039
- [33] U. Heubner, J. Klöwer, *Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle*, Expert Verlag, Renningen, D, (2009)
- [34] H. Böhm, K. Ehrlich, K. H. Krämer, Precipitation behaviour of Inconel 625 Nickel Alloy, *Metall* 24 (1970), 139-144
- [35] E. Schnabel, H.-J. Schuller, P. Schwaab, Precipitation and Recrystallization Behaviour of Ni base Alloy Inconel 625, *Praktische Metallographie* 8 (1971), 521-527

- [36] H. K. Kohl, K. Peng, Thermal stability of the Superalloys Inconel 625 and Nimonic 86, *Journal of Nuclear Materials* 101 (1981), 243-250
- [37] R. Bürgel: *Handbuch Hochtemperatur – Werkstofftechnik*, Vieweg Technik, Braunschweig/Wiesbaden, (1998), 352-374
- [38] G. Posch, J. Tösch, Corrosion Behaviour of High Alloyed Stainless Steel Weld Metal, Joints and Overlays in Standardized Corrosion Test with some Examples, *Welding in the World* 49 (2005), 58-67
- [39] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Precipitation of the δ -Ni₃Nb Phase in two nickel base superalloys, *Metallurgical Transactions A* 19A (1988), 453-465
- [40] J.-M. Joubert, B. Sundman, N. Dupin, Assessment of the niobium–nickel system, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 28 (2004), 299-306
- [41] H. Sahlaoui, K. Makhlof, H. Sidhom, J. Philibert, Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316: experimental and modeling results, *Materials Science & Engineering A* 372 (2004), 98-108
- [42] J. M. Corrieu, C. Vernot-Loier, F. Cortial: Influence of Heat Treatments on Corrosion Behaviour of Alloy 625 Forged Rod, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1994), 795-806
- [43] L. Ferrer, B. Pieraggi, J. F. Uginet: Microstructural evolution during thermomechanical processing of Alloy 625, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1991), 217-228

- [44] V. Shankar, K. Bhani Sankara Rao, S. L. Mannan: Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 Superalloy, *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001), 222-232
- [45] G. D. Smith, D. J. Tillack, S. J. Patel: Alloy 625 – Impressive Past/Significant Presence/Awesome Future, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (2001), 35-46
- [46] M.G. Burke, W. J. Mills, R. Bajaj, Microstructure and Properties of direct aged Alloy 625, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (2001), 389-398
- [47] D. Zhao, P. K. Chaughury, R. B. Frank, L. A. Jackman, Flow behaviour of Three 625-Type Alloys During High Temperature Deformation, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1994), 315-330
- [48] M. Sundararaman, R. Kishore, P. Mukhopadhyay, Some Aspects of the Heterogenous and Metastable Precipitation of γ Phase in Alloy 625, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1994), 405-418
- [49] U. Heubner, M. Köhler, Effect on Carbon Content and Other Variables on Yield Strength, Ductility and Creep Properties of Alloy 625, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1994), 479-488
- [50] G.F. Vander Voort, J.W. Bowman, R. B. Frank, Microstructural Characterization of Custom Age Alloy 625 Plus, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1994), 489-498
- [51] J.F. Radavich, A. Fort, Effects of long Time Exposure in Alloy 625 at 1200°F, 1400°F and 1600°F, *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (1994), 635-648

- [52]** K-M. Chang, H-J Lai, J-Y Hwang, Existence of Laves Phase in Nb-Hardened Superalloys, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1994), 683-694
- [53]** J. M. Corrieu, C. Vernot-Loier, F. Cortial, Influence of Heat Treatments on Corrosion Behaviour of Alloy 625 Forged Rod, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1994), 795-806
- [54]** F. Cortial, J. M. Corrieu, C. Vernot-Loier, Heat Treatments of Weld Alloy 625: Influence on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1994), 859-870
- [55]** C. T. Sims, W. C. Hagel, The Superalloys, Wiley and Sons, New York, USA (1972)
- [56]** V. Shankar, M. Valsan, B. Bhanu Sankar Rao, S. L. Mannan, Effects of Temperature and Strain rate on Tensile Properties and Activation Energy of Dynamic Strein Aging in Alloy 625, Metallurgical and Materials Transactions A 35, (2004), 3130-3139
- [57]** B. A. Kehler, G.O. Ilevbaren, J.R. Scully, Crevice Corrosion Stabilization and Repassivation Behaviour of Alloy 625 and Alloy 22, Corrosion 65 (2001), 1042-1065
- [58]** V. Shankar, B. Bhanu Sankar Rao, S. L. Mannan, Microstructure and mechanical Properties of Inconel 625 superalloy, Journal of Nuclear Materials 288 (2001), 222-232
- [59]** K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, Materials Science and Engineering R 65 (2009), 39-104
- [60]** Y. H. Wen, B. Wang, J. P. Simmons, Y. Wang, A phase-field model for heat treatment applications in Ni-based alloys, Acta Materialia 54 (2006), 2087-2099

- [61]** S. K. Rai, A. Kumar, V. Shankar, T. Jayakumar, K. Bhanu Sankara Rao, B. Raj, Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements, *Scripta Materialia* 51 (2004), 59-63
- [62]** K. H. Song, K. Nakata, Effects on post-heat-treated Inconel 625 after friction stir welding, *Materials and Design* 31 (2010), 2942-2947
- [63]** G. Bai, j. Li, R. Hu, T. Zhang, H. Kou, H. Fu, Effect of thermal exposure on the stability in Ni-Cr-W based superalloy, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011), 2339-2344
- [64]** C. A. Knepler, K. T. Faber, J. Weertman, G. B. Olson, C. R. Hubbard, O. B. Cavin, N. Packen, High temperature stability and thermal expansion behaviour of molybdenum-chromium M₂C carbides, *Journal of Alloys and Compounds* 248 (1997), 139-142
- [65]** G. P. Dinda, A. K. Dasgupta, J. Mazumder, Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability, *Materials Science and Engineering A* 509 (2009), 98-104
- [66]** M. D. Mathew, P. Paramaeswaran, K. Bhanu Sankara Rao, Microstructural changes in alloy 625 during high temperature creep, *Materials Characterizations* 59 (2008), 508-513
- [67]** P. E. A. Turchi, L. Kaufman, Z. Liu, Modelling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I – phase stability, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 30 (2006), 70-87
- [68]** P. E. A. Turchi, L. Kaufman, Z. Liu, Modelling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part II – Kinetics, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 31 (2006), 237-248

- [69] R. Rettig, R. F. Singer, Numerical Modelling of precipitation of topologically close-packed phases in nickel-base superalloys, *Acta Materialia* 59 (2011), 317-327
- [70] F. Long, Y. S. Yoo, C. Y. Jo, Sm. M. Seo, H. W. Jeong, Y. S. Song, T. Jin, Z. Q. Hu, Phase transformation of η and σ phases in an experimental nickel-based superalloy, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009), 181-187
- [71] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, Current issues in recrystallization: a review, *Materials Science and Engineering A* 238 (1997), 219-274
- [72] B. Seiser, R. Drautz, D.G. Pettifor, TCP phase predictions in Ni-based superalloys-Structure maps revisited, *Acta Materialia* 59 (2011), 749-763
- [73] J. B. Singh, J. K. Chakravartty, M. Sundararaman, Work hardening behaviour of service aged Alloy 625, *Materials Science and Engineering A* 576 (2013), 239-242
- [74] W. Habicht, N. Boukis, E. Hauer, E. Dinjus, Analysis of hydrothermally formed corrosion layers in Ni-bas alloy 625 by combined FE-SEM and EDXS, *X-Ray Spectrometry* 40 (2011), 69-73
- [75] A. C. Lloyd, J. J. Noel, S. McIntyre, D. W. Shoesmith, Cr, Mo, and W alloying additions in Ni and their effect on passivity, *Electrochemical Acta* 49 (2004), 3015-3027
- [76] T. Link, A. Epishin, M. Paulisch. T. May, Topology of semicoherent γ/γ' -interfaces in superalloys: Investigation of the formation mechanism, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011), 6225-6234
- [77] B. Tian, C. Lind, E. Schafner, O. Paris, Evolution of microstructures during dynamic recrystallization and dynamic recovery in hot deformed Nimonic 80a, *Materials Science and Engineering A* 367 (2004), 198-204

- [78] B. Tian, C. Lind, O. Paris, Influence of Cr₂₃C₆ carbides on dynamic recrystallization in hot deformed Nimonic 80a alloys, *Materials Science and Engineering A* 358 (2003), 44-51
- [79] B. Tian, G. Zickler, C. Lind, O. Paris, Local microstructure and its influence on precipitation behavior in hot deformed Nimonic 80a, *Acta Materialia* 51 (2003), 4149-4160
- [80] C. Sommitsch, W. Mitter, On modelling of dynamic recrystallisation of fcc materials with low stacking fault energy, *Acta Materialia* 54 (2006), 357-375
- [81] C. Yu, D. Hongshuang, Z. Jingqi, Z. Jiecen, M. Tianjun, R.D.K. Misra, An electron backscattered diffraction study on the dynamic recrystallization behavior of a nickel–chromium alloy (800H) during hot deformation, *Materials Science and Engineering A* 585 (2013), 71-85
- [82] E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Grain size evolution during discontinuous dynamic recrystallization, *Scripta Materialia* 72-73 (2014), 1-4
- [83] E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Thermo-statistical modelling of hot deformation in FCC metals, *International Journal of Plasticity* 47 (2013), 202-221
- [84] G. Kugler, R. Turk, Modeling the dynamic recrystallization under multi-stage hot deformation, *Acta Materialia* 52 (2004), 4659-4668
- [85] G.J. Shiflet, A.J. Kubis, R. Hull, D.N. Dunn, Focused ion-beam tomography, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2004), 1935-1943
- [86] R. L. Goetz, Particle stimulated nucleation during dynamic recrystallization using a cellular automata model, *Scripta Materialia* 52 (2005), 851-856
- [87] L. Defu, G. Qingmiao, G. Shengli, P. Haijian, W. Zhingang, The microstructure evolution and nucleation mechanisms of dynamic recrystallization in hot-deformed Inconel 625 superalloy, *Materials and Design* 32 (2011), 696-705

- [88]** N. Dudova, A. Belyakov, R. Kaibyshev, Recrystallization behavior of a Ni–20%Cr alloy subjected to severe plastic deformation, *Materials Science and Engineering A* 543 (2012), 164-172
- [89]** L. Ferrer, B. Pieraggi, J. F. Uginet, Thermomechanical Processing, Recrystallization, Grain Growth and Precipitation in Alloy 625, Nickel-Base Superalloy, *Materials Science Forum* 113-115 (1993), 417-422
- [90]** N.K. Park, I.S. Na, J.T. Yeom, Hot forging of a nickel-base superalloy, *Journal of Material processing Technology* 111 (2001), 98-102
- [91]** P. Poeltl, C. Sommitsch, S. Mitsche, M. Walter, Dynamic recrystallization of Ni-base alloys—Experimental results and comparisons with simulations, *Materials Science and Engineering A* 420 (2006), 306-314
- [92]** J. M. Plitzko, Quantitative Methoden in der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskope, *Max-Planck-Inst. für Metallforschung* (1998), 5-25
- [93]** R. Ding, Z.X. Guo, Couplet quantitative simulation of microstructural evolution and plastic flow during dynamic recrystallization, *Acta Materialia* 49 (2001), 3163-3175
- [94]** R. le Gall, J. J: Jona, Solute drag effects during the dynamic recrystallization of nickel, *Acta Metallurgica* 47 (1999), 4365-4374
- [95]** M. Schirra, Das Zeitstand- und Kriechverhalten der Legierung Inconel 625 in drei verschiedenen Vorbehandlungszuständen, *Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe* (1974), 1-51
- [96]** Z.F. Yin, W.Z. Zhao, W.Y. Lai, X.H. Zhao, Electrochemical behaviour oh Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments, *Corrosion Science* 51 (2009), 1702-1706

- [97]** T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions, *Progress in Material Science* 60 (2014), 130-207
- [98]** S. Guo, D. Li, Q. Guo, Z. Wu, H. Peng, J. Hu, Investigation on hot workability characteristics of Inconel 625 superalloy using processing maps, *Journal of Material Science* 47 (2012), 5867-5878
- [99]** H. Weingerl, K. Kriszt, H. Zitter, Huey-Test als Abnahmeprüfung, *Werkstoffe und Korrosion* 30 (1979), 804-809
- [100]** B. B. Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, Localised electrochemical Impedance Spectroscopy with high lateral resolution by means of alternating current scanning electrochemical microscopy, *Electrochemistry Communications* 4 (2002), 134-138
- [101]** R. Pillai, H. Ackermann, K. Lucka, Predicting the depletion of Chromium in two high temperature Ni alloys, *Corrosion Science* 69 (2013), 181-190
- [102]** A. Arutunow, K. Darowicki, M. T. Tobiszewski, Electrical mapping of AISI 304 stainless steel subjected to intergranular corrosion performed by means of AFM-LIS in the contact mode, *Corrosion Science* 71 (2013), 37-42
- [103]** M. Aliofkhazraei, N. Ali, *AFM Application in Micro/Nanostructure Coating*, Elsevier (2014)
- [104]** N. Sathirachinda, R. Pettersson, J. Pan, Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS *Corrosion Science* 51 (2009), 1850-1860
- [105]** X. Li, J. Wang, E.-H. Han, W. Ke, Corrosion behavior for Alloy 690 and Alloy 800 tubes in simulated primary water, *Corrosion Science* 67 (2013), 169-178
- [106]** T. Chen, H. John, J. Xu, Q. Lu, J. Hawk, X. Liu, Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening, *Corrosion Science* 77 (2013), 230-245

- [107] I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, P. Pohjanne, T. Saario, Mechanism of transpassive dissolution of nickel-based alloys studied by impedance spectroscopy and rotating ring-disc voltammetry, *Electrochimica Acta* 47 (2002), 2093-2107
- [108] ISO/CD 12732, Method for electrochemical potentiokinetic reactivation test, (1998)
- [109] V. Cihal, T. Shoji, V. Kain, Y. Watanabe, R. Stefec, Electrochemical Polarization Reactivation Technique: EPR – A Comprehensive Review, Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan (2004)
- [110] H. Huang, C. Liu, S. Chen, Electrolyte System of EPR Test for Detecting Sensitization in Austenitic Stainless Steel, *Corrosion* 48 (1992), 509–513
- [111] M. Matula, L. Hyspecka, M. Svoboda, V. Vodarek, C. Dagbert, J. Galland, Z. Stonawska, L. Tume, Intergranular corrosion of AISI 316L steel, *Materials characterization* 46 (2001), 203-210
- [112] T.-F. Wu, T.-P. Cheng, W.-T. Tsai, Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behaviour of Alloy 600, *Journal of Nuclear Materials* 295 (2001), 233-243
- [113] ASTM International, Annual Book of ASTM Standards; Section 3: Metals Test Methods and Analytical Procedures; Volume 03.02: Wear and Erosion, Metal Corrosion, ASM International, Ohio, USA (2000)
- [114] M. Momeni, M. H. Moayed, A. Davoodi, Tuning DOS measuring parameters based on double-loop EPR in H₂SO₄ containing KSCN by Taguchi method, *Corrosion Science* 52 (2010), 2653-2660
- [115] V. Kain, Y. Watanabe, Development of a single loop EPR test method and its relation to grain boundary microchemistry for alloy 600, *Journal of Nuclear Materials* 302 (2002), 49-59

- [116] S. Rahimi, D. L. Engelberg, T. J. Marrow, A new approach for DL-EPR testing of thermo-mechanically processed austenitic stainless steel, *Corrosion Science* 53 (2011), 4213-4222
- [117] K. S. de Assis, A. C. Rocha, I. C. P. Maragarit-Mattos, F. A. S. Serra, O. R. Mattos, Practical aspects on the use of on-site Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Technique (DL-EPR) for Duplex Stainless Steel, *Corrosion Science* 74 (2013), 250-255
- [118] M. Prohaska, H. Kanduth, G. Mori, G. Tischler, R. Grill, On the substitution of conventional corrosion tests by an electrochemical potentiokinetic reactivation test, *Corrosion Science* 52 (2010), 1582-1592
- [119] M. Prohaska, T. Wernig, G. Mori, G. Tischler, R. Grill, Possibilities and limitations of replacing a conventional corrosion test with an electrochemical potentiokinetic reactivation method using the example of alloy 625, *EuroCorr 2009, Nice, France, EFC* (2009), 1-13
- [120] H. Kanduth, Untersuchungen zur Interkristallinen Korrosion der Nickelbasislegierung Alloy 625, Leoben, Österreich, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben (2008)
- [121] M. Prohaska, Einfluss der Herstellparameter auf die Korrosionseigenschaften ausgewählter Auglagewerkstoffe walzplattierter Bleche, Leoben, Österreich, Dissertation, Montanuniversität Leoben (2011)
- [122] R. Lackner, G. Mori, R. Egger, F. Winter, M. Albu, W. Grogger, Sensitization of as Rolled and Stable Annealed Alloy 625, *Berg und Hüttenmännisches Monatsheft* 159 (2014), 12-22
- [123] ASTM International, ASTM G 028-02, Standard test method for detecting susceptibility to intergranular corrosion in wrought, nickel-rich, chromium bearing alloys, ASM International, Ohio, USA (2008)

- [124]** ASTM International, ASTM Research Report G-1-1002, Round robin Data for G 28, method for detecting susceptibility to intergranular corrosion in wrought, nickel-rich, chromium bearing alloys, ASM International, Ohio, USA (1982)
- [125]** http://www.voestalpine.com/grobbblech/de/products/heavy_plates/clad_plates/;
voestalpine Grobbblech GmbH; Linz im August 2014
- [126]** ASTM International, ASTM G 108-94, Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI Type 304 and 304L stainless steels, ASM International, Ohio, USA (1994)
- [127]** ASTM International, ASTM A 262-12, Standard practice for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels, ASM International, Ohio, USA (2012)
- [128]** H. R. Zareie Rajani, S. A. A. Akbari Mousavi, F. Madani Sani, Comparison of corrosion behaviour between fusion clad and explosive clad Inconel 625/plain carbon steel bimetal plates, *Material and Design* 43 (2013), 467-474