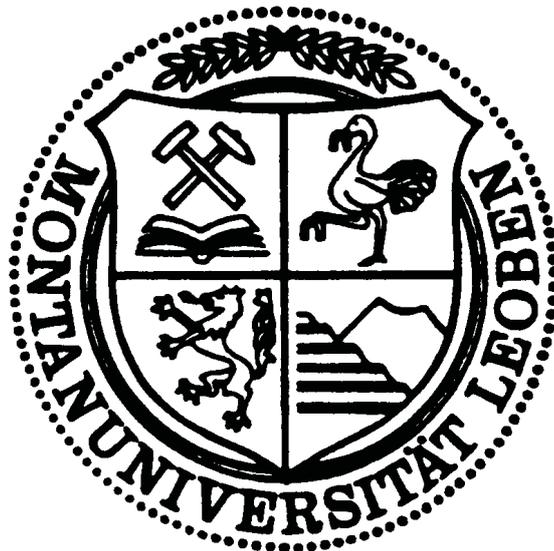


**Montanuniversität Leoben**

**Dissertation**

**ZUM MECHANISMUS DER CHLORIDINDUZIERTEN  
SPANNUNGSRISSKORROSION HOCHLEGIERTER  
AUSTENITISCHER STÄHLE**



An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der montanistischen Wissenschaften  
von

**Dipl.-Ing. Stefan Holzleitner**

Die vorliegende Arbeit wurde am Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit den Firmen Böhler Edelstahl GmbH & Co KG und Schoeller-Bleckmann Oilfield Technology GmbH & Co KG sowie der Materials Center Leoben Forschung GmbH durchgeführt.

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Dezember 2008

Dipl.-Ing. Stefan Holzleitner

# DANKSAGUNG

Meinem Betreuer am Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori möchte ich für die großartige Betreuung, die konstruktiven Ideen und die rund um die Uhr erwiesene Mithilfe ganz herzlich danken.

Herrn Univ.-Prof. Dr. Reinhard Pippan vom Department für Materialphysik danke ich herzlich für die Übernahme des Co-Referats und die Begutachtung der Arbeit.

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

Für die Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung der Dissertation sowie die konstruktiven Diskussionen möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Tatschl, Frau Dr. Eglsäer und Herrn Dipl.-Ing. Fluch, BEG, sowie Herrn Dipl.-Ing. Aigner, SBOT, herzlich bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich an dieser Stelle bei allen MitarbeiternInnen des Instituts für Allgemeine und Analytische Chemie sowie meinen Kollegen und Kolleginnen beim Materials Center Leoben recht herzlich für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft und das freundliche Arbeitsklima bedanken.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit) sowie dem Land Steiermark, vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH und die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH, wird für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Rahmen des von der Materials Center Leoben Forschung GmbH abgewickelten K2 Zentrums für „Materials, Processing und Product Engineering“ im Rahmen des Österreichischen COMET Kompetenzzentren Programms sehr herzlich gedankt.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERATURAUSARBEITUNG .....</b>	<b>2</b>
2.1 MECHANISMEN DER SPANNUNGSRISSKORROSION .....	2
2.2 MODELLANSÄTZE ZUR BEVORZUGTEN METALLAUFLÖSUNG .....	15
2.3 MODELLANSÄTZE MIT MECHANISCHEM BRUCHVERHALTEN .....	21
2.4 RESÜMEE DER LITERATURAUSWERTUNG .....	40
<b>3. EXPERIMENTELLE ARBEITEN .....</b>	<b>43</b>
3.1 WERKSTOFFE UND MEDIENAUSWAHL .....	43
3.2 CHARAKTERISIERUNG DES GLEITVERHALTENS.....	48
3.3 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN OHNE MECHANIK .....	51
3.3.1 <i>Elektrochemische Polarisationsversuche.....</i>	<i>51</i>
3.3.2 <i>Auslagerungsversuche .....</i>	<i>54</i>
3.4 SPANNUNGSRISSKORROSIONSTESTS .....	56
3.4.1 <i>Langsamzugversuche.....</i>	<i>56</i>
3.4.2 <i>Versuche unter konstanter Last .....</i>	<i>58</i>
3.4.3 <i>SRK-Monitoring .....</i>	<i>60</i>
3.5 BRUCHCHARAKTERISIERUNG.....	64

<b>4. ERGEBNISSE.....</b>	<b>65</b>
4.1 CHARAKTERISIERUNG DES GLEITVERHALTENS.....	65
4.2 KORROSIONSUNTERSUCHUNGEN OHNE MECHANIK .....	71
4.2.1 <i>Elektrochemische Polarisationsversuche.....</i>	<i>71</i>
4.2.2 <i>Auslagerungsversuche .....</i>	<i>77</i>
4.3 SPANNUNGSRISSKORROSIONSVERSUCHE .....	81
4.3.1 <i>Langsamzugversuche.....</i>	<i>81</i>
4.3.2 <i>Versuche unter konstanter Last .....</i>	<i>88</i>
4.3.3 <i>SRK-Monitoring .....</i>	<i>97</i>
4.4 BRUCHCHARAKTERISIERUNG.....	100
<b>5. DISKUSSION .....</b>	<b>108</b>
5.1 ZUR MECHANISCHEN KOMPONENTE .....	108
5.2 ZUR ELEKTROCHEMISCHEN KOMPONENTE.....	111
5.3 ZUM MECHANISMUS .....	114
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>125</b>
<b>7. AUSBLICK.....</b>	<b>126</b>
<b>8. LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>127</b>

# 1. EINLEITUNG

Spannungsrissskorrosion (SRK) wird häufig als ein Versprödungsphänomen an duktilen Werkstoffen wahrgenommen, welches durch Oberflächen- und Suboberflächen-Wechselwirkungen zwischen der Umgebung und den auftretenden mechanischen Spannungen im Werkstoff hervorgerufen wird [1]. Die damit verbundenen Prozesse können zu einem plötzlichen und katastrophalen Versagen führen und stellen aus diesem Grund ein ernstes technisches und wissenschaftliches Anliegen dar. Die Gründe, wodurch duktile Metalle und Legierungen bereits bei unkritischen mechanischen Belastungen auf eine scheinbar spröde Weise versagen, wenn sie nur einer bestimmten Umgebung ausgesetzt werden, beschäftigen Wissenschaftler bereits seit beinahe einem Jahrhundert. Trotz des intensiven Untersuchungsaufwandes und bereits erzielten Fortschritten im Verständnis dieses Phänomens, gibt es immer noch keinen akzeptierten SRK-Mechanismus und diejenigen, die bisher vorgeschlagen wurden, werden bis dato kontrovers diskutiert. Dies gilt auch für eines der meist untersuchten Korrosionssysteme in denen Spannungsrissskorrosion auftreten kann, das System passivierbarer, austenitischer Stahl in chloridhaltigen Lösungen. Der Mechanismus des Bruchgeschehens in diesem System ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Es gibt eine Vielzahl an Übereinstimmungen zwischen Spannungsrissskorrosion, Wasserstoffversprödung und Flüssigmetallversprödung. Verschiedene Prozesse scheinen unter speziellen werkstofflichen und umgebungsbedingten Voraussetzungen eine Rolle zu spielen. Eine erfolgreiche Untersuchung von umgebungsabhängigem Versagen fordert daher einen ganzheitlichen und fächerübergreifenden Ansatz, der die mechanische, chemische und materialwissenschaftliche Komponente beinhaltet. Die Bruchmechanik kann eine Charakterisierung der Phänomenologie des Rissfortschrittes wie die Fortschrittgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen liefern. Die Oberflächenchemie und elektrochemische Untersuchungen werden benötigt, um den limitierenden Prozess zu identifizieren. Der metallurgische Gesichtspunkt ist notwendig, um die Legierungslage und die Mikrostruktur zu identifizieren, die eine Sensitivität gegen SRK erzeugen, bzw. einen Aufschluss darüber geben, welche Bruchmikromechanismen auftreten können [2].

## 2. LITERATURAUSARBEITUNG

### 2.1 Mechanismen der Spannungsrissskorrosion

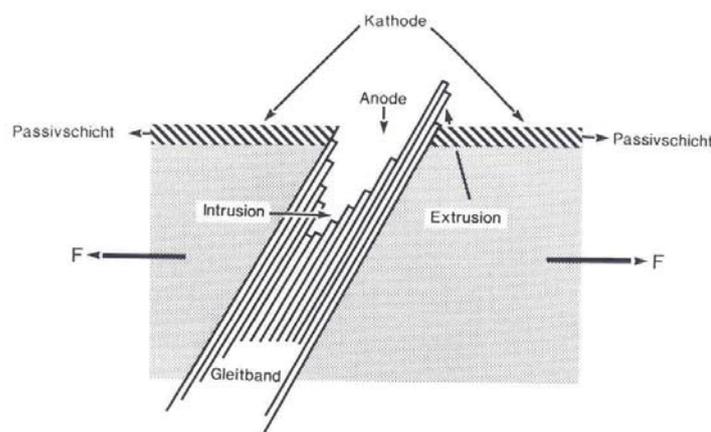
*Ein **Modell** als wissenschaftliche Methode reduziert eine zu untersuchende Realität auf die theorierelevanten Erklärungsgrößen. Es entsteht als Folge der Abstraktion einzelner Bestandteile einer Realität und ihrer Verknüpfung miteinander über Kausalzusammenhänge. Seine Aufgabe besteht in der untersuchungsadäquaten Beschreibung der Realität, der Erklärung wissenschaftlicher Theorien oder der Prognose künftiger Realitäten.*

Es gibt eine Vielzahl an Werkstoff/Medium Systemen, die unter bestimmten Bedingungen SRK aufweisen. Bei jedem SRK-System differieren die beanspruchungsspezifischen, materialspezifischen wie auch die chemischen und elektrochemischen Voraussetzungen. Seit den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts arbeiten eine Vielzahl an Wissenschaftlern an dem mechano-chemischen Phänomen SRK und suchen nach einer allgemeinen Beschreibung. Dies ist bis dato noch nicht gelungen.

Grundsätzlich wird SRK in eine Rissinkubationsperiode und einen Rissfortschrittsprozess eingeteilt [3,4,5]. Fang *et al.* [6,7] gehen sogar von drei Phasen aus, wobei nach der Inkubation eine Initiierungsphase mit Bildung von Mikrorissen erfolgt, die letztendlich in den eigentlichen Rissfortschritt übergeht.

Die Inkubationszeit hängt maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung [8], Oberflächenbeschaffenheit [9], Höhe der Spannung [10,11] und Korngröße [12] ab. Generell scheint es, dass mit steigender Temperatur, zunehmendem Chloridgehalt und sinkendem pH-Wert chloridinduzierte Spannungsrissskorrosion beschleunigt wird. In Bezug auf Chloridkonzentration und pH-Wert können sich verschärfende Bedingungen, ähnlich dem Lochkorrosionsmechanismus, auch erst während des Fortschreitens eines ersten langsamen Risses ausbilden. Chloridinduzierte SRK kann sowohl im passiven als auch in sauren Medien im ganzflächig aktiven Zustand auftreten, wobei die Rissbildung von mehr oder weniger ausgeprägtem, flächigem Abtrag begleitet wird [13,14].

Das Ruhepotential liegt in den meisten Chloridlösungen aber immer im Bereich der Passivität, d.h. der Stahl ist immer spontan passiv [15]. Als allgemein akzeptiert gilt, dass chloridinduzierte SRK im Passivzustand mechanistisch durch die Ausbildung eines lokalen Korrosionselementes initiiert wird, bei dem die freie, passive Metalloberfläche als Kathode fungiert und durch plastische Verformung depassivierte Bereiche die Anode bilden [15]. Zur Ausbildung eines solchen Lokalelementes kann es in Folge einer lokalen Zerstörung der Passivschicht an Gleitbändern kommen [16]. Dabei werden das Gleitband anodisch und die umliegende Oberfläche kathodisch polarisiert. Dies ist schematisch in **Abbildung 2-1** dargestellt.



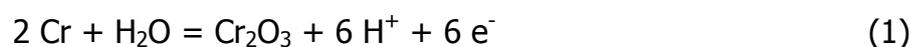
**Abbildung 2-1:** Schematische Bildung eines Lokalelementes an einem Gleitband [16]

Spähn [17] zeigt, dass sich durch die Verletzung der Passivschicht an einer versetzungsinduzierten Gleitstufe an dieser Stelle Metall in Gegenwart von  $MgCl_2$ -Lösung mit vergleichsweise hoher Stromdichte auflöst. Ähnlich wie bei Loch- und Spaltkorrosionsstellen entsteht in den Rissbereichen durch Migration von Chloridionen und Hydrolyse von Metallionen ein saurer Lokalelektrolyt. Als Ursachen für die Rissbildung werden sowohl die anodische Metallauflösung im Bereich der Risspitze als auch die Wirkung von Wasserstoff diskutiert, der sich im Rissbereich bildet und in das Metall eindiffundieren kann [15]. Viele Quellen [18,19,20,21] bestätigen, dass Wasserstoff auch auf austenitische Stähle versprödet wirken kann. Dabei diffundiert dieser bevorzugt in Bereiche hoher Zugspannungen [3,22] und plastischer Dehnungen [23] an der Risspitze. Bastien und Azou [24] beschreiben, dass interstitiell gelöster Wasserstoff als Cottrell-Atmosphäre rund um Versetzungen und entlang aktiver Gleitebenen segregiert. Vaughan [18] sieht einen Zusammenhang zwischen SRK-

Anfälligkeit und der aufgenommenen Menge an Wasserstoff und dessen Mobilität im Material.

Dass es bei austenitischen Stählen überhaupt zu einer Wasserstoffaufnahme in Folge lokaler Korrosion kommt, haben Shively *et al.* [25] für Lochkorrosion in NaCl-Lösung bei Raumtemperatur nachgewiesen. Eine Wasserstoffentstehung während SRK in heißen, hochchloridhaltigen Lösungen gilt ebenso als gesichert [26,27,28]. Nachdem Lochkorrosion in heißen konzentrierten Salzlösungen auch auftritt, wird daraus geschlossen, dass es durch einen lokalen Korrosionsangriff zu einer Wasserstoffabsorption und daraus folgend zu einer Versprödung durch eine Dekohäsion des Gitters kommen kann [29,30]. Des Weiteren haben Vaughan *et al.* [18] und Nielson [31] eine Wasserstoffentwicklung in den Rissen in siedender MgCl<sub>2</sub>-Lösung dokumentiert und das Reißen durch die Aufnahme von Wasserstoff in das verspannte Material gedeutet.

Anzeichen für eine Ansäuerung an der Rissspitze wurden an 18Cr-8Ni Stahl von Marek und Hochman [32] in siedendem MgCl<sub>2</sub> bestätigt. Um diese ausreichende Menge an Wasserstoff zu erzeugen, muss das Potential der Rissspitze deutlich niedriger sein als das des H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>-Paares. Dies wird durch eine Ansäuerung des Risselektrolyten auf Grund der Fällung oxidischer Korrosionsprodukte erzielt. Ähnlich einer Spaltkorrosion liegt im Riss ein anderer Elektrolyt als in der umgebenden Lösung vor. Wichtig ist die Ausbildung von unlöslichen, oxidischen Korrosionsprodukten aus der anodischen Reaktion. Dazu zählt z.B. die anodische Oxidation des Cr zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Die Bildung von löslichen Wasser- oder Chlorokomplexen erzeugt keine Ansäuerung:



Für eine entsprechende Ansäuerung reichen schon geringe Massenumsätze im geometrisch eng begrenzten Rissvolumen aus. Ebenso spielt der Aktivitätskoeffizient des H<sup>+</sup> eine wichtige Rolle. Obwohl es für diesen in heißen hochkonzentrierten Salzlösungen keine Werte gibt, scheint es doch, dass er mit zunehmender Salzkonzentration und steigender Tendenz des Kations zur Hydrolyse ansteigt [33].

Demnach spielen auch die Säure-Base-Eigenschaften des Kations hinsichtlich der Ansäuerungseigenschaften (Azidität für Initiierung und Aktivität beim Fortschritt) eine maßgebliche Rolle. Dadurch sollte die Ansäuerung innerhalb des Risses auch von der Wahl des Mediums bzw. des Chloridsalzes abhängen. Eine zunehmende kathodische Polarisation der Probe führt zu einer Unterdrückung der anodischen Reaktion an der Risspitze, wodurch SRK verlangsamt bzw. unterbunden wird. Bei anodischer Polarisation wird die Wasserstoffentwicklung nahe der Risspitze begünstigt. Ein Einfluss der Legierungslage [34] wird dahingehend begründet, dass sowohl strukturelle als auch chemische Änderungen die Wasserstoffentwicklung stark beeinflussen können. Generell scheint, dass Legierungen, die zu einer erhöhten kathodischen Wasserstoffentwicklung und damit zu einer vermehrten anodischen Auflösung neigen, auch eher SRK-anfällig sind.

Die Rolle bzw. die Wechselwirkung von absorbiertem Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Ulmer *et al.* [19] haben an dünnen Folien (20  $\mu\text{m}$ ) das Versprödungsverhalten austenitischer Stähle untersucht. Das „spröde“ Verhalten basiert auf einer Limitierung und Lokalisierung des Versetzungsgleitens durch Wasserstoff. Die Bildung von verformungsinduzierten Martensitphasen ist keine hinreichende Bedingung für die Versprödung [35,36,37,38], da auch stabile, austenitische Stähle betroffen sind. Festzuhalten gilt es dennoch, dass, wenn es zur Bildung eines  $\alpha'$ -Martensits kommt, schnelle Diffusionspfade für den Wasserstoff generiert werden und die Anfälligkeit gegenüber Versprödung steigt [19].

Ulmer *et al.* [19] beschreiben den Einfluss der absorbierten Wasserstoffkonzentration auf die Fließkurve, sowie auf die Fraktographie. Mit steigendem Wasserstoffgehalt nimmt die Streckgrenze zu und die Bruchdehnung ab. Bei den Konzentrationen 4.6 bzw. 7.8 At% Wasserstoff bildet sich eine obere und untere Streckgrenze aus, ähnlich wie durch die Ausbildung von *Lüders-Bändern* in Kohlenstoffstählen. Zur Fraktographie bleibt zu sagen, dass zumeist interkristalline Brüche auftraten. Die Stufen auf der Bruchfläche bilden sich durch das Schneiden der Gleitebenen mit der freien Oberfläche. Dabei wurde festgestellt, dass das planare Versetzungsgleiten mit sinkender Stapelfehlerenergie (SFE) gröber wird. Zusätzlich wird das planare Gleiten durch den Wasserstoff vergrößert. Der Versprödungsmechanismus durch Wasserstoff wurde in

den Arbeiten von Frank [39] und Stroh [40] so interpretiert, dass segregierter Wasserstoff an Versetzungskernen die Versetzung pinnen kann [41] und die Aktivierung von *Frank-Read Quellen* [42] nahe der Versetzungsaufstauung unterbindet. Dabei wirken Wasserstoffcluster wie andere interstitiell gelöste Atome (C, N, O) [43]. Entspannung kann daher nicht durch Versetzungsbewegung erreicht werden, wodurch es folglich zur Bildung von Mikrorissen kommen kann. Die Gleitstufen an der Bruchfläche sind durch das Entspannen von Versetzungsstaus an {111} Gleitebenen gegen Korn- oder Zwillingsgrenzen entstanden. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass limitierte plastische Verformung durch Abgleiten stattgefunden hat [44]. Das Pinnen von Versetzungsquellen lokalisiert auch zusehends das Versetzungsgleiten auf wenige Gleitebenen. Die hohe Aktivität an diesen verbleibenden Gleitebenen kann zu Scherrissen entlang dieser Ebenen führen. Dieses Phänomen hat einen ähnlichen Effekt wie persistente Gleitbänder bei der Ermüdung [19].

Es sind lediglich theoretische Indizien für einen Einfluss von Wasserstoff auf den Mechanismus des Rissfortschrittes in austenitischen Stählen in heißen, chloridhaltigen Medien gegeben, die nicht experimentell bestätigt wurden. Auf der anderen Seite sind die Argumente gegen einen Einfluss von Wasserstoff, wie der Effekt der kathodischen Polarisation auf die Standzeit [45], sehr wage. Zum Beispiel wurde argumentiert, dass ein kathodischer Gesamtstrom die Protonenentladung und damit auch die Wasserstoffaufnahme erhöhen soll, wodurch es zu einer Abnahme der Standzeit kommen muss, wenn es sich tatsächlich um einen durch Wasserstoff beschleunigten Mechanismus handelt. Aber genau das Gegenteil ist der Fall [46]. Es ist möglich, dass die Zunahme in der Standzeit nicht das Ergebnis eines kathodischen Schutzes, sondern ein Blockieren der Oberfläche durch  $Mg(OH)_2$  auf Grund des ansteigenden pH-Wert durch die kathodische Polarisation ist. Dieses Phänomen wurde von Wilde [47] an einem austenitischen Stahl in  $MgCl_2$ -Lösung bei 150 °C beobachtet. Andererseits kann auch argumentiert werden, dass durch den erhöhten pH-Wert eine Wasserstoffaufnahme nur erschwert möglich ist [48]. Hierzu haben Wilde *et al.* [45] Untersuchungen durchgeführt, die belegen, dass zum einen bei freiem Korrosionspotential kein Wasserstoff aufgenommen wird und zum anderen, dass bei einer geringen kathodischen Polarisation und dem Beisein des Rekombinationsgiftes  $Na_3AsO_3$  trotz erhöhter Wasserstoffaufnahme ein Anstieg in der Standzeit festzustellen ist. Auch zu der

Annahme, dass Wasserstoff nur während des Rissfortschrittes durch das Auftreten hoher dreiaxialer Zugkräfte dekohäsiv wirken würde, konnte Wilde [45] durch die Verwendung gekerbter Proben zeigen, dass zwar bei anodischer Polarisation und im Ruhepotential die Standzeit beträchtlich sank, aber bei kathodischer Polarisation weiterhin kein Versagen durch SRK auftrat. Die Tatsache, dass aus Rissen Wasserstoff ausdringt, hat nicht notwendigerweise zur Folge, dass auch mehr aufgenommen wird. Daher scheint ein dehnungsunterstützter Auflösungsprozess rissbildend zu sein [45].

Jani *et al.* [49] argumentieren dagegen, dass Wasserstoff unter den angegebenen Bedingungen oxidieren könne, bzw. dass passive, nicht gedehnte Proben verwendet wurden und sich dieser Umstand doch sehr stark von einer Risspitze unterscheidet, an welcher durch Abgleiten neue aktive Oberfläche entstünde. Der Beladevorgang hätte Einfluss auf die Stabilität des Passivfilms und die Repassivierungskinetik.

Rhodes [50] beschreibt im speziellen Fall für hochchloridhaltige Salzlösungen bei Temperaturen über 100 °C eine vom Kation und der Chloridkonzentration abhängenden Azidität, die eine Wasserstoffentwicklung in diesen Medien thermodynamisch ermöglicht. Damit widerlegt er die vormals von Hoar [51] aufgestellte Hypothese der Notwendigkeit von Sauerstoff als kathodische Reaktionsspezies für das Auftreten von SRK. Gelöster Sauerstoff verschiebt das Potential lediglich in anodische Richtung wodurch SRK beschleunigt wird [50]. Leu *et al.* [52] und Brücken *et al.* [53] dokumentieren, dass oxidierende Komponenten SRK fördern, wodurch angenommen wird, dass die chemischen und mechanischen Eigenschaften einer sich ausbildenden Passivschicht eine wichtige Rolle spielen.

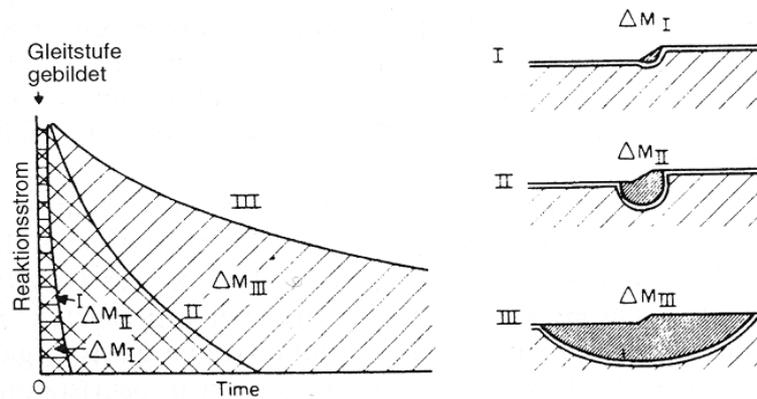
In der Literatur wird auf eine Abhängigkeit des Rissverlaufes vom Potential [54,55], der Höhe der mechanischen Spannung [56], der Dehnrate [57,58,59], dem pH-Wert [60] und der Temperatur [61] bzw. dem Gefügestand des Werkstoffes hingewiesen. Für all diese Einflussfaktoren scheint es, wiederum abhängig von den anderen Parametern, kritische Schwellwerte zu geben unter oder oberhalb derer keine SRK mehr auftritt. Die Standzeit steigt mit sinkendem Elektrodenpotential und es kann für jede Last ein Schutzpotential angegeben werden, nach dessen Unterschreitung die Standzeit gegen unendlich tendiert. Es ist zu beachten, dass bei hinreichend hohem Elektrodenpotential SRK schon bei sehr geringen Lasten von 20 MPa beobachtet wird [62]. Es konnte

gezeigt werden, dass eine untere Grenzlast existiert, die vom Elektrodenpotential abhängt und steigt, wenn das Elektrodenpotential sinkt [63]. Demnach gibt es zumindest zwei Bedingungen, die es für ein Auftreten von SRK zu erfüllen gilt: a) die Überschreitung einer zugspannungsabhängigen Potentialschwelle und b) eine Belastung größer einer potentialabhängigen Zugspannungsschwelle [64].

Bei außenstromlosen Untersuchungen tritt SRK nur ein, wenn das sich spontan einstellende Ruhepotential positiver als das *Schutzpotential* ist. Selbst bereits angelaufene Risse stoppen, wenn das *Schutzpotential* von außen vorgegeben oder unterschritten wird [64,65]. Daraus ergibt sich der Schluss, dass Rissnukleation und Rissausbreitung die gleiche kritische Potentialschwelle besitzen. Dieser Sachverhalt wurde von Newberg *et al.* [66] bestätigt. Mehrfach belegt ist die Tatsache, dass nach der Unterschreitung der *Passivierungsschwelle* keine SRK mehr auftritt [67,68,69,70]. Austenitische Stähle zeigen einen Aktivierungsbuckel, der durch die hohe Wasserstoffaktivität in den Chloridlösungen in dynamischen Polarisationsmessungen oftmals überdeckt wird [71]. Dieses Aktivierungspotential wird als *Passivierungsschwelle* bezeichnet. Demzufolge kann das *Schutzpotential* mit der entsprechenden *Passivierungsschwelle* gleichgesetzt werden.

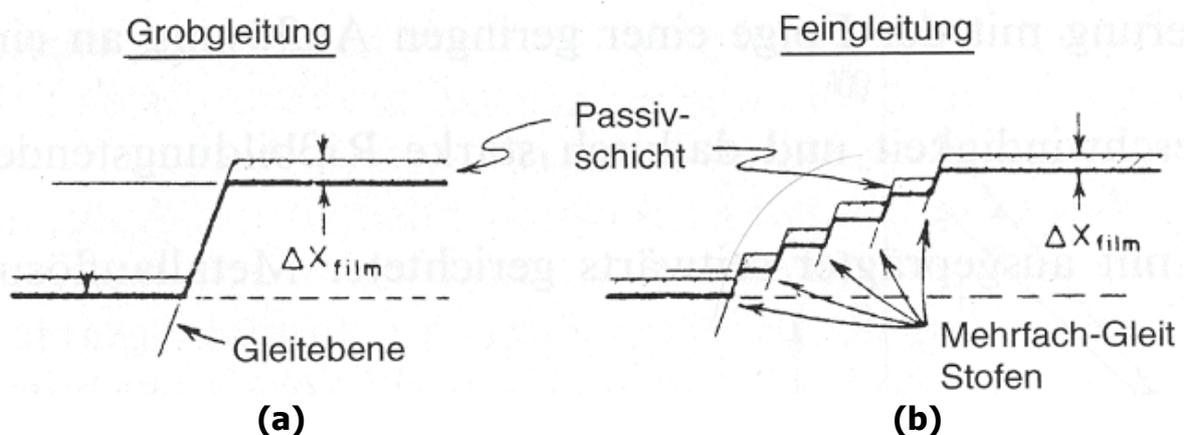
Als maßgeblicher Einflussfaktor kann eine Änderung der Geschwindigkeit der Metallauflösung an der depassivierten Gleitstufe als Funktion der Legierungszusammensetzung gesehen werden. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt die Auflösungsrate ab [72]. Lee *et al.* [73] konnten zeigen, dass mit steigendem Nickelgehalt das Ruhepotential negativer lag als der kritische Schwellwert für SRK. Bei einer Anhebung des Ruhepotentials oder einer entsprechend positiven Polarisierung, geht der selbe Stahl zu Bruch, wodurch der maßgebliche Einfluss der Elektrochemie auf das SRK-Verhalten dargelegt ist. Staehle [74] beschreibt den Zusammenhang zwischen Repassivierungsstromdichte und Verlauf eines Spannungsrissskorrosionsangriffes und unterscheidet in drei Grenzfälle, die in **Abbildung 2-2** qualitativ illustriert sind:

- I. Extrem schnelle Repassivierung mit einer geringen Auflösung an einer Gleitstufe
- II. Mittlere Repassivierungsgeschwindigkeit und dadurch starke Rissbildungstendenz
- III. Langsame Repassivierung mit ausgeprägter, seitwärts gerichteter Metallauflösung



**Abbildung 2-2:** Abhängigkeit der Repassivierungseigenschaften auf die Ausbildung von SRK und schematische Veranschaulichung an einer Gleitstufe [74]

Es wird auch ein Einfluss des mechanischen Gleitverhaltens angenommen. Grobgleitung, respektive die Bildung hoher Stufen, wirkt sich begünstigend auf die Entstehung von SRK aus. Für die Ausprägung von Grobgleitung ist neben anderen Faktoren auch die Höhe der Stapelfehlerenergie verantwortlich. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt die Stapelfehlerenergie zu [75]. Den Einfluss des Gleitverhaltens veranschaulicht **Abbildung 2-3**.

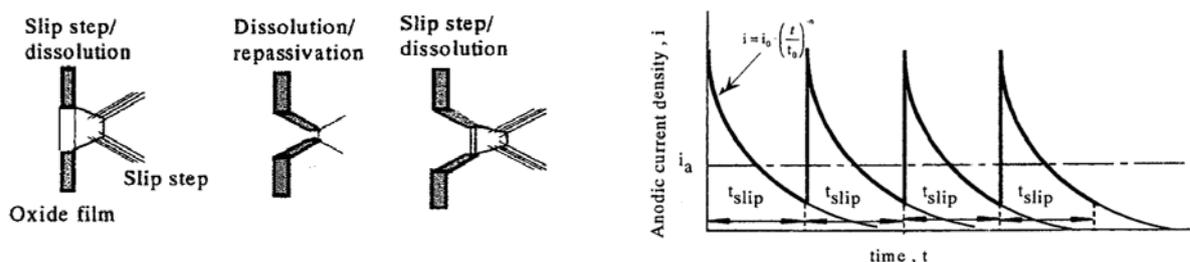


**Abbildung 2-3:** Film-rupture Modell schematische Darstellung der Auswirkungen des Gleitverhaltens auf die Rissinitiation, (a) Grobgleitung, (b) Feingleitung [76]

Der Einfluss des Stickstoffs [77,78] passt nicht direkt in das Stapelfehlermodell, da Stickstoff die Stapelfehlerenergie nur wenig beeinflusst [79]. Es wurde gezeigt, dass das Ruhepotential stickstoffhaltiger Stähle schneller die kritische Potentialschwelle überschreitet [72,80].

Betrachtet man chloridinduzierte SRK aus dem Blickwinkel des Rissweges, lässt sie sich in interkristallin (I-SRK) und transkristallin (T-SRK) einteilen [15,64], wobei es zur Ausbildung beider Formen bei ein und demselben Material kommen kann, jeweils abhängig von den gegebenen Umständen [64]. Derzeit scheint ein Konsens darüber zu herrschen, dass in den meisten Fällen von I-SRK, diese durch einen lokal bevorzugten Auflösungsmechanismus voranschreitet [1]. In der Regel ist I-SRK auf eine Sensibilisierung des Stahles zurückzuführen und kann als eine sich an dem Spannungsverlauf orientierende Form interkristalliner Korrosion angesehen werden [15,64,81,82,83].

Es wird sowohl die Möglichkeit einer kontinuierlichen [84] oder quasi-kontinuierlichen, wie auch einer diskontinuierlichen Rissausbreitung [85,86] in Betracht gezogen. Die experimentellen Ergebnisse sind hierzu nicht eindeutig [87,88,89,90,91,92,93]. In manchen Fällen werden Rissaltmarken dokumentiert [94,95,96,97]. Für deren Ausbildung wird grundsätzlich angenommen, dass der Riss eine gewisse Strecke propagiert und danach sich die Rissspitze stufenweise durch plastische Deformation abgestumpft. Von Pugh [98] werden die Rissaltmarken als ein mögliches Indiz für ein sich wiederholendes Aufbrechen einer Deckschicht gesehen. Generell können diese Marken einerseits durch ein duktiles Abgleiten und das Bilden von Gleitstufen mit einer anschließend auftretenden Auflösung entstanden sein, andererseits ist ein spröder Bildungsprozess, wie etwa das Aufreißen einer spröden Schicht, ebenfalls denkbar. Mao *et al.* [99] und Saito *et al.* [100] dokumentieren zur Bekräftigung eines diskontinuierlichen Fortschreitens das zyklische Auftreten von anodischen Stromspitzen. Diese Stromtransienten werden mit periodischen Abgleitprozessen und dem damit verbundenen Freilegen blanker, ungeschützter Metalloberfläche in Verbindung gebracht. Dies ist in **Abbildung 2-4** schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-4:** Zyklische anodische Stromspitzen und Repassivierung beim Auftreten eines schematisch dargestellten Abgleitvorganges [100]

Generell scheint für den Rissfortschritt eine starke Abhängigkeit vom Elektrodenpotential zu bestehen. Die Resultate schließen naturgemäß nicht aus, dass quasi-kontinuierliche Rissausbreitung etwa in dem Sinn eintritt, dass sehr schnell intermittierte Repassivierungs- und Abgleitergebnisse das Risswachstum bewirken [64]. Bei der Annahme eines diskontinuierlichen Fortschrittsprozesses wird als zeitbestimmender Schritt die Reinitiierung angesehen [94].

Der Großteil aller Rissbildungsmodelle geht von einem diskontinuierlichen Rissfortschritt aus, der sich in diesem Fall aus einem sich wiederholenden Vorgang einer durch Plastifizierung an der Riss Spitze hervorgerufenen Auflösung und anschließenden Repassivierung zusammensetzt [2,76].

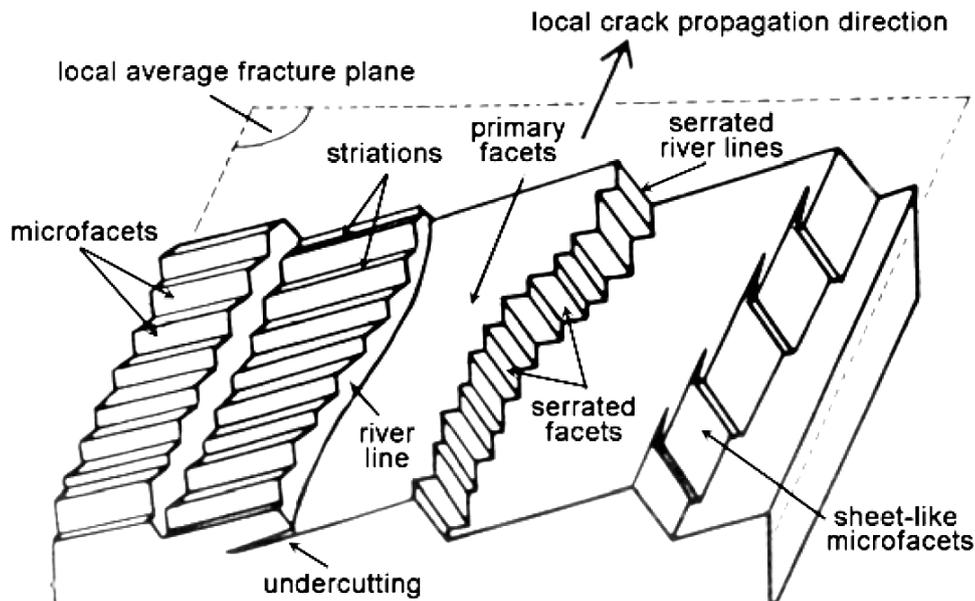
Die Schadensbilder von transkristalliner, chloridinduzierter SRK und rein mechanischem Brechen an Luft unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht grundsätzlich von einander. Obwohl austenitische Stähle als duktil gelten, zeigen die SRK-Brüche mit bloßem Auge eine verformungsarme Erscheinung [101]. Sie wird durch ein Zusammenwachsen von einer Vielzahl an entstandenen kleinen Rissen gebildet [102]. Wie es zu der Risskoaleszenz kommt, ist noch ungeklärt. Es sind aber keine für einen duktilen Bruch oder allgemeine anodische Auflösung typischen Muster erkennbar [3]. Dass es sich tatsächlich um einen Spaltbruch handelt, wird kontrovers diskutiert, da dieser normalerweise nicht an duktilen, kubisch-flächenzentrierten Werkstoffen beobachtet wird. Spähn [76] beschreibt, dass für eine global versprödet wirkende Zunahme der H-Konzentration Spannungen in der Größenordnung von  $E/10$  benötigt würden, die für plastisch verformbare Materialien unrealistisch sind. Vielmehr stelle die Ausbreitung eines Quasi-Spaltbruchs eine höchstlokalisierte Form plastischen Fließens an der Riss Spitze dar. Die verminderte Verformungsfähigkeit bei der Aufnahme von Wasserstoff in das Stahlgitter wird durch eine wasserstoffinduzierte Blockierung der Wanderung von Versetzungen erklärt [76]. Zur Diskussion für den verantwortlichen Propagationsprozess stehen Mikrosplattbruchserscheinungen, selektive elektrochemische Auflösungsprozesse, Mikroduktilität sowie lokalisiertes Kriechen.

Trotz des „spröden“ Bruchaussehens, findet keine generelle Versprödung des Werkstoffes statt, da eine Entnahme aus der Prüflösung und anschließendes Brechen an Luft erneut zu duktilem Versagen führt. Demzufolge kann sich ein versprödetter

Prozess wenn nur lokal auf die Rissspitze beschränken. Häufig bilden sich mehrere Risse an einer Probe, wobei manche zusammenwachsen. Die Risse verlaufen makroskopisch normal zur Belastungsrichtung und neigen zu ausgeprägten Verzweigungen. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dass sich die korrespondierenden Rissflanken oftmals gut aber nicht immer perfekt zusammenfügen lassen [101,103,104,105,106,107]. Fraktographische Untersuchungen im REM dokumentieren, dass die Bruchflächen, ähnlich den Charakteristika für Sprödbbruch, aus flachen parallelen, durch Rissstufen voneinander getrennten Facetten aufgebaut sind [108,109]. Häufig wird ein makroskopischer Rissfortschritt entlang  $\{001\}$  Ebenen beobachtet [101]. Es besteht allerdings die Vermutung, dass sich diese makroskopische  $\{001\}$  Orientierung der Bruchfacetten aus alternierenden  $\{111\}$  Segmenten zusammensetzt [110]. Die typische transkristalline Bruchstruktur wird als „fächerförmig“ beschrieben. Verschiedenste kristallographische Richtungen und niederindizierte Facettierungen ebenso wie mikroskopisch abrupte Richtungsänderungen wurden dokumentiert. Pugh [94] fasst die Charakteristika von Bruchflächen transkristalliner SRK folgendermaßen zusammen:

- Sie sind kristallographisch orientiert, bestehend aus parallelen aber versetzten Primärfacetten, die durch Stufen mit ebenfalls kristallographischem Erscheinungsbild getrennt werden.
- Die gegenüberliegenden Bruchflanken zeigen eine gute Übereinstimmung und passen nach dem Bruch ineinander.
- Die Stufen zwischen den Facetten sind annähernd normal zur Rissfront und liegen daher praktisch parallel zur Rissfortschrittsrichtung.
- Die Stufen strahlen, periodisch eine fächerartige Form ausbildend, von Initiierungspunkten aus.
- Fließmuster formen sich aus, wenn der Riss Korngrenzen überschreitet.
- An Stufen können Hinterschneidungen auftreten.

Die häufigsten Substrukturen von SRK Bruchflächen sind in **Abbildung 2-5** dargestellt.



**Abbildung 2-5:** Schematische Darstellung der gängigsten Charakteristika von SRK Bruchflächen nach Dickson [110]

Obwohl die Charakteristika dem eines Sprödbruches ähneln, gibt es doch einen Unterschied und zwar in der Natur der Rissstufen, welche die einzelnen Rissfortschrittsebenen miteinander verbinden. Bei SRK sind diese kristallographisch, während sie es bei Sprödbruch nicht sind [94]. Der Unterschied wird auf unterschiedlich hohe Spannungszustände während der beiden Prozesse zurückgeführt [111]. Bei konventionellem sprödem Bruch, werden hohe Spannungen benötigt, um den Spaltbruch zu erzeugen. Damit können die Stufen in einem hoch energetischen Prozess gebildet werden. Transkristalline SRK auf der anderen Seite, findet bei niedrigen Spannungen statt und nieder energetische Prozesse sind für die Stufenbildung anzunehmen. Dieser Umstand führt zu einem bevorzugten kristallographischen Bruchgeschehen [90]. Die Bildung dieser Stufen wurde von Gilman [112] diskutiert, der nach Auswertung experimenteller Ergebnisse einen Mechanismus des plastischen Abscherens der Ligamente zwischen den Rissfortschrittsebenen vorschlägt. Legierungstechnisch wird die Bildung dieser Stufen durch eine niedrige SFE begünstigt, da diese für ein eingeschränktes Quergleiten und damit lokalisierteres Verformen verantwortlich gemacht wird. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen überein, dass T-SRK mit gezahntem, kristallographischem Bruchverlauf sich auf Materialien mit koplanarem Gleitverhalten beschränkt [113]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Rolle der SFE und des Abgleitmodus mit der Stufenbildung zusammenhängt. Pugh [94]

schließt weiter, dass Werkstoffe, in welchen keine Stufenbildung durch nieder energetische Prozesse stattfinden kann, beständig gegen T-SRK sind.

Die kristallographische Natur der Bruchflächen sowie die Absenz von ausgeprägten Korrosionsspuren führt unweigerlich zu dem Bild repassivierender Rissflanken bzw. zu einer schützenden Deckschichtbildung. Staehle *et al.* [114] haben für den Repassivierungsschritt als ausschlaggebenden Prozess zuerst eine Anreicherung der Metalloberflächen mit Ni vorgeschlagen, die dadurch eintritt, dass Cr und Fe in dieser Phase bevorzugt in Lösung gehen. Die neu gebildete Gleitstufe löst sich soweit auf, bis deren Oberfläche ebenfalls an Ni angereichert ist. Dieser Vorgang wiederholt sich und erzeugt dadurch einen Rissfortschritt. Damit hätte sich zunächst auch die Wirkung verschiedener Elemente auf die SRK-Empfindlichkeit austenitischer Stähle mit ihrem dem Ni analogen Anreicherungs Vorgang an Gleitstufen erklärt. In weiteren Veröffentlichungen [115] wurde aber von dieser Nickelanreicherung Abstand genommen und durch die Ausbildung einer wie auch immer gearteten Oberflächenschicht ersetzt. Fang *et al.* [6] zeigten mit Hilfe von XPS-Untersuchungen, dass es sich in mit Salzsäure angesäuerter NaCl-Lösung um an Cr und Ni angereicherte, adsorbierte Filme aus einer Mischung von  $(M_xO_y)$ ,  $(MOH)$ ,  $(MCl)$  und  $(MOHCl)$  handelt, die sowohl an der Außenoberfläche als auch an den Rissflanken entstehen.

Ein Modell muss die Vorgänge, Einflüsse und Charakteristika aus experimentellen Untersuchungen erklären können. Es gibt eine Vielzahl von teils kontroversen Hypothesen und Modellen, die den Mechanismus der transkristallinen Spannungsrissskorrosion an austenitischen Stählen in heißen Chloridlösungen zu beschreiben versuchen. Prinzipiell lassen sich diese Modelle in zwei gegensätzliche Sichtweisen aufteilen: eine Schule führt den Rissfortschritt auf eine begünstigte und rund um die Rissspitze örtlich begrenzte Metallauflösung zurück, wohingegen die andere den Einfluss von einem durch elektrochemische Vorgänge „versprödet“ wirkenden, mechanischen Bruchverhalten als Ursache zu Grunde legt [2,111].

## 2.2 Modellansätze zur bevorzugten Metallauflösung

### SLIP DISSOLUTION MODELL

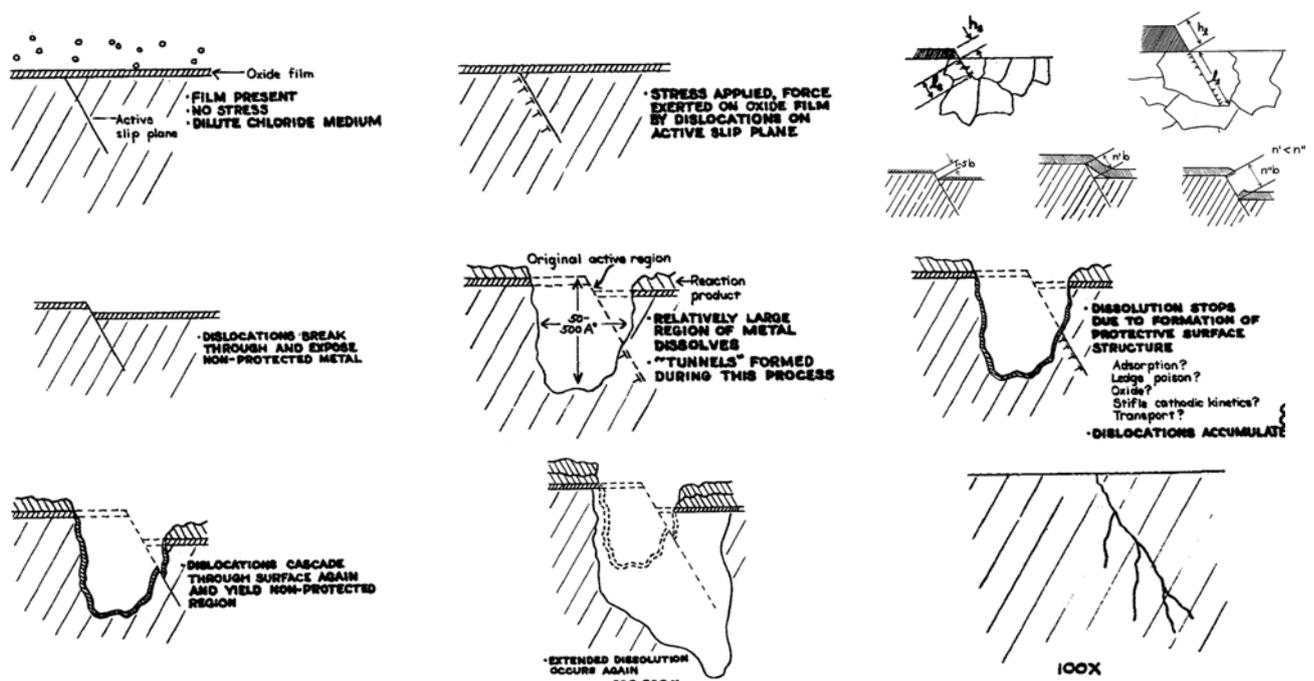
**Grundidee:** Eine lokale Verletzung einer schützenden Deck- bzw. Passivschicht durch bei ausreichender mechanischer Spannung austretende Versetzungen bzw. Gleitstufen, führt zu einem aktiven Rissgrund. In Kontakt mit den passiven, schichtbehafteten Rissflanken kommt es in Folge einer erhöhten anodischen Stromdichte bevorzugt zur Auflösung entlang von Gleitebenen. Eine periodische Repassivierung oder Deckschichtbildung lanciert einen diskontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Rissfortschritt [71,74,115,116,117,118].

**Mechanismus:** In **Abbildung 2-6** ist der Rissfortschritt nach dem *Slip Dissolution Modell* schematisch nach den folgenden Schritten dargestellt.

- Ein Passivfilm bedeckt die gesamte Oberfläche des Werkstoffes. Ohne Spannungen und bei verdünnten Chloridlösungen bleibt der Stahl zunächst passiv.
- Durch das Aufbringen einer Spannung werden Gleitstufen aktiviert und die Oxidschicht bricht an der Oberfläche auf. Dies ist abhängig von der Korngröße und von der Beschaffenheit der Oxidschicht. SRK wird dann erwartet, wenn sich der Werkstoff in einem Zustand befindet, in welchem die Passivität nicht stabil ist, also im Übergang Aktiv/Passiv bzw. beim Durchbruchpotential zu Lochkorrosion.
- Die Adsorption von Chloridionen an dem noch intakten Passivfilm kann durch den Austausch von  $\text{Cl}^-$ -Ionen und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen im Passivoxid zu einer lokalen Schwächung der Passivität führen [119]. Die Lokalisierung der  $\text{Cl}^-$ -Wirkung kann die Folge innerer Spannungen im Oxidfilm auf Grund von Inhomogenitäten der Metalloberfläche sein [120]. In diese Richtung weisen auch Beobachtungen von Loch- und Tunnelkorrosion [121] als Startvorgänge für das Zustandekommen des ersten Anrisses.
- Zwischen passiver Probenoberfläche und blanker Gleitstufe kommt es zu hohen Potentialunterschieden, welche ausreichend hohe Ströme für eine rasche Metallauflösung zur Folge haben [71].

- Bei Einsatztemperaturen unterhalb von 100 °C hat die Rissbildung ihren Ursprung oftmals nicht auf der freien Werkstoffoberfläche, sondern im Inneren von Lochkorrosionsstellen. Dabei wird SKR erst durch den hochchloridhaltigen und stark sauren Lochelektrolyten ausgelöst [15].
- Lochkorrosion als Initiator kann möglich sein, ist aber nicht notwendig [122]. Die Initiierung und der Fortschritt finden entlang von Gleitebenen statt, wodurch auch die kristallographische Natur der Bruchfläche ihre Erklärung findet [71]. Als Risskeim wird die lokale Angriffsstelle betrachtet, die durch Korrosion einer die glatte Oberfläche durchsetzenden, aktiven Gleitstufe entsteht. Lochkorrosionsähnliche Auflösung an der rissnahen Oberfläche wird oft beobachtet, diese sei aber dem Auflösungsprozess an den Gleitstufen zuzuschreiben [115,123]. Bei niedrigen Spannungen ist eine initiierende Lochkorrosion eher ausschlaggebend, dabei entstehen Löcher mit einem großen Tiefe zu Radius Verhältnis [123].
- An den entstandenen Gleitstufen findet eine aktive Auflösung des freigelegten, blanken Metalls mit einer hohen Auflösungsrate statt [124]. Dabei sind *mobile Versetzungen* maßgeblich notwendig für eine bevorzugte Auflösung.
- Es kommt zur Ausbildung paralleler Anordnungen von Korrosionstunneln bzw. Korrosionspfaden entlang aktiver Gleitebenen [115]. Diese Richtungen wurden von Tromans und Nutting [125]  $\{111\}$  Ebenen zugeordnet. Swann und Embury [87] zeigen, dass diese parallelen, aufgelösten Zonen mit Versetzungsbewegung während der Auslagerung in  $MgCl_2$  assoziiert werden können.
- Die Auflösung nimmt durch die Bildung einer Deckschicht (Adsorption einer Spezies, Bildung dicker Oxidschichten, Ablagerung edlerer Legierungselemente) oder einer stattfindenden Repassivierung ab.
- Die Rissflanken werden dadurch vor einer weiteren anodischen Auflösung geschützt [108,126]. Diese Deckschichten, gleich welcher Art, brauchen nicht porenfrei und submikroskopisch dünn zu sein, alleinig auf eine starke Verminderung der Tendenz zur schnellen Metallauflösung kommt es an [64].

- Die Versetzungen beginnen, sich durch Gleitvorgänge an der Oberfläche nahe der Rissspitze aufzustauen, bis die notwendige Spannung zum Aufbrechen der Deckschicht erreicht ist.
- Der Abgleit- und Auflösungsprozess wiederholt sich.
- Es kommt zur Bildung von verzweigten Rissen mit teilweise kristallographischen Bruchstrukturen. Erste Beobachtungen dahingehend wurden von Paxton *et al.* [95] gemacht, der Rissebenen entlang  $\{100\}$  Ebenen feststellte. Diese ist die Teilebene zwischen  $\{111\}$  Gleitebenen in austenitischen Stählen [115].



**Abbildung 2-6:** Schematische Darstellung des Rissfortschrittes nach dem Slip Dissolution Modell [115]

**Diskussion:** Das *Slip-Dissolution Modell* ist ein anerkannter Ansatz zur Beschreibung von transkristalliner SRK an austenitischen Stählen in heißen, konzentrierten Chloridlösungen. Staehle [71] weist dem transienten Auflösungsverhalten die maßgebliche Rolle im SRK-Prozess zu. Koplanarität bzw. diskretes Gleitverhalten scheinen seiner Meinung nach nicht ausschlaggebend für die Ausbildung von SRK zu sein. Staehle [74] und Desjardins *et al.* [127] führen die Kontrolle der Rissfortschrittsrate auf die Kinetik des Repassivierungsverhaltens zurück. Dafür spricht die Beobachtung, dass bei Belastungen, die keine ausgeprägte Versetzungsbewegung verursachen, zunächst andere Schritte, wie z.B. Lochkorrosion oder Adsorptionsprozesse, ablaufen

müssen, damit es zur Initiierung von SRK kommt. Die Rissfortschrittsrate ist demnach abhängig von der Fähigkeit des Werkstoffes im gegebenen Medium zu repassivieren bzw. schnell genug eine schützende Deckschicht zu bilden. Daraus ergibt sich auch die experimentell bestätigte Potentialabhängigkeit.

Der Mechanismus der Rissausbreitung durch eine schnelle, lokalisierte Korrosion aktiver Gleitstufen macht zwischen der ersten Rissinitiierung an der Oberfläche und der folgenden Rissausbreitung nur wenig Unterschied. Der Rissfortschritt entsteht durch ein Abgleiten und gleichzeitig lokales, anodisches Auflösen des blanken Metalls, wobei die Spannungskonzentration vor dem Riss dafür sorgt, dass die Gleitprozesse sich auf den jeweiligen Rissgrund konzentrieren. Bevorzugt aufgelöste Versetzungsbereiche treten aber auch bei Metallen auf, die nicht anfällig gegenüber SRK sind [115]. Dies deutet darauf hin, dass dieser Umstand allein noch nicht SRK auslösend ist. Ebenso ist eine Verletzung der Deckschicht zwar notwendig, aber nicht der kritische Faktor für SRK.

Eine Schwierigkeit des Modells besteht darin, unter konstanter Nennspannung weitere Gleitvorgänge nach dem erstmaligen Repassivieren der Rissspitze zu erklären. Auf Grund der zu erwartenden beschränkten Schärfe und Ausdehnung des Riskeimes, ist nicht mit einer ausreichenden Spannungsüberhöhung zu rechnen, welche weitere Gleitvorgänge wahrscheinlich machen könnte. Als Argument für ein Stattfinden weiterer Gleitprozesse in lösungsgeglühten, eigenspannungsarmen austenitischen Stählen wurde angeführt, dass diese Werkstoffe bereits bei Raumtemperatur ein ausgeprägtes, zeitabhängiges Übergangskriechen aufweisen. Wird der Werkstoff kaltverformt, nehmen diese Kriechprozesse ab. Dennoch kann nach Ausschließen von Übergangskriechen und Lochkorrosion beim Aufbringen einer geringen Nennspannung SRK eintreten.

Spähn *et al.* [122] erklären dies dadurch, dass sich der Werkstoff bei der vorgegebenen Situation in einem elektrochemischen Bereich befindet, der durch stochastisch auftretende chloridinduzierte Störungen der Passivschicht gekennzeichnet ist, ohne dass es zur Initiierung von Lochkorrosion kommt. Diese Störungen traten in Form von messbaren anodischen Stromtransienten auf, welche mit einer geringen Dehnungszunahme eines einseitig eingespannten Prüfstabes verbunden waren. Weil *et al.* [128] konnten zeigen, dass Chloridionen an einzelnen Stellen in die Passivschicht eindringen, sich ansammeln und ein Prozess abläuft, der lokal Eisenionen aus der

Reaktion  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$  freisetzt. Das Eindringen der Chloridionen erfolgt entlang von gestörten, inhomogenen Bereichen in der Schicht, die als Versetzungslinien identifiziert wurden. Entlang solcher Gitterstörungen sind Metallkationen beweglich. Reicht die Dehnungszunahme aus, den Passivfilm lokal zu verletzen, versucht das Redoxsystem (z.B.  $\text{H}^+/\text{H}_2$  in sauren, chloridhaltigen Medien) zu repassivieren, wobei ein weiterer Mechanismus ins Spiel kommt [17]: Im Unterschied zu chloridfreien Medien braucht es zur Repassivierung in chloridhaltigen Medien eine Entladungsmenge, die mehrtausendfach höher ist als im chloridfreien Elektrolyten. Eine submikroskopische Verletzung der Passivschicht hat zur Folge, dass sich so lange Metall mit vergleichsweise hoher Stromdichte auflöst, wie der Repassivierungsvorgang andauert. An der repassivierten Stelle ist der Passivfilm erhöht fehlgeordnet, sodass gleichzeitig auch die Wahrscheinlichkeit erhöht ist, dass sich an einer solchen Stelle der Durchbruchvorgang wiederholt. Beim erneuten Ablauf der Repassivierung ist damit zu rechnen, dass die Wiederherstellung der Passivität mit noch einem größeren anodischen Stromfluss verbunden und die Passivschicht noch stärker fehlgeordnet ist. Schließlich setzen durch eine Spannungskonzentration neue Abgleichungsvorgänge ein, ehe noch die Repassivierung abgeschlossen ist. Dieser Vorgang führt zu einer mehr und mehr spannungsorientierten, elektrochemischen Auflösung des Werkstoffes, der einen kontinuierlichen Rissfortschritt ermöglicht.

Abgleichvorgänge und SRK wurden auch bei sehr niedrigen Spannungen und ohne dynamisches Dehnen festgestellt [123]. Hierbei sei zu bedenken, dass Versetzungsbewegung auch schon bei sehr niedrigen Spannungen auftreten kann und ein Aufbrechen der Passivschicht damit auch schon unterhalb der Streckgrenze möglich ist. Bei statisch verspannten Proben können durch lokale Spannungsrelaxation Abgleichprozesse initiiert werden. Ähnliche interne Relaxationsprozesse können auch für kaltverformte Werkstoffe mit hohen Eigenspannungen angenommen werden, bei denen ebenfalls eine verbesserte Reaktivität [129] festgestellt wurde.

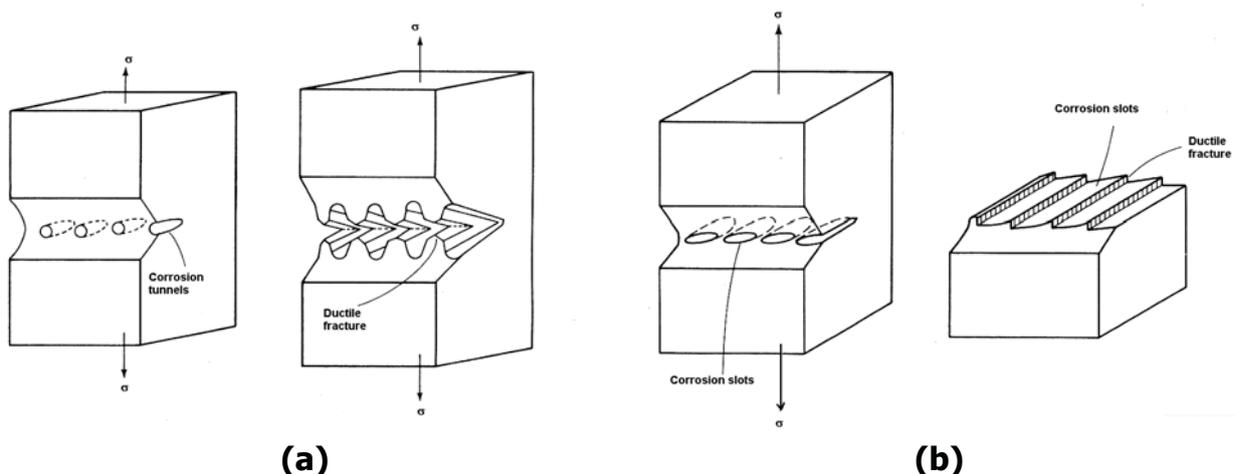
## TUNNELMODELL

**Grundidee:** Das *Tunnel Modell* nach Pickering und Swann [130,131] gehört zur Gruppe der diskontinuierlichen Risswachstumsmechanismen. Der Riss schreitet durch

wiederholte Tunnelbildung an Gleitstufen [132] und zähen Bruch der dazwischen liegenden Ligamente fort. Eine Gleitstufe kann dabei nicht nur einer gleichförmigen Auflösung unterworfen sein, sondern es können sich an schwer passivierbaren Stellen auch Korrosionstunnel bilden [133,134].

**Mechanismus:** Der Schadensmechanismus ist ein ausgeprägter mikroskopischer oder submikroskopischer Zähbruchprozess, der sich an abgleitenden Bezirken wiederholt. In **Abbildung 2-7** ist der Mechanismus schematisch illustriert.

- Die Korrosionstunnel entstehen durch einen lochkorrosionsartigen Angriff.
- Die Tunnelwände werden durch Belegung mit einer unlöslichen Legierungskomponente oder durch die Ausbildung einer Deckschicht gegen eine weitere anodische Auflösung geschützt [131]. Diese Belegung begünstigt die anodische Auflösung, wenn die sich bildende Schicht edler ist als das blanke Metall. Dadurch kann sie dann als Kathode fungieren.
- Unter der Wirkung einer äußeren Zugspannung kommt es bei ausreichender Zahl und hinreichendem Durchmesser dieser Hohlstellen zur lokalen Überschreitung der Fließspannung in den verbleibenden Ligamenten, die folglich in einem duktilen Mikrogleitprozess abscheren.
- An den neu gebildeten Scherflächen setzt erneut Tunnelbildung ein.



**Abbildung 2-7:** Schematische Darstellung von (a) sich ausbildenden Korrosionstunneln entlang aktiven Korrosionspfaden nach Swann und Embury [87] und (b) von flachen Korrosionspfaden während SRK nach Cramer et al. [135]

**Diskussion:** Diese Erscheinungsform der SRK wird als Sonderfall an austenitischem Stahl in chloridhaltiger Schwefelsäure [108] beobachtet. Mediumsbedingungen, die zu SRK führen, können auch tunnelbildend sein. Tunnelbildung allein verursacht in der Regel aber nicht SRK [132]. Diese Form der Lochkorrosion wird auch in Abwesenheit von Lastspannungen beobachtet. Die Tunnelbildung ist aber in jedem Fall ein Ausdruck für die drastische Verzögerung der Repassivierung durch Chloridionen. Es wird angenommen, dass die gesamte Gleitstufenfläche einer unterschiedlich starken Auflösung unterworfen ist [76]. Im Sinne des Modells von Pickering und Swann [79,130] sind mehrere tunnelauslösende Vorgänge mehr oder minder wahrscheinlich. Dazu gehören eine bevorzugte anodische Auflösung an koplanaren Versetzungsstrukturen oder eine Lokalelementbildung in Folge eines *Mischkristalleffekts* [136,137,138]. In siedenden  $MgCl_2$ -Lösungen sind solche Tunnel nach Kaesche [64] jedoch nicht zu finden. Ungeachtet des Für und Widers dieses Mechanismus ist als wesentlicher Teilaspekt die induzierte hohe anodische Stromdichte an Gleitstufen und deren lange Abkling-Halbwertszeit festzuhalten [76].

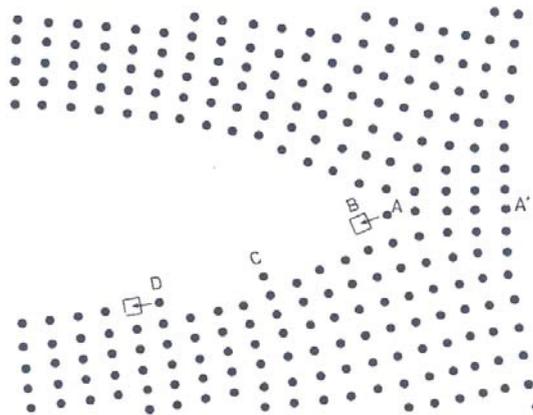
## 2.3 Modellansätze mit mechanischem Bruchverhalten

### SURFACE MOBILITY MODELL

**Grundidee:** Galvele [139,140,141,142] versucht in seinem *Surface Mobility Modell* (1986) diverse Schadensphänomene in einem einzigen Mechanismus erklärend zusammenzufassen. Er geht von einer Beeinflussung der atomaren Oberflächenmobilität durch das umgebende Medium aus, wodurch es aus Gründen des Spannungsabbaus zu einer scheinbar spröden Rissbildung im Material kommt [139]. Dieser Mechanismus gründet sich auf der Annahme, dass ein Riss sich durch Anlagern von Oberflächenleerstellen respektive durch das Abwandern von Adatomen verlängert [2,140]. Eine hohe Oberflächendiffusion liegt dann vor, wenn es zur Anlagerung niedrig schmelzender Adsorbate, wie z.B. Metallchloriden, an der Metalloberfläche kommt [143].

**Mechanismus:** In **Abbildung 2-8** sind die einzelnen Schritte des Rissfortschrittes dargestellt und in weiterer Folge beschrieben:

- Spannungen an der Rissspitze begünstigen einen A-B Wechsel, wodurch es zur Bildung einer Leerstelle an der Rissspitze kommt und der Riss eine Atomdistanz weiter wächst.
- Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Rate, mit welcher die überschüssigen Atome, C, von der Rissspitze durch Oberflächendiffusion zu einem neuen Gitterplatz abtransportiert werden können, B-D.
- Dabei kommt es zu einer Neuordnung der Atome aus der Ebene A-A'.



**Abbildung 2-8:** Schematische Veranschaulichung des Surface Mobility Mechanismus [139] nach der Atomverteilung von de Celis *et al.* [144]

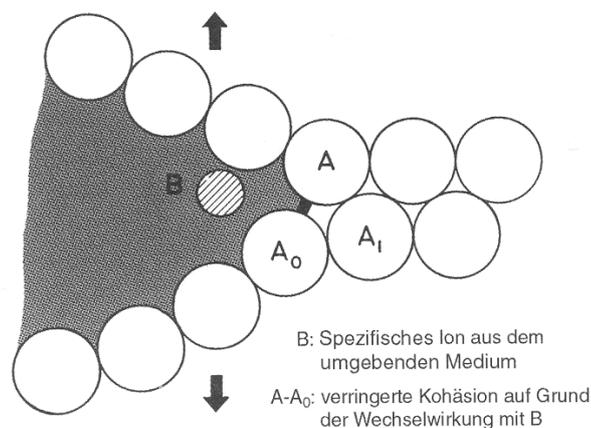
**Diskussion:** Dieses Modell wurde in der Literatur bereits eingehend kontrovers diskutiert [145,146,147,148,149]. Dabei werfen Sieradzki *et al.* [145] und Gutman [146,148] bei der Ausformulierung Gegensätzlichkeiten und Mängel in den zugrunde gelegten Annahmen sowie Unzulänglichkeiten in den verwendeten Diffusions- bzw. Geschwindigkeitsberechnungen vor. Dennoch scheinen andere Quellen [150,151,152], zumindest vordergründig, diesen Mechanismus nach einer vergleichenden Gegenüberstellung nicht auszuschließen. Manfredi *et al.* [54] haben das Modell auf austenitische Stähle in 40 % MgCl<sub>2</sub> angewendet, ohne jedoch einen schlagenden Beweis für dessen Richtigkeit liefern zu können.

## ADSORPTION UND STRESS-SORPTION MODELL

**Grundidee:** Das *Adsorption Modell* nach Coleman *et al.* (1961) [153] bzw. das *Stress-Sorption Modell* nach Uhlig (1973) [154,155] postulieren, dass bestimmte Ionen adsorbieren und mit den unter Spannung stehenden Metallbindungen an der Riss Spitze interagieren. Die Bindungen werden lokal geschwächt, womit ein kontinuierliches sprödes Brechen bei niedrigen Spannungen ermöglicht wird [111].

**Mechanismus:** In **Abbildung 2-9** ist der Mechanismus schematisch illustriert [76].

- Das Modell geht thermodynamisch davon aus, dass die Adsorption spezifischer Medienbestandteile B die Oberflächenenergie beeinflusst und damit der kritische Spannungsintensitätsfaktor zur Auslösung von Sprödbruch kleiner wird [76].
- Sprödes, schnelles Spalten ist begünstigt, wenn die Trennfestigkeit unter die kritische Schubspannung sinkt. Die Trennfestigkeit lässt sich letztendlich auf die Bindungskraft der Metallatome A-A<sub>0</sub> im Rissgrund zurückführen. Diese kann durch eine chemische Anionenadsorption abgesenkt sein [64].



**Abbildung 2-9:** Schematische Veranschaulichung der dekohäsiven Wirkung einer adsorbierten Spezies B auf die metallische Bindung A<sub>0</sub>-A nach dem Adsorptionsmodell [76]

**Diskussion:** Es wird diskutiert, ob die plastische Verformung der Umgebung der Riss Spitze außer von den Volumeneigenschaften des Stahls auch vom Zustand der Grenzfläche abhängt. Der 1947 publizierte physiko-chemische *Rehbinder Effekt* [156] zeigt die Beeinflussung der Mikrohärtigkeit durch adsorbierte Spezies. Im Prinzip wäre dadurch auch ein Einfluss des Elektrodenpotentials und die damit verbundene Adsorption auf die Zugspannungsschwelle denkbar [64].

Damit ist es dem im Weiteren noch beschriebenen *Decohesion Modell* der Wasserstoffversprödung recht ähnlich. Der Unterschied liegt allein darin, dass hier die Versprödung an der Oberfläche und nicht im Gitter stattfindet. Das *Adsorption Modell* wird in einer generalisierten Form als mögliche Erklärung für die Rissbildung in hochfesten niedriglegierten Stählen vorgeschlagen. Insgesamt scheint aber die Arbeitshypothese einer Versprödung auf Grund von Adsorption durch experimentelle Erfahrungen nur wenig unterbaut und für das hier vorliegende Werkstoff/Medium System nicht zutreffend [64,105].

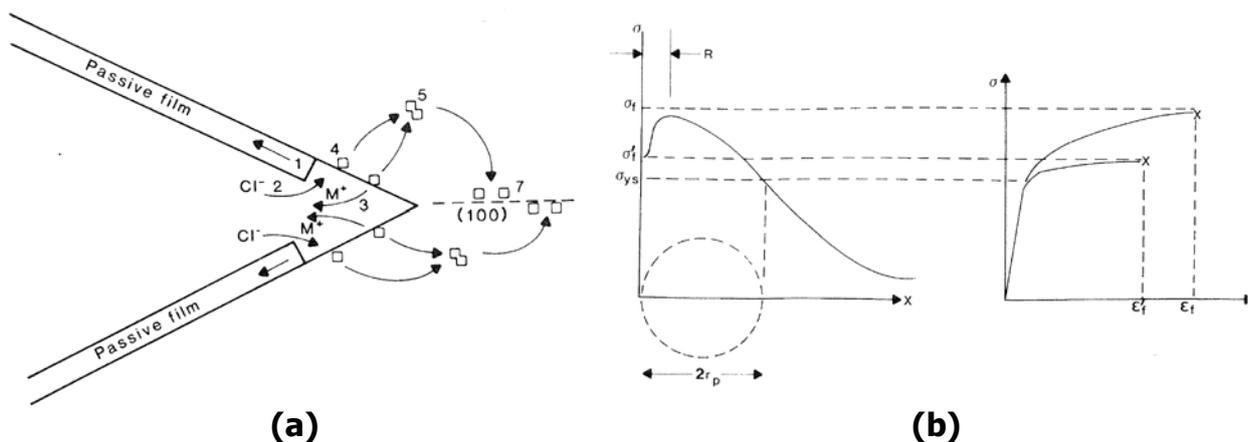
### VACANCY MODELL

**Grundidee:** Das *Vacancy* oder *Leerstellen Modell* nach Jones (1985) [157,158] beschreibt, dass durch ein sich wiederholendes Verletzen einer Deckschicht und der daraus folgenden elektrochemischen Metallauflösung Leerstellen und Leerstellenpaare im Stahl gebildet werden. Diese migrieren daraufhin an kritische Gitterplätze, wie etwa dem hydrostatischen Zugfeld vor oder an der Risspitze, wo sie sich akkumulieren und zu einem Abfall der Festigkeit und einem spröden Rissfortschritt führen [2]. Die maßgebliche Rolle spielt aber das Kaltverfestigungspotential eines Werkstoffes, also die Differenz zwischen  $R_m$  und  $R_{p0.2}$ . Je höher dieser Unterschied ist, umso höher ist das Potential der Festigkeitsabnahme an der Risspitze durch die Leerstelleneinlagerung.

**Mechanismus:** Das Modell lässt sich in folgende Schritte einteilen [157], die schematisch in **Abbildung 2-10** dargestellt sind:

- Das Aufreißen der Deckschicht geschieht bevorzugt entlang aktiver Gleitbänder. Dabei kommt es zu einer hohen anodischen Stromdichte auf Grund des unverhältnismäßigen Anoden/Kathodenverhältnisses.
- Durch die Adsorption einer kritischen Spezies, z.B. Chlorid bei austenitischen Stählen, wird die Repassivierung der depassivierten Stellen verzögert.
- Durch die anodische Auflösung kommt es zur Leerstellenbildung. Es erfolgt die Bildung von Doppelleerstellen durch eine Übersättigung von Leerstellen an der Oberfläche, gefolgt von einer Migration zu kritischen Gitterplätzen nahe der Risspitze. Dadurch kommt es zu einer Festigkeitsabnahme an der Risspitze.

- Die Initiierung von Oberflächenrissen erfolgt durch Aufbrechen der Oberflächenschicht, gefolgt von einem bevorzugten Auflösen der aktivierten Gleitstufen. Die Gleitprozesse werden durch Versetzungsklettern auf Grund einer Reaktion mit den Doppelleerstellen verbessert.
- Spröder Rissfortschritt unter ebenem Dehnungszustand ist die Folge. Der Spaltbruch erfolgt auf Grund einer Akkumulation von Doppelleerstellen an prismatischen  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{100\}$  Ebenen.



**Abbildung 2-10:** Leerstellen Modell nach Jones [157]; (a) Schematische Zusammenfassung der Modellschritte, (b) schematische Darstellung der Abnahme der Verfestigung an der Risspitze

**Diskussion:** Dieses Modell wurde für  $\alpha$ -Messing in ammoniakalischer Lösung [159] zugrunde gelegt. Dabei ist eine selektive Auflösung des Zinks für die Injizierung der Leerstellen zum einen und eine Zerstörung der Gitternaehordnung und einer daraus folgenden weiteren Verformungsbehinderung ausschlaggebend für einen diskontinuierlichen spröden Rissfortschritt [64]. Für chloridinduzierte SRK gibt es keine experimentelle Bestätigung. Da in austenitischem Stahl keine ausgeprägte selektive Auflösung stattfindet, ist die Bildung von Leerstellen in ausreichender Zahl nicht wahrscheinlich.

## FILM-INDUCED CLEAVAGE MODELLE

**Grundidee:** Der Grundgedanke basiert auf Arbeiten des Brookhaven National Laboratory [160,161], worin ein Riss in einer spröden Oberflächenschicht initiiert werden kann und ausreichend hohe Propagationsgeschwindigkeiten erreicht, um in den

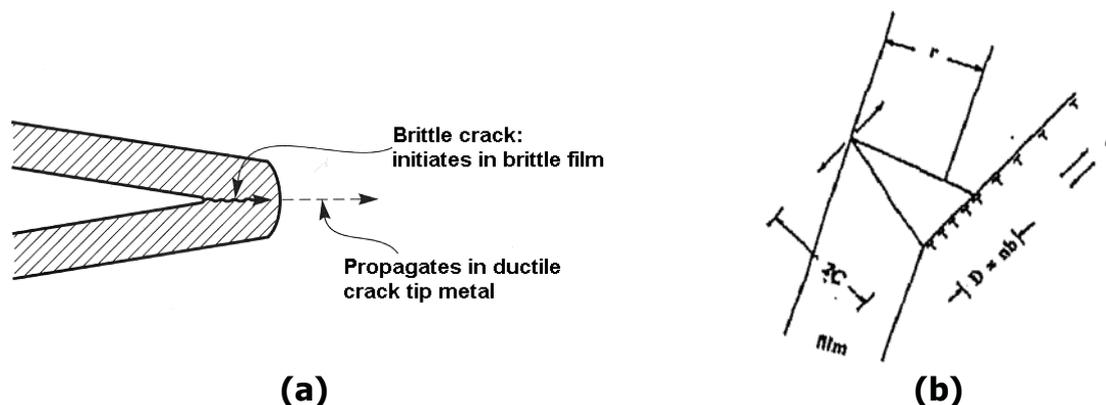
unbeeinflussten Werkstoff signifikant weit fortzuschreiten. Die Art der Schicht kann vielerlei sein, z.B. Deckschichten [94,132,162,163], selektiv aufgelöste Bereiche [130,160,164,165,166,167,168,169,170,171], durch Leerstellen versprödete Oberflächenzonen [172]. Dabei scheint die Orientierung des Risses an der Grenzfläche Schicht/Substrat sich allerdings nicht stark zu ändern, wodurch eine spezifische epitaxiale Beziehung bestehen sollte.

**Mechanismus:** Der Rissfortschritt ist schematisch in **Abbildung 2-11** dargestellt.

- In entsprechenden „filmbildenden“ Medien kommt es zur Bildung einer spröden Oberflächenschicht. Der Film stellt eine Barriere für plastische Deformation bzw. Versetzungsbewegung dar [91].
- Ohne äußere Spannungen wächst dieser Film bis zu einer Grenzschichtdicke.
- Vereinfachend wurde beschrieben, dass die Schicht intrinsisch spröde ist und bei Erreichen einer Grenzschichtdicke automatisch in Folge hoher innerer Eigenspannungen oder Spannungen an der Grenzfläche Schicht/Substrat reißt [64,76]. Die Rolle der Spannung ist hier eine sehr simple: Sie besteht darin, die Antransportbarriere für das Medium zum Grundwerkstoff durch Aufziehen des Risses zu beseitigen [76]. Eine andere Interpretation [163] sieht die Funktion der Deckschicht als Barriere für plastische Deformation, die zu einem Versetzungsaufstau und erhöhten Scherspannungen in der Grenzfläche zwischen Film und Substrat führt.
- Steht der Werkstoff unter Spannung, wird bei Erreichen einer kritischen Schichtdicke ein Mikroriss initiiert. Es gibt eine kritische Bruchspannung bzw. eine kritische Scherspannung, unterhalb derer keine SRK auftritt.
- Der spröde Mikroriss wird unmittelbar, oder in sehr geringer Entfernung von der Schicht/Metall-Grenze durch plastische Verformung im Grundwerkstoff aufgefangen, wodurch der Riss aufgezogen wird.
- Nach dem Aufbrechen der Deckschicht findet eine Metallauflösung an der Risspitze unter simultaner Bildung eines neuen Filmes statt [173]. Die Korrosionsstromdichte an der Risspitze klingt nach folgender Gleichung ab [174]:

$$j=j_0\cdot(t/t_0)^{-m} \quad (4)$$

- Durch die fortschreitende Ausbildung der Deckschicht wird die plastische Deformation behindert und es kommt zur Ausbildung von neuen Versetzungsaufstauungen an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat.
- Der Elektrolyt hat dann erneut Zugang zum Metalluntergrund und der Vorgang wiederholt sich [64,76].



**Abbildung 2-11:** (a) Schematischer Rissfortschritt nach dem Film-induced Cleavage Modell [175], (b) schematische Darstellung des Aufbrechens des Films durch eine Mikrorissbildung [163]

**Diskussion:** Das Modell wurde zunächst auf Spaltbruch entlang Korngrenzen, speziell für  $\alpha$ -Messing [132], angewandt. Allgemein interessant ist, dass für die Versprödung des Metalls keine Fehlstelleninjektion oder Wasserstoffabsorption notwendig ist. Da die Korngrenzenoxidation gegenüber der Rissausbreitung langsam ist, wird die Propagation durch die anodische Stromdichte der Metalloxydation längs der Korngrenzen bestimmt und somit begrenzt. Ein solches *Film-Induced Cleavage* Ereignis wird auch als Prozess für transkristalline SRK für möglich gehalten [176,177]. Experimentelle Arbeiten an diversen Systemen [178,179,180] scheinen dies zu unterstützen. Eine Bestätigung für austenitischen Stahl steht allerdings noch aus [94]. Für eine in konzentrierten  $MgCl_2$ -Lösungen induzierte transkristalline SRK von austenitischen Stählen wird angenommen, dass die sich ausbildende Oxidschicht zu dünn ist, um ein derartiges Modell zur Anwendung bringen zu können [64].

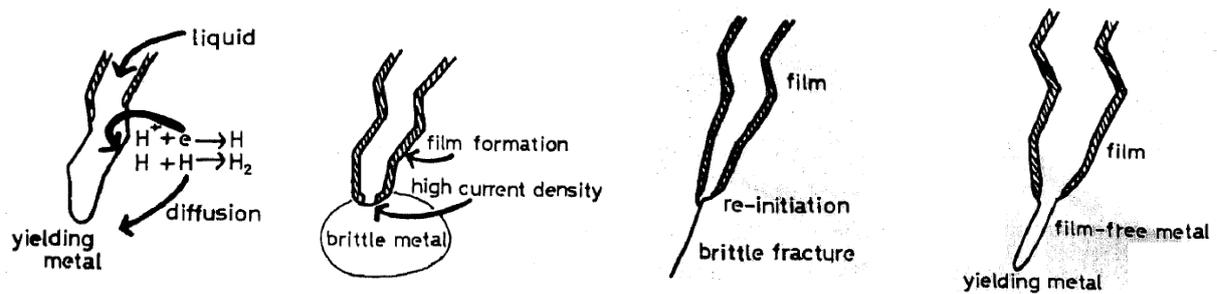
## HYDROGEN EMBRITTLEMENT MODELLE

**Grundidee:** Die Phänomene transkristalline SRK und Wasserstoffversprödung, *Hydrogen Embrittlement* oder kurz HE, zeigen einige Gemeinsamkeiten: So werden

beiden Schädigungsformen eine Inkubationszeit für die Rissinitiierung, ein diskontinuierlicher Rissfortschritt und eine Grenzspannung für ihr Auftreten zugeschrieben [2]. Es handelt sich um eine elektrochemisch induzierte Wasserstoffrissbildung und wird daher auch kathodische SRK [64,181,182,183] genannt, da der Wasserstoff in Folge der kathodischen Teilreaktion entsteht. Die versprödende Wirkung und ein lokalisiertes Abgleiten durch ein Absenken der SFE konzentriert sich bei diesen Modellen immer auf eine Zone rund um die Rissspitze, die sich auf Grund der hohen Spannungen durch eine erhöhte Wasserstoffdiffusion auszeichnet [3].

**Mechanismus:** Der Mechanismus ist eines *Film-Formation-Cleavage* Mechanismus in **Abbildung 2-12** dargestellt.

- Die Initiierung in siedender 45 Wt% MgCl<sub>2</sub>-Lösung findet durch anodische Auflösungsprozesse an Gleitstufen in Folge einer ersten Spannungsüberhöhung [3,54,184,185] an der Oberfläche statt. Je höher die externe Spannung, oder je größer die bereits vorhandene Spannungsüberhöhung ist, umso weniger Zeit braucht die Korrosion zur Generierung des ersten kritischen Keims.
- Die elektrochemischen Prozesse führen zur Wasserstoffentwicklung, dieser konzentriert sich nahe der Rissspitze und versprödet das umliegende Material.
- An den Rissflanken wird eine Deckschicht gebildet, die vor weiterer Auflösung schützt.
- Der durch die Schicht stark lokalisierte anodische Angriff schärft die Rissspitze und die daraus resultierende Spannungskonzentration im versprödeten Material führt auf Grund des durch den Wasserstoff behinderten Gleitverhaltens zum Spaltbruch, der sich bis zum Ende der versprödeten Zone fortsetzt.
- Plastische Verformung stoppt den Riss bei Erreichen des unbeeinflussten Materials.
- Der Rissfortschritt findet durch eine sich wiederholende Abfolge schneller Spaltbrüche in durch Wasserstoff versprödetem Material statt.



**Abbildung 2-12:** Film-Formation-Cleavage Mechanismus als Beispiel für einen Rissfortschritt durch lokale Wasserstoffversprödung [3]

**Diskussion:** Die kathodische Teilreaktion stellt eine Wasserstoffquelle dar [23,186], wobei zur Entstehung von kathodischer SRK einige Voraussetzungen zu erfüllen sind [15,76]:

1. Für eine entsprechende Eintrittsgeschwindigkeit von atomarem Wasserstoff muss eine ausreichende Oberflächenkonzentration an adsorbierten H-Atomen und eine Rekombinationshemmung an der Oberfläche vorhanden sein.
2. Niedrige pH-Werte und die Absenz von Sauerstoff als konkurrierende kathodische Teilreaktion wirken sich begünstigend auf die Wasserstoffabsorption aus.
3. Das Ruhepotential muss im Aktivbereich liegen.
4. Äußere aufgebrachte Spannungen oder Eigenspannungen im Werkstoff führen zu einer lokalen Agglomeration und darauffolgenden Rekombination der adsorbierten Wasserstoffatome, wodurch Binnenspannungen im Material aufgebaut werden.

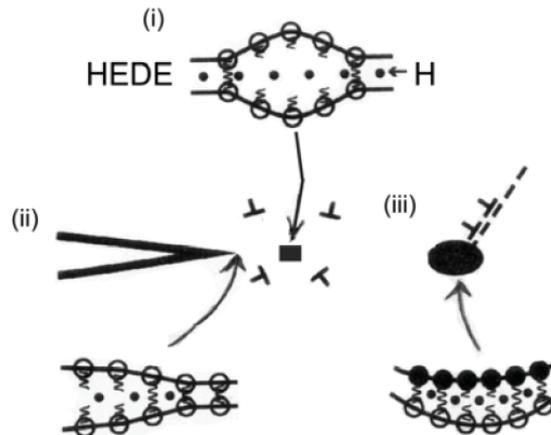
Es besteht weitgehende Übereinstimmung darin, dass eine hohe lokale Agglomeration von Wasserstoff in Zugspannungsfeldern von Gefügeinhomogenitäten wie Versetzungen nach der Theorie von Pressouyre [187] eine maßgebliche Vorbedingung für den Mechanismus der Wasserstoffversprödung darstellt. Ein stabiler austenitischer Gefügestand gilt in Folge der hohen Verformungsfähigkeit und der reduzierten Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Allgemeinen als nicht empfindlich [15,76]. Wohl aber nimmt absorbiertes Wasserstoff Einfluss auf das Werkstoffverhalten an sich.

## DECOHESION MODELL

**Grundidee:** Die Entstehung, die Aufnahme und die hohe lokale Konzentration von Wasserstoff können eine Dekohäsion der Atombindungen innerhalb des Metallgitters [22,29,183,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197], also ein bevorzugtes Trennen durch Normalspannungen anstelle von Gleitvorgängen, hervorrufen.

**Mechanismus:** In **Abbildung 2-13** ist das Modell der wasserstoffinduzierten Dekohäsion, oder *Hydrogen-Enhanced Decohesion* kurz HEDE, schematisch dargestellt.

- Der Versprödungseffekt resultiert aus einer hohen Wasserstoffkonzentrationen in Bereichen dreiaxialer Spannungen [187] oder an Einschluss/Matrix Grenzflächen in der plastischen Zone vor der Rissspitze [188].
- Dort ist die H-Konzentration lokal derartig erhöht, dass es zu einer Reduktion der Kohäsionskräfte – Anziehungskräfte – zwischen den Metallatomen bzw. der Bruchzähigkeit [22,188] kommt. Die Schwächung der Bindungen wird auf einen Ladungstransfer vom s-Elektron des Wasserstoffes in die 3d-Schale der Metallatome zurückgeführt, wodurch es zu einer Änderung in der Elektronendichte kommt [188,198].
- Auf die Rissfront schneidende, aktivierte Gleitebenen wirkt die örtliche Wasserstoffkonzentration SFE-senkend, wodurch eine Erhöhung der Versetzungsaktivität und gleichzeitig eine Lokalisierung des Gleitens auftritt [196].
- Durch die Absenkung der SFE werden bevorzugt *Lomer-Cottrell Barrieren* ausgebildet, die eine weitere Versetzungsbewegung in den Gleitebenen blockieren.
- Aus der Versetzungsaufstauung resultiert ein extrem erhöhter Spannungszustand. Quergleiten ist durch die Versetzungsaufspaltung nicht möglich, wodurch es stattdessen zur Dekohäsion entlang der Gleitebene oberhalb eines kritischen Spannungswertes kommt [196].
- Der dadurch initiierte Mikroriss breitet sich entlang von Korngrenzen oder Gleitebenen sowohl nach rückwärts zur Hauptrissfront als auch vorwärts in das Grundmaterial aus, wobei er die versprödete Zone durchstößt und plastisch aufgefangen wird. Dieser Vorgang wiederholt sich.



**Abbildung 2-13:** Schematische Darstellung des HEDE-Mechanismus [188]; (i) Wasserstoff im Metallgitter, (ii) adsorbierter Wasserstoff an der Risspitze, (iii) Wasserstoff an der Grenzfläche Einschluss-Matrix

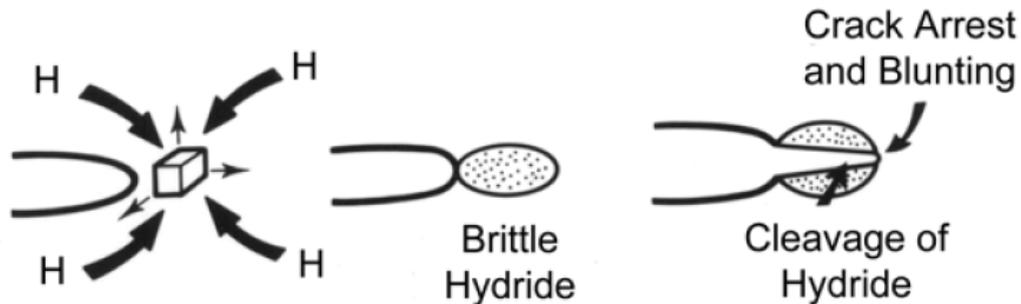
**Diskussion:** Direkte experimentelle Beweise für eine Dekohäsion auf Grund von Wasserstoff sind nur schwer zu bewerkstelligen. Daher bieten auch hier nur theoretische Berechnungsansätze einen ersten Zugang. Dabei steht zumeist die Theorie der reduzierten Elektronendichte und damit eine Schwächung der Atombindungen im Mittelpunkt [199,200]. Als einzigen Anhaltspunkt für eine geschwächte Bindung ist das einfachere Feldverdampfen von Oberflächenatomen unter Wasserstoffbeladung [201].

## HYDRIDE MODELL

**Grundidee:** Die Bildung von spröden, spannungsinduzierten Hydriden [202,203] wirkt als Versetzungsbarriere oder kann selbst Sprödbrech begünstigende Pfade bilden [76].

**Mechanismus:** In **Abbildung 2-14** nach Lynch [188] ist die Hydridbildung und das anschließende spröde Risswachstum schematisch dargestellt.

- Wasserstoff diffundiert bevorzugt in Bereiche hoher Zugspannungen vor der Risspitze.
- Durch lokal hohe Konzentrationen kommt es zur Bildung von stabilen oder instabilen, spröden Hydriden.
- Der Riss schreitet spröde durch die Hydridphase fort und wird in der duktilen Matrix durch plastische Verformung aufgefangen.
- Vor der neuen Risspitze wiederholt sich dieser Vorgang.



**Abbildung 2-14:** Schematische Darstellung des Risswachstums auf Grund spannungsinduzierter Hydridbildung nahe der Rissspitze [188]

**Diskussion:** Dieses Modell gilt für hydridbildende Metalle, wie z.B. Ti und Ti-Legierungen sowie hochschmelzende Metalle (Zr, Nb, V, Ta). Hydride wurden an beiden Seiten der Rissflanken von Bruchflächen gefunden. Risshaltemarken wurden ebenfalls dokumentiert, die auf einen diskontinuierlichen Fortschrittsprozess hindeuten [188]. Für austenitische Stähle ist eine Hydridbildung während SRK nicht dokumentiert.

### HYDROGEN-INDUCED MARTENSITE MODELL

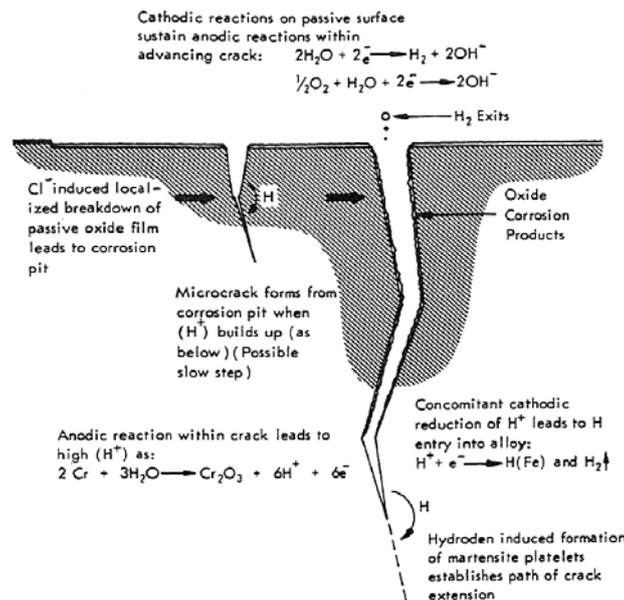
**Grundidee:** Das Modell der wasserstoffinduzierten Martensitbildung [204,205,206] wird als Grund für die Bildung von SRK in metastabilen austenitischen Stählen herangezogen. Durch die Aufnahme von Wasserstoff ins Gitter, wird die Umwandlung des metastabilen Austenits in Martensit begünstigt [76,118,207,208].

**Mechanismus:** Es sind mehrere Mechanismen für einen Rissfortschritt denkbar [209]. Das Modell ist in **Abbildung 2-15** illustriert.

- Die SRK-Initiierung findet durch einen Lochkorrosionsprozess statt [50].
- Wasserstoff wird bei der kathodischen Teilreaktion oder durch Hydrolyse von gelösten Metallionen gebildet.
- Durch hohe Wasserstoffkonzentrationen vor der Rissspitze kommt es bevorzugt entlang von Gleitbändern zur Umwandlung des metastabilen Austenits in Martensit.
- Für den Rissfortschritt werden verschiedene Möglichkeiten angegeben:
  - Die vor dem Rissgrund umgewandelten Martensitplatten führen durch die Abnahme der Duktilität [35] zu einem spröden Versagen.

- Bei gleicher chemischer Zusammensetzung wird der Martensit schneller aufgelöst als der Austenit [18].
- Es kommt zu einem Spalten der Martensit/Austenit-Grenzflächen.

Der Mechanismus zählt zu einer weiteren Variante des diskontinuierlichen Risswachstums durch lokalen Wasserstoffeinfluss [207].



**Abbildung 2-15:** Modell der Rissinitiierung und des Rissfortschrittes austenitischer Edelmetalle in chloridhaltiger Umgebung [50]

**Diskussion:** Die Anwesenheit einer Martensitphase konnte durch Ergebnisse von Birley und Tromans [206] an einem 304L in MgCl<sub>2</sub> bestätigt werden. Es besteht die Annahme, dass die SFE einen maßgeblichen Einfluss auf die Martensitumwandlung hat. Im kubisch flächenzentrierten Gitter sind Stapelfehler Bezirke hexagonaler Anordnung von Kristallebenen, erzeugt durch eine Versetzungsaufspaltung. Es wird vermutet, dass die Umwandlung in raumzentrierten α'-Martensit über hexagonalen ε-Martensit abläuft, und das Auftreten von Stapelfehlern demnach mit dem Beginn der martensitischen Umwandlung prinzipiell zusammenhängt [64]. Einzelne Untersuchungen zeigen, dass auch bei stabilen Austeniten mit 20 % Ni und 25 % Cr, die normalerweise auch bei 4 K keinen Verformungsmartensit bilden, wasserstoffinduzierte Martensitphasen beobachtet wurden [50]. Es gibt jedoch mehrere Belege dafür, dass das Modell die SRK austenitischer Stähle nicht erklären kann, u.a. die Tatsache, dass SRK auch oberhalb der Martensitbildungstemperatur möglich ist [76]. Die Beobachtung, dass SRK bei

Austeniten auch noch bei Legierungen mit 30 bis 40 Wt% Nickel ohne Martensitumwandlung vorkommt, lässt daran zweifeln, dass dem auf Rissflanken nachweisbaren Martensit mehr Bedeutung als der einer eher zufälligen Begleiterscheinung zukommt.

### HYDROGEN-ENHANCED LOCALIZED PLASTICITY MODELL

**Grundidee:** Dieses Modell schlägt einen Bruchmechanismus aus alternierenden  $\{111\}$  Ebenen vor. Zugrunde gelegt wird eine durch die Aufnahme von Wasserstoff lokal begünstigte Plastizität [23,210,211,212,213,214]. Interstitiell gelöster Wasserstoff führt rund um mobilen Versetzungen und an Versetzungshindernissen zu einem lokalen *Softening* des Materials [188,215,216,217,218,219,220]. Der *Softening Effect* entsteht dadurch, dass bei einer ausreichenden Diffusionsrate eine Wasserstoffanordnung entsteht, welche das elastische Spannungsfeld ändert und die elastische Gesamtenergie minimiert. Dadurch sinkt der Widerstand für Versetzungsbewegung und die Versetzungsgeschwindigkeit wird erhöht. In der plastischen Zone vor der Risspitze tritt eine lokalisierte Verformung auf, die durch einen Rissfortschritt auf Grund Mikroporenkoaleszenz charakterisiert ist.

**Mechanismus:** In **Abbildung 2-16** ist der HELP-Mechanismus, *Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity*, schematisch dargestellt. Magnin *et al.* [221,222] beschreiben das elementare Rissfortschrittsereignis nach praktischen Versuchen im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ . Daraus wurde auf eine starke Wechselwirkung zwischen Korrosion und den lokalen Plastizitätseigenschaften der Rissspitzen geschlossen [223]. Das Modell nach Delafosse und Magnin [221] gliedert sich in folgende Schritte:

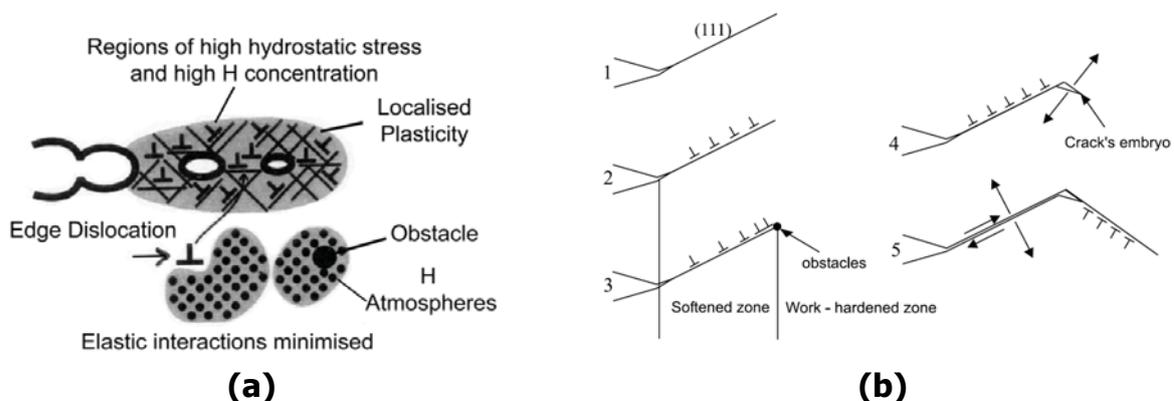
- Die Ausbildung eines kritischen Defekts durch lokale anodische Auflösung oder mechanische Depassivierung ermöglicht die Bildung und das Eindringen von Leerstellen (anodische Auflösung) und Wasserstoff (kathodische Reaktion) an der Risspitze. Dieser Vorgang findet vorzugsweise entlang von  $\{111\}$  Gleitebenen statt.
- Der bei der Korrosion entstehende Wasserstoff führt zu einer erhöhten Plastizität [181,217,224,225]. Eine zunehmende Lokalisierung des Gleitens in austenitschen

Stählen unter kathodischer Wasserstoffbeladung wurde bestätigt [19]. Des Weiteren stellten Ferreira *et al.* [226] eine erhöhte Versetzungsdichte in Aufstauungen unter Spannung und unter Anwesenheit von Wasserstoff in einem 25Cr20Ni-Stahl fest. Ein plastisches Abstumpfen ist dadurch reduziert. Die lokalisierte anodische Auflösung führt zu einer Leerstellenübersättigung in der Rissspitzenumgebung, wodurch ein lokaler Entfestigungseffekt sowie ein lokaler Anstieg der Wasserstofflöslichkeit hervorgerufen wird. Die Korrosion spielt somit eine essentielle Rolle, ist aber nur indirekt am Rissfortschritt beteiligt.

- In einiger Entfernung zur Rissspitze, wechselwirken die emittierten Versetzungen mit Hindernissen, die beim Aufbringen der Spannung gebildet wurden. Zwei Zonen entlang der Gleitebene werden für möglich erachtet: Eine Diffusionszone (erhöhter Plastizität) nahe der Oberfläche und ein verfestigter Bereich in einigem Abstand von der Rissspitze. Die Grenze zwischen diesen beiden Zonen kann als mobiles Hindernis betrachtet werden. Dieses führt zur Bildung von Versetzungsaufstauungen, wodurch sich die lokale Spannung erhöht. Dabei tritt in Folge einer hohen H-Konzentration in dem unter hydrostatischem Zug stehenden Bereich vor der Rissspitze ein lokalisiertes Plastifizieren ein [188].
- Die Abnahme des *lokalen* oder *effektiven kritischen Spannungsintensitätsfaktors*  $k_{IC}$ , der an der Rissspitze vorliegt, wird auf eine Abschirmung durch sich ausbildende Versetzungsstrukturen zurückgeführt. Die lokale Absenkung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors resultiert in weiterer Folge in einem spröden Rissfortschritt. Der Risskeim wird nach einem von Stroh [227] postulierten Mechanismus vor der Rissspitze gebildet.
- Für ein sprödes, transkristallines Versagen durch Mikrosplattbrüche auf Grund der begrenzten Verformungsmöglichkeiten ist der Versetzungsaufstau an Hindernissen wie *Lomer-Cottrell Locks* das zentrale Element im SRK-Bruchprozess: Zum einen entsteht dadurch eine Halteposition für den Rissfortschritt und ein Ort für eine periodische Rissablenkung, wie sie im Experiment beobachtet wird. Zum anderen hat diese den Effekt des temporären Blockens der mobilen Versetzungsverteilung, wodurch dem Wasserstoff die nötige Zeit zum Diffundieren und Segregieren an die Versetzungen gegeben wird. Die besondere Konfiguration von aufgestauten

Versetzungen an der Risspitze begünstigt die Mode I Belastung (uniachsialer Zug) der aktiven Gleitebene, welche die Rissfront schneidet. Diese Anordnung verschiebt die theoretische Spannungssingularität von der Risspitze zur Spitze des Staus und fördert damit die Rissabweichung entlang einer symmetrischen Gleitebene [228,229]. Es wird darauf hingewiesen, dass diese Modellvorstellung der Versetzungs-anordnung nicht für die ganze plastische Zone um die Risspitze gilt. Es handelt sich dabei um eine Region höchst lokalisierter Plastizität nahe der SRK-Risspitze, die in der eigentlichen plastischen Zone, die sich rund um einen SRK-Riss ausbildet, eingebettet ist. Es wird von einer SRK-Prozesszone gesprochen. In dieser Prozesszone ist, wie bereits angesprochen, die kritische Spannungsintensität um eine Größenordnung niedriger, als makroskopisch durch bruchmechanische Untersuchungen beobachtet [230,231,232].

- Wasserstoff senkt die Kohäsionsenergie auf den  $\{111\}$  Mikrofacetten soweit, dass die Normalspannungen ausreichen, um den Riss entlang dieser Gleitebene zu öffnen. Versetzungen werden entlang einer symmetrischen Gleitebene emittiert und schirmen die neue Risspitze ab.
- Von diesem Vorgang wird angenommen, dass er zu einem periodischen Wechseln der Rissebenen führt. Ein Zick-Zack-förmiges Mikroreißen findet auf  $\{111\}$  Ebenen statt. Durch das duktile Verhalten des übrigen Materials kommt es zu einer Spannungsrelaxation, die einen Rissstopp verursacht. Fortschreitende Korrosionsreaktionen führen zu einer erneuten Initiierung, wodurch sich ein diskontinuierlicher Versagenscharakter erklären ließe [2].



**Abbildung 2-16:** (a) Schematische Darstellung des HELP-Mechanismus, unter Beinhaltung eines Mikroporen-Koaleszenz Prozesses und lokalisierter Verformung in Zonen hoher H-Konzentration [188], (b) Rissfortschritt nach Delafosse und Magnin [221]

**Diskussion:** Auch dieses Modell, so unterschiedlich es auch zum vorher beschriebenen *Slip Dissolution Modell* ist, zählt ebenfalls zu den anerkannten Ansätzen für dieses Werkstoff/Medium System. Die Theorie des elastischen Abschirmens von Spannungen durch gelöste Atome oder mobile interstitielle Wasserstoffatmosphären besagt, dass die mechanischen Wechselwirkungen durch Änderung des Spannungszustandes verringert werden. Dadurch kommt es zu einem sogenannten *Shielding* der Versetzungen vor den vollen rücktreibenden Kräften diverser Hindernisse [215,216,217,218,219,220]. Dieser Effekt wird für Stähle bei Temperaturen zwischen -180 und 200 °C angenommen [216,217,218]. Dadurch wird zum einen die Bewegung als auch die Generierung von Versetzungen begünstigt und die Abstände in den *pile-ups* sowie das Quergleitverhalten reduziert [233].

Gelöstem Wasserstoff wird sowohl eine verfestigende [234] als auch eine entfestigende [210] Wirkung zugesprochen, abhängig vom Material, dessen Reinheit, der Dehnrates und der Temperatur. Die metallphysikalischen Wechselwirkungen sind vom Mechanismus her noch nicht vollständig geklärt und führen nach teilweise sich widersprechenden experimentellen Befunden zu zahlreichen hypothetischen Annahmen und sehr unterschiedlichen Mechanismen [235]. Diverse Effekte, die durch das Beladen mit Wasserstoff entstehen, können das intrinsische Entfestigen nach dem *Slip Softening Model* nach Beachem [210] überdecken. Birnbaum *et al.* [216] beschreiben, dass bei makroskopischen Versuchen zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, eine Abhängigkeit von der Art des Beladevorgangs mit Wasserstoff vorliegt. Die Wechselwirkungen gelöster Atome, und hier im Speziellen Wasserstoff, sind nicht eindeutig vorhersagbar. Für CrNi-Stähle erscheint es, als könnten Langsamzugversuche ein Vergrößern und Lokalisieren der Dehnungen bzw. ein vermehrtes Abgleiten bestätigen [236]. *In-situ* TEM-Untersuchungen bestätigen eine begünstigte Versetzungsmobilität durch Auslagern in  $MgCl_2$  [237]. Dabei wurde weiter festgestellt, dass durch die Bildung eines Passivfilmes Zugspannungen im Substrat initiiert werden [237].

Delafosse und Magnin [221] argumentieren, dass für die mechanischen Eigenschaften das kollektive Verhalten der Versetzungen eine Rolle spielt und nicht einzelne Eigenschaften und, dass gerade die langreichweitigen Wechselwirkungen nur bei

bestimmten Konfigurationen, wie Versetzungsaufstauungen und gut definierten Versetzungsstrukturen [221,238] eine maßgebliche und vor allem makroskopisch detektierbare Rolle spielen. Diese Effekte werden in einem Mikromaßstab bei SRK nahe der Rissspitze vermutet [221].

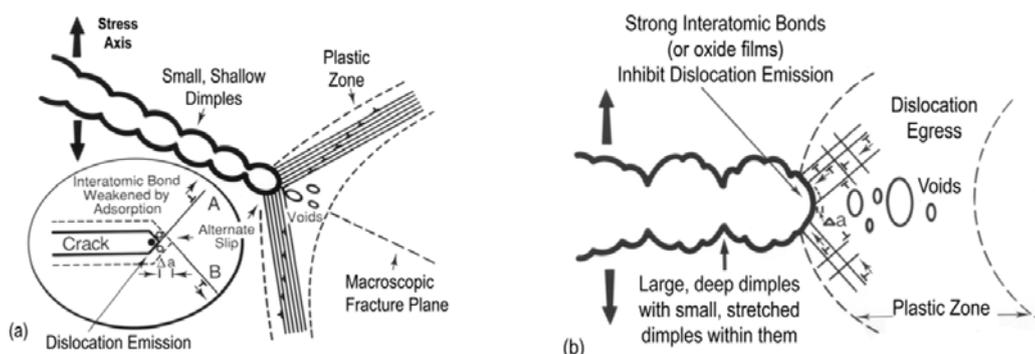
### ADSORPTION-INDUCED DISLOCATION EMISSION MODELL

**Grundidee:** Lynch [181,188,239,240,241,242,243,244,245,246,247] hat in einer Reihe von Veröffentlichungen an diversen Material/Medium Systemen immer wieder auf die Ähnlichkeiten in der Bruchcharakteristik von wasserstoffinduziertem Versagen und Flüssigmetallversprödung hingewiesen. Er hat dies auf einen Prozess, kurz AIDE für *Adsorption-Induced Dislocation Emission*, zurückgeführt, der durch Adsorption spezifischer Spezies an der Oberfläche eine Versetzungsemission auslöst.

**Mechanismus:** Dieser Mechanismus basiert auf einer wasserstoffinduzierten Schwächung der zwischenatomaren Bindungen in den oberflächennahen Bereichen, vergleichbar mit dem HEDE-Mechanismus, aber der Rissfortschritt findet durch ein lokalisiertes Abgleiten ähnlich dem HELP-Mechanismus statt. In **Abbildung 2-17** ist das AIDE-Modell dem normalen duktilen Risswachstum gegenübergestellt.

- Der adsorbierte Wasserstoff wirkt schwächend auf die Atombindungen des Werkstoffes an der Oberfläche und erleichtert damit das Entstehen von Versetzungen an der Rissspitze [188]. Dabei wird davon ausgegangen, dass es durch die Adsorption zu Änderungen der Gitterstruktur an der Oberfläche kommt (Relaxationen, Rekonstruktionen). Eine schwache Adsorbat/Substrat-Bindung begünstigt eine Versetzungsemission [248,249].
- Durch Wasserstoffadsorption wird die Versetzungsemission von der Rissspitze aus begünstigt, wodurch die angeregte Versetzungsaktivität zu einem größeren Anteil am Rissfortschritt beiträgt. Im Gegensatz dazu werden bei einem reinen duktilen Versagen die Versetzungen in der plastischen Zone gebildet und dringen an der Rissspitze aus, wodurch es in der plastischen Zone zur Bildung von Mikroporen kommt, die im weiteren Bruchverlauf mit der Rissspitze zusammenwachsen [188].

- Durch die verbesserte Versetzungsbewegung kommt es zu einer Bildung von Mikroporen an Ausscheidungen oder an Schnittebenen von Gleitbändern. Diese Porenbildung wird für das Beibehalten kleiner Radien und Rissöffnungswinkel verantwortlich gemacht.
- Das Zusammenwachsen von Rissen mit Poren erfolgt durch kleinere Dehnungen und unter Ausbildung flacherer Grübchen.
- Transgranularer Rissfortschritt entsteht damit durch alternierendes Abgleiten an Gleitebenen auf beiden Seiten des Risses, um die rücktreibenden Spannungen der zuvor emittierten Versetzungen zu minimieren. Damit ergäbe sich theoretisch für eine  $\{111\}$  oder  $\{112\}$  Gleitebenen eine makroskopische  $\{100\}$  Rissfortschrittsrichtung. Abweichungen können durch divergierende Spannungsverhältnisse in den Gleitebenen oder lokale Unterschiede in der Porenbildung entstehen [188].



**Abbildung 2-17:** Schematische Darstellung (a) des AIDE-Mechanismus für transgranulares Risswachstum, durch alternierendes Abgleiten der Rissspitzen und Porenbildung in der plastischen Zone vor den Rissen kommt es zur Koaleszenz von Rissen und (b) duktilen Risswachstum durch Koaleszenz von Rissen durch Poren ausgelöst durch nahe an der Rissspitze entstandene Versetzungen [245]

**Diskussion:** Wasserstoffadsorption kann in wässrigen Medien durch Dissoziation von Wassermolekülen sowie durch chemische oder elektrochemische Vorgänge von statten gehen [250]. Dabei spielen viele Einflussfaktoren wie Potential, pH-Wert, Konzentrationen und konkurrierende Adsorptionsspezies, sowie Substratmaterial, Dehnungen, Temperatur, Oberflächenkristallographie, Bedeckungsgrad und Oberflächenrauigkeit eine wichtige Rolle [250,251,252,253,254,255,256,257,258,259]. Die interstitiellen Gitterplätze an der Oberfläche und den ersten Atomschichten stellen

tiefere Fallen für den Wasserstoff dar, als die interstitiellen Gitterplätze im Inneren des Materials. Oberflächenreaktionen an Rissspitzen können durch erhöhte Spannungen und Dehnungen sowie Unterschiede in Krümmungen anders oder verbessert ablaufen, als vergleichsweise an flachen Oberflächen. Feldionenmikroskopische Untersuchungen [260], atomistische Berechnungen [261,262,263] und *in-situ* TEM-Untersuchungen an Folien diverser Werkstoffe [215,216,217,218,219,220] haben gezeigt, dass Wasserstoff unter bestimmten Voraussetzungen eine Versetzungsemission hervorrufen kann.

## 2.4 Resümee der Literaturlauswertung

Aus der Diskussion der einzelnen Modelle hat sich gezeigt, dass SRK unbedingt als Zusammenspiel grundsätzlicher medien- wie auch materialspezifischer Voraussetzungen gesehen werden muss, die in Summe den SRK auslösenden mechano-chemischen Synergieeffekt generieren. Zusätzlich gibt es Bedingungen, die zu einer begünstigten Initiierung, einem beschleunigten Rissfortschritt oder einem Wechsel im Propagationsweg führen und die damit die Aufmerksamkeit bei Untersuchungen gänzlich auf sich ziehen können. Dazu zählen Phasentransformationen wie stabile und metastabile Hydridbildung oder die wasserstoffinduzierte Martensittransformation bei metastabilen austenitischen Stählen. In manchen Korrosionssystemen scheinen diese Mechanismen SRK auch maßgeblich zu begünstigen, für andere spielen diese Prozesse allerdings keine Rolle. Beides kann für das hier vorliegende System ausgeschlossen werden, da zum einen eine Hydridbildung austenitischer Stähle nicht bekannt ist und eine Martensitumwandlung bei ebenso SRK anfälligen Superausteniten nicht auftritt. Der Großteil der Modellansätze sieht den Haupteinflussfaktor im Wasserstoff begründet. Der konventionelle Versprödungsmechanismus durch die Absorption von Wasserstoff, der auf Grund einer Rekombination der Wasserstoffatome nach der *Drucktheorie* zum plötzlichen spröden Versagen von hochfesten Stählen führen kann, ist bei lösungsgeglühten austenitischen Stählen auf Grund der hohen Duktilität nicht bekannt. Eine Dekohäsion der atomaren Bindungen in Folge einer Wasserstoffabsorption stützt sich hauptsächlich auf theoretische Berechnungen. Ein experimenteller Nachweis, dass eine Wasserstoffbeladung allein zu einem durch Dekohäsion ausgelösten spröden Bruch

austenitischer Werkstoffe führen kann, fehlt. Als akzeptiert gilt ein doch maßgeblicher lokaler Einfluss von Wasserstoff auf die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften austenitischer Stähle. Das *Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity Modell* (HELP) basiert auf einem die Verformung lokalisierenden und gleichzeitig verformungsbegünstigenden Einfluss des Wasserstoffs für rissspitzennahe Bereiche. Die Art des Rissfortschritts in diesem HELP-Modell geht auch auf die kristallographische Erscheinung der resultierenden Bruchflächen ein. Wenig Beachtung findet dabei die Initiierung und die Rolle der elektrochemischen Auflösung. Elektrochemische Prozesse werden in diesem Modell nur indirekt als Wasserstoffquelle benötigt. Dennoch stellt dieser Ansatz einen akzeptierten Mechanismen für den Rissfortschritt in dem vorliegenden Korrosionssystem dar. Eine andere Form des Wasserstoffeinflusses auf die lokalen mechanischen Eigenschaften bietet das *Adsorption-Induced Dislocation Emission Modell* (AIDE), welches im Speziellen durch adsorbierten Wasserstoff eine begünstigte Versetzungsemission an der Rissspitze und damit eine begünstigte Plastizität postuliert. Das AIDE-Modell wurde an dem Phänomen der Flüssigmetallversprödung aufgestellt und durch experimentelle Vergleiche auch auf SRK ausgeweitet. Ein Rissfortschritt durch Mikroporenkoaleszenz konnte allerdings noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Das *Adsorption Modell* geht ebenfalls von einer Beeinflussung der atomaren Bindungen an der Oberfläche aus, postuliert aber in weiterer Folge einen spröden Rissfortschritt. Auch in diesen auf Adsorption basierenden Modellen spielt die elektrochemische Komponente nur am Rande eine Rolle. Die in experimentellen Untersuchungen beobachtete Abhängigkeit vom Potential oder dem pH-Wert fließen nicht in die Mechanismen ein. Die lokale Entfestigung durch eine elektrochemisch begünstigte Leerstellenbildung nach dem *Vacancy Modell* liefert keine Erklärung für die Medienabhängigkeit von SRK. Demzufolge würde jede elektrochemische Auflösung an spannungsbehafteten Werkstoffen zu Rissen führen können, wofür es aber keinerlei experimentelle Untermauerung gibt. Ebenso wenig experimentell bekräftigt ist das von Galvele postulierte *Surface Mobility Modell*, welches in der Literatur bereits kontrovers diskutiert wurde. Dabei wurden die getroffenen Annahmen kritisch hinterfragt und als nicht zureichend befunden, wodurch dem Modell neben der experimentellen auch die theoretische Grundlage entzogen scheint. Die Ausbildung von Schichten oder medienbeeinflusster Zonen an der Oberfläche z.B. in

Folge selektiver Auflösung wird in den *Film-Induced Cleavage Modellen* als Grundlage für einen diskontinuierlichen, spröden Rissfortschritt gesehen. Speziell gut haftenden, „dicken“ Oxidschichten wird diese Eigenschaft zugesprochen. Eine Erklärung für die feinen Bruchstrukturen liefert das Modell jedoch nicht, da spröde Risse normal keine kristallographischen Orientierungen besitzen. Außerdem wird für austenitische Stähle die Dicke der sich ausbildenden Schicht als nicht ausreichend erachtet, um einen spröden Rissfortschritt zu initiieren. Deckschichten aus sekundären Korrosionsprodukten können zwar spröde sein, haften allerdings nur unzureichend am Grundmaterial und besitzen keine kristallographische Beziehung zum Grundmaterial. Einen anderen Zugang liefert das *Slip Dissolution Modell*, wobei ein sich abwechselnder Prozess des Abgleitens, Auflösens und sich Repassivieren zugrunde gelegt wird. Dieser Modellansatz ist neben dem HELP-Modell ebenfalls umfassend ausgearbeitet, da er auch hauptsächlich auf Ergebnissen aus Untersuchungen am vorliegenden Korrosionssystem basiert. Die Schwierigkeit dieses Modells besteht darin, ein weiteres Abgleiten nach dem Repassivierungsschritt plausibel zu erklären. Andererseits besteht für die Annahme der Repassivierung einer aktiven Risspitze bei gleichbleibenden oder sich sogar verschärfenden Bedingungen auf Grund einer lokalen Ansäuerung ebenfalls Erklärungsbedarf. Diese Ansäuerung bzw. eine spezielle Form der Lochkorrosion wird im *Tunnelmodell* postuliert. Die Bildung von Korrosionstunneln wird als Sonderfall betrachtet und tritt auch ohne mechanische Spannungen auf. Demnach ist die Tunnelbildung allein nicht verantwortlich für SRK an austenitischen Stählen. Allerdings zeigt dieses Modell eine Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen lokalisierter anodischer Metallauflösung und mikroduktilen Bruchverhalten. Zusammenfassend zeigt sich, dass keines der beschriebenen Modelle alle auftretenden Aspekte hinreichend befriedigend beschreiben kann.

## 3. EXPERIMENTELLE ARBEITEN

### 3.1 Werkstoffe und Medienauswahl

#### WERKSTOFFE

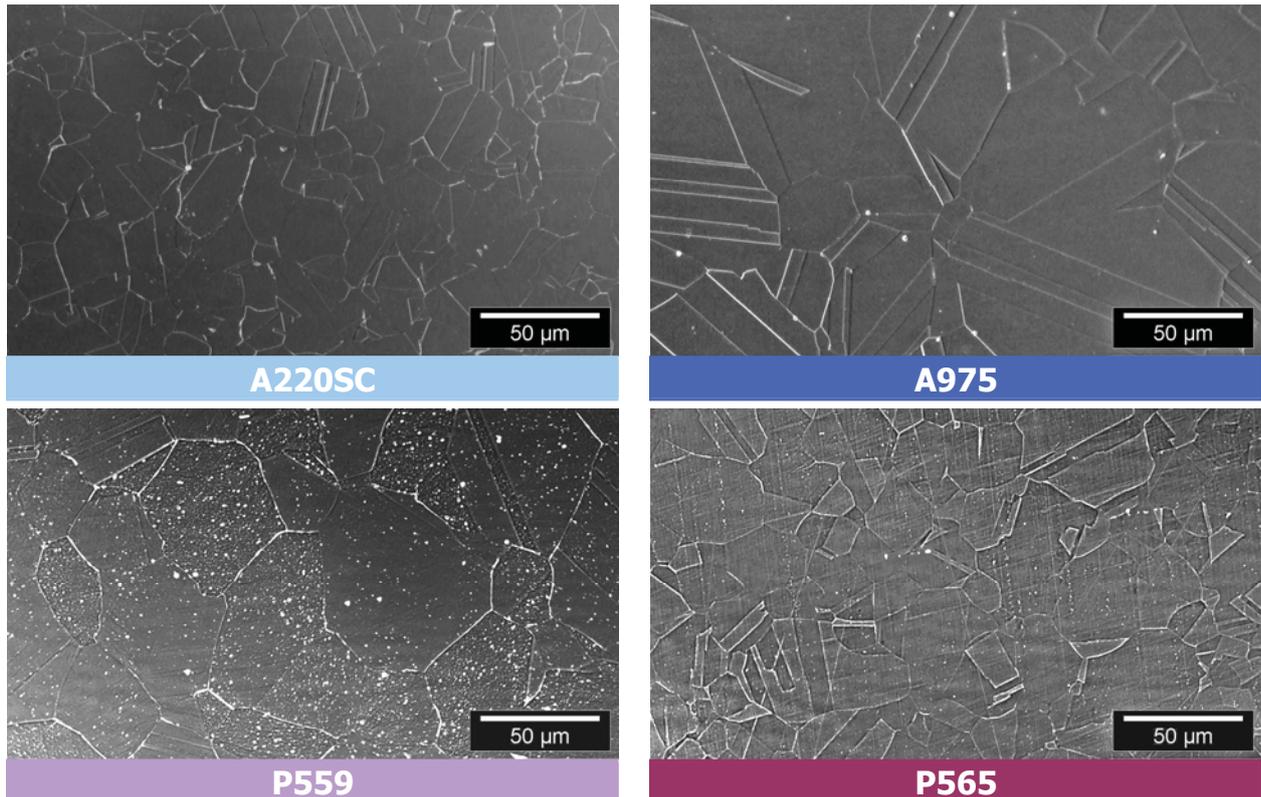
Austenitische Stähle besitzen ein dicht gepacktes, kubisch-flächenzentriertes (kfz) Atomgitter. Charakteristisch hierfür ist eine von der Höhe der Stapelfehlerenergie (SFE) abhängige Zwillingsbildung sowie eine hohe Duktilität und Verfestigungsneigung. Der Grad der Ausbildung dieser Charakteristika hängt maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung ab. Da es sich bei der austenitischen Phase um die Hochtemperaturphase des Eisens handelt, müssen legierungstechnische Voraussetzungen geschaffen werden, um das flächenzentrierte Gitter bis Raumtemperatur und darunter metastabil oder stabil zu erhalten. Es werden zwei Stabilisierungskonzepte angewendet, wobei das eine auf das Legieren von FeCr mit Ni und das andere mit MnN basiert. Bei letzterem dient das Mangan neben seiner intrinsischen Eigenschaft der Austenitstabilisierung dazu, eine hinreichende Menge Stickstoff im Gefüge zu lösen.

Es wurden je zwei Werkstoffqualitäten für CrNi- und CrMnN-Stähle ausgewählt. Die Legierungsauswahl wurde mit Hinblick auf eine möglichst stark unterschiedliche Legierungslage getroffen. Es wurde je ein Stahl mit niedrigem und mit hohem Anteil an Legierungselementen untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen sowie die Farbcodierung, welche in der weiteren Arbeit für die einzelnen Werkstoffe verwendet wird, sind in **Tabelle 3-1** zusammengefasst.

**Tabelle 3-1:** Chemische Zusammensetzung (Wt%) und Farbcodierung der Werkstoffe A220SC, A975, P559 und P565

Mat.-Bez.	Cr	Ni	Mn	Mo	N
A220SC	16.0 – 18.0	10.0 – 14.0	1.0 – 2.0	2.0 – 3.0	0.1
A975	26.0 – 28.0	29.5 – 32.5	2.0 – 3.0	3.0 – 4.0	0.3
P559	17.0 – 19.0	< 0.5	18.0 – 20.0	1.0 – 2.0	0.8
P565	17.0 – 19.0	3.0 – 4.0	18.0 – 20.0	1.0 – 2.0	0.6

Es werden während der gesamten Arbeit die Bezeichnungen der Fa. Böhler Edelstahl AG beibehalten. Alle Werkstoffe wurden im lösungsgeglühten Zustand und in Form von 2 Meter langem Stangenmaterial mit Durchmessern von 26 – 27 mm geliefert. Zur Charakterisierung der lösungsgeglühten Gefüge wurden Schlitze in Längsrichtung aus dem Stangenmaterial präpariert und anschließend im Lichtmikroskop dokumentiert. Die Gefügebilder in 500-facher Vergrößerung sind in **Abbildung 3-1** dargestellt.



**Abbildung 3-1:** Gefüge der vier Werkstoffe, 500-fache Vergrößerung

Die mittleren und maximalen Korndurchmesser der einzelnen Werkstoffe wurden durch ein Linienverfahren bestimmt und sind in **Tabelle 3-2** wiedergegeben.

**Tabelle 3-2:** Mittlere und maximale Korngößen der untersuchten Materialien

Mat.-Bez.	A220SC	A975	P559	P565
<b>Mittlere Korngöße (µm)</b>	17	55	36	28
<b>Maximale Korngöße (µm)</b>	40	110	70	50

In lichtmikroskopischen Untersuchungen konnten keine Ausscheidungen in den Gefügen nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden alle Werkstoffe im lösungsgeglühten Zustand in einem Langsamzugversuch bei einer Dehnrage von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und Temperaturen von 25, 123 und 154 °C geprüft. 123 und 154 °C entsprechen den Prüftemperaturen der im Weiteren beschriebenen Versuche. Die Versuche bei 25 °C wurden an Luft und die bei erhöhten Temperaturen in wasserfreiem Glycerin durchgeführt. Die mechanischen Kennwerte Streckgrenze bei 0.2 % plastischer Dehnung ( $R_{p0.2}$ ), Zugfestigkeit ( $R_m$ ) und Bruchdehnung ( $\epsilon_f$ ) sind in **Tabelle 3-3** zusammengefasst.

**Tabelle 3-3:** Mechanische Kennwerte der untersuchten Werkstoffe im lösungsgeglühten Zustand bei Raumtemperatur (25 °C), 123 °C und 154 °C

Mat.-Bez.	Temperatur T (°C)	Streckgrenze $R_{p0.2}$ (MPa)	Zugfestigkeit $R_m$ (MPa)	Bruchdehnung $\epsilon_f$ (%)
A220SC	25	360	665	55
	123	290	560	52
	154	270	530	49
A975	25	375	840	65
	123	300	680	62
	154	250	650	63
P559	25	540	960	66
	123	390	840	65
	154	375	820	64
P565	25	510	890	56
	123	415	790	52
	154	380	770	50

Die Streckgrenzen der CrMnN-Stähle liegen verglichen mit den CrNi-Stählen abhängig vom Temperaturbereich um 35 bis 45 % höher. Bei allen Stählen nehmen sowohl die Festigkeitswerte als auch die Bruchdehnungen bei dieser für die standardmäßige Ermittlung von Festigkeitswerten niedrigen Dehnrage mit steigender Temperatur ab.

## MEDIENAUSWAHL

Die Literatur weist eine Vielzahl an Medien auf, in welchen chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion an korrosionsbeständigen, austenitischen Stählen untersucht wurde. Dabei werden vor allem hochkonzentrierte, siedende  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen angeführt [264,265], die sich insbesondere zur Feststellung grundlegender Gesetzmäßigkeiten eignen. Für einen Praxisvergleich sind diese allerdings nur selten geeignet, da in diesen Prüfmedien zumeist völlig andere Bedingungen vorliegen als bei realen Einsatzbeanspruchungen [15]. Eine bessere Differenzierung wird niedriger konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen oder einer Prüfung bei tieferen Temperaturen zugesprochen [266].

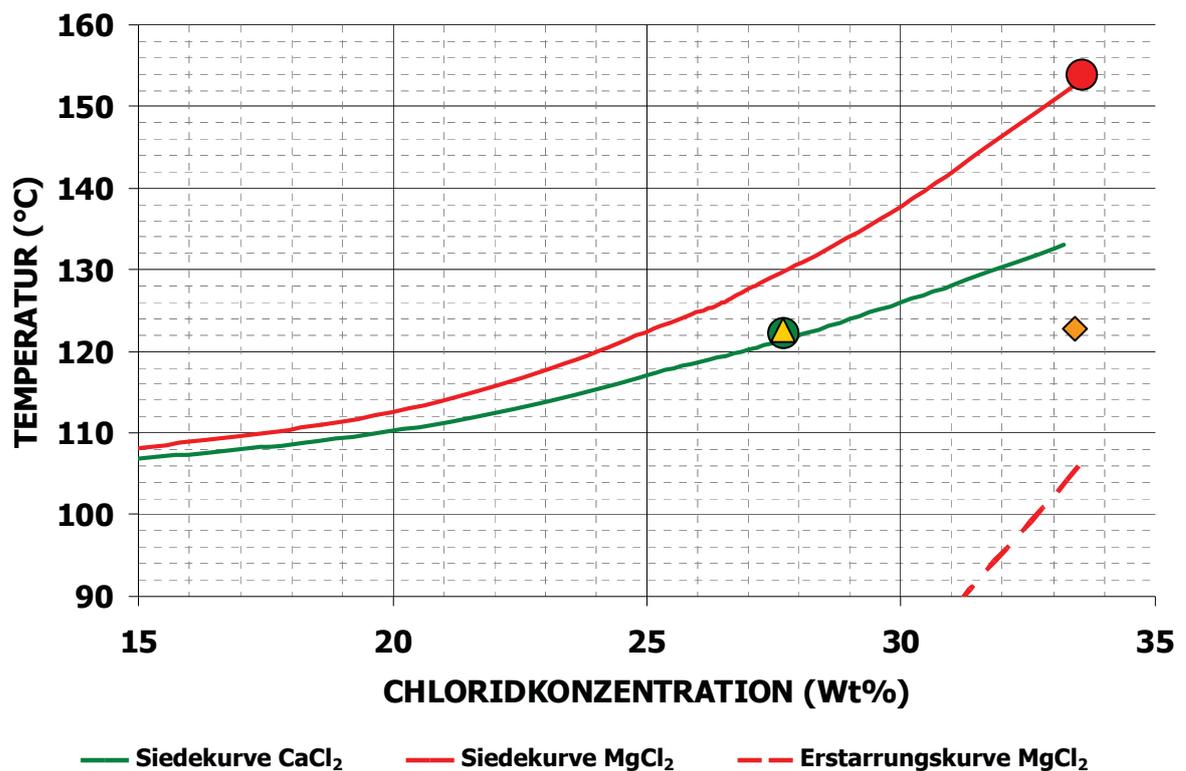
Ziel der Medienwahl ist es, Prüfbedingungen zu generieren, in welchen SRK in allen zu untersuchenden Werkstoffen in einer noch vertretbaren Zeit induziert wird, sodass etwaige Unterschiede im SRK-Verhalten zwischen den einzelnen Werkstoffen verdeutlicht werden. Eine weitere Randbedingung ist, dass die gewünschte Versuchsmethodik in dieser Umgebung einflussfrei durchgeführt werden kann. Es sollte sowohl eine Blasenbildung durch Sieden als auch ein lokales Erstarren bei hohen Chloridkonzentrationen vermieden werden.

Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) und Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) sind die beiden gebräuchlichsten Chloridsalze zur Prüfung korrosionsbeständiger Stähle auf SRK. Es wurde eine systematische Auswahl von Prüfbedingungen getroffen, die eine gezielte Variation einzelner Parameter wie Temperatur, Chloridgehalt und Kationenspezies erlaubt. In **Tabelle 3-4** sind die Prüfmedien und Prüftemperaturen, sowie der korrespondierende Farbcode, zusammengefasst.

**Tabelle 3-4:** *Übersicht und Farbcodierung der ausgewählten Prüfbedingungen*

Symbol	Farbcode	Bezeichnung	Chloridgehalt (Wt%)	Prüftemperatur (°C)
●		45 Wt% $\text{MgCl}_2$	33.5	154
◆		45 Wt% $\text{MgCl}_2$	33.5	123
▲		36.5 Wt% $\text{MgCl}_2$	27.5	123
●		43 Wt% $\text{CaCl}_2$	27.5	123

Beide Chloridsalze sind hygroskopisch und binden Kristallwasser. Es zeigte sich, dass es zu einer deutlichen Einschnürung des Flüssigkeitsbereiches für  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen mit steigender Chloridkonzentration kommt. Kalziumchlorid erweist sich in den angegebenen Konzentrationen bis Raumtemperatur als löslich. Die Siede- und Erstarrungskurven in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration von Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid sowie die ausgewählten Prüfbedingungen sind in **Abbildung 3-2** dargestellt.



**Abbildung 3-2:** Siede- und Kristallisationsverlauf von  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen in Abhängigkeit der Chloridkonzentration

## 3.2 Charakterisierung des Gleitverhaltens

Spannungsrissskorrosion ist eine durch mechanische Spannungen induzierte Korrosionsform, welche wesentlich durch Abgleitvorgänge bestimmt wird. Aus diesem Grund wurde das Verformungsverhalten untersucht. Folgende Fragen standen zur Klärung:

- Welches Verformungsverhalten besitzen die Werkstoffe und gibt es Unterschiede zwischen CrMnN- und CrNi-stabilisierten Austeniten?
- Wie lokalisiert tritt Abgleiten auf und wie äußert sich dieses in der Morphologie der Materialoberfläche?

Hierfür wurden Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop sowie im Rasterkraftmikroskop zur grundsätzlichen Charakterisierung des Verformungsverhaltens des nickelfreien CrMnN-Austeniten P559 und des CrNi-Austeniten A220SC durchgeführt. Nickel führt zu einer Erhöhung der Stapelfehlerenergie. Eine hohe Stapelfehlerenergie vermindert die Versetzungsaufspaltung, wodurch ein homogeneres Verformen auf Grund besserer Quergleiteigenschaften postuliert wird [267] und somit mehr und feinere Gleitstufen zu erwarten sind.

### RECKVERSUCH

Im Reckversuch wurde der Werkstoff bis zu einer definierten Verlängerung oder durch Aufbringen einer mechanischen Spannung plastisch verformt. Dabei kommt es bei den lösungsgeglühten Stählen in Folge der Verformung zur Ausbildung einer Versetzungsstruktur sowie zu einer Änderung der Oberflächenmorphologie.

### TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

In Kooperation mit der universitären Service-Einrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie, kurz USTEM, an der TU Wien wurden die sich beim plastischen Verformen ausbildende Versetzungsstrukturen und das daraus zu schließende Gleitverhalten untersucht.

Die Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) liefert zusätzlich mittels eines High-Angle Annular Dark Field (HAADF) Detektors Z-Kontrastbilder (Z ... Ordnungszahl),

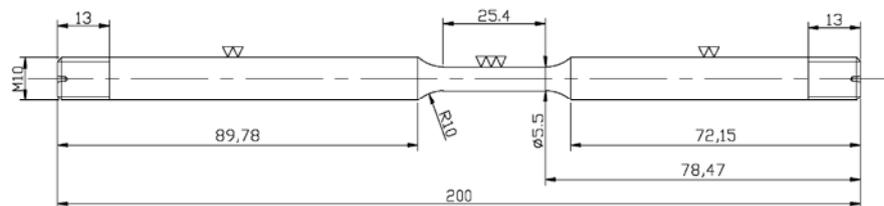
die mit bis zu 0.2 nm Ortsauflösung erstellt werden können. Der Elektronenstrahl kann mit sub-Nanometer Präzision auf die zu analysierenden Stellen positioniert werden, um punktgenaue EDX oder EELS Messungen vornehmen zu können.

### RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Die Rasterkraftmikroskopie, kurz AFM, wurde zusammen mit dem Institut für Physik der Montanuniversität Leoben zur Erstellung von Oberflächenprofilen gereckter Proben durchgeführt. Diese soll Aufschluss über die Gleitstufenhöhe und -dicke geben können.

### PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Reckversuche wurden 200 mm lange Rundzugproben mit  $\varnothing$  10 mm aus den lösungsgeglühten Materialien A220SC und P559 gefertigt. Die Probe weist eine 25.4 mm lange, exzentrisch liegende Messlänge mit einem Durchmesser von 5.5 mm auf (**Abbildung 3-3**).



**Abbildung 3-3:** *Rundzugprobengeometrie*

Die Messlängen wurden für 40 Minuten bei einer Stromdichte von 300 mA/cm<sup>2</sup> und Elektrolyttemperaturen zwischen 30 und 40 °C elektropliert, um durch die Probenherstellung eingebrachte Oberflächenspannungen zu entfernen und gleichzeitig eine glatte sowie vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten. Als Polierelektrolyt diente ein handelsübliches Gemisch aus Phosphorsäure und Schwefelsäure der Firma POLIGRAT GmbH (Poligrat E268A). Die gesamte Probe wurde zunächst in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurde die Probe inkl. Gewinde oberhalb und unterhalb der Messlänge mit passenden Gummischläuchen abgedeckt. Nach dem Elektroplieren wurden die Proben erneut in destilliertem Wasser und anschließend Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und zur Passivierung für mindestens 48 h im Exsikkator ausgelagert.

Die elektropolierten Zugproben wurden im Reckversuch in wasserfreiem Glycerin bei einer Temperatur von 123 °C einachsrig auf 130 % ihrer jeweiligen Streckgrenze  $R_{p0.2}$  plastisch verformt. Die Fließkurven wurden aufgenommen. Nach dem Recken wurden die Messlängen zur weiteren Untersuchung in drei gleiche Teile zersägt.

Die TEM-Untersuchungen wurden in einem hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskop (HR-TEM, FAI TECNAI F20) durchgeführt. Hierfür wurden die Messlängen sowohl in Längs- als auch in Querschnittsrichtung in 200 µm dünne Scheibchen getrennt und fein geschliffen (1200-grit SiC-Papier). Durch beidseitiges elektrolytisches Polieren (Struers TenuPol-5) mit einem Perchlorsäure/Essigsäure Elektrolyt wurden die Scheibchen soweit gedünnt, bis ein Loch in der Mitte entstand. An dessen Rand ist eine ausreichende Transparenz für die Durchstrahlung mit Elektronen (200 kV) gegeben. Es wurden sowohl TEM- als auch STEM-Aufnahmen in und quer zur Zugrichtung für eine rein qualitative Auswertung des Gleitverhaltens aufgenommen.

Für die AFM-Untersuchungen wurden die präparierten Proben auf einen Probenhalter aufgeklebt, in destilliertem Wasser sowie Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Für eine statistische Auswertung wurden an zumindest sechs verschiedenen Körner  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  AFM-Abbildungen aufgenommen. Die Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop wurden an einem Digital Instruments Multimode IIIa durchgeführt. Alle Bilder sind im Intermittent-Modus (oder auch Tapping-Mode<sup>TM</sup> genannt) aufgenommen worden. Es wurden Siliziumspitzen mit einem Spitzenradius von weniger als 10 nm verwendet. Die Anregungsfrequenz (Resonanzfrequenz) lag bei 300 kHz.

## 3.3 Korrosionsuntersuchungen ohne Mechanik

### 3.3.1 Elektrochemische Polarisationsversuche

Neben dem mechanischen Verformungsverhalten bildet das elektrochemische Verhalten in chloridhaltigen Medien die zweite Komponente der SRK. Demnach gilt es, dieses im Vorfeld von SRK-Untersuchungen für alle Werkstoffe durch die Bestimmung elektrochemischer Polarisationskurven und daraus resultierender Kennwerte zu charakterisieren und vergleichend gegenüberzustellen. Folgende Fragen standen zur Klärung:

- Welchen Einfluss hat das Prüfmedium auf das elektrochemische Polarisationsverhalten austenitischer Stähle?
- Welchen Einfluss hat die Legierungslage auf das elektrochemische Polarisationsverhalten austenitischer Stähle?
- Liegt ein bevorzugtes Auflösungsverhalten vor?

Hierfür wurden zyklische Polarisationsversuche durchgeführt und ausgewertet.

#### ZYKLISCHE POLARISATIONSVERSUCHE

Durch eine zyklische Polarisation wird ein qualitatives Bild oder ein „Fingerabdruck“ des elektrochemischen Verhaltens eines Materials in einem bestimmten Medium gewonnen. Dazu zählen Ruhestromdichte ( $i_{\text{OCP}}$ ), Ruhepotential ( $E_{\text{OCP}}$ ), Passivbereich, die Neigung zu Lochkorrosion sowie das Repassivierungsverhalten ( $E_{\text{R}}$ ) aktiver Stellen.

Der Ruhestrom oder Korrosionsstrom ist jener Strom, der im Ruhepotential zwischen den lokalen Anoden und Kathoden einer Materialoberfläche fließt. Sowohl die anodische Teilreaktion (Metallauflösung) als auch die kathodische Teilreaktion (hier hauptsächlich Wasserstoffreduktion) finden normalerweise mikroskopisch benachbart auf der gesamten Metalloberfläche statt. Das Material befindet sich in einem außenstromlosen Zustand. Ein direktes Messen dieses Korrosionsstroms ist nicht möglich. Eine Abschätzung der Korrosionsstromdichte bietet die Auswertung der Polarisationskurven mittels einer *Tafel Extrapolation*. In den *Tafel Bereichen* entspricht die gemessene Stromdichte der anodischen Metallauflösung bzw. der kathodischen

Wasserstofferzeugung. Um den Korrosionsstrom aus Polarisationsmessungen zu ermitteln, werden diese *Tafel Bereiche* in Richtung Ruhepotential extrapoliert. Im Ruhepotential ist die Wasserstoffentwicklung und die Rate der Metallauflösung ebenfalls gleich. Bei der Auswertung wird der kathodische Ast bevorzugt, da dieser einflussfreier zu messen ist.

Zusätzlich kann eine Aussage über die Lochkorrosionsanfälligkeit getroffen werden. Zeigt der Werkstoff eine Tendenz zu Lochkorrosion, entsteht eine Hysterese im Auflösungsstrom. Das Potential, bei welchem sich die Hysterese schließt, wird als Repassivierungspotential bezeichnet. Die Ausdehnung dieser Hysterese ist ein grober Indikator für die Lochkorrosionsanfälligkeit in diesem Medium. Je größer die Schleife des Auflösungsstroms ist, umso höher ist die Anfälligkeit gegen Lochkorrosion [268,269,270].

### PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Es wurden allseitig mit 120-grit SiC-Papier geschliffene und anschließend elektropolierte 32x17x4 mm<sup>3</sup> Probenplättchen, welche in Längsrichtung der Stahlstangen entnommen worden waren, verwendet. Die Elektropolierbedingungen für die einzelnen Werkstoffe sind in **Tabelle 3-5** zusammengefasst.

**Tabelle 3-5:** *Elektropolierbedingungen (Elektrolyt Poligrat E268A)*

<b>Mat.-Bez.</b>	<b>Stromdichte i (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Elektrolyttemperatur T (°C)</b>	<b>Polierdauer t (min)</b>
<b>A220SC</b>	300	40	40
<b>A975</b>	300	10	40
<b>P559</b>	300	30	40
<b>P565</b>	300	30	40

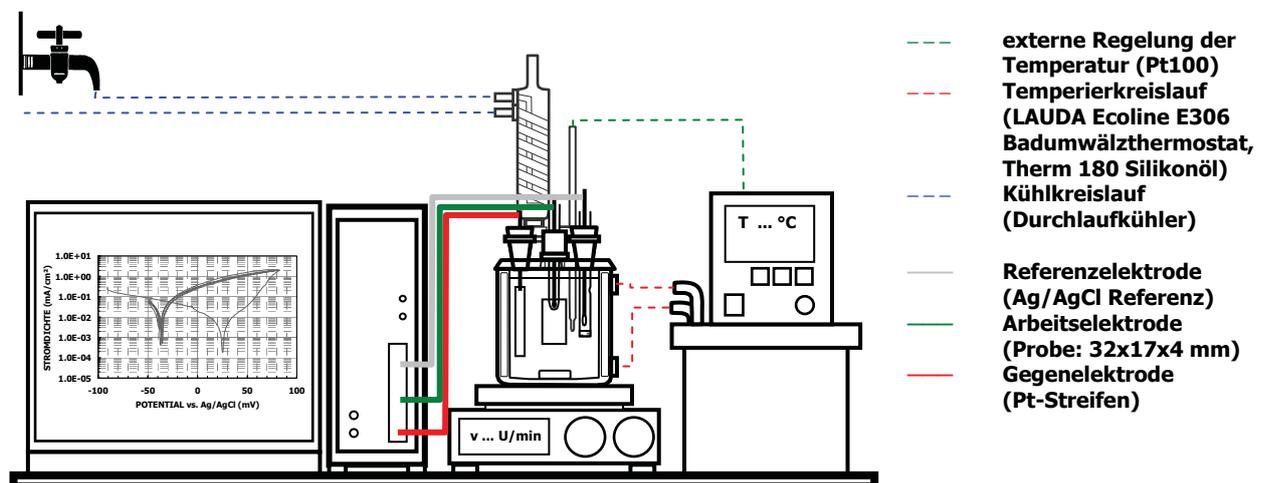
Nach dem Elektropolieren wurden die Proben vermessen und für mindestens 48 h zur Passivierung an Luft im Exsikkator gelagert.

Die Versuche wurden in einer zweiteiligen, doppelwandigen Korrosionsmesszelle aus Glas (250 ml) durchgeführt. Die Temperatur wurde über ein glasummanteltes Pt100-Thermoelement in der Zelle direkt gemessen und gesteuert. Die Temperierung erfolgte

mittels eines Badumwälzthermostaten (LAUDA Ecoline E306). Als Temperiermedium empfahl sich Silikonöl (LAUDA Therm 180). Um einen Druckaufbau bzw. ein Abdampfen von Wasser und ein damit verbundenes Aufkonzentrieren der Salzlösungen zu verhindern, wurde über einen Dimroth-Durchlaufkühler eine Temperatursenke erzeugt, die für ein Kondensieren und einen Rücklauf des Kondensats diente.

Die Proben wurden mittels eines im Glasprobenhalter eingegossenen Platindrahtes punktförmig elektrisch leitend kontaktiert. Vor Start der Polarisierung wurde für 1 h das Ruhepotential aufgezeichnet. Als Referenz diente hierbei, wie im Übrigen für alle im weiteren angeführten elektrochemischen Untersuchungen, eine Silber/Silberchlorid Elektrode, kurz Ag/AgCl Referenz. Diese wurde in einer mit dem jeweiligen Prüfmedium befüllten und abgedichteten Glasfritte in die Messzelle eingesetzt. Vor jedem Einsatz wurde die Ag/AgCl Referenz gegen eine Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) in gesättigter KCl-Lösung bei Standardbedingungen auf  $-44 \pm 5$  mV kalibriert.

Die Messungen wurden unter ständigem leichtem Rühren bei 120 U/min durchgeführt. Zur Aufnahme der Kurven diente ein computerunterstützter Potentiostat (GAMRY Reference 600). Die Versuchsanordnung ist schematisch in **Abbildung 3-4** gezeigt.



**Abbildung 3-4:** Schematischer Versuchsaufbau zur Durchführung zyklischer Polarisationsversuche

Die elektrochemischen Polarisationsversuche wurden bei -100 mV gegenüber dem zuvor ermittelten Ruhepotential gestartet. Der Potentialvorschub betrug in beide Richtungen 200 mV/h. Als Umkehrstromdichte wurden  $5 \text{ mA/cm}^2$  festgelegt. Nach jedem Versuch wurde die Ag/AgCl Referenz zur Reaktivierung in konzentrierter HCl ausgelagert und

danach über einer Flamme getrocknet. Als Gegenelektrode diente ein Platinstreifen, der ebenfalls nach jedem Versuch in konzentrierter HCl gereinigt und anschließend zur erneuten Oberflächenaktivierung ausgeglüht wurde.

### 3.3.2 Auslagerungsversuche

Die guten Korrosionseigenschaften hoch legierter, austenitischer Stähle resultieren aus ihrer Fähigkeit, durch einen entsprechenden Chromgehalt, eine dichte, wenige Nanometer dünne oxidische Passivschicht aufzubauen, die eine weitere Auflösung des Werkstoffs hemmt. Demzufolge können Änderungen in der Passivschicht einen maßgeblichen Einfluss auf das gesamte SRK-Verhalten darstellen. Es stand folgende Frage zu Klärung:

- Inwieweit verändert ein hochchloridhaltiges Medium die chemische Zusammensetzung der Oberfläche bzw. jene der Passivschicht von austenitischen Stählen?

Hierzu wurden mit den Werkstoffen A220SC, A975 und P559 Auslagerungsversuche in 43 Wt% CaCl<sub>2</sub> bei 123 °C durchgeführt, die anschließend mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, kurz XPS, auf Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Werkstoffoberfläche untersucht wurden.

#### RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Schmuki am Lehrstuhl für Oberflächenanalytik und Korrosion der Friedrich Alexander Universität in Erlangen durchgeführt. Die Untersuchungsmethode beruht auf dem *Äußeren Photoeffekt*, bei dem durch elektromagnetische Strahlung Photoelektronen aus dem Festkörper herausgelöst werden. Die Bestimmung der kinetischen Energie dieser Elektronen (Spektroskopie) erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und elektronische Beschaffenheit des untersuchten Festkörpers. Röntgenstrahlung kann ohne weiteres einige mm und tiefer in Metalle eindringen. Die Oberflächensensitivität der Untersuchungsmethode XPS hängt wesentlich mit der Austrittstiefe der Photoelektronen zusammen. Es zeigt sich, dass die mittlere, freie Weglänge der

Elektronen abhängig von deren kinetischen Energien ist. Im Bereich von 10 eV bis ca. 1100 eV haben Elektronen eine relative Reichweite von ungefähr 1 bis 3 nm, d.h. Photoelektronen mit diesen kinetischen Energien stammen hauptsächlich aus den obersten Schichten der Probe. Des Weiteren ist für Photoelektronen eines diskreten Niveaus der Weg durch die Schicht abhängig vom Verkippungswinkel  $\theta$  zwischen Flächennormalen der Proben und Analysatoreintrittsspalt. Die Tiefe, aus der Elektronen durch das Material bis zum Analysator gelangen können, ist maximal, wenn der Winkel  $\theta = 0^\circ$  beträgt.

### PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Untersuchungen wurden  $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  große Probenplättchen zunächst allseitig fein geschliffen und anschließend an den Deckflächen mechanisch poliert, um für die XPS Untersuchungen eine ausreichend ebene Oberfläche gewährleisten zu können. Um eine zu starke Aufrauung der Oberfläche, ausgelöst durch einen Korrosionsangriff während der Auslagerung zu verhindern, wurde als Medium 43 Wt%  $\text{CaCl}_2$  bei  $123^\circ\text{C}$  verwendet. Die Proben wurden für 66 h separat in gläsernen Probenhalten vollständig in das Medium eingetaucht. Nach der Auslagerung wurden die Proben kurz in destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und unmittelbar für die Messungen in die UHV-Kammer der XPS-Anlage (Physical Electronics 5600,  $\text{Al K}_\alpha$ -Röntgenquelle) eingeschleust, um den Einfluss der eventuell nachträglichen Oxidation der Oberfläche an Luft so gering wie möglich zu halten. Als Referenz für die Oberflächenmessungen dienten gleich oberflächenbehandelte Proben der selben Größe, die für 3 Wochen an Luft ausgelagert waren.

Es wurden Energiespektren der Elemente Fe, Cr, Ni und Mo für die CrNi-stabilisierten Stähle A220SC und A975 sowie Fe, Cr, Mn und N für den CrMnN-stabilisierten Stahl P559 sowohl unter einer flachen Verkippung von  $15^\circ$  gegen die Probennormale als auch unter einer steilen Verkippung von  $75^\circ$  aufgenommen. Durch das Verkippen der Probe gegen den Analysator, wird die Austrittstiefe der Photoelektronen reduziert. Die Tiefe vermindert sich mit größer werdendem Winkel um den Faktor  $\cos(\theta)$ . Durch eine Variation des Winkels  $\theta$  ist es daher möglich, Informationen aus unterschiedlichen Probentiefen zu erhalten.

## 3.4 Spannungsrisskorrosionstests

### 3.4.1 Langsamzugversuche

Im Langsamzugversuch, kurz SSRT für *Slow Strain Rate Test*, wird eine von einem Prüfmedium umgebene Zugprobe dynamisch mit konstanter Dehnrates bis zum Bruch einachsigt gezogen. Diese Versuche geben Aufschluss über das zeitliche Verhältnis zwischen SRK und rein duktilem Versagen. Folgende Fragen standen zur Klärung:

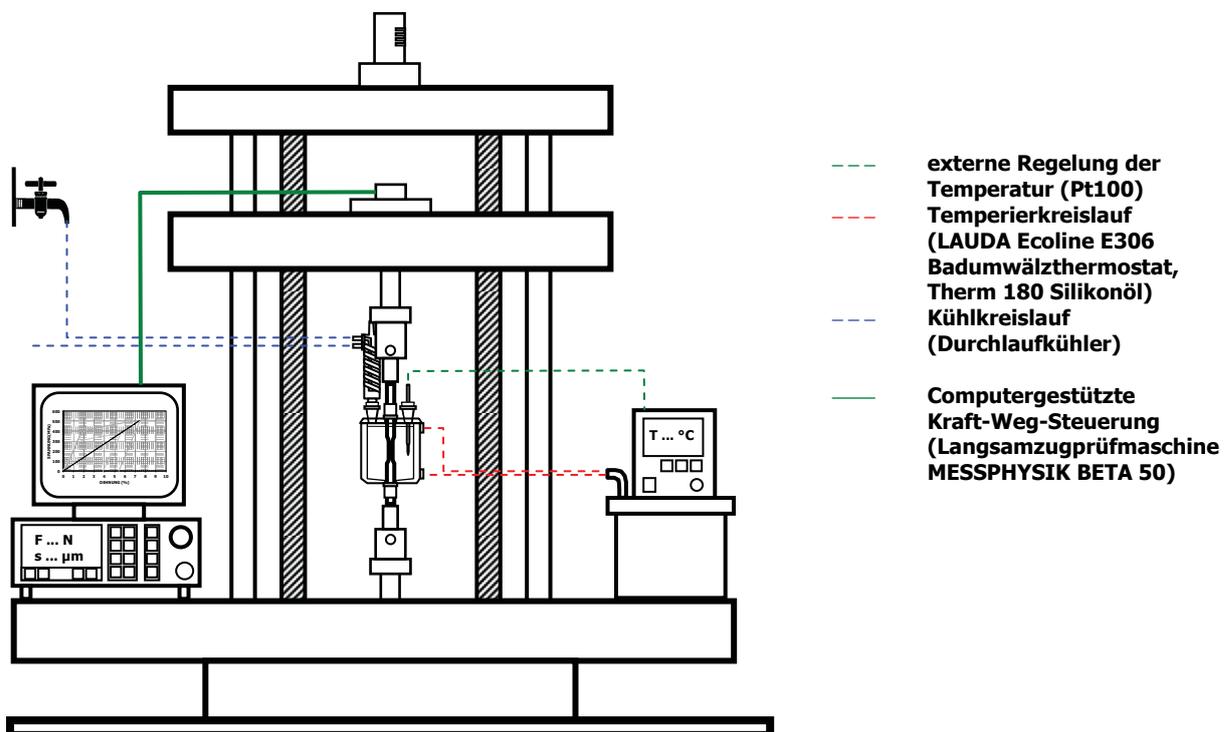
- Welchen Einfluss hat das Prüfmedium auf das SRK-Verhalten bei dynamischer Beanspruchung und wie äußert sich dieser in der Fließkurve?
- Welchen Einfluss hat die Legierungslage auf das SRK-Verhalten bei dynamischer Beanspruchung und wie äußert sich dieser in der Fließkurve?
- Welchen Einfluss hat die Dehnrates auf SRK? Gibt es eine kritische Dehnrates, oberhalb welcher SRK keinen Einfluss mehr auf das Bruchgeschehen hat?

Das duktile Versagen ist maßgeblich von den Festkörpereigenschaften des Werkstoffes abhängig, wohingegen bei SRK die Eigenschaften und Beschaffenheit der Materialoberfläche die ausschlaggebende Rolle spielen. Der Langsamzugversuch bietet die Möglichkeit, diese beiden Versagensmechanismen in Konkurrenz zu stellen. Durch die Variation der Dehnrates kann die Geschwindigkeit des duktilen Versagens gezielt beeinflusst werden: Je höher die Dehnrates, umso schneller kommt es zum duktilen Bruch. Die Geschwindigkeit hat in diesem Bereich allerdings kaum einen Einfluss auf die Fließkurve selbst, da unabhängig davon immer die selbe Arbeit/Energie aufgebracht werden muss, um die Probe duktil zu brechen. Bei einer ausreichend langsamen Dehnrates führt der SRK-Mechanismus zu einer beschleunigten Reduktion des Probenquerschnittes, wodurch es zu einem vorzeitigen Versagen des Materials bei niedrigeren Spannungen und kleineren Dehnungen kommt. Zur Charakterisierung der Werkstoffe wurden Langsamzugversuche in unterschiedlichen Medien und mit verschiedenen Dehnrates durchgeführt.

## PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die SSRT-Versuche wurde die bereits beim Reckversuch beschriebene Rundzugprobengeometrie (**Abbildung 3-3**, Seite 49) verwendet und auf die selbe Weise elektropoliert und nachbehandelt. Die Elektropolierparameter wurden bereits bei den elektrochemischen Versuchen in **Tabelle 3-5** (Seite 52) zusammenfassend beschrieben und unverändert übernommen.

Die Versuche wurden an einer 50 kN - Langsamzugprüfmaschine (MESSPHYSIK BETA 50) durchgeführt. Hierfür wurden eigens zweiteilige, doppelwandige Glaszellen konzipiert, die in Deckel und Boden mit Teflondichtungen versehene Einlässe besitzen. Die Temperierung erfolgte wie bei den elektrochemischen Versuchen durch einen Umwälzthermostat (LAUDA Ecoline 30E) mit externer Temperaturregelung (Pt100). Die Proben wurden zunächst kraftfrei eingespannt. Nach der Zugabe des Prüfmediums wurde die Messzelle auf Prüftemperatur temperiert und die Zugprobe mit 200 N vorgespannt. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 3-5** schematisch dargestellt.



**Abbildung 3-5:** Langsamzugversuch (SSRT), schematischer Versuchsaufbau

Als Standard-Prüfdehnrate wurde  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  gewählt. Zur Erstellung einer Referenz wurden zunächst in wasserfreiem Glycerin bei  $123 \text{ °C}$  bei  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  Fließkurven aller

Werkstoffe für duktilen Versagen aufgenommen. Die SSRT-Versuche in den Prüfmedien wurden ohne Potentialkontrolle durchgeführt. Die CrMnN-Austenite P559 und P565 wurden in allen vier Prüfmedien getestet. Bei den CrNi-Austeniten beschränkten sich die Versuche auf 36.5 und 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C. Der hochlegierte A975 wurde stattdessen zur Untersuchung des Dehnrateneinflusses zusätzlich mit einer Dehnrate von  $1.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  geprüft.

### 3.4.2 Versuche unter konstanter Last

Im Unterschied zum Langsamzugversuch ist bei Versuchen unter konstanter Last – abgekürzt CLT für *Constant Load Test* - die Versuchsdauer nicht durch die verwendete Dehnrate und Bruchdehnung begrenzt. Mit diesen Versuchen kann auf die Geschwindigkeit des SRK-Prozesses und den Einfluss der Prüfbedingungen geschlossen werden. Folgende Fragen standen zur Klärung:

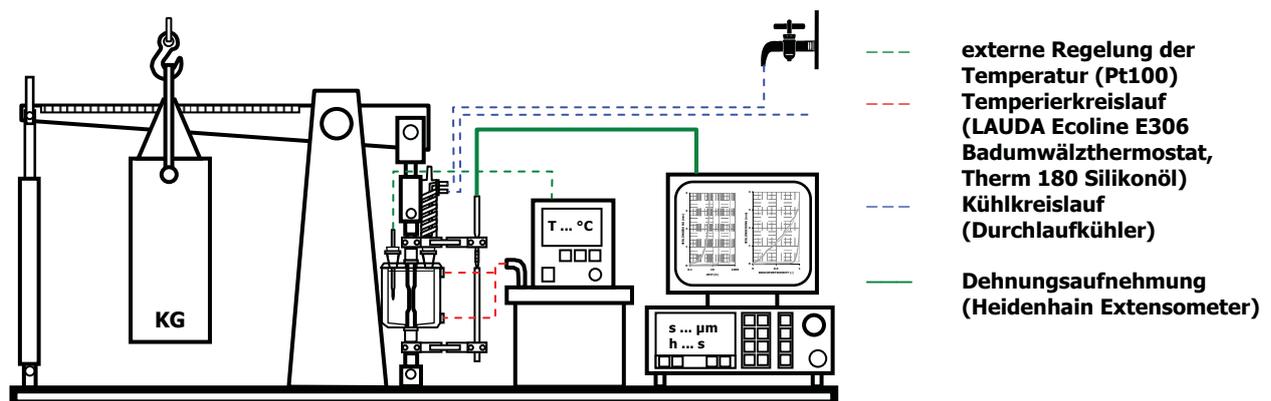
- Welchen Einfluss hat der mechanische Parameter „Initialspannung“ auf die Standzeit im Hinblick auf die Legierungslage?
- Welchen Einfluss hat das Prüfmedium auf die Standzeit im Hinblick auf die Legierungslage? Wie wirkt sich eine anodische oder kathodische galvanostatische Polarisation auf die Standzeit aus?
- Inwieweit bieten Dehnungskurven Hinweise auf eine zeitliche Zuweisung in Inkubations- und Rissfortschrittsphase sowie duktilen Restbruch?

Die Probe wird in einem Korrosionsmedium auf eine definierte Last beansprucht, worauf das Material durch entsprechendes Verformen reagiert und einen quasistatischen Zustand einnimmt. Ab einer gewissen Höhe der aufgetragenen Spannungen kommt es zur Initiierung von SRK. Es tritt eine zunehmende Verfestigung rund um die Risspitzen und den reduzierten Querschnitt ein, womit eine Zunahme der Dehnung und der inneren Spannungen verbunden ist. Wenn eine ausreichend hohe Querschnittsreduktion auf Grund eines durch SRK resultierenden Rissfortschrittes stattgefunden hat, erfolgt durch die kontinuierliche Spannungszunahme letztendlich eine lokale Einschnürung und resultiert in einem finalen duktilen Versagen. Es scheint daher möglich, anhand des

globalen Dehnungsverlaufes und der Standzeit, also jener Zeit bis zum vollständigen Bruch der Probe, Aussagen über das SRK-Verhalten und dessen Einflussfaktoren zu treffen. Es wurden Versuche bei unterschiedlichen Initiallasten und unter galvanostatischer Polarisation durchgeführt.

### PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Durchführung der Versuche unter konstanter Last wurde ebenfalls die gleiche Rundzugprobengeometrie und Probenpräparation wie auch für die Langsamzugversuche verwendet. Vor dem Versuch wurden die Messlängen hinsichtlich des kleinsten Durchmessers vermessen. Die Initialspannung wurde mittels einer stufenweise einstellbaren Hebelapparatur mit einem Lastbereich zwischen 4 und 21 kN aufgebracht. Als Messzelle wurde ebenfalls die bereits beim Langsamzugversuch verwendete Korrosionsmesszelle mit externer Temperatursteuerung verwendet. Der Messaufbau ist in **Abbildung 3-6** schematisch dargestellt.



**Abbildung 3-6:** Hebelapparatur zur Aufbringung konstanter Lasten (CLT), schematischer Versuchsaufbau

Die Versuche zur Ermittlung der lastvarianten Standzeiten wurden unter Freiem Korrosionspotential bei mehreren Initialspannungen in 45 Wt% und 36.5 Wt%  $MgCl_2$  bei 123 °C durchgeführt. Die maximale Prüfdauer betrug 500 h. Die Zugproben wurden zunächst kraftfrei eingespannt, dann das Medium hinzugegeben, temperiert und schließlich mit der Initialspannung belastet. Zusätzlich zur Standzeit, wurde mittels eines Extensometers (HEIDENHAIN) der globale Dehnungsverlauf über die Zeit aufgenommen. Hierfür wurde der Messtaster exzentrisch über thermisch isolierte Halterungen an der Probe angebracht und an einem geschliffenen Glasstab (geringe

Wärmeausdehnung) vorgespannt. Die Aufnahmezeit der Verlängerungswerte betrug  $1 \text{ min}^{-1}$ .

Die galvanostatischen Versuche wurden ohne Potentialaufzeichnung am CrNi-Austenit A975 bei einer Initialspannung von 410 MPa in 45 Wt%  $\text{MgCl}_2$  bei 123 °C unter kathodischen Summenströmen von -1 und -5 mA sowie anodischen Summenströmen von +1 und +5 mA durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Käfig verwendet, der sich ringförmig um die Messlänge schloss. Für die Versuche unter kathodischem Summenstrom wurde der Pt-Käfig in einer separaten Messzelle in 5 Wt% NaCl-Lösung eingesetzt und mit der Probenprüfzelle durch eine Salzbrücke ionenleitend verbunden. Bei direktem Einsatz des Platins in der Prüflösung, kommt es mit steigendem kathodischen Summenstrom zu einer zunehmenden Auflösung des Käfigs, wodurch eine Beeinflussung der Versuche auf Grund einer Wiederabscheidung des Platins an der Probe auftritt.

Die daraus resultierenden Standzeiten und die Dehnungskurven wurden wie zuvor beschrieben über ein Extensometer aufgezeichnet und mit den außenstromlosen Versuchen unter freiem Korrosionspotential verglichen.

### 3.4.3 SRK-Monitoring

Die Anwendung einer kombinierten und simultanen Aufnahme von elektrochemischen und akustischen Materialsignalen aus einem SRK-Versuch kann zu einem charakteristischen „Fingerabdruck“ führen, welcher es möglich macht, zum einen ein tieferes Verständnis über die ablaufenden Mechanismen zu erhalten und zum anderen SRK auch im Einsatz früh genug zu erkennen und kritische Anwendungen diesbezüglich zu überwachen. Folgende Frage stand zur Klärung:

- Inwieweit können durch *in-situ* Methoden wie aktive und passive Schallanalyse und die Aufnahme des elektrochemischen Potentials SRK-Prozesse während eines Versuches messtechnisch „sichtbar“ gemacht, ausgewertet und eine Auftrennung in Initiierung und Fortschritt vorgenommen werden?

Zur näheren Charakterisierung und Unterscheidung des SRK-Vorgangs in Rissinitiierung, Rissfortschritt und Restbruch wurde ein Versuche unter konstanter Last durchgeführt und die entstehenden akustischen Signale und das elektrochemische Potential aufgenommen. Für diesen Untersuchungsansatz, der die Anwendung mehrerer Messmethoden parallel umfasst, musste eine eigene Prüfanlage konzipiert werden.

### SCHALLANALYSE

Schallemission (AE) in einem Festkörper entsteht, wenn z.B. durch mechanische Be- oder Entlastung elastische Energie freigesetzt wird. Diese Energie pflanzt sich in Form von hochfrequenten Schallwellen im Werkstoff fort. Diese Schwingungen werden durch Sensorköpfe an der Werkstoffoberfläche aufgenommen und in elektrische Signale, sogenannte *Bursts* oder *Hits*, umgewandelt. Diese *Hits* können hinsichtlich ihrer Intensität und Frequenz charakterisiert und bei gleichzeitiger Aufnahme mit mindestens zwei Messköpfen als *Event* an der Probe lokalisiert werden. Über den Unterschied der Ankunftszeiten von *Hits* an den Messköpfen und die Schallgeschwindigkeit wird die Position *ex-situ* aus den erhaltenen Datensätzen bestimmt.

Zusätzlich zu dieser passiven Schallanalyse können über die Dämpfung eines künstlich generierten Schallsignals Änderungen im Material detektiert werden. Durch die Ausbildung von Rissen kommt es zu einer Querschnittsreduktion und damit zu einer zunehmenden Dämpfung der Signalamplitude.

### POTENTIALMESSUNG

Eine Änderung der elektrochemischen Eigenschaften des Werkstoffes in Folge eines lokalen Angriffes kann durch die Aufnahme des Freien Korrosionspotentials untersucht werden. Ursache für Änderungen im Ruhepotential an passiven Metallen sind Aktivierungsprozesse der Passivschicht bzw. die dadurch hervorgerufenen Schwankungen der Ladung an der Phasengrenzfläche Metall-(Passivschicht)/Elektrolyt.

### DEHNUNGSKURVE

Eine exakte Steuerung der Last und die Aufnahme der resultierenden Verlängerung erfolgte durch eine eigens auf die gestellten Anforderungen zugeschnittene 30 kN Prüfanlage der finnischen Firma CORMET Testing Systems OY. Diese umfasst die

Möglichkeit einer programmierbaren Abfolge von Belastungsmodi von konstanter Last bis hin zur Langsamzugprüfung mit variablen Dehnraten. Es wurden wiederum zweiteilige, doppelwandige Korrosionsmesszellen sowie die beschriebenen Rundzugproben (**Abbildung 3-3**) verwendet.

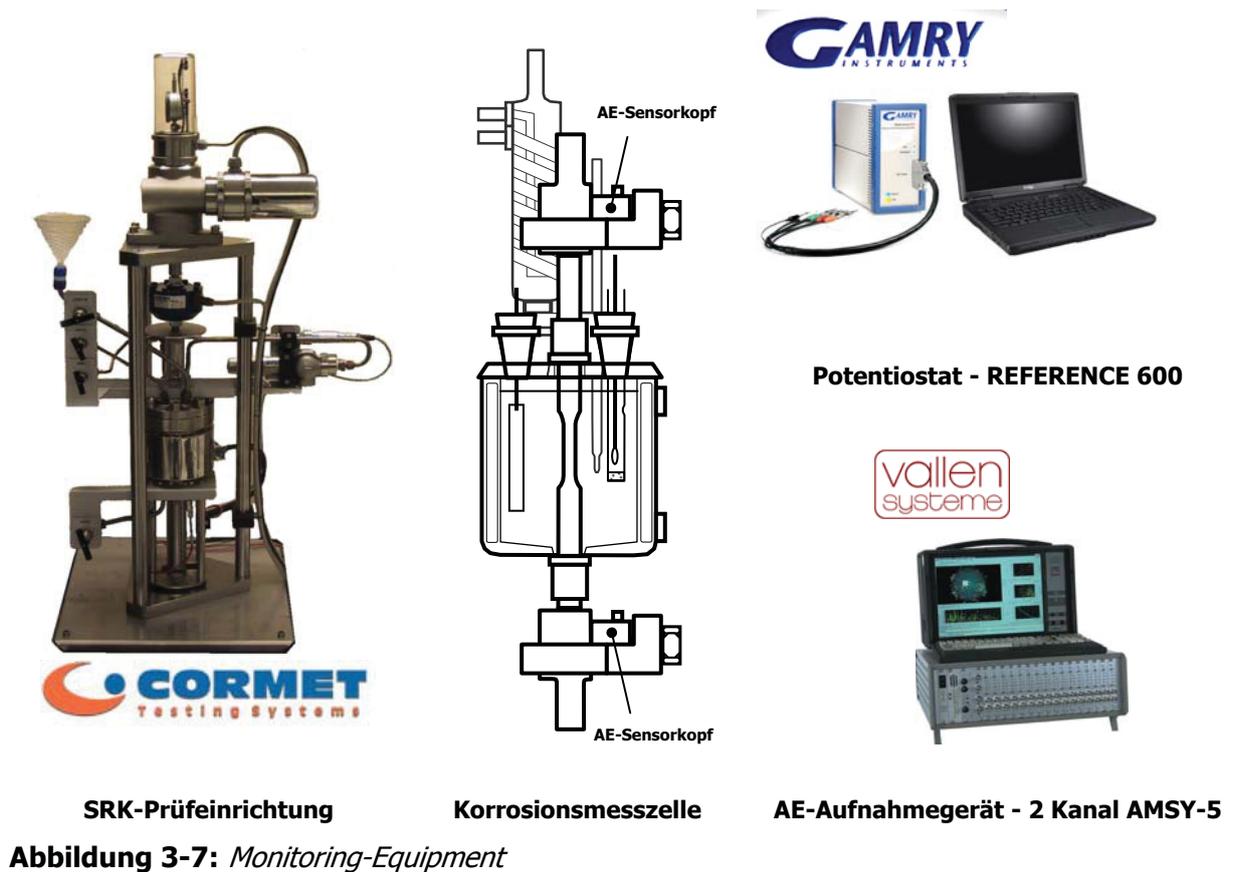
### PROBENVORBEREITUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Im Vorfeld wurden bezüglich einer einflussfreien Anwendung von Schallemissionsanalyse und elektrochemischer Potentialmessung Versuche ohne und in inertem Medium sowie statisch und mit langsamen Dehnraten durchgeführt. Dadurch konnten eventuelle Störungen aus der Umgebung wie z.B. elektromagnetische Streusignale, Netzrückkopplungen, medien- und versuchsbedingte Faktoren ausgeschlossen oder zumindest zuordnen werden. Aus diesem Grund wurde auch die komplette Anlage, sowie separat davon die Messeinrichtungen, zur Abschirmung in einen geerdeten Aluminiumkäfig eingebaut.

Für die Schallmessungen wurde ein computerunterstütztes 2-Kanal-Schallemissionsmessgerät (VALLEN AMSY-5) verwendet. Die Messkonfiguration bestand aus zwei AE-Sensorköpfen (Vs375-M) zur Signalortung, 28 VDC Vorverstärkern (AEP4) sowie 95 kHz Hochpassfiltern. Die Sensorköpfe wurden an den Probeneinspannungen oben und unten von der Probe elektrisch isoliert angebracht. Die Sensorköpfe sind nur bis zu Temperaturen von 100 °C ausgelegt.

Zusätzlich zur passiven Schallemissionsanalyse wurde das geräteinterne Kalibriersignal zur aktiven Schallanalyse herangezogen. Alle 10 Minuten wurden abwechselnd vier definierte Schallimpulse von beiden Messköpfen ausgesendet.

Das Korrosionspotential wurde mittels eines computerunterstützten Potentiostaten (GAMRY Reference 600) gegen eine Ag/AgCl Referenz mit einer Aufnahmezeit von 2 min<sup>-1</sup> aufgezeichnet. Das Messequipment ist in **Abbildung 3-7** dargestellt.



**SRK-Prüfeinrichtung**      **Korrosionsmesszelle**      **AE-Aufnahmegerät - 2 Kanal AMSY-5**  
**Abbildung 3-7: Monitoring-Equipment**

Die Versuche wurden am CrNi-Austenit A220SC durchgeführt. Die Zugprobe wurde inklusive Probenschaft elektropoliert, um auf der gesamten Probenoberfläche Inhomogenitäten zu entfernen und eine vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten. Die Elektropolierbedingungen entsprechen denen aus **Tabelle 3-5**. Die Probe wurde nach dem Elektropolieren in destilliertem Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und für 48 h im Exsikkator zur Passivierung ausgelagert.

Als Prüfbedingungen wurden 43 Wt%  $\text{CaCl}_2$  Lösung bei 120 °C unter konstanter Last mit 350 MPa Initialspannung festgelegt. Von einer siedenden Lösung wurde abgesehen, um eine Beeinflussung der Messungen durch eine Blasenbildung zu vermeiden. Die Probe wurde kraftfrei im Medium auf 120 °C temperiert und die Messungen simultan gestartet.

### 3.5 Bruchcharakterisierung

Die Bruchmorphologie ist meist typisch für eine bestimmte Versagensform. Eine Charakterisierung der entstandenen Korrosionsprodukte und Bruchstrukturen lässt Schlüsse über die abgelaufenen Prozesse zu. Folgende Fragen standen zur Klärung:

- Kommt es während SRK zur Bildung von Korrosionsprodukten an den Rissflanken?
- Inwieweit unterscheiden sich die Bruchflächenmorphologien der einzelnen Werkstoffe untereinander?
- Inwieweit ist die Bruchmorphologie abhängig von der Art und Höhe der Belastung und welchen Einfluss besitzt das Prüfmedium?

Nach den Spannungsrissskorrosionstests wurden die Probenoberflächen und die erhaltenen Bruchflächen im Feldemissionsrasterelektronenmikroskop untersucht.

#### FELDEMISSIONSRASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

In einer Kooperation mit der TU Graz und dem Zentrum für Elektronenmikroskopie ZFE/FELMI, wurden die SRK-Proben elektronenmikroskopisch in einem ultrahochauflösenden Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FE-REM, ZEISS Gemini<sup>®</sup> ULTRA 55) untersucht. Zusätzlich wurde zur qualitativen Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt.

#### PROBENPRÄPARATION

Die rissbehafteten Messlängen der geprüften Zugproben wurden zunächst vom Probenschaft getrennt. Zur ersten Untersuchung der Bruchflächen auf Korrosionsprodukte wurden diese in destilliertem Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, um anhaftendes Salz aus der Prüflösung zu entfernen. Anschließend wurden zur Charakterisierung der Bruchmorphologie die Messlängen zuerst kurz in 20 %-iger HNO<sub>3</sub> gebeizt sowie anschließend in destilliertem Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Zum Schutz und besseren Transport wurden die Proben in Aluminiumprobenhalter eingespannt.

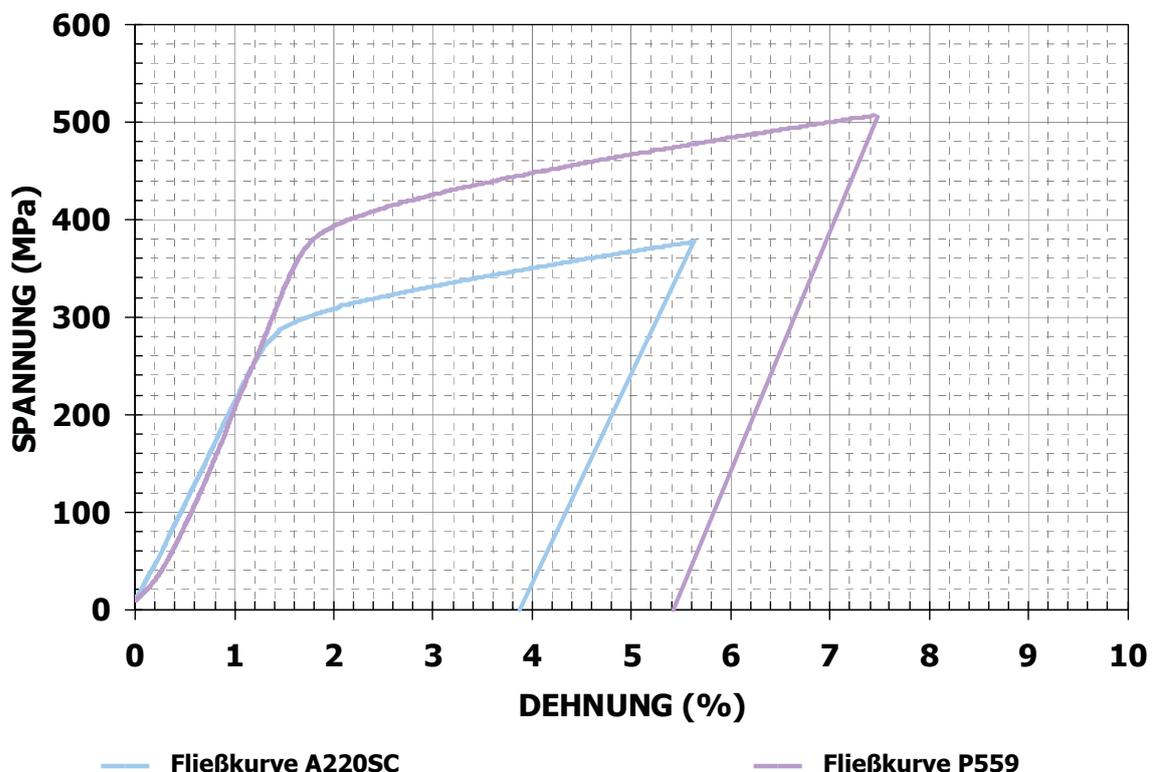
## 4. ERGEBNISSE

### 4.1 Charakterisierung des Gleitverhaltens

#### RECKVERSUCH

Aus den in Glycerin bei 123 °C aufgenommenen Reckkurven der beiden Werkstoffe A220SC und P559 zeigt sich, dass die Verfestigungsraten im unteren plastischen Bereich gleich sind. Die Werkstoffe verfestigen mit 20 MPa/% $\epsilon_p$ . Die Fließkurven zeigen einen selbstähnlichen Verlauf, wobei die Streckgrenze der CrMnN-Güte P559 um 100 MPa höher ist als beim CrNi-Austenit A220SC. Bei einer Belastung auf 130 % der materialspezifischen Streckgrenze erzielt der CrNi-Austenit bei 375 MPa Initialspannung 3.9 % bleibende Dehnung und der CrMnN-Austenit bei 510 MPa 5.4 %.

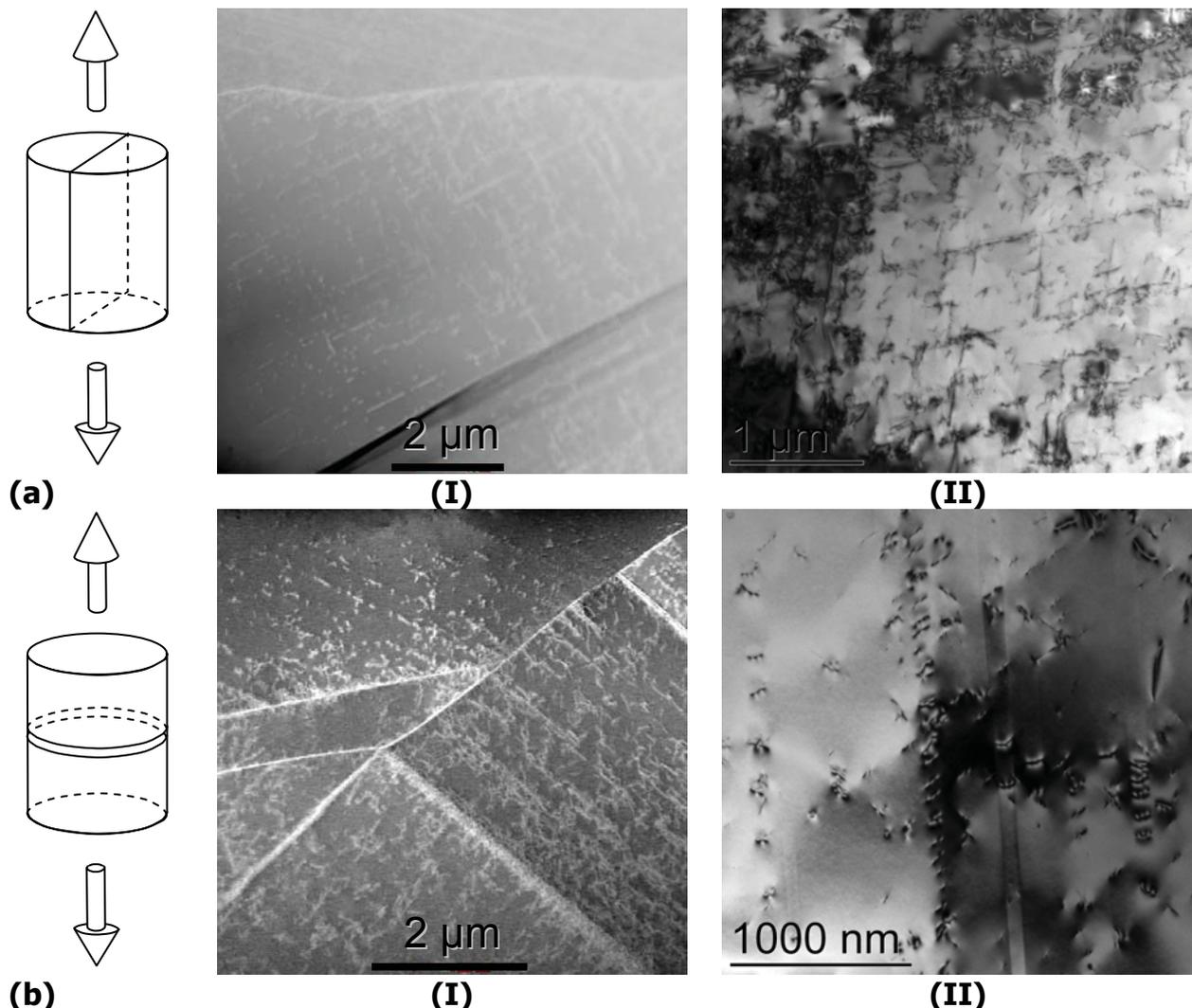
Die Reckkurven der beiden Werkstoffe sind in **Abbildung 4-1** dargestellt.



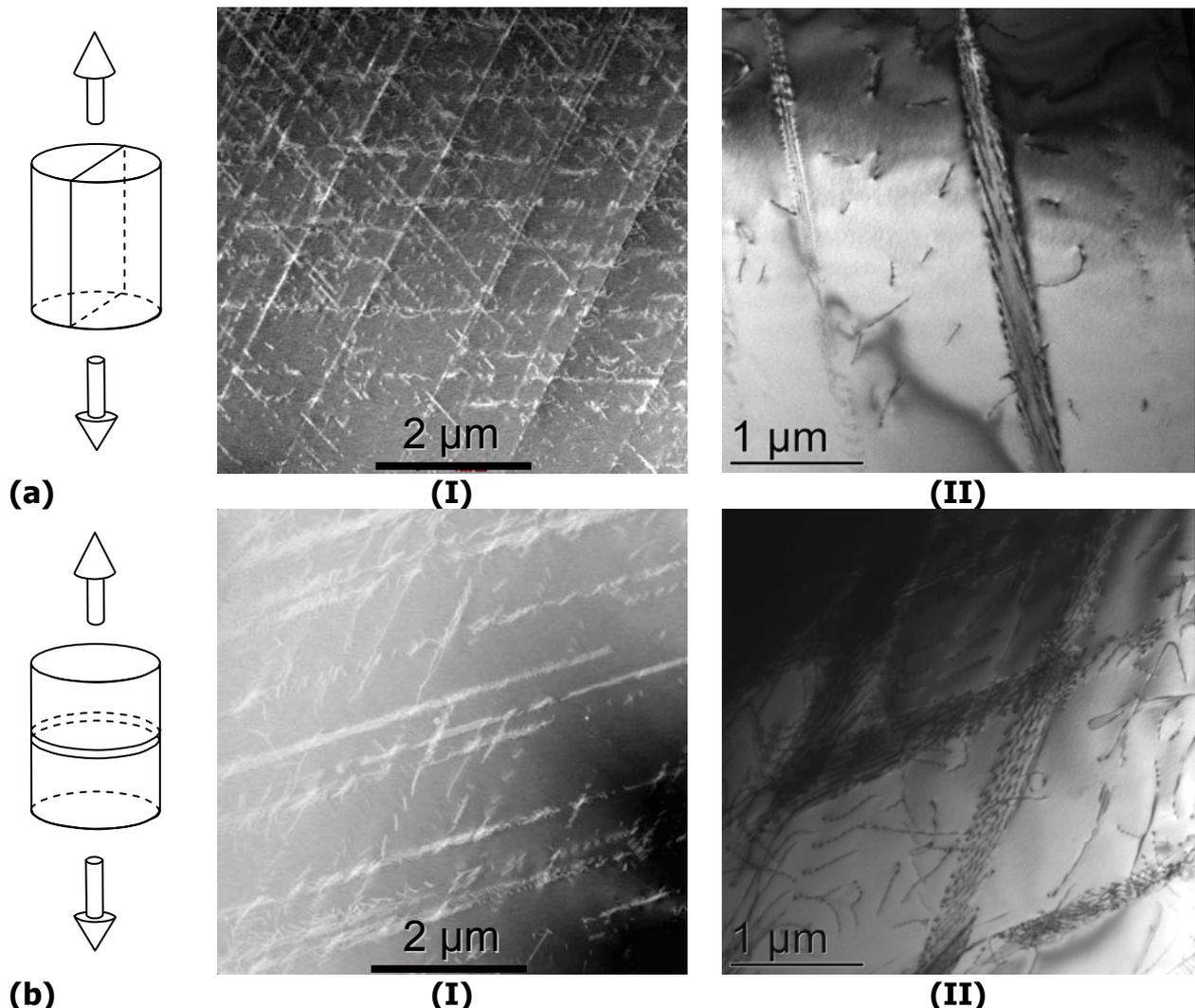
**Abbildung 4-1:** Reckkurven bis 130 %  $R_{p0,2}$  der Werkstoffe A220SC und P559

## TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an den auf 130 %  $R_{p0.2}$  gereckten Proben zeigen, dass beide Werkstoffe über eine koplanare Gleitcharakteristik verfügen. Die Versetzungsbewegung wird in parallel zueinander liegenden Gleitebenen aktiviert. Kubisch flächenzentrierte Gitter verfügen über zwölf gleichwertige Gleitsysteme mit vier nichtparallelen  $\{111\}$ -Gleitebenen und jeweils drei  $\langle 110 \rangle$ -Gleitrichtungen [267]. Bevorzugt aktiviert werden immer jene Gleitsysteme, die abhängig von der Lage des Korns bezogen auf die Lasteinleitung günstig im Sinne des Schmid'schen Schubspannungsgesetzes orientiert sind. Die **Abbildung 4-2** und **Abbildung 4-3** zeigen STEM **(I)** und TEM **(II)** Aufnahmen der gereckten Werkstoffe A220SC und P559 **(a)** parallel und **(b)** normal zur Reckrichtung.



**Abbildung 4-2:** CrNi-Austenit A220SC, 130 %  $R_{p0.2}$ , Glycerin, 123 °C, 375 MPa, 3.9 % plastische Dehnung; (a) longitudinal, (b) diametral sowie (I) STEM und (II) TEM



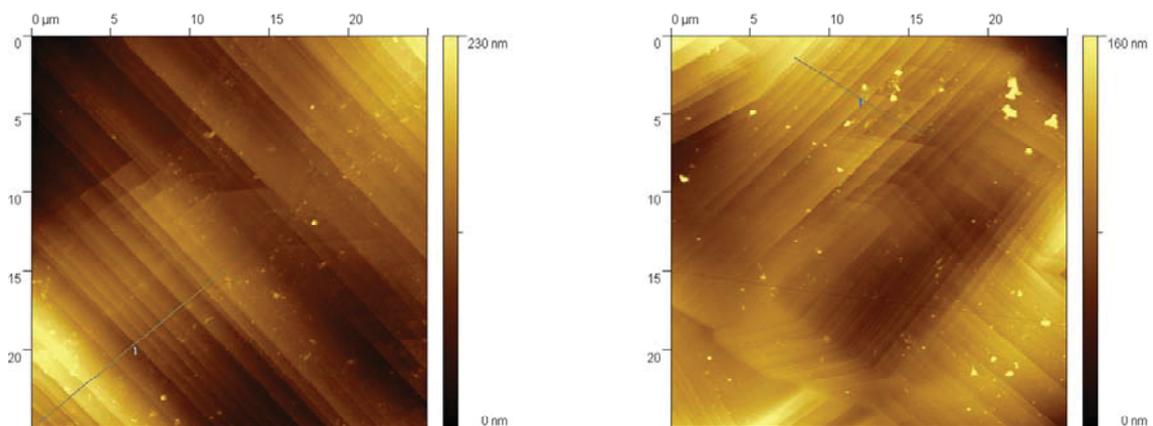
**Abbildung 4-3:** CrMnN-Austenit P559, 130 %  $R_{p0.2}$ , Glycerin, 123 °C, 510 MPa, 5.4 % plastische Dehnung; (a) longitudinal, (b) diametral sowie (I) STEM und (II) TEM

In den STEM-Aufnahmen **(I)** sind Versetzungen weiß dargestellt. **Abbildung 4-3 (aI)** zeigt ein Korn, in welchem drei Gleitebenen aktiviert sind. Durch die Ausbildung einer koplanaren Versetzungsstruktur entstehen Bereiche mit hoher und niedriger Versetzungsdichte. Der Abstand zwischen den Gleitebenen erscheint rein qualitativ bei dem CrMnN-Austenit größer, wobei dies sehr stark von der betrachteten Kornorientierung abhängt. Abhängig davon werden je nach Beugungsbedingung andere Ebenen in der Abbildung projiziert bzw. ausgelöscht.

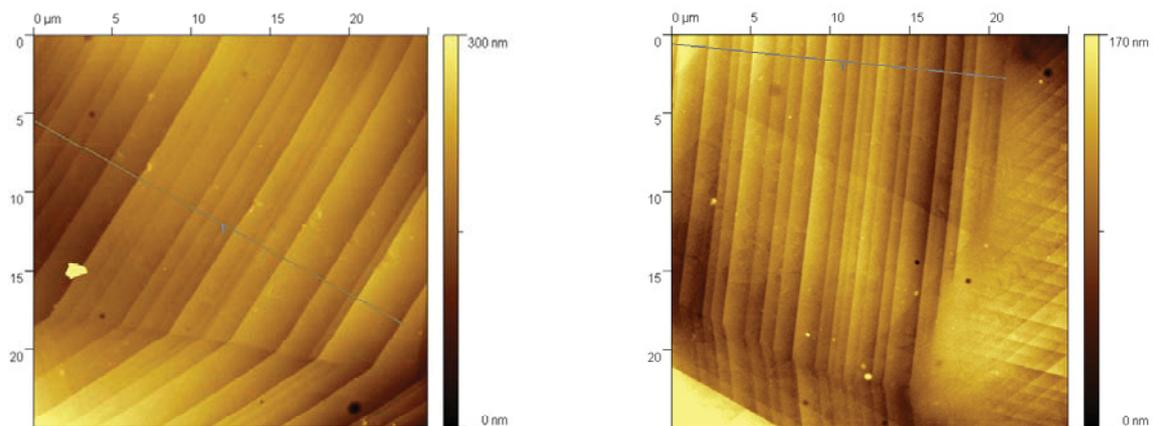
### RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Die Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop haben gezeigt, dass es nach dem Recken an den Probenoberflächen zu einer Ausbildung von parallel zueinander angeordneten

Gleitstufen kommt. Die Aufnahmen bestätigen auch, dass es abhängig von der Lage des Korn relativ zur Zugrichtung zur Aktivierung von mehreren Gleitebenen kommen kann, wodurch auch an der Oberfläche ein rautenförmiges Erscheinungsbild entsteht. Die **Abbildung 4-4** zeigt Oberflächenaufnahmen des CrNi-stabilisierten Austenits A220SC. In **Abbildung 4-5** sind Oberflächenaufnahmen der CrMnN-Güte P559 dargestellt.



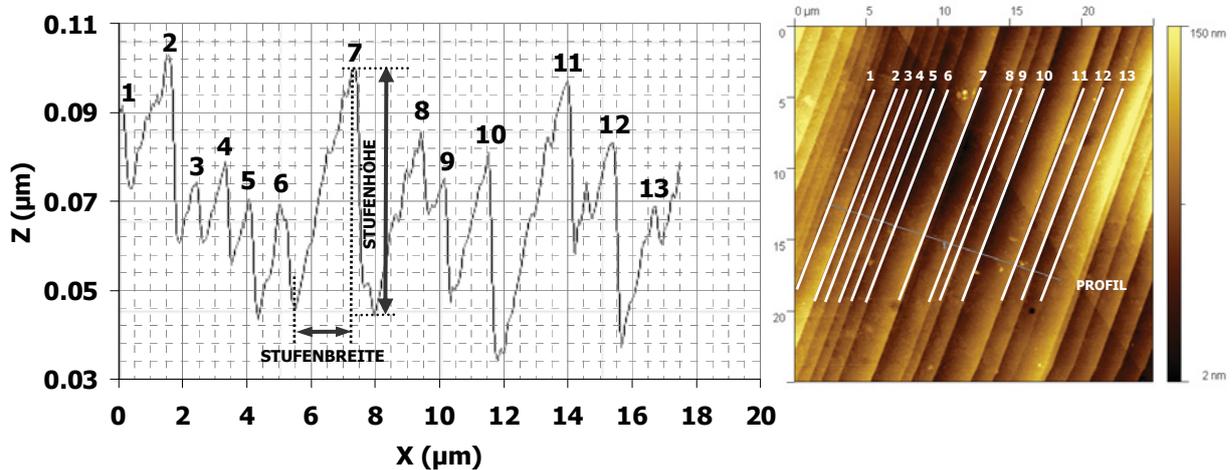
**Abbildung 4-4:** AFM-Oberflächenaufnahmen einer bei 130 %  $R_{p0,2}$  (375 MPa) gereckten Zugprobe des Werkstoffes A220SC



**Abbildung 4-5:** AFM-Oberflächenaufnahmen einer bei 130 %  $R_{p0,2}$  (510 MPa) gereckten Zugprobe des Werkstoffes P559

Um das Gleitverhalten quantifizieren zu können, wurden an Hand mehrerer Linienprofile unterschiedlicher Körner die Höhe, Breite und Dichte der Gleitstufen bestimmt. Die Stufenhöhe wurde dabei als jene Höhe zwischen einem Maximum und dem nächstgelegenen, an der steilen Flanke liegenden Minimum definiert. Die Maxima im Profil stellen die Oberkanten der Gleitstufen dar, die Minima entsprechen den Unterkanten. Die Stufenbreite bezeichnet den Abstand zwischen einem Minimum und

dem nächsten, an der flachen Flanke liegenden Maximum. Zur Bestimmung der Gleitstufendichte wurden die Maxima abgezählt und durch die Profillänge zwischen dem ersten Maximum und dem letzten Minimum dividiert. Die Auswertung eines Linienprofils ist in **Abbildung 4-6** exemplarisch an einer P559-Oberfläche dargestellt.



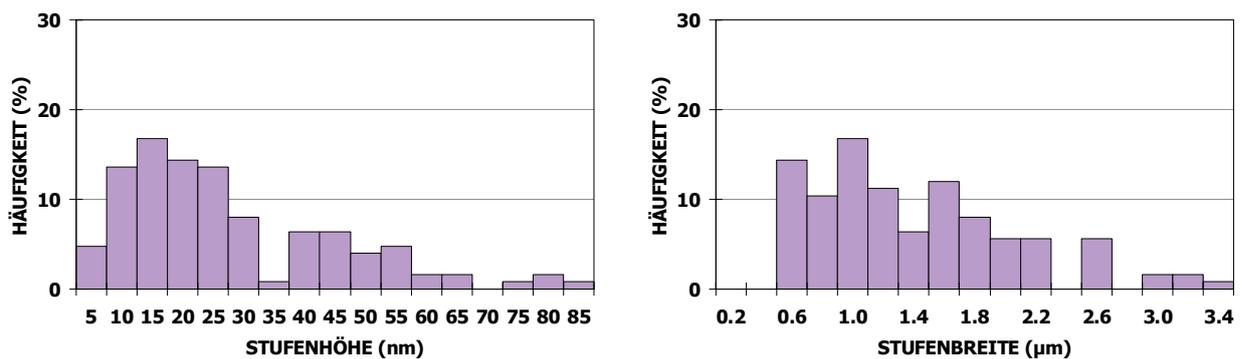
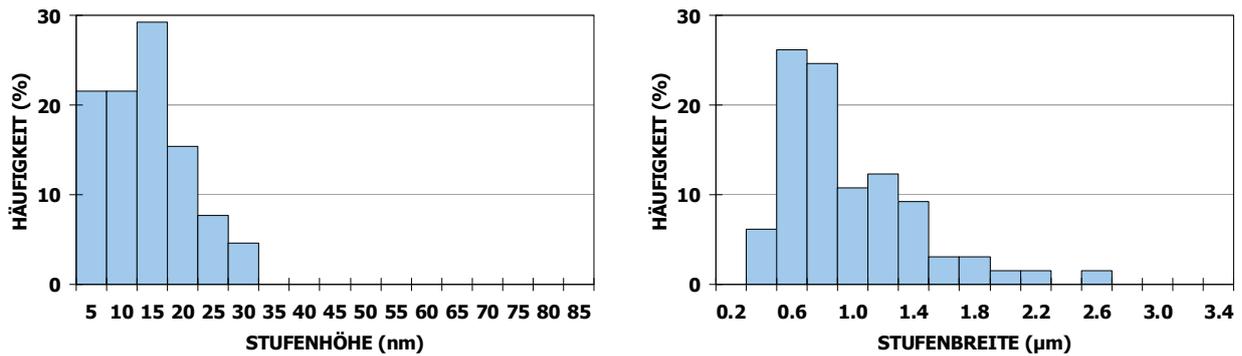
**Abbildung 4-6:** Exemplarische Profilauswertung an einer P559-Oberfläche hinsichtlich Höhe, Breite und Dichte der Gleitstufen

Als Grundlage für die statistische Auswertung wurden jeweils sechs Linienprofile unterschiedlicher Körner vermessen. Die Auswertung ergibt, dass der Werkstoff A220SC mit 11 nm sowohl eine niedrigere mittlere Gleitstufenhöhe, als auch mit 0,85 µm eine niedrigere mittlere Gleitstufenbreite als der CrMnN-stabilisierte P559 mit 25 nm bzw. 1,25 µm aufweist. Umgekehrt zeigt der A220SC eine signifikant höhere mittlere Gleitstufendichte von  $1,4 \mu\text{m}^{-1}$  im Vergleich zum P559 mit  $0,9 \mu\text{m}^{-1}$ . Die statistische Auswertung der Gleitstufencharakteristik ist in **Tabelle 4-1** zusammengefasst.

**Tabelle 4-1:** Statistische Auswertung der Gleitstufencharakteristik von mit 130 %  $R_{p0,2}$  gereckten Zugprobenoberflächen der Stähle A220SC und P559 nach Mittelwert ( $x_0$ ), Standardabweichung ( $\sigma$ ), Median ( $x_m$ ) und mittlerer Gleitstufendichte

Mat.-Bez.	Stufenhöhe (nm)			Stufenbreite (µm)			mittlere Stufendichte ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
	$x_0$	$\sigma$	$x_m$	$x_0$	$\sigma$	$x_m$	
A220SC	11	7	11	0,85	0,44	0,70	1,4
P559	25	18	20	1,25	0,66	1,10	0,9

Die Stufenhöhen- bzw. Stufenbreitenverteilungen sind in Form von Histogrammen für beide Werkstoffe in **Abbildung 4-7** dargestellt.



**Abbildung 4-7:** AFM-Histogrammauswertung: Stufenhöhen- und Stufenbreitenverteilung der Werkstoffe A220SC und P559 bei 130 %  $R_{p,0.2}$  gereckten Zugprobe

## ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Das Verfestigungsverhalten beider Werkstoffe ist bei kleiner Plastifizierung gleich. Beide Werkstoffe weisen ein koplanares Gleitverhalten auf. Die Verformung findet durch Versetzungsbewegung in parallelen Gleitebenen statt. Das führt im Werkstoff zu Bereichen mit hoher und niedriger Versetzungsdichte.
- ✓ Der CrNi-Austenit A220SC besitzt ein feineres Gleitverhalten verglichen mit dem CrMnN-Austenit P559. Dies äußert sich trotz geringerer plastischer Verformung in einer höheren mittleren Gleitstufendichte an der Oberfläche. Plastische Verformung wird daher beim CrNi-Austenit durch Aktivierung einer höheren Anzahl an Gleitebenen kompensiert. Daraus resultiert indirekt eine niedrigere Gleitstufenhöhe des A220SC verglichen mit dem CrMnN-Austenit bei gleicher plastischer Dehnung.

## 4.2 Korrosionsuntersuchungen ohne Mechanik

### 4.2.1 Elektrochemische Polarisationsversuche

#### ZYKLISCHE POLARISATIONSVERSUCHE

Es wurden an allen vier Werkstoffen unter den vier ausgewählten Prüfbedingungen zyklische Polarisationsversuche durchgeführt. Für die Abschätzung der Ruhestromdichte mittels *Tafel Extrapolation* wurde der kathodische Ast herangezogen, welcher bis zum Ruhepotential extrapoliert und die Ruhestromdichte abgelesen wurde. Die Ergebnisse der Versuchsauswertungen hinsichtlich Ruhestromdichte, statisches und dynamisches Ruhepotential, Breite des Passivbereiches sowie des Repassivierungspotentials sind für alle Werkstoffe und Medien in **Tabelle 4-2** zusammengefasst.

**Tabelle 4-2:** Elektrochemische Kennwerte; Ruhestromdichte nach Tafel ( $i_{OCP}$ ), statisches und dynamisches Ruhepotential ( $E_{OCP}$ ), Passivbereich ( $\Delta E_{PAS}$ ) und Repassivierungspotential ( $E_R$ )

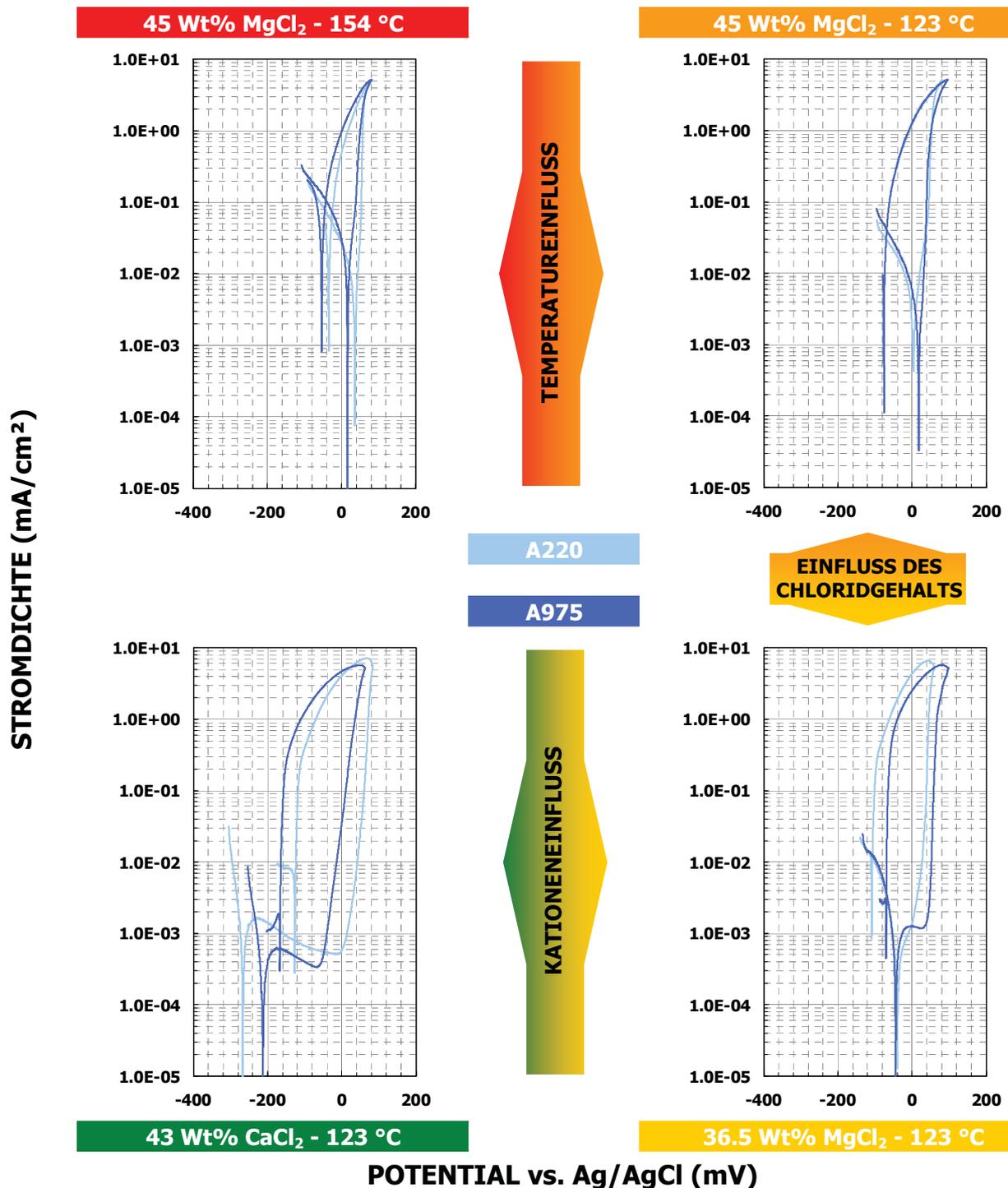
Mat.- Bez.	Medium (Wt% - °C)	$i_{OCP}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{OCP}^{STAT}$ / $E_{OCP}^{DYN}$ (mV)	$\Delta E_{PAS}$ (mV)	$E_R$ (mV)
A220SC	45 MgCl <sub>2</sub> – 154	$2 \times 10^{-2}$	+10 / +40	-	-40
	45 MgCl <sub>2</sub> – 123	$1 \times 10^{-2}$	0 / +10	-	-80
	36.5 MgCl <sub>2</sub> – 123	$2 \times 10^{-3}$	-40 / 0	-	-100
	43 CaCl <sub>2</sub> – 123	$6 \times 10^{-4}$	-210 / -270	270	-120
A975	45 MgCl <sub>2</sub> – 154	$1 \times 10^{-2}$	-10 / +50	-	-60
	45 MgCl <sub>2</sub> – 123	$3 \times 10^{-3}$	0 / +20	-	-100
	36.5 MgCl <sub>2</sub> – 123	$3 \times 10^{-3}$	-30 / 0	40	-80
	43 CaCl <sub>2</sub> – 123	$1 \times 10^{-3}$	-150 / -210	150	-160
P559	45 MgCl <sub>2</sub> – 154	$1 \times 10^{-1}$	-220 / -150	-	-180
	45 MgCl <sub>2</sub> – 123	$3 \times 10^{-2}$	-230 / -220	-	-340
	36.5 MgCl <sub>2</sub> – 123	$3 \times 10^{-2}$	-230 / -200	-	-230
	43 CaCl <sub>2</sub> – 123	$2 \times 10^{-3}$	-250 / -280	-	-250
P565	45 MgCl <sub>2</sub> – 154	$5 \times 10^{-2}$	-80 / -70	-	-70
	45 MgCl <sub>2</sub> – 123	$1 \times 10^{-2}$	-90 / -110	-	-100
	36.5 MgCl <sub>2</sub> – 123	$5 \times 10^{-3}$	-150 / -130	-	-160
	43 CaCl <sub>2</sub> – 123	$6 \times 10^{-4}$	-250 / -290	90	-280

Das statische Ruhepotential ist jenes, welches sich vor Polarisationsbeginn eingestellt hat, wohingegen das dynamische Ruhepotential den ersten Nulldurchgang in der Polarisationskurve beschreibt. Alle Potentialwerte sind mit  $\pm 5$  mV angegeben. Die Polarisationskurven der CrNi-Austenite A220SC und A975 sind in **Abbildung 4-8** medienspezifisch zusammengefasst. Die der CrMnN-Austenite P559 und P565 sind entsprechend in **Abbildung 4-9** vergleichend dargestellt. Zur übersichtlichen Darstellung wurde jeweils nur je eine repräsentative Polarisationskurve eingezeichnet. Es wurden alle Versuche mehrmals wiederholt, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können.

**Temperatureinfluss:** In 45 Wt%  $MgCl_2$  nimmt die Ruhestromdichte bei allen Stählen mit steigender Temperatur zu. Die Unterschiede im Ruhe- und Repassivierungspotential sind gering und können großteils auf den temperaturbedingten Abfall des Referenzpotentials der Ag/AgCl Elektrode zurückgeführt werden. Die Repassivierungspotentiale liegen niedriger als die Ruhepotentiale. Ein Passivbereich kann sich unter diesen Bedingungen bei keinem der Stähle ausbilden.

**Einfluss des Chloridgehalts:** Die Zunahme des Chloridgehalts führt ebenfalls bei allen Werkstoffen zu einem wenn auch geringeren Anstieg der Ruhestromdichte. Die Ruhe- und Repassivierungspotentiale ändern sich nicht signifikant. In 36.5 Wt%  $MgCl_2$  und 123 °C zeigt der CrNi-Austenit A975 als einziger Werkstoff einen schmalen Passivbereich von 40 mV. Die Repassivierungspotentiale liegen bei allen Stählen weiterhin tiefer als die Ruhepotentiale.

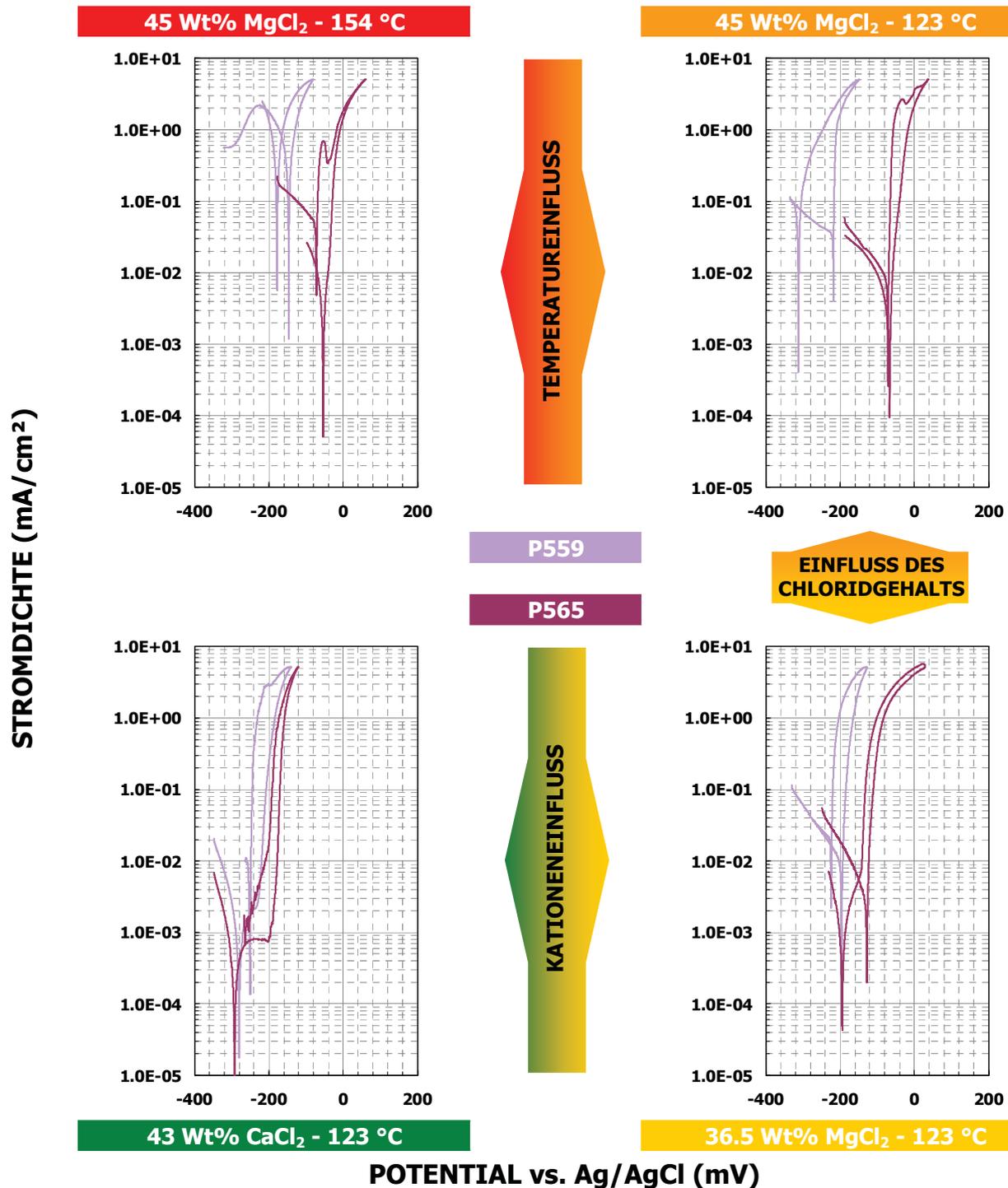
**Kationeneinfluss:** Alle Werkstoffe zeigen in  $CaCl_2$  im Vergleich zu  $MgCl_2$  bei gleichem Chloridgehalt (27.5 Wt%) und gleicher Temperatur (123 °C) signifikant niedrigere Ruhestromdichten und Ruhepotentiale. Besonders ausgeprägt ist dies bei den CrNi-Stählen, bei denen der Unterschied im Ruhepotential mehr als 200 mV beträgt. In der  $CaCl_2$ -Lösung liegt bei allen Stählen das Repassivierungspotential höher als das Ruhepotential. Bis auf den CrMnN-Stahl P559 weisen alle Stähle einen ausgeprägten Passivbereich auf.



**Abbildung 4-8:** Einfluss von Temperatur, Chloridgehalt und Kationenspezies auf das elektrochemische Verhalten der CrNi-Austenite

Rein nach der Kurvenform zu schließen, zeigen die CrNi-Austenite sowie die CrMnN-Austenite in den einzelnen Prüfmedien untereinander verglichen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten. Die CrNi-Austenite weisen in den MgCl<sub>2</sub>-Lösungen deutlich höhere Ruhepotentiale auf als die P-Güten.

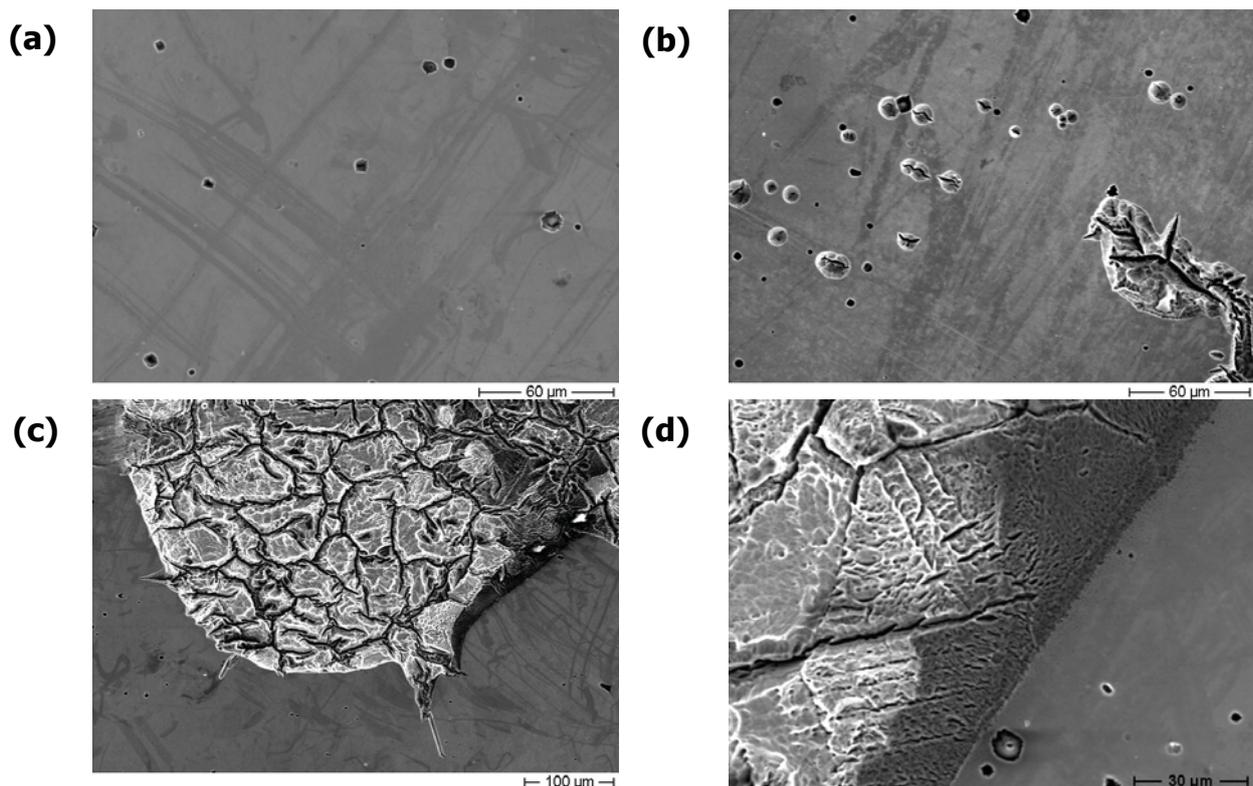
In  $\text{CaCl}_2$  liegen alle Ruhepotentiale im Bereich von  $-250 \pm 40$  mV gegen Ag/AgCl. Die Ruhestromdichten sind bei den CrMnN-Stählen in allen Medien höher als jene der CrNi-Austenite. Bei allen Werkstoffen steigt die Stromdichte bei Absenz eines Passivbereiches schnell mit zunehmender anodischer Polarisation an. Demzufolge haben auch kleine lokale Unterschiede im Potential einen großen Auflösungsstrom zur Folge.



**Abbildung 4-9:** Einfluss von Temperatur, Chloridgehalt und Kationenspezies auf das elektrochemische Verhalten der CrMnN-Austenite

Die CrNi-Austenite zeigen eine größere Hysterese im Strom als die CrMnN-Stähle. Damit ist die Tendenz zu Lochkorrosion bei den CrNi-Güten als höher einzuschätzen. In den  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen ist bei allen Stählen das Repassivierungspotential kleiner als das Ruhepotential, wodurch aktivierte Bereiche nicht wieder repassivieren können. Der CrMnN-Stahl P565 zeigt in 45 Wt%  $\text{MgCl}_2$  im Kurventeil mit abnehmendem Potential im Bereich des Ruhepotentials einen sekundären Anstieg im Gesamtstrom.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Probenoberfläche eines A975, getestet in 45 Wt%  $\text{MgCl}_2$  bei 154 °C, zeigen einen großflächigen Angriff, der von Löchern ausgeht, **Abbildung 4-10 (a)** und **(c)**. Die Charakteristik der Löcher zeigt einen tiefen in den Werkstoff eindringenden, rissähnlichen Angriff, **Abbildung 4-10 (b)**. Im Randbereich zwischen elektropolierter und bereits aktivierter Probenoberfläche ist ein bevorzugter Angriff sowohl entlang von Korngrenzen, als auch von Zwillingsgrenzen und Gleitebenen erkennbar, **Abbildung 4-10 (d)**.



**Abbildung 4-10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer zyklisch polarisierten Probe aus A975; (a) Lochbildung, (b) in die Tiefe gehende Lochausdehnung, (c) flächige, transpassive Auflösung, (d) bevorzugte Auflösung von Korngrenzen und Gleitebenen

## ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Der Einfluss der Prüfmedien auf das elektrochemische Verhalten zeigt generell, dass mit steigendem Chloridgehalt, zunehmender Temperatur aber vor allem mit dem Kation  $Mg^{2+}$  die Ruhestromdichten ansteigen. Die Ruhepotentiale ändern sich in den  $MgCl_2$ -Lösungen kaum, wobei sich hier bereits die mediumsbedingte Änderung des Referenzpotentials auswirkt. Das Passivierungsverhalten ist ebenfalls maßgeblich von der Kationenspezies beeinflusst. In den  $MgCl_2$ -Prüfmedien kann sich kein ausgeprägter Passivbereich ausbilden. Bereits bei kleiner anodischer Polarisierung kommt es zu einem raschen Anstieg der Stromdichte. Ebenso liegt das Repassivierungspotential bei negativeren Werten als das Ruhepotential. Dementsprechend können einmal aktivierte Oberflächen nicht wieder repassivieren. Anders in  $CaCl_2$ , wo die Repassivierungspotentiale bei positiveren Potentialen als dem Ruhepotential liegen.
- ✓ Die CrMnN-Austeniten liegen im Ruhepotential tendenziell niedriger als die CrNi-Austeniten. Alle Werkstoffe weisen eine niedrige Ruhestromdichte von wenigen  $\mu A/cm^2$  auf, wobei die CrMnN-Stähle generell etwas höher liegen. Die Hysterese im Strom ist bei den CrNi-Stählen ausgeprägter, wodurch die Tendenz zur Lochkorrosion erhöht wird. CrMnN-Stähle zeigen bereits eine stärkere Tendenz zu gleichförmigem Angriff.
- ✓ Durch eine anodische Polarisierung kommt es zu einem flächigen Korrosionsangriff, der von anfänglich gebildeten Löchern ausgeht. Gefügeelemente wie Korngrenzen, Zwillingsgrenzen und Gleitebenen werden dabei bevorzugt angegriffen.

## 4.2.2 Auslagerungsversuche

Bei den CrNi-Austeniten A220SC und A975 wurden die Elemente Fe, Cr, Ni und Mo untersucht. Für die CrMnN-Güte P559 wurden Fe, Cr, Mn und N analysiert. In **Abbildung 4-11** bis **Abbildung 4-13** sind die Energiespektren der in 43 Wt% CaCl<sub>2</sub> Lösung bei 123 °C ausgelagerten und an Luft passivierten Proben der Werkstoffe A220SC, A975 und P559 unter den Kippwinkeln 15 ° und 75 ° gegenübergestellt. Für die rein qualitativen Auswertungen wurde zuvor ein Kohlenstoffabgleich auf 284.80 eV durchgeführt. Die Energiebereiche der jeweiligen charakteristischen Elementlinien sind in allen Abbildungen strichliert dargestellt.

Bei dem flachen Einstrahlwinkel von 75 ° zeigt sich, dass sowohl bei den CrNi-Stählen als auch beim CrMnN-Stahl keine Fe-Linien nach der Auslagerung in der Salzlösung auftreten. Zusätzlich kann bei A220SC kein Mo und bei P559 kein Mn mehr nachgewiesen werden. Die an Luft passivierte Probe zeigt eine verschobene Mn2p<sub>3</sub>-Linie. Da sich im Bereich von 643 eV die Nickellinie NiLMM anschließt, wurde zur Kontrolle auch die bei einem Vorhandensein von Ni intensitätsreichere Ni2p<sub>3</sub>-Linie analysiert. Die Absenz dieser Linie bestätigt die Verschiebung der Mn2p<sub>3</sub>-Linie. Die Elemente Ni bei den CrNi-Stählen und N beim CrMnN-Stahl treten bei diesem Winkel weder bei der luftpassivierten noch bei der ausgelagerten Probe auf. Die Intensitäten der Cr-Linien nehmen bei den ausgelagerten Proben zu.

Bei steilem Einstrahlen unter 15 ° können bei allen Werkstoffen die zu analysierenden Elementlinien weiterhin nachgewiesen werden. Die N1s-Linie ist beim CrMnN-Stahl nicht eindeutig zu identifizieren, da sich bei 396 eV die Mo3p<sub>3</sub>-Linie anschließt. Eine Auswertung der Mo3d<sub>3</sub>-Linie deutet auf Mo hin. Die Intensität aller Elemente mit Ausnahme des Chroms nimmt durch die Auslagerung in der Chloridlösung ab. Die Cr-Linien zeigen durchgehend einen Anstieg in der Intensität.

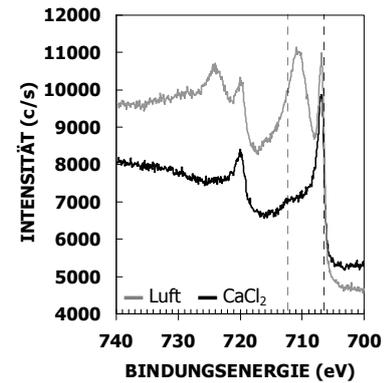
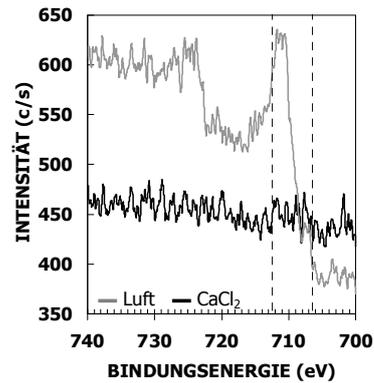
### ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Die Auslagerung der Werkstoffe in hoch chloridhaltigen Medien führt zu Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche bei allen Stählen. Es kommt zu einer Abreicherung der Elemente Fe und Mn in den äußersten Atomlagen. Dort wird statt dessen Chrom angereichert.

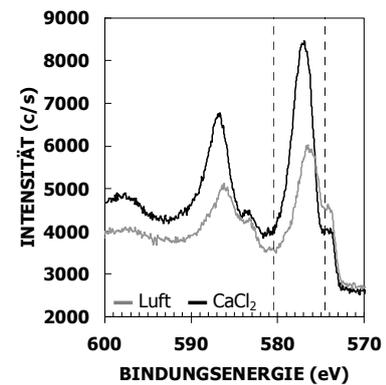
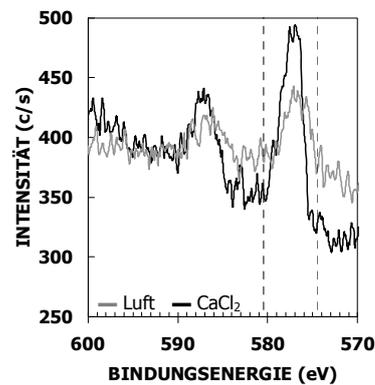
A220

 $\theta = 75^\circ$  $\theta = 15^\circ$ 

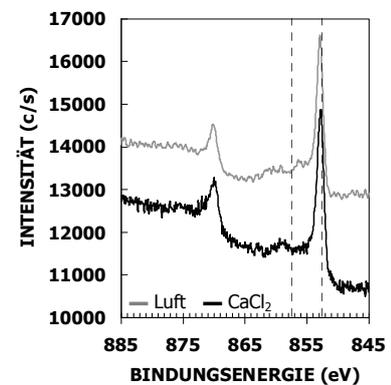
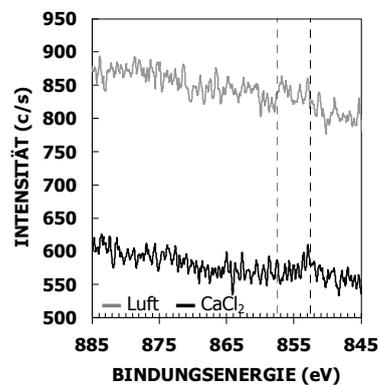
Fe2p3



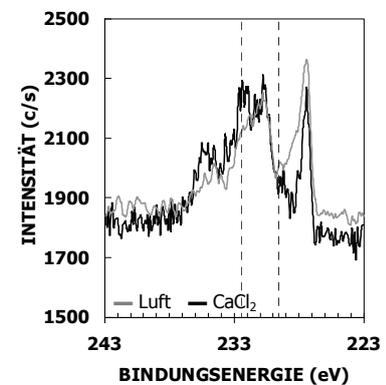
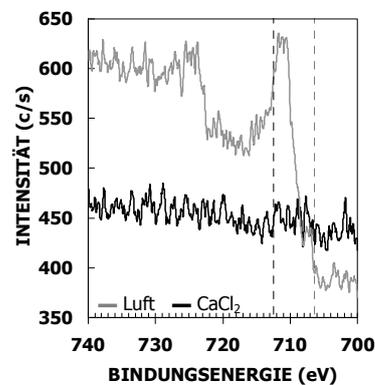
Cr2p3



Ni2p3



Mo3d3

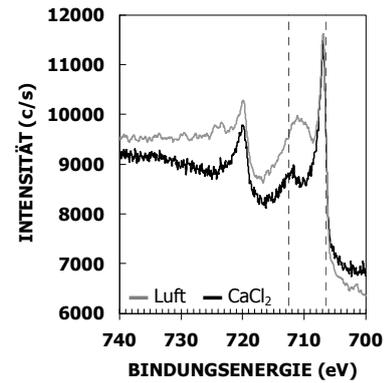
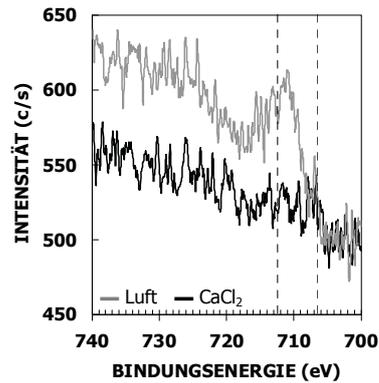


**Abbildung 4-11:** A220SC: XPS-Spektren der Legierungselemente Fe, Cr, Ni und Mo aufgenommen unter  $75^\circ$  und  $15^\circ$ , Auslagerungsbedingungen: 43 Wt%  $\text{CaCl}_2$ ,  $123^\circ\text{C}$ , 66 h

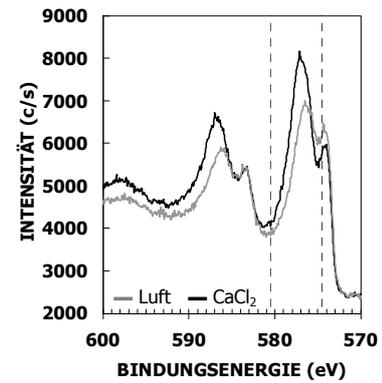
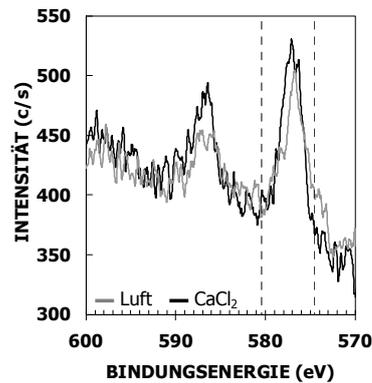
A975

 $\theta = 75^\circ$  $\theta = 15^\circ$ 

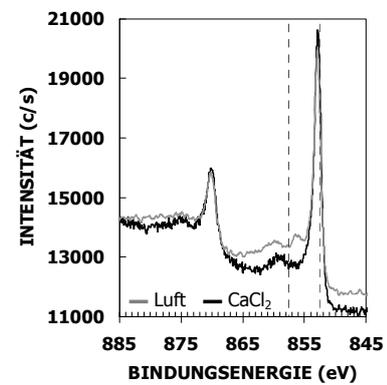
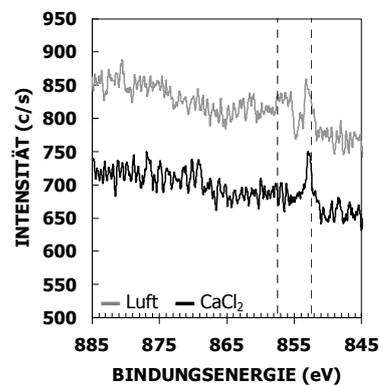
Fe2p3



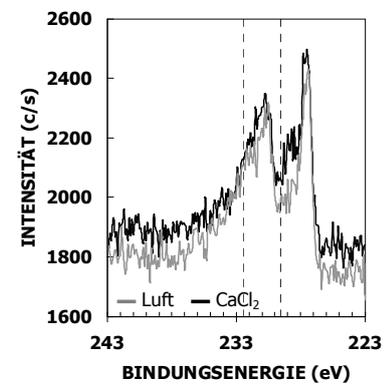
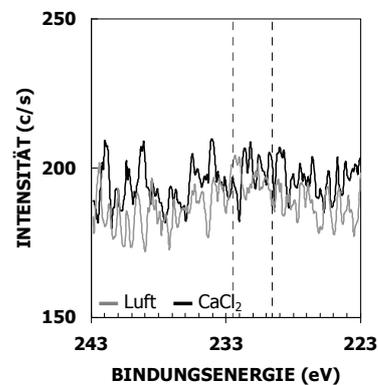
Cr2p3



Ni2p3



Mo3d3

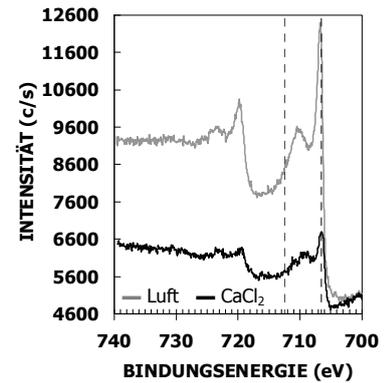
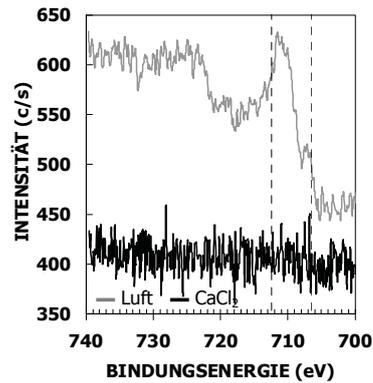


**Abbildung 4-12:** A975: XPS-Spektren der Legierungselemente Fe, Cr, Ni und Mo aufgenommen unter  $75^\circ$  und  $15^\circ$ , Auslagerungsbedingungen: 43 Wt%  $\text{CaCl}_2$ ,  $123^\circ\text{C}$ , 66 h

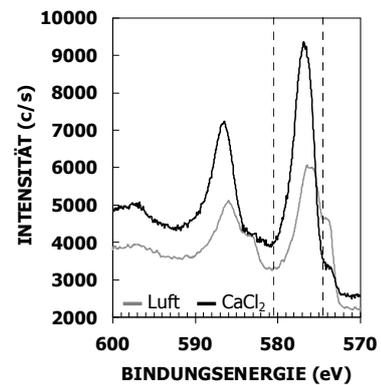
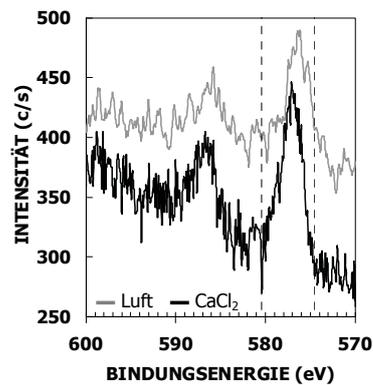
P559

 $\theta = 75^\circ$  $\theta = 15^\circ$ 

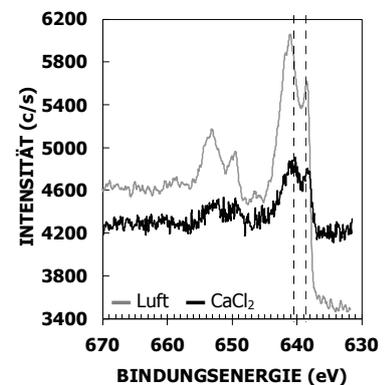
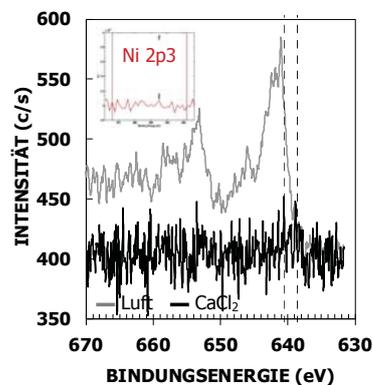
Fe2p3



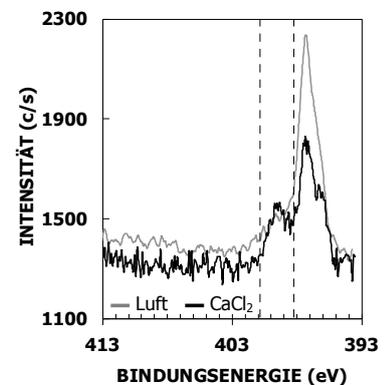
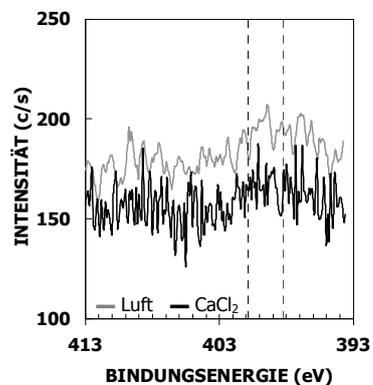
Cr2p3



Mn2p3



N1s



**Abbildung 4-13:** P559: XPS-Spektren der Legierungselemente Fe, Cr, Mn und N aufgenommen unter  $75^\circ$  und  $15^\circ$ , Auslagerungsbedingungen: 43 Wt%  $\text{CaCl}_2$ ,  $123^\circ\text{C}$ , 66 h

## 4.3 Spannungsrissskorrosionsversuche

### 4.3.1 Langsamzugversuche

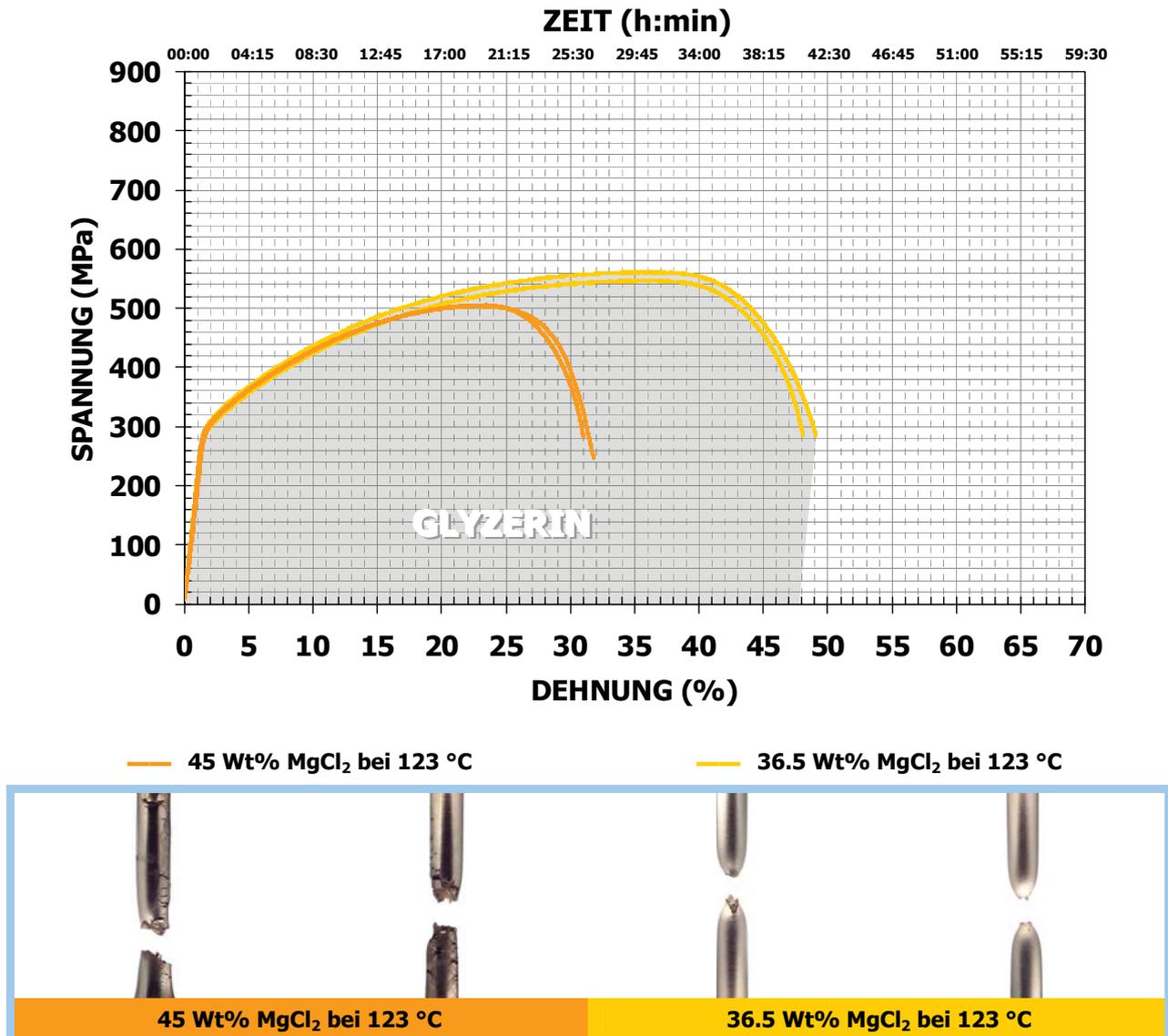
Die Langsamzugversuche haben allgemein gezeigt, dass, wenn SRK Einfluss auf den Versagensmechanismus nimmt, es zu einer Reduktion der für das Trennen der Probe notwendigen Energie führt. Dies äußert sich in einer Abnahme der maximalen Spannung und der Gesamtdehnung. Die Fläche unter der Fließkurve ist ein Maß für die aufzuwendende Bruchenergie.

**A220SC:** Der Werkstoff wurde in 36.5 und 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> sowie Glycerin bei 123 °C bei einer Dehnrates von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  geprüft. In **Abbildung 4-14** sind die Fließkurven einander gegenübergestellt. Die Glycerinkurve wurde hierbei den Kurven als grauer Bereich hinterlegt. Auf der sekundären Abszisse ist die Versuchszeit aufgetragen.

In 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> stimmen die Fließkurven mit der Glycerinreferenz überein, wodurch ein Einfluss von SRK auf den Bruchverlauf ausgeschlossen werden kann. In 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> hingegen tritt eine deutliche Abnahme sowohl der Dehnung als auch der maximalen Spannung auf. Die Fließkurven weichen nach dem Erreichen von 5 bis 10 % plastischer Dehnung bzw. bei einer Spannung von 450 MPa von der Referenzkurve ab.

In **Abbildung 4-14** sind die zu den Fließkurven korrespondierenden Proben dargestellt. Dabei zeigen die beiden in 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> Proben im eingeschnürten Bereich zwar wenige kleine SRK-Risse, diese haben allerdings auf die Bruchenergie noch keinen Einfluss. Anders hingegen in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub>. Es ist eine deutliche Zunahme der Rissdichte sowie eine Abnahme der Einschnürung festzustellen. Die Oberflächen weisen einen stärkeren gleichförmigen elektrochemischen Angriff auf.

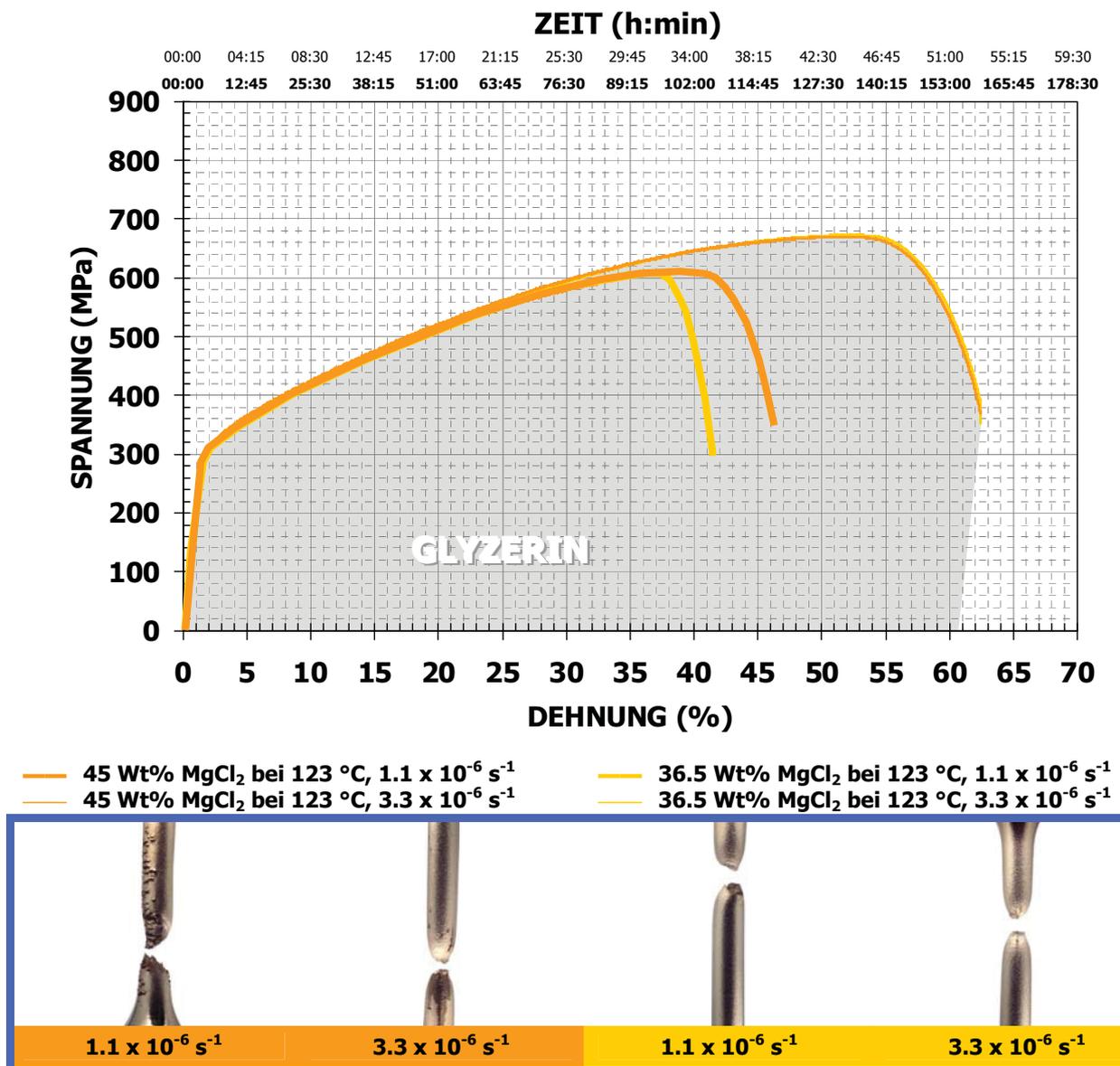
Die erhöhte Rissdichte und der vermehrte korrosive Angriff bei einer höheren Chloridkonzentration sind Indizien für eine begünstigte, lokale elektrochemische Aktivierung, die zur Generierung einer höheren Anzahl an Initiierungsstellen an der Oberfläche führt. In 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> ist die korrosive Komponente zu langsam, um Einfluss auf den Bruchfortgang zu nehmen. Damit gibt es eine zumindest vom Medium abhängige, kritische Dehnrates, oberhalb welcher SRK aus zeitlichen Gründen nicht mehr schadensbestimmend wirkt.



**Abbildung 4-14:** Fließkurven und korrespondierende SSRT-Proben des Stahls A220SC bei einer Dehnrage von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in Glycerin, 36.5 und 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C

**A975:** Bei dem hochlegierten CrNi-Austenit A975 zeigt sich, dass bei einer Dehnrage von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  weder in 36.5 Wt% noch in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C SRK Einfluss auf den Bruchverlauf nimmt. Aus diesem Grund wurde die Dehnrage auf  $1.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  reduziert. Die Fließkurven in den beiden Medien und bei den beiden Geschwindigkeiten sind in **Abbildung 4-15** dargestellt. Als Referenz ist wieder eine Glycerinkurve, aufgenommen bei  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und 123 °C, hinterlegt. Die sekundäre Ordinate gibt die Versuchszeiten für die beiden Dehnrages an, wobei die obere für  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und die untere für  $1.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  gilt.

Durch die aus der Reduzierung der Dehnrates resultierende Verdreifachung der Versuchsdauer ist dem SRK-Mechanismus ausreichend Zeit gegeben, um Einfluss auf den Schädigungsverlauf zu nehmen. Beide Kurven beginnen nach 70 h im Bereich von 550 bis 600 MPa von der Referenzkurve in Glycerin abzuweichen. Zum Vergleich: die gesamte Versuchsdauer bei der höheren Dehnrates entspricht lediglich 53 h.



**Abbildung 4-15:** Fließkurven und korrespondierende SSRT-Proben des Stahls A975 bei einer Dehnrates von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in Glycerin, 36.5 und 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C und  $1.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in 36.5 und 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C

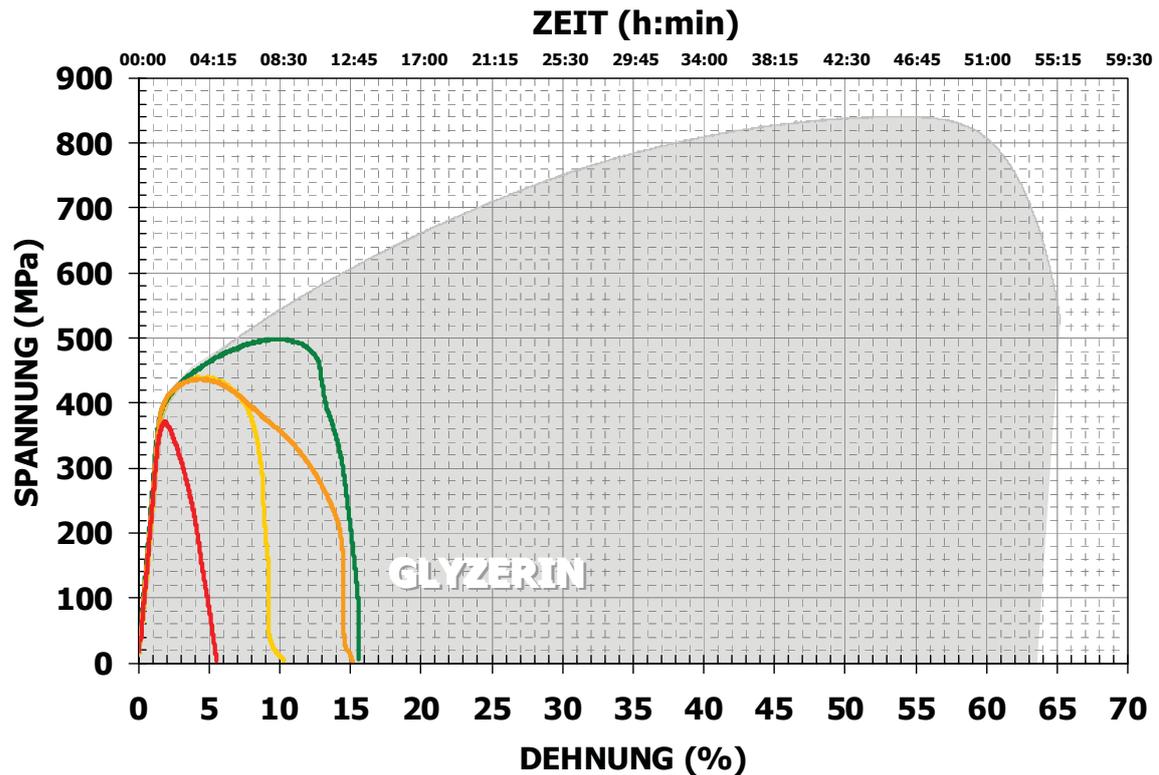
In **Abbildung 4-15** sind ebenfalls die zu den Medienversuchen korrespondierenden Proben gegenübergestellt. Die gebrochenen Proben zeigen im direkten Vergleich, dass sich mit zunehmendem Chloridgehalt die Rissdichte und der korrosive Angriff der

Oberfläche signifikant erhöhen. Die beiden Brüche unter  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  zeigen die für duktilen Versagen typische lokale Einschnürung. In 45 Wt%  $\text{MgCl}_2$  sind in diesem Bereich eine Vielzahl kleiner Risse entstanden, welche allerdings nicht früh genug initiiert wurden oder nicht ausreichend schnell propagieren konnten, um auf den Schädigungsverlauf signifikant Einfluss zu nehmen. Die schnell gezogene Probe in 36.5 Wt%  $\text{MgCl}_2$  zeigt eine vergleichbar geringe Anzahl an Rissen und einen deutlich reduzierten korrosiven Angriff. Beide langsam gezogenen Proben weisen die durch den SRK-Einfluss hervorgerufene Reduktion der plastischen Einschnürung im Bruchbereich auf.

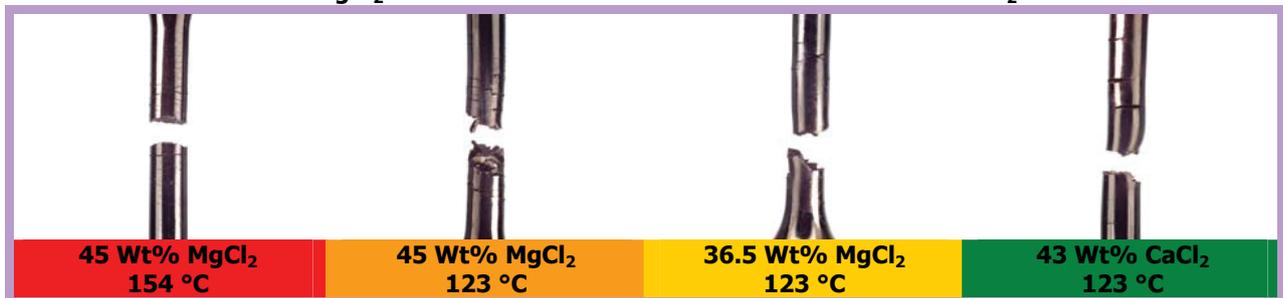
**P559:** Der CrMnN-Austenit P559 wurde in den vier Medien 45 Wt%  $\text{MgCl}_2$  bei 154 °C und 45 Wt%, 36.5 Wt%  $\text{MgCl}_2$  sowie 43 Wt%  $\text{CaCl}_2$  bei 123 °C mit einer Dehnrates von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  geprüft. In **Abbildung 4-16** sind die Fließkurven in den einzelnen Medien der Referenz in Glycerin bei 123 °C (dargestellt als grauer Bereich) vergleichend gegenübergestellt. Zu berücksichtigen gilt es, dass die Bruchenergie bei 154 °C in Glycerin etwas geringer ist, da sowohl die Zugfestigkeit als auch die Bruchdehnung mit der Temperatur, wie in **Tabelle 3-3** angegeben, abnimmt. Die sekundäre Abszisse gibt die Versuchszeit an.

In allen vier Medien führt SRK in kürzester Zeit zu einem Versagen der Zugproben. Es kommt zu einer dramatischen Verringerung der maximalen Spannung sowie der Bruchdehnung. Die Kurven weichen in allen Medien bereits kurz nach dem Erreichen der Streckgrenze von der Referenzkurve ab. Das entspricht einer Dauer von 1 bis 3 h, abhängig vom Prüfmedium. Die maximale Spannung ist mediumsabhängig und scheint vor allem durch die Kationenspezies, respektive den pH-Wert der Lösung, und die Temperatur beeinflusst zu werden.

In **Abbildung 4-16** sind die zu den Medienversuchen korrespondierenden Proben dargestellt. Ein Vergleich der gebrochenen Proben zeigt eine Abnahme der plastischen Verformung rund um die Bruchstelle und eine Zunahme der Rissdichte mit aggressiver werdenden Bedingungen.



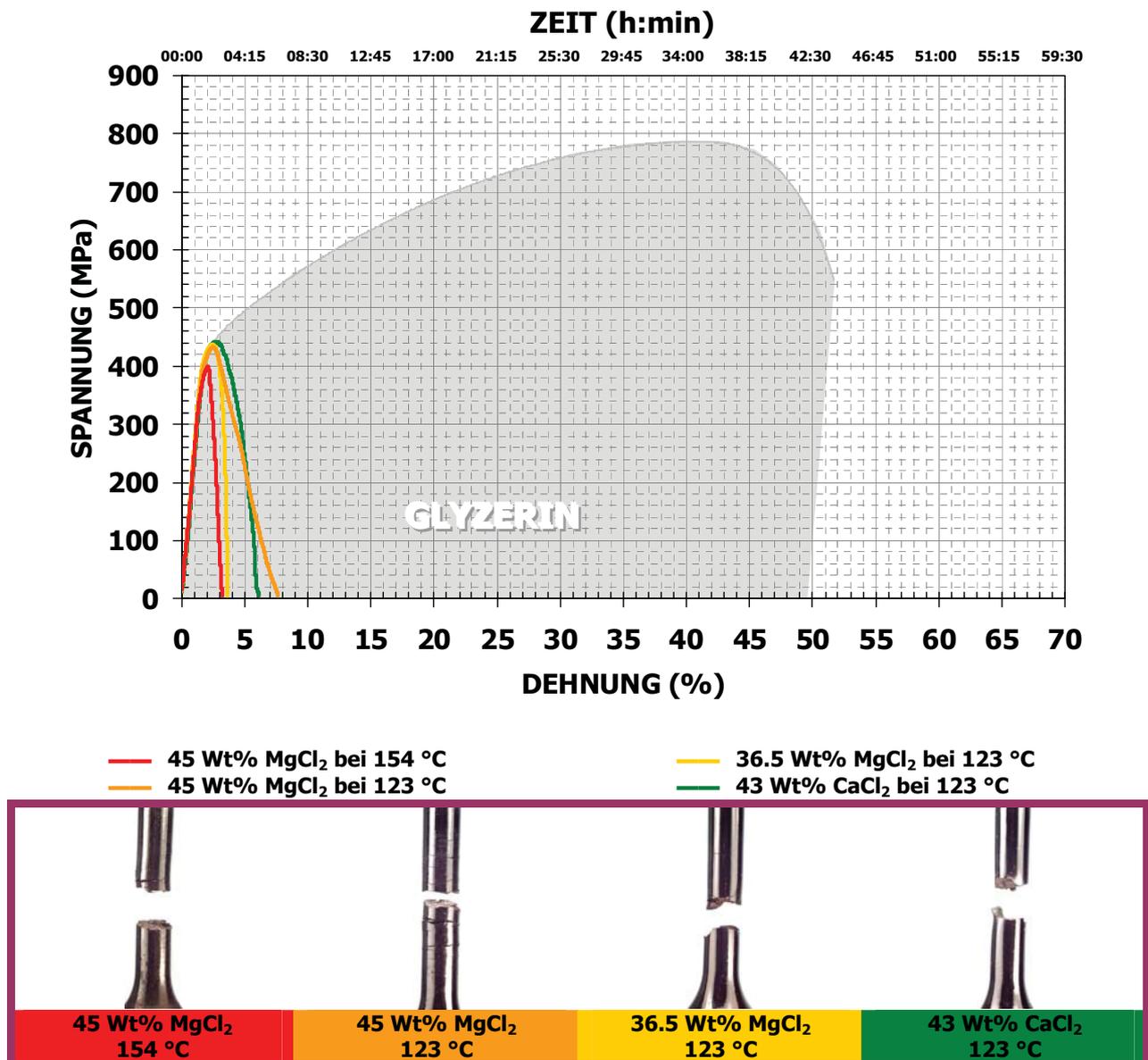
— 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 154 °C  
 — 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C  
 — 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C  
 — 43 Wt% CaCl<sub>2</sub> bei 123 °C



**Abbildung 4-16:** Fließkurven und korrespondierende SSRT-Proben des Stahls P559 bei einer Dehnrage von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in Glycerin, 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 154 °C sowie 45 Wt%, 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> und 43 Wt% CaCl<sub>2</sub> bei 123 °C

**P565:** Der CrMnN-Stahl P565 wurde ebenfalls in den vier Medien mit einer Dehnrage von  $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  geprüft. Die Fließkurven inklusive einer Glycerinreferenz sind in **Abbildung 4-17** dargestellt. Alle Fließkurven liegen eng beieinander und weichen nach 1.5 bis 2.5 h im Bereich der Streckgrenze von der Glycerinreferenz ab. Demzufolge kommt es in allen Medien als Folge von SRK zu einer starken Abnahme der Bruchenergie. Eine Differenzierung nach dem Einfluss des Prüfmediums ist nicht mehr möglich. Die gesamte Versuchsdauer ist von 44 h in Glycerin auf 2 bis 6 h in den Medien gesunken.

In **Abbildung 4-17** sind die zu den Medienversuchen korrespondierenden Proben vergleichend gegenübergestellt. Die duktile Einschnürung nahe der Bruchstellen ist bei allen Proben sehr gering. Die Rissdichte und der korrosive Angriff an der Probenoberfläche nehmen mit zunehmender Aggressivität des Prüfmediums zu.



**Abbildung 4-17:** Fließkurven und korrespondierende SSRT-Proben des Stahls P565 bei einer Dehnrage von  $3.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  in Glycerin, 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 154 °C sowie 45 Wt%, 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> und 43 Wt% CaCl<sub>2</sub> bei 123 °C

## ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Der Einfluss des Prüfmediums äußert sich allgemein in einer Zunahme der Rissdichte und des korrosiven Angriffes der Probenoberfläche sowie in einer Abnahme der Versuchszeit sowie der notwendigen Bruchenergie mit steigendem Chloridgehalt, steigender Temperatur und sinkendem pH-Wert. Dies lässt auf einen sich durch die Prüfbedingungen beschleunigenden SRK-Mechanismus schließen. Ebenso zeigt sich eine Abnahme der plastischen Einschnürung in der nächsten Umgebung des Bruches. Eine gute Differenzierung konnte aus den Versuchen am Werkstoff A220SC gewonnen werden. In diesem Fall führte erst eine höhere Chloridkonzentration zur ausreichenden Beschleunigung des SRK-Mechanismus.
- ✓ Unter gleichen Versuchsbedingungen zeigen die CrMnN-Stähle ein deutlicheres Absinken der Bruchenergie als die CrNi-Stähle. Die P-Güten weichen im Bereich der Streckgrenze bereits von der Referenzkurve ab und erreichen kurz darauf das Spannungsmaximum. Des weiteren zeigen sie auch eine niedrigere Gesamtdehnung. Die kurze Versuchsdauer bei den CrMnN-Stählen, 4 bis 13 h bei P559 und 2 bis 6 h bei P565, spricht für eine schnelle Initiierung und einen schnellen Rissfortschritt. Bei den CrNi-Austeniten liegen die Versuchszeiten deutlich höher. Der duktile Anteil am Schädigungsbild ist aus Gründen eines langsamer ablaufenden SRK-Mechanismus höher. Bei A975 konnte unter vergleichbaren Bedingungen SRK keinen Einfluss auf den Bruchverlauf ausüben.
- ✓ Es hat sich bei den Untersuchungen an den CrNi-Austeniten gezeigt, dass es eine vom Medium und von der Legierungslage abhängige kritische Dehnrage gibt. Oberhalb dieser hat SRK keinen Einfluss auf den Bruchverlauf. Demzufolge kann SRK bei einer zu schnellen mechanischen Zugbelastung, respektive einer zu hohen Dehnrage, nicht schnell genug initiieren und/oder propagieren. Diese kritische Dehnrage liegt bei beiden CrMnN-Austeniten deutlich höher als bei den CrNi-Stählen.

### 4.3.2 Versuche unter konstanter Last

#### STANDZEITBESTIMMUNG

Die resultierenden Standzeiten bei unterschiedlichen Initialspannungen wurden bestimmt und über das Streckgrenzenverhältnis aufgetragen. Das Streckgrenzen- bzw. Spannungsverhältnis ist definiert als die auf die 0.2 % Streckgrenze normierte Initialspannung. Die Standzeitdiagramme sind in **Abbildung 4-18** wiedergegeben. Die Ergebnisse aus beiden Medien sind für jeden Werkstoff in einem Diagramm zusammengefasst dargestellt.

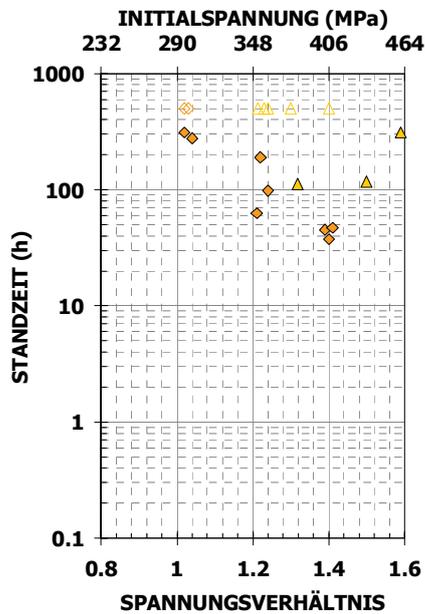
Es zeigt sich allgemein, dass die Standzeiten mit zunehmender Initialspannung bzw. Spannungsverhältnis abnehmen, wenngleich die Werte untereinander zum Teil stark streuen. Der Abfall in der Standzeit bezogen auf das Streckgrenzenverhältnis ist bei den CrMnN-Austeniten deutlich steiler als bei den CrNi-Austeniten, unabhängig vom Chloridgehalt. Dabei ist zu bedenken, dass die Streckgrenzen der CrMnN-Stähle um rund 30 bis 35 % höher sind als jene der CrNi-Stähle. Werden die Standzeiten bei gleicher Initialspannung verglichen, zeigt sich ein anderes Bild. Zum Vergleich sind die Werkstoffe in **Tabelle 4-3** zum einen bei gleichem Streckgrenzenverhältnis von 1.2 und zum anderen bei gleicher Initialspannung von  $400 \pm 10$  MPa in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C nach ihrer mittleren Standzeit gereiht. Bei gleicher Initialspannung zeigen A220SC und P559 annähernd die selben Standzeiten.

**Tabelle 4-3:** Werkstoffreihung nach der mittleren Standzeit bei gleichem Streckgrenzenverhältnis und gleicher Initialspannung in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123 °C

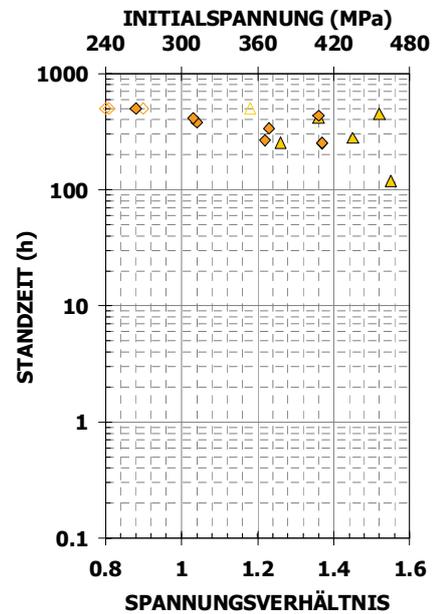
Streckgrenzenverhältnis = 1.2		Initialspannung = $400 \pm 10$ MPa	
A975	300 h	P565	keine SRK
A220SC	100 h	A975	300 h
P559	30 h	A220SC	40 h
P565	2 h	P559	30 h

In beiden Medien gibt es eine Grenzspannung, unterhalb welcher keine SRK innerhalb der maximalen Prüfdauer von 500 h initiiert wird. Nahe dieser Grenzspannung streuen die Standzeiten am breitesten. In diesem Bereich spielen offensichtlich Oberflächenbeschaffenheit und Defekthäufigkeiten eine entscheidende Rolle für die

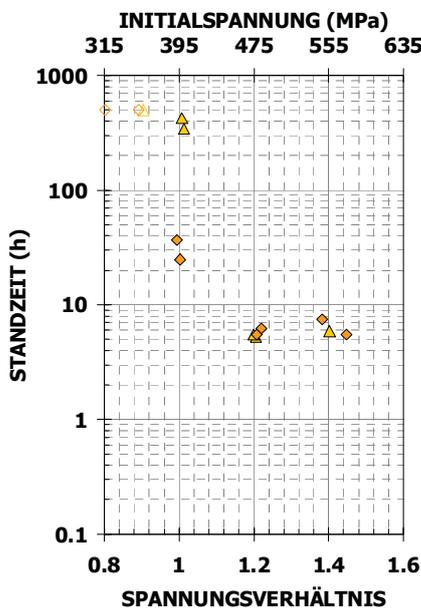
Rissinitiierung. Dieser Grenzbereich liegt in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> und 123 °C bei allen Werkstoffen im Bereich von 80 bis 90 % ihrer Streckgrenze. Bei den P-Güten ist dieser Bereich nicht mediumsabhängig, bei den A-Güten wird er in 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> zu höheren Initialspannungen verschoben und liegt bei 120 bis 130 % der Streckgrenze.



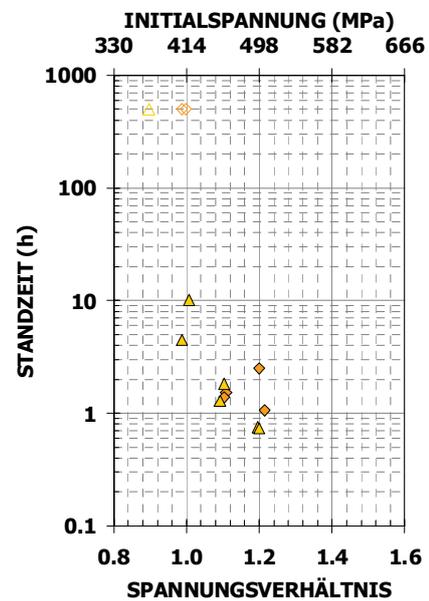
**A220SC**



**A975**



**P559**



**P565**

- ◇ keine SRK innerhalb 500 h, 45 Wt% MgCl<sub>2</sub>
- ◆ SRK innerhalb 500 h, 45 Wt% MgCl<sub>2</sub>

- △ keine SRK innerhalb 500 h, 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub>
- ▲ SRK innerhalb 500 h, 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub>

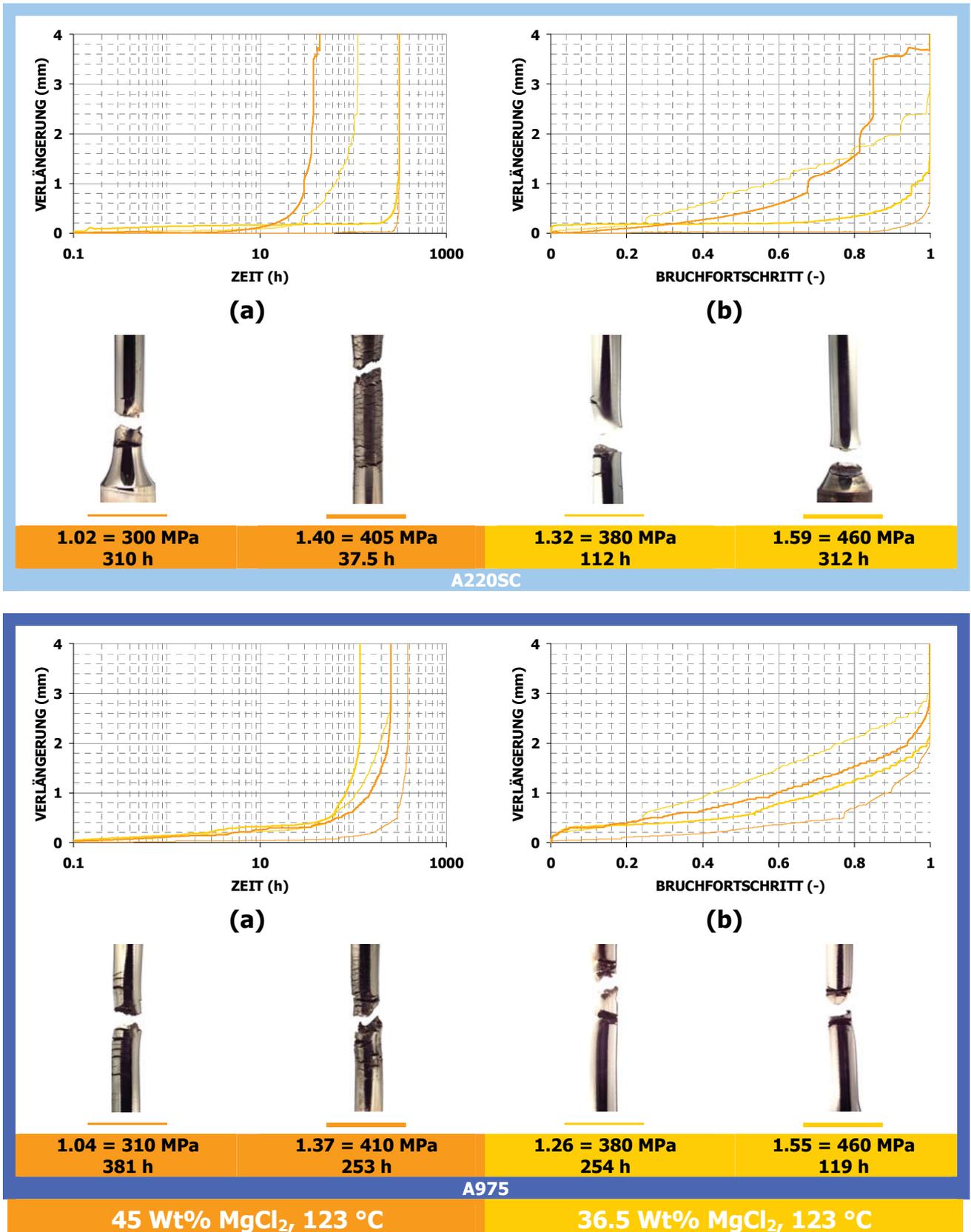
**Abbildung 4-18:** Lastvariante SRK-Standzeitdiagramme aller Werkstoffe in 36.5 Wt% und 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C

## DEHNUNGSKURVEN

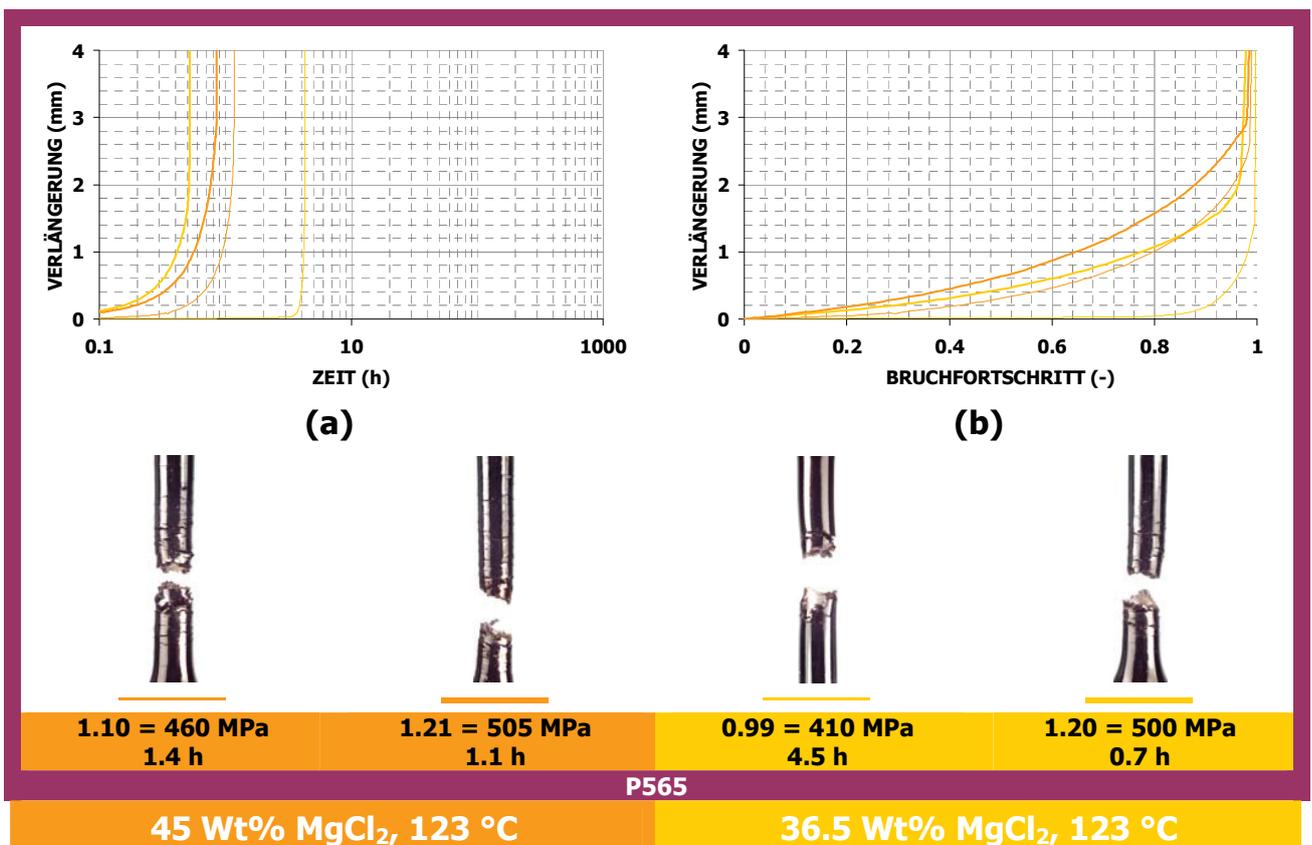
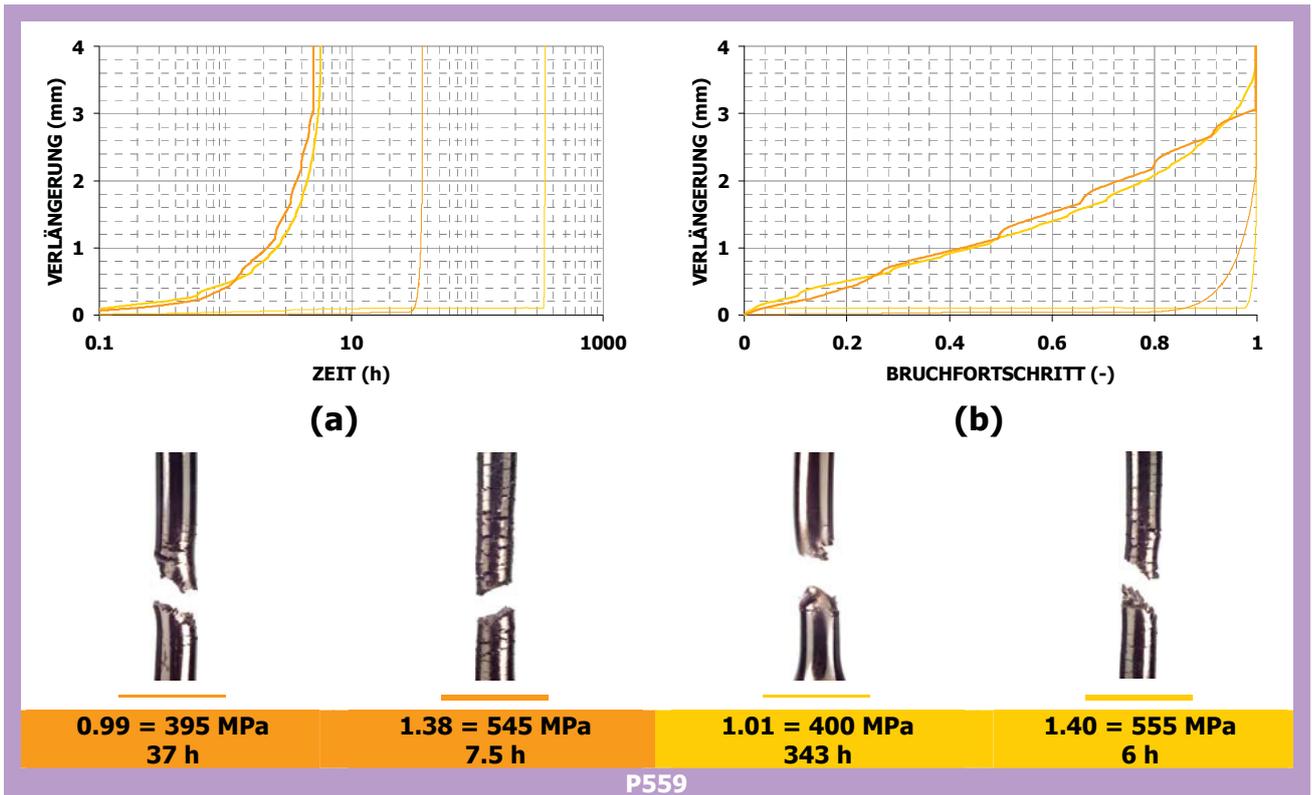
Während der Versuche unter konstanter Last wurde von jeder Zugprobe die Dehnungskurve aufgenommen. Die Auswertung des SRK-Verhaltens wird anhand einer bei hoher und einer bei niedriger Initialspannung sowohl in 36.5 als auch 45 Wt% MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123 °C geprüften Probe gezeigt. Die Dehnungsverläufe sind zum einen einfach logarithmisch über die Zeit und zum anderen zeitlich normiert auf die Bruchdauer dargestellt, wobei eine 20-minütige Lastaufbringphase abgezogen wurde.

Die Kurven sowie die korrespondierenden Proben sind für die CrNi-Austenite A220SC und A975 in **Abbildung 4-19** dargestellt. Jene für die CrMnN-Austenite P559 und P565 sind in **Abbildung 4-20** wiedergegeben. Dehnungskurven unter SRK-Einfluss zeigen allgemein nach dem Verstreichen einer gewissen versuchsabhängigen *Inkubationszeit* einen progressiven Verlauf, der die *SRK-Fortschrittsphase* darstellt. Während der Inkubationsphase kommt es zu einer linearen oder degressiven Dehnungszunahme bei niedrigen Dehnraten  $< 1 \mu\text{m/h}$ . Dieses Verhalten wird auf Kriechprozesse bei Spannungen über der Streckgrenze zurückgeführt. Bei oder kurz nach der Initiierung eines stabilen Riskeims tritt in der Kurve ein Wendepunkt auf, der den Wechsel von Rissinitiierung zu Rissfortschritt darstellt. Der progressive Anstieg in der Rissfortschrittsphase variiert mit den Prüfbedingungen und vor allem mit der Legierungslage. Bei einigen Versuchen kommt es zusätzlich während der Fortschrittsphase zu sprunghaften Anstiegen der Verlängerung. Die Höhe der Sprünge deutet auf einen sekundären Prozess, wie etwa ein plastisches Nachgeben der Zugprobe durch das plötzliche Zusammenwachsen zweier SRK-Risse, hin.

Die CrMnN-Austenite zeigen stets Rissfortschrittszeiten von 5 bis 10 h bei P559 und 0.5 bis 1 h bei P565, dies ist praktisch unabhängig von den Prüfbedingungen. Dieser Wert entspricht bei dem Werkstoff P565 annähernd der Standzeit. Demnach wird bei diesem Werkstoff unmittelbar nach der Belastung im Medium ein stabiler Riskeim initiiert, welcher sogleich propagieren kann. Bei hohen Initialspannungen werden auch bei dem Stahl P559 unmittelbar nach der Belastung wachstumsfähige Risse initiiert, ebenfalls unabhängig von der Chloridionenkonzentration. Bei Lasten im Grenzspannungsbereich besitzt das Material P559 eine Inkubationszeit, die mit sinkender Chloridkonzentration steigt.



**Abbildung 4-19:** Dehnungskurven ausgewählter CLT-Proben der CrNi-Austenite A220SC und A975 bei hoher und niedriger Initialspannung in 45 Wt% und 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123 °C; (a) einfach logarithmisch und (b) normiert auf die Standzeit

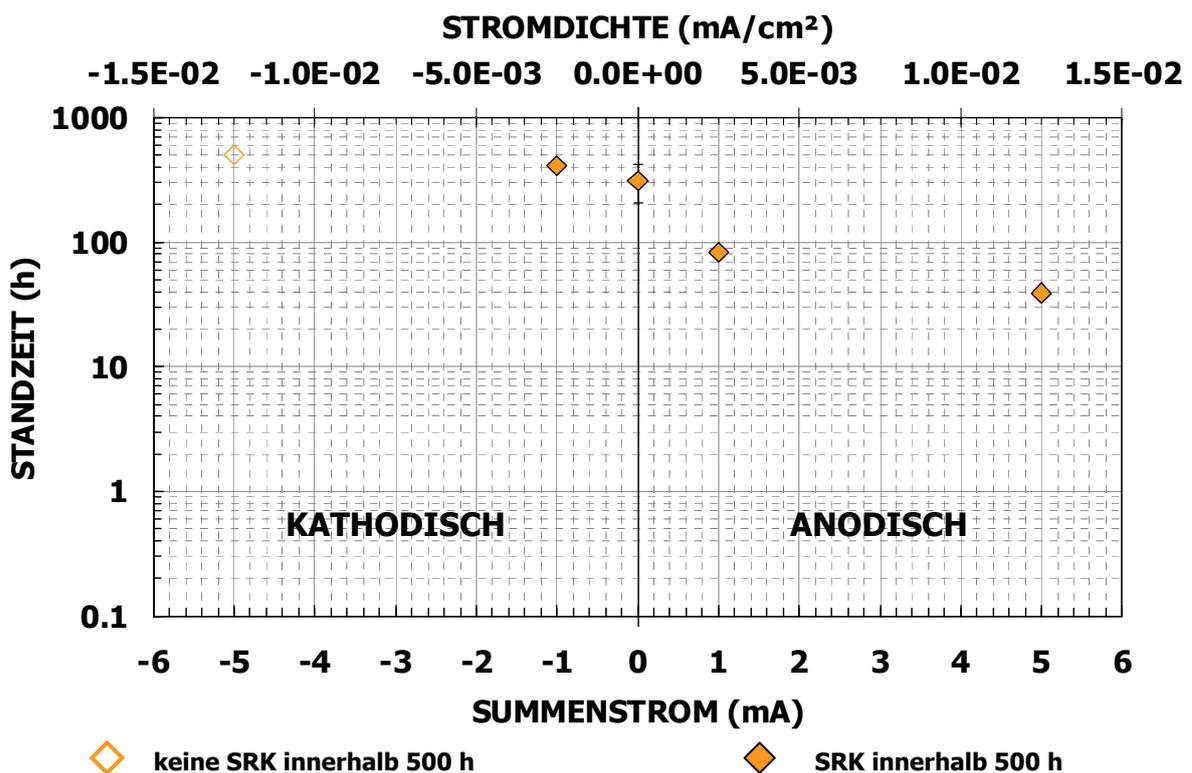


**Abbildung 4-20:** Dehnungskurven ausgewählter CLT-Proben der CrMnN-Austenite P559 und P565 bei hoher und niedriger Initialspannung in 45 Wt% und 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 123 °C; (a) einfach logarithmisch und (b) normiert auf die Standzeit

Die Rissfortschrittsphase ist bei den CrNi-Stählen deutlich länger und der progressive Anstieg verläuft zunächst lange Zeit flach. Kategorisch liegen die Fortschrittszeiten bei den CrNi-Güten für A220SC zwischen 30 und 120 h und für den Werkstoff A975 zwischen 100 und 300 h, wobei diese stark durch die Prüfbedingungen beeinflusst werden. Die Rissdichte nimmt tendenziell mit zunehmender Initialspannung und zunehmendem Chloridgehalt bei allen Werkstoffen zu. Mit Ausnahme des CrNi-Austeniten A975 nimmt die Standzeit mit zunehmender Rissdichte ab.

### GALVANOSTATISCHE VERSUCHE

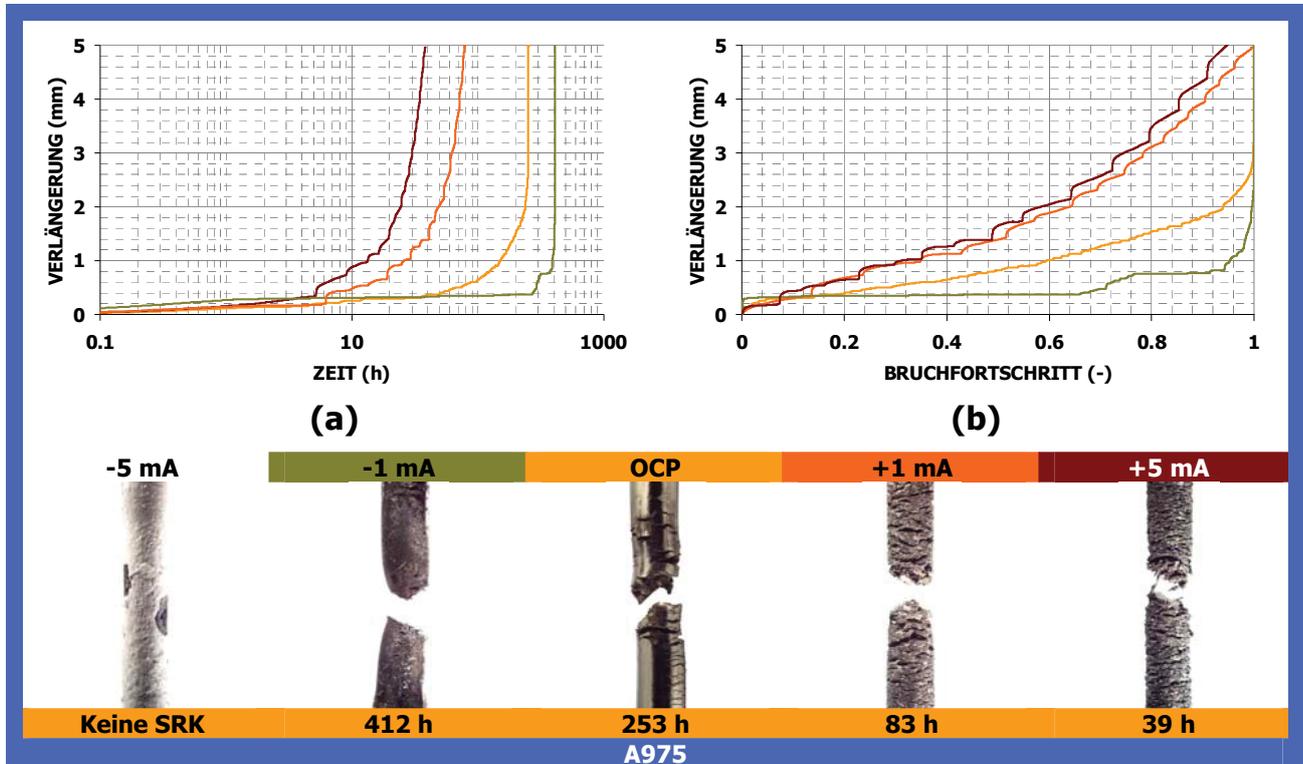
Die Versuche zeigen, dass die Standzeit mit zunehmend anodischem Gesamtstrom abnimmt. Im Gegensatz dazu steigt die Standzeit mit kathodischer Polarisierung an. Bei -5 mA wurde keine SRK innerhalb von 500 h initiiert. Das Standzeitdiagramm in Abhängigkeit vom Summenstrom ist in **Abbildung 4-21** dargestellt.



**Abbildung 4-21:** Galvanostatisches Standzeitdiagramm des Werkstoffes A975 in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C unter 410 MPa Initialspannung

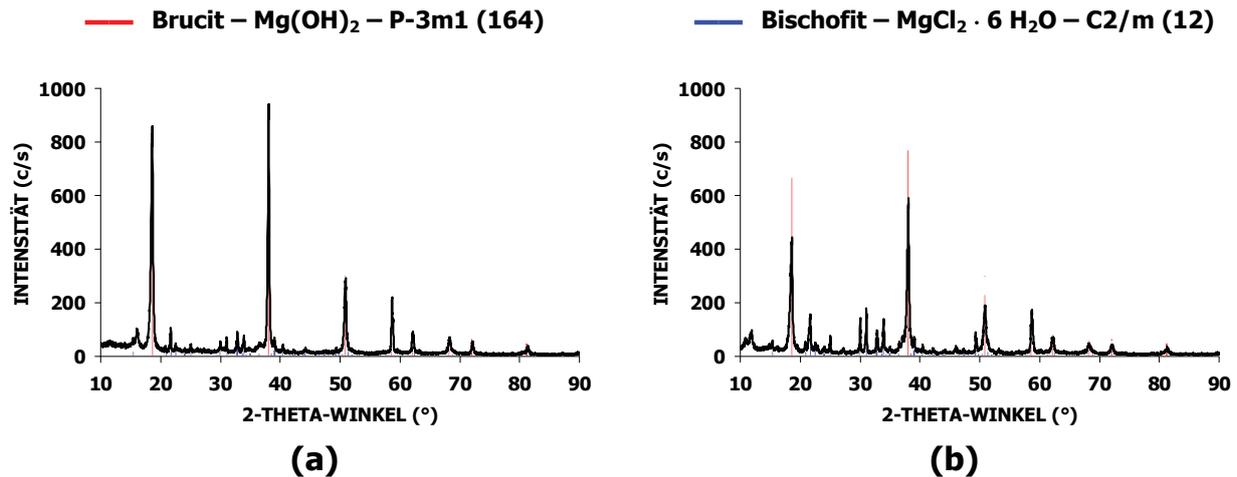
Die Dehnungskurven und die zu den Versuchen korrespondierenden Proben sind in **Abbildung 4-22** dargestellt. Die Inkubationszeit nimmt mit negativer werdendem Summenstrom zu. Bei anodischer Polarisierung zeigt der Werkstoff eine

Inkubationsphase von 1 bis 5 h und während des Rissfortschritts kommt es zu den bereits angesprochenen sprunghaften Anstiegen in der Verlängerung. Die Rissdichte nimmt mit positiver werdenden Strömen deutlich zu. Bei anodischer Polarisation weist die gesamte Probenoberfläche einen massiven Korrosionsangriff auf.



**Abbildung 4-22:** Dehnungskurven und korrespondierende Proben der galvanostatischen Versuche am A975 in 45 Wt%  $MgCl_2$  und  $123^\circ C$  bei  $410 MPa$  Initialspannung; (a) einfach logarithmisch und (b) normiert auf die Standzeit

Bei kathodischer Polarisation hat sich auf der Probenoberfläche ein weißer Belag gebildet. Jener an der auf  $-5 mA$  polarisierten Probe wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Es handelt sich dabei hauptsächlich um  $Mg(OH)_2$  und  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Die XRD-Intensitätsverteilung des weißen Probenbelags und einer durch Alkalisierung der Prüflösung mit NaOH-Pellets generierten Referenz sind in **Abbildung 4-23** dargestellt.



**Abbildung 4-23:** XRD-Intensitätsverteilung; (a) Referenz und (b) weißer Belag

## ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Mit steigender Initialspannung nimmt die Standzeit generell ab, wobei die CrMnN-Güten einen deutlich steileren Abfall zeigen. Ursachen hierfür sind primär unterschiedliche Inkubations- und Propagationszeiten, aber sekundär auch Unterschiede in der Rissdichte sowie in den mechanischen Eigenschaften (wahre Bruchspannung). Es gibt eine Initialgrenzspannung, unterhalb derer keine SRK binnen 500 h induziert wird. Diese ist für die CrNi-Stähle mediumsabhängig, liegt in diesen Prüfmedien aber für alle Stähle im Bereich von  $100 \pm 20$  % der Streckgrenze.
- ✓ Der unterschiedliche Chloridgehalt der beiden Prüfmedien zeigt bei allen Werkstoffen nur wenig Einfluss auf den Standzeitverlauf. Lediglich der Grenzspannungsbereich wird bei den CrNi-Stählen zu höheren Werten verschoben. Eine zunehmende anodische Polarisation führt zu einer Abnahme der Standzeit bei ansonst gleichen Prüfbedingungen. Ein ausreichend hoher kathodischer Summenstrom kann die Initiierung von SRK verhindern. Stattdessen bildet sich ein weißer Belag hauptsächlich bestehend aus  $Mg(OH)_2$ .
- ✓ Durch den einseitig exzentrischen Messaufbau konnte die Auswertung der Dehnungskurven nur qualitativ durchgeführt werden. Eine Auftrennung in Inkubationsphase und Rissfortschrittsphase war begrenzt möglich. Der duktile Restbruch an sich erfolgt unmittelbar bei Erreichen der wahren Bruchspannung und kann zeitlich gesehen bei der Auswertung der Dehnungskurve vernachlässigt

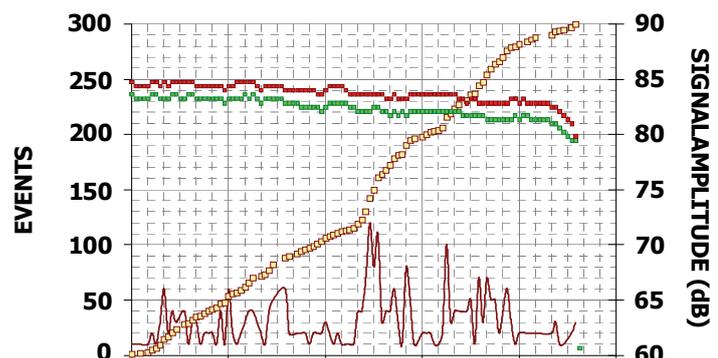
werden. Es zeigte sich, dass die Inkubationszeit probenabhängig ist und nicht allgemein gültig bestimmt werden kann. Die Dauer der Rissfortschrittsphasen der einzelnen Stähle zeigt deutliche Unterschiede. CrMnN-Stähle zeigen eine Rissfortschrittsphase zwischen 0.5 und 8 h, wohingegen die CrNi-Austenite zwischen 30 und 300 h liegen. Bei den CrNi-Stählen wird die Standzeit durch eine lange Rissfortschrittsphase maßgeblich mitbestimmt, zur Initiierung kommt es meist schnell. Dies gilt nicht für die CrMnN-Stähle, deren unterschiedliche Standzeiten durch die Inkubationszeit geprägt sind. Diese ist unter den hier angewandten Prüfbedingungen sehr kurz bzw. kommt es bereits während der Lastaufbringung zur Initiierung eines stabilen Risskeims.

### 4.3.3 SRK-Monitoring

Die Ergebnisse der *in-situ* Untersuchungen an dem unter konstanter Last geprüften Werkstoff A220SC sind in **Abbildung 4-24** dargestellt. Zur zeitlichen Korrelation der Messungen wurden alle graphischen Auswertungen über einer gemeinsamen Zeit-Achse angeordnet. Die Probe ist unter Ausbildung eines einzelnen, sich im weiteren Schädigungsverlauf an der Oberfläche verzweigenden SRK-Risses gebrochen.

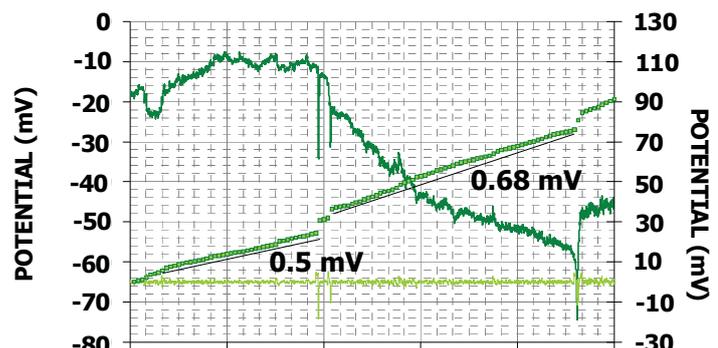
#### (a) Schallanalyse

- Signalamplitude Kanal 1
- Signalamplitude Kanal 2
- Events pro Stunde (x5)
- Events, kumulativ



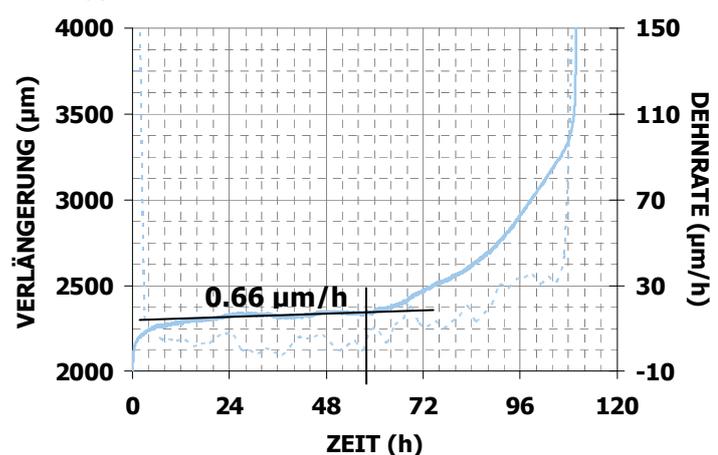
#### (b) Potentialmessung

- Potential vs. Ag/AgCl
- Potentialwechselanteil
- Standardabweichung Wechselanteil, kumulativ



#### (c) Dehnungskurve

- Querhauptweg
- - - mittlere Dehnrate



**Abbildung 4-24:** Monitoring Ergebnisse, A220SC geprüft unter konstanter Last mit 350 MPa in 43 Wt% CaCl<sub>2</sub> bei 120 °C

## SCHALLANALYSE

Die Signalamplituden der aktiven Schallanalyse sind in **Abbildung 4-24 (a)** auf der rechten Ordinate aufgetragen und zeigen einen deutlichen Abfall mit fortschreitendem Risswachstum. Dies tritt zunehmend in den letzten 6 h vor dem Bruch der Probe auf. Der Unterschied in den Beträgen der Amplituden beider Kanäle rührt von Unterschieden in der Sensorkopplung her.

Die Events der passiven Schallemissionsanalyse sind in **Abbildung 4-24 (a)** auf der linken Ordinate aufgetragen. Es wurden nur die in der Messlänge lokalisierten Events zur Bewertung herangezogen. Diese zeigt, dass die Zahl an Events pro Stunde nach 56 h Prüfzeit signifikant zunimmt. In der graphischen Darstellung sind die Werte der Events pro Stunde aus Gründen einer geeigneten Skalierung mit dem Faktor 5 multipliziert. Die Eventanzahl ist in Summe gesehen gering. Über eine Prüfdauer von 110 h wurden 300 Events in der Messlänge registriert. Eine Auswertung nach Amplituden- und Energieverteilung hat gezeigt, dass alle Events die selbe Signalcharakteristik aufweisen. Demnach ist lediglich die Anzahl der Events gestiegen. Kurz vor dem Bruch der Probe nimmt die Eventzahl wieder ab. Dies geht zeitlich einher mit dem Bereich der beschleunigten Amplitudenabnahme des aktiven Kalibriersignals. Damit kann die Abnahme der Events durch die zunehmende Dämpfung der Amplituden unter den vorgegebenen Rauschschwellwert erklärt werden.

## KORROSIONSPOTENTIALMESSUNG

In **Abbildung 4-24 (b)** ist das Freie Korrosionspotential links über die Zeit aufgetragen. Nach 48 h Prüfdauer begann das Freie Korrosionspotential im weiteren Verlauf von -10 mV auf -60 mV stetig abzufallen. Von besonderer Bedeutung sind die beiden in negative Richtung gehenden Potentialtransienten zu Beginn des Potentialabfalls, die auf eine lokale Aktivierung bzw. eine Rissinitiation hindeuten. Um die Potentialschwankungen zu verdeutlichen, wurde der Gleichanteil des Potentials abgezogen. Hierfür wurde über jeweils eine Stunde der Mittelwert des Potentials gebildet und von den korrespondierenden Messwerten dieser Stunde abgezogen. Der resultierende Wechselanteil zeigt das „Potentialrauschen“. Der Wechselanteil des Ruhepotentials und dessen kumulativ aufgetragene Standardabweichung sind in

**Abbildung 4-24 (b)** auf der rechten Ordinate abzulesen. Die Standardabweichung des Wechselanteils ist ein Maß für die Stärke des Rauschens. Sowohl vor als auch nach der Rissinitiierung zeigt diese einen linearen und demnach gleichbleibenden Verlauf. Vor der Initiierung beträgt die Standardabweichung 0.5 mV und danach 0.68 mV.

### DEHNUNGSKURVE

Der globale Verfahrensweg des Querhauptes ist in **Abbildung 4-24 (c)** auf der linken Ordinate dargestellt. Der Dehnungsverlauf zeigt eine Inkubationsphase, in welcher sich der Werkstoff zunächst nach Aufbringen der Last schnell und dann konstant langsam verlängert. Die stationäre Kriechrate beträgt 0.66  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Die Änderung der mittleren Dehnrate (Mittelung über 20 Minuten) ist auf der rechten Ordinate eingetragen. Der nach Inkubationszeiten typischerweise auftretende SRK-Wendepunkt in der Dehnungskurve, der Zeitpunkt des ersten merklichen Rissfortschrittes, liegt bei 58 h. Die Dehnung zeigt ab diesem Zeitpunkt eine progressive Zunahme bis letztendlich der duktile Restbruch nach 110 h eintritt.

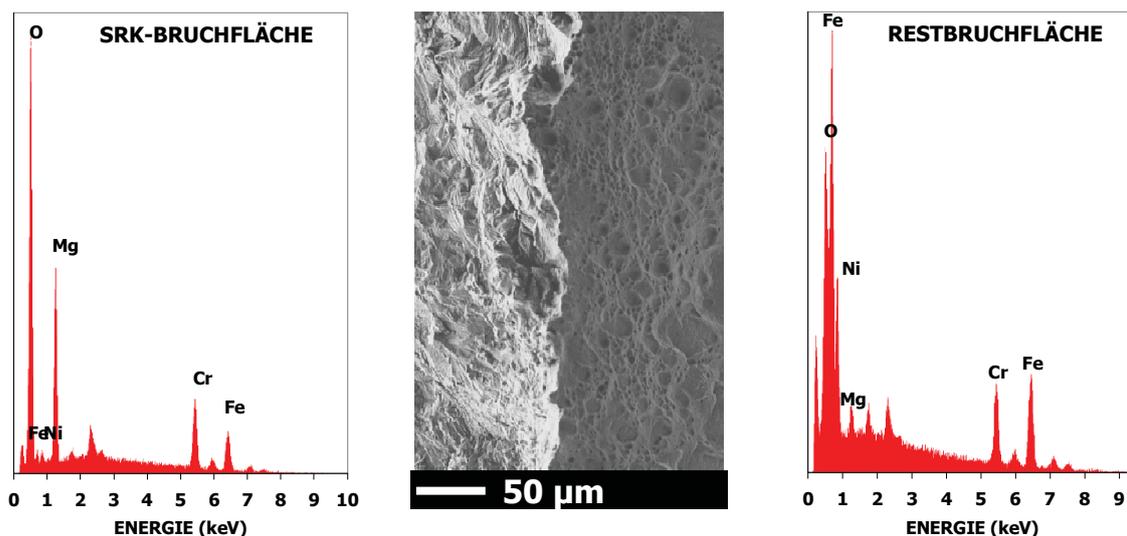
### ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Das bei der aktiven Schallanalyse künstlich generierte Signal wird durch die Querschnittsreduktion und die Bildung der Rissflanken gestreut und zunehmend gedämpft. Dieser Abfall in der Amplitude spiegelt den Rissfortschritt wider.
- ✓ Die passive Schallemissionsanalyse zeigt in der Messlänge im Zeitraum des SRK-Rissfortschrittes einen Anstieg der Events pro Stunde. Der die Events auslösende Prozess konnte allerdings nicht identifiziert werden.
- ✓ Die lokale Aktivierung der Oberfläche bzw. eine Rissinitiierung wird durch Potentialtransienten angezeigt. Die Bildung eines stabilen Riskeims führt zu einer negativen Polarisierung der passiven Oberfläche. Die darauffolgende Abnahme des Probenpotentials erklärt sich durch die Korrosion in Folge der Risspropagation.
- ✓ Sowohl durch Schallanalyse als auch durch Potentialmessung kann eine zeitliche Bestimmung der Inkubationszeit, des Rissinitiierungszeitpunktes und des eigentlichen Rissfortschrittes *in-situ* getroffen werden. Die Ergebnisse passen gut mit der konventionellen Auswertung der Dehnungskurve überein.

## 4.4 Bruchcharakterisierung

### BRUCHFLÄCHENCHEMIE

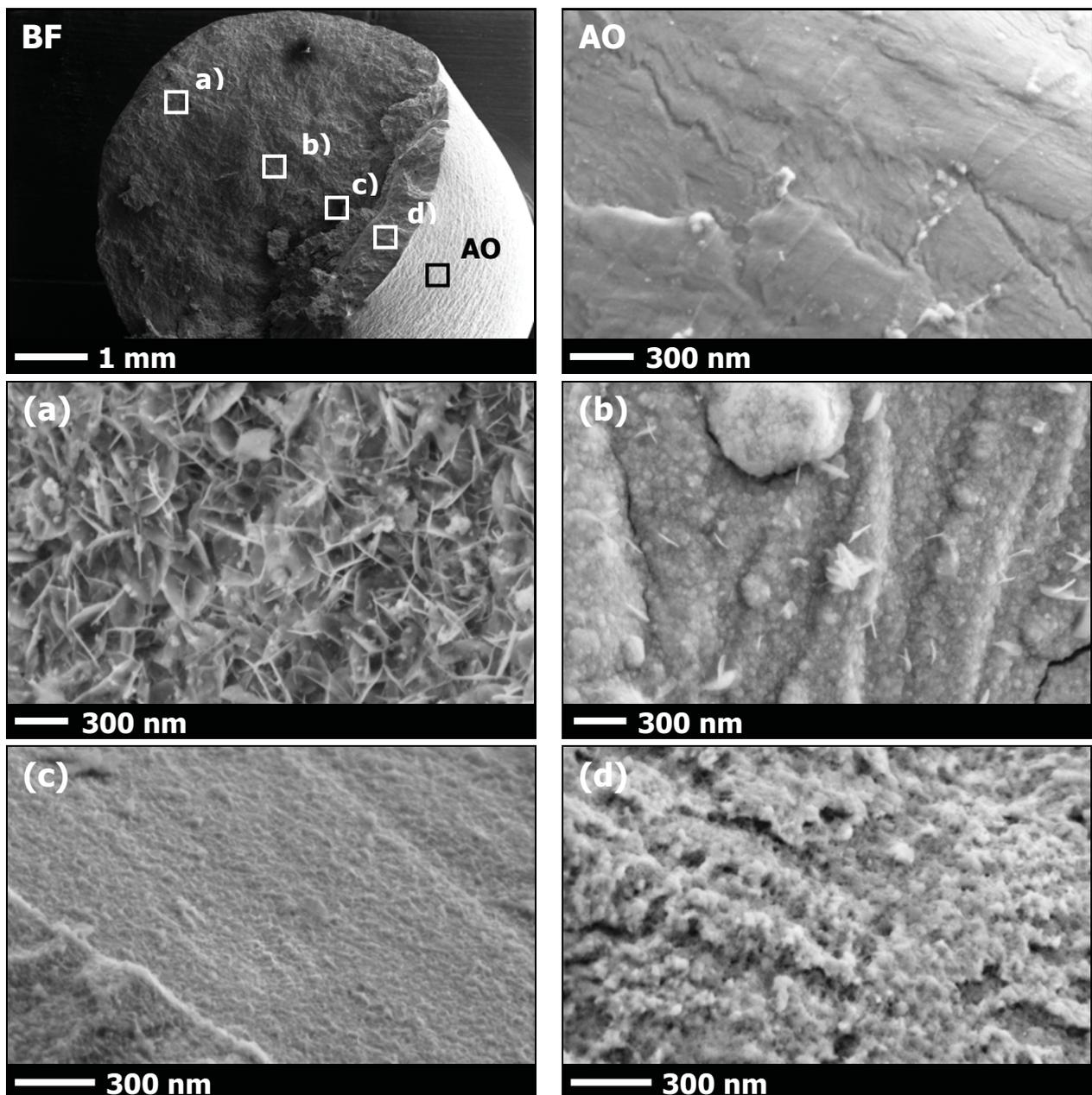
Die Bruchfläche einer unter konstanter Last geprüften Probe aus A220SC wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Messungen wurden mit 10 keV im SRK-Bereich und auf der Restbruchfläche durchgeführt. Die korrespondierenden Energieprofile sind in **Abbildung 4-25** dargestellt. Dabei zeigt die Auswertung, dass die SRK-Bruchfläche einen deutlich höheren Anteil an Mg und O enthält. Die Fe- und Ni-Peaks sind nur noch gering ausgebildet. Die Restbruchfläche zeigt ebenfalls Mg aber die Elementpeaks von Fe, Cr und Ni dominieren. Auf der SRK-Bruchfläche kommt es demnach zur Bildung von Mg-reichen Belägen in Form schwer löslicher Oxide oder wahrscheinlicher Hydroxide.



**Abbildung 4-25:** A220SC, 36.5 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C, 460 MPa (159 % R<sub>p0.2</sub>), Standzeit: 312 h

In **Abbildung 4-26 BF** ist eine Übersicht der Bruchfläche dargestellt und zusätzlich wurden darin jene Bereiche gekennzeichnet, die in den **Abbildung 4-26 (a)** bis **(d)** sowie **AO** mit einer höheren Vergrößerung dargestellt sind. Nahe des Rissausgangs, **Abbildung 4-26 (a)**, haben sich auf der Rissflanke Kristalle in Form von dünnen Plättchen auf der gesamten Bruchfläche gebildet. Weiter im Probeninneren, **Abbildung 4-26 (b)**, ist eine mit Rissen behaftete Schicht zu erkennen, auf welcher bereits Keime der beschriebenen Kristalle anzutreffen sind. Nahe am Übergang zum duktilen Restbruch, **Abbildung 4-26 (c)**, zeigt die Bruchfläche eine leichte Belegung mit einem

sekundären Korrosionsprodukt. Die Restbruchfläche in **Abbildung 4-26 (d)** weist ebenfalls eine Bedeckung mit einem Korrosionsprodukt auf. Dies sollte nicht verwundern, da nach dem Bruch das blanke Metall dem Prüfmedium ausgesetzt war. Im Gegensatz dazu weist die Außenoberfläche im Einschnürbereich, dargestellt in **Abbildung 4-26 AO**, keinen Belag oder Kristalle auf. Es sind Gleitstufen und einige Sekundärrisse zu erkennen. Diese Sekundärrisse können an einer sich in Folge des Mediumseinflusses gebildeten, dickeren Oxidschicht auftreten.

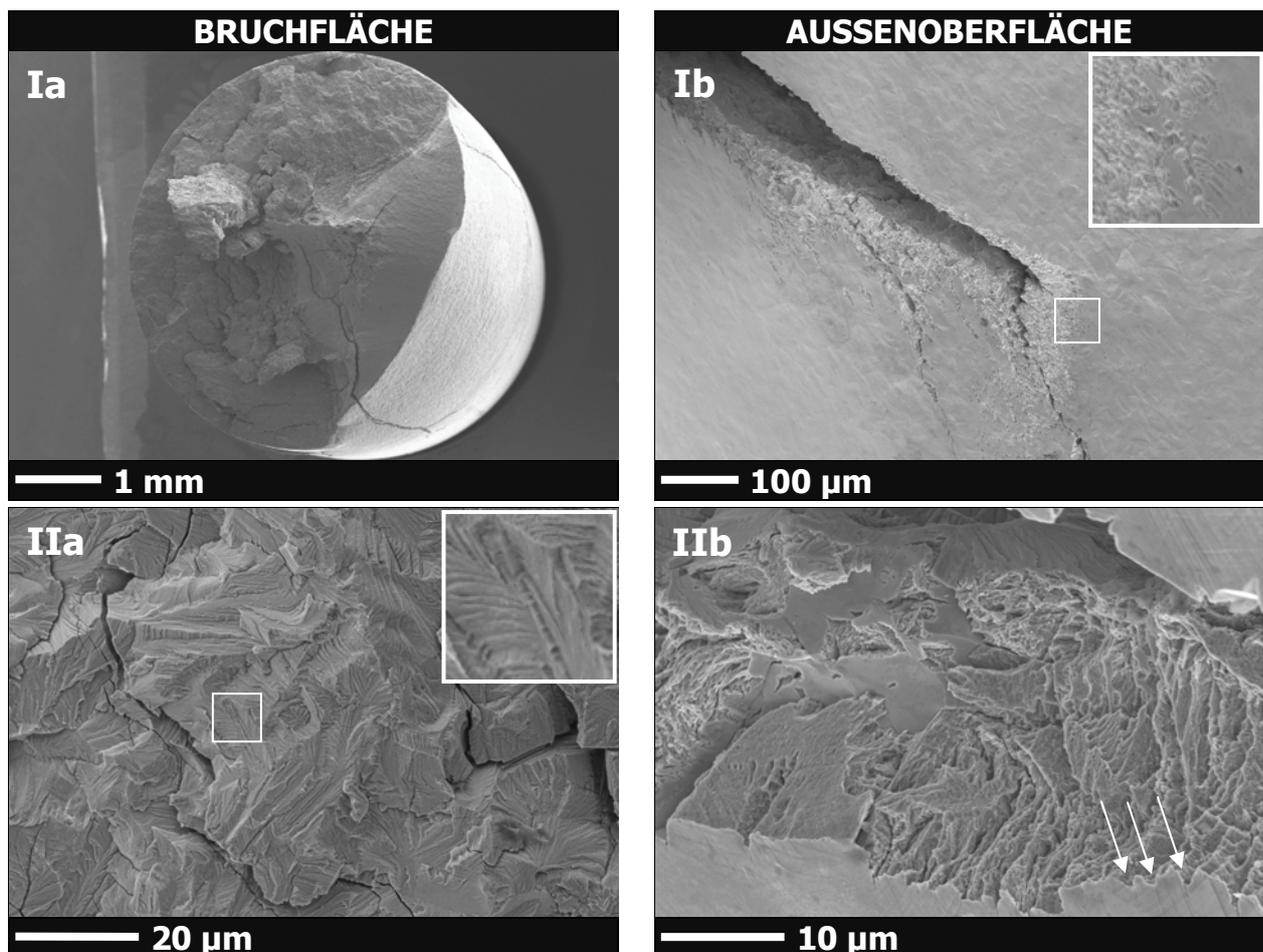


**Abbildung 4-26:** A220SC, 36.5 Wt%  $MgCl_2$  bei 123 °C, 460 MPa (159 %  $R_{p0.2}$ ), Standzeit: 312 h; BF .. Übersicht der Bruchfläche, AO .. Außenoberfläche, (a) – (d) .. Vergrößerungen der Bruchfläche

## BRUCHSTRUKTUREN

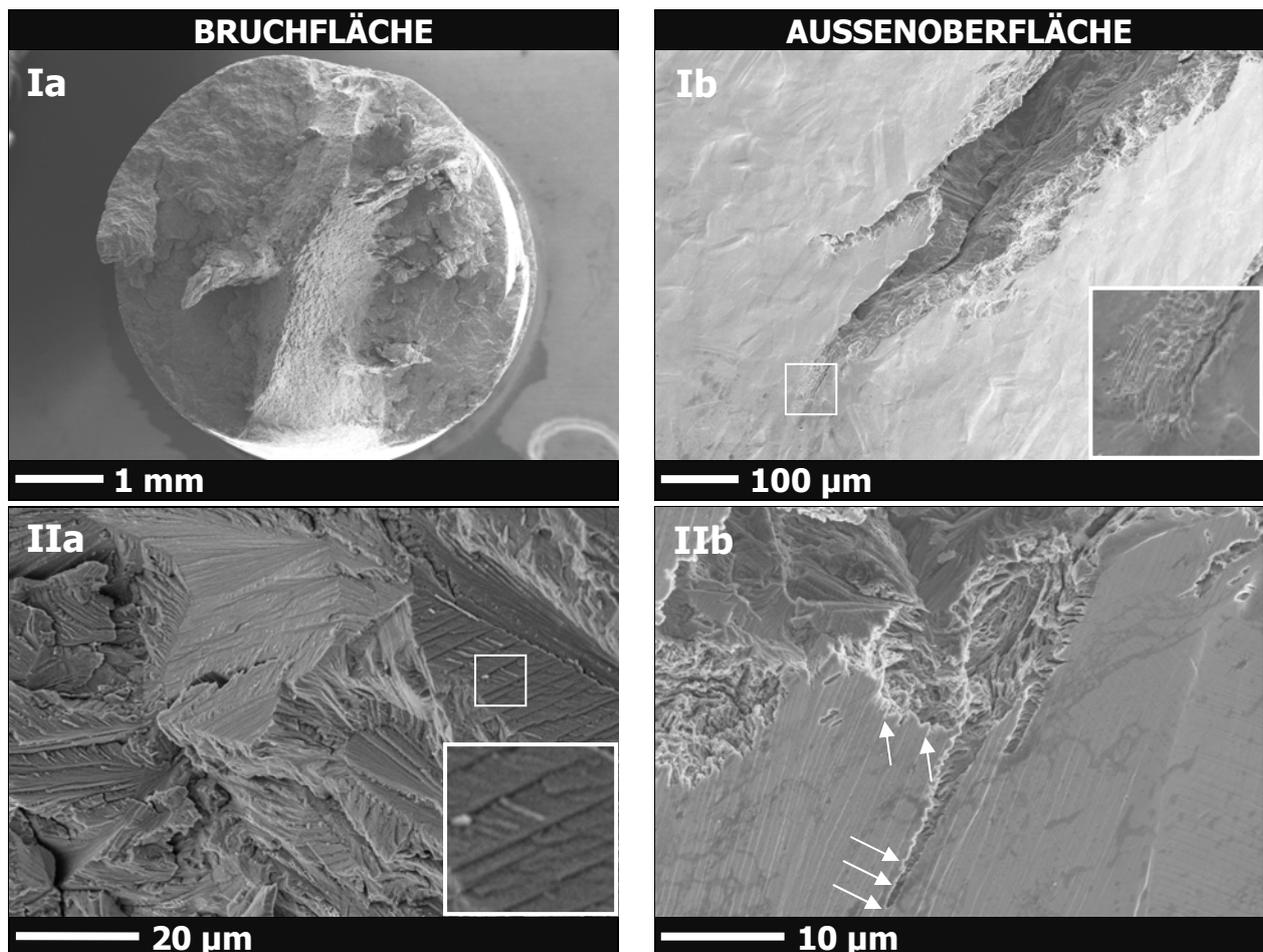
Es wurden an unter vergleichbaren Bedingungen (Streckgrenzenverhältnis von 1.21 bzw. 1.22, 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C) geprüften Rundzugproben aller vier Werkstoffe sowohl die Bruchfläche als auch die Außenoberfläche in Rissnähe untersucht.

**A220SC:** In **Abbildung 4-27** sind die Bruchfläche (**a**) und die Außenoberfläche in der Umgebung eines SRK-Risses (**b**) in zunehmenden Vergrößerungen dargestellt. Der duktile Restbruch ist in **Ia** rechts zu erkennen und wird durch sekundäre SRK-Risse in Längsrichtung begrenzt. **IIa** zeigt den transkristallin verlaufenden SRK-Bruch. Die Bruchfläche ist in Form von Schollen verzweigt und weist die typische fächerförmige und stufig ausgebildete Oberflächencharakteristik auf. In **Ib** ist ein Korrosionsangriff rund um einen nicht bruchursächlichen Riss zu sehen. Dieser weist Verzweigungen auf. Die Korrosion ist bevorzugt entlang aktivierter Gleitebenen verlaufen, markiert durch weiße Pfeile in **IIb**.



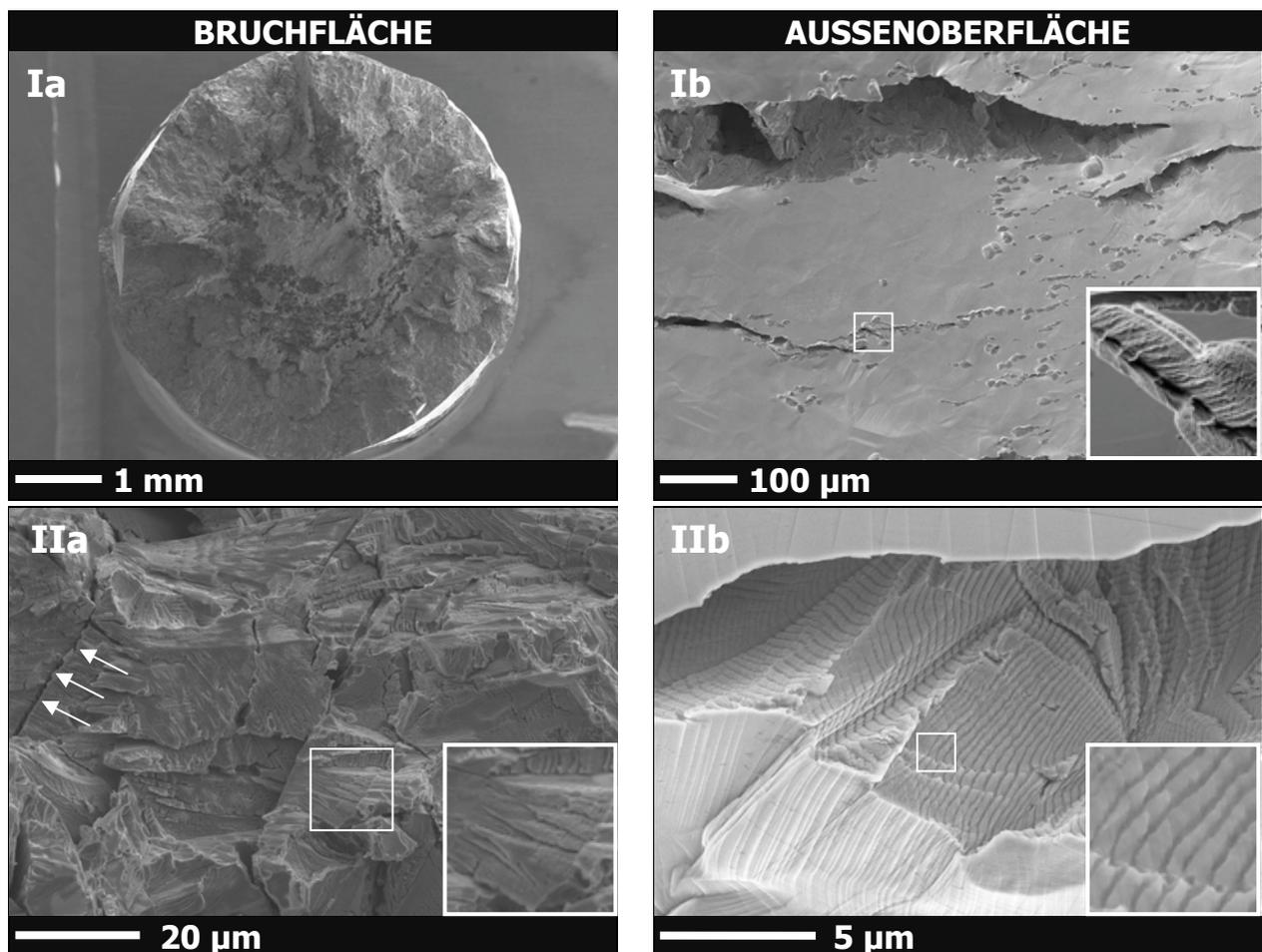
**Abbildung 4-27:** A220SC, geprüft unter konstanter Last bei 121 %  $R_{p0.2}$  (350 MPa) in 45 Wt% MgCl<sub>2</sub> bei 123 °C, Standzeit: 62.5 h

**A975:** In den **Abbildung 4-28** sind die Bruchfläche (**a**) und die Rissumgebung an der Außenoberfläche (**b**) gezeigt. Der Bruch wurde durch Koaleszenz mehrerer SRK-Risse beschleunigt. In der Mitte der Probe ist der duktile Scherbruch (**Ia**) zu erkennen, welcher die einzelnen Rissebenen miteinander verbindet. **IIa** zeigt den transkristallinen Rissverlauf. Die fächerartige Erscheinung setzt sich aus flachen, parallel angeordneten Risstufen zusammen. Auf den einzelnen Plateaus sind normal darauf weitere feine Stufen erkennbar (**IIa**). In Rissnähe ist die Oberfläche stark korrodiert (**Ib**). Die Auflösung findet bevorzugt entlang von Gleitebenen unter Ausbildung flacher Grübchen statt und ist in **IIb** mit weißen Pfeilen markiert. Die Form des korrosiven Angriffs lässt die Vermutung zu, dass Lochkorrosion zur Initiierung von SRK hier auftreten kann.



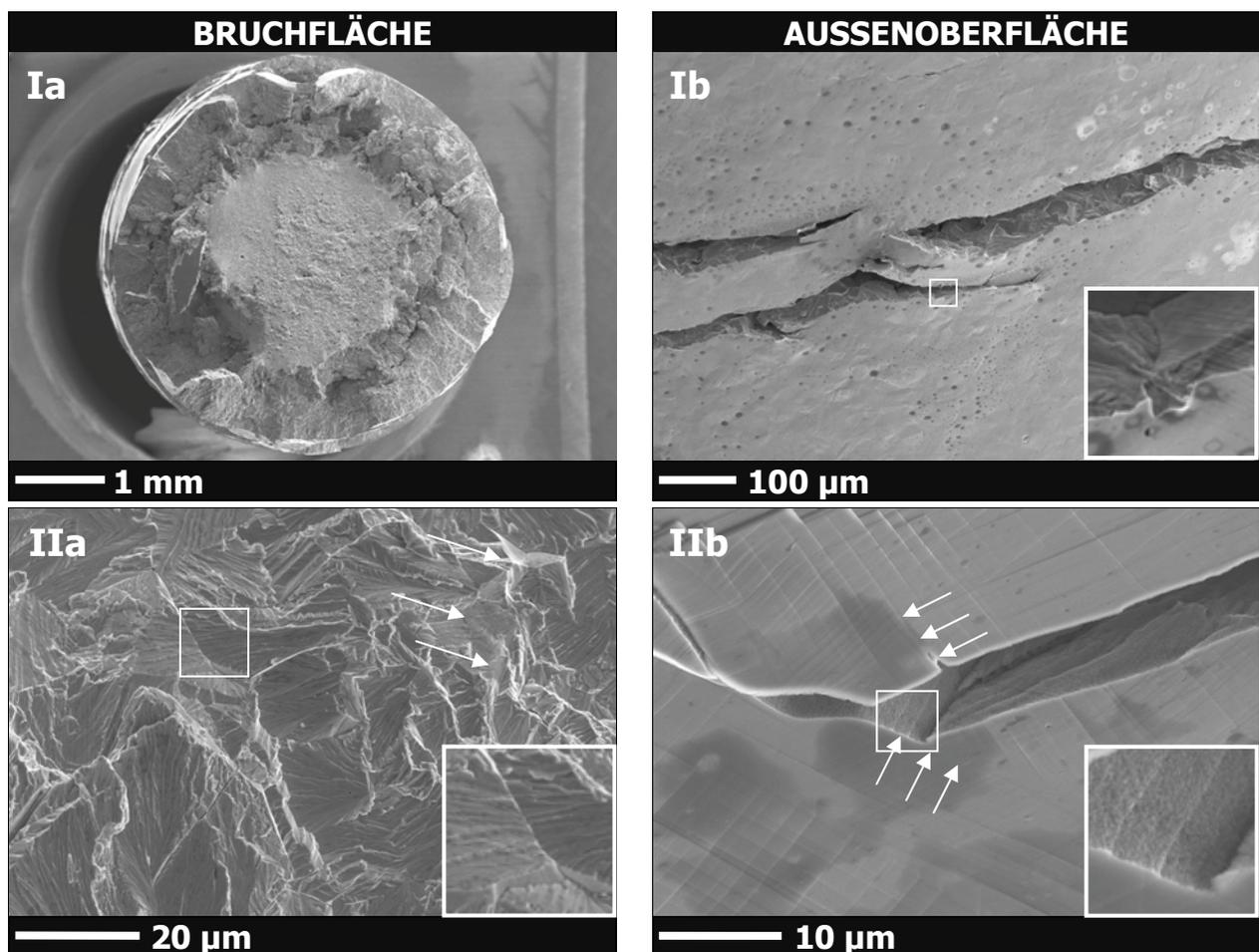
**Abbildung 4-28:** A975, geprüft unter konstanter Last bei 122 %  $R_{p0.2}$  (360 MPa) in 45 Wt%  $MgCl_2$  bei 123 °C, Standzeit: 265 h

**P559:** Die Bruchfläche (**a**) und rissnahen Bereiche der Probenoberfläche (**b**) sind in **Abbildung 4-29** in zunehmenden Vergrößerungen dargestellt. **Ia** zeigt die Bruchfläche in einer Übersicht. Die SRK-Zone außen setzt sich aus mehreren einzelnen Rissen zusammen. Der duktile Restbruch ist im Inneren der Probe zu erkennen. Die Bruchfläche weist großflächige Rissfortschrittsplateaus auf. Es sind einzelne, klaffende Risse zu erkennen, bei denen es sich auch um Korngrenzen handeln kann. Diese sind in **IIa** mit weißen Pfeilen markiert. Die Bruchfläche zeigt wenige Rissverzweigungen. Die Oberfläche weist deutlich Lochkorrosion, bevorzugt entlang von Gleitebenen, auf (**Ib**). Die Löcher gehen stellenweise in Risse über. In **Ib** ist in der lokalen Vergrößerung zu erkennen, dass schmale Materialstege zwischen den einzelnen in die tiefe gehenden *Pits* übrig geblieben sind. **IIb** zeigt einen nicht bruchverantwortlichen SRK-Riss. Es sind Stufen erkennbar, die an grobe Schwingstreifen bzw. Risshaltezeichen erinnern. An der Oberfläche wird ersichtlich, dass es sich hierbei um Gleitebenen handelt.



**Abbildung 4-29:** P559, geprüft unter konstanter Last bei 122 %  $R_{p0.2}$  (480 MPa) in 45 Wt%  $MgCl_2$  bei 123 °C, Standzeit: 6.2 h

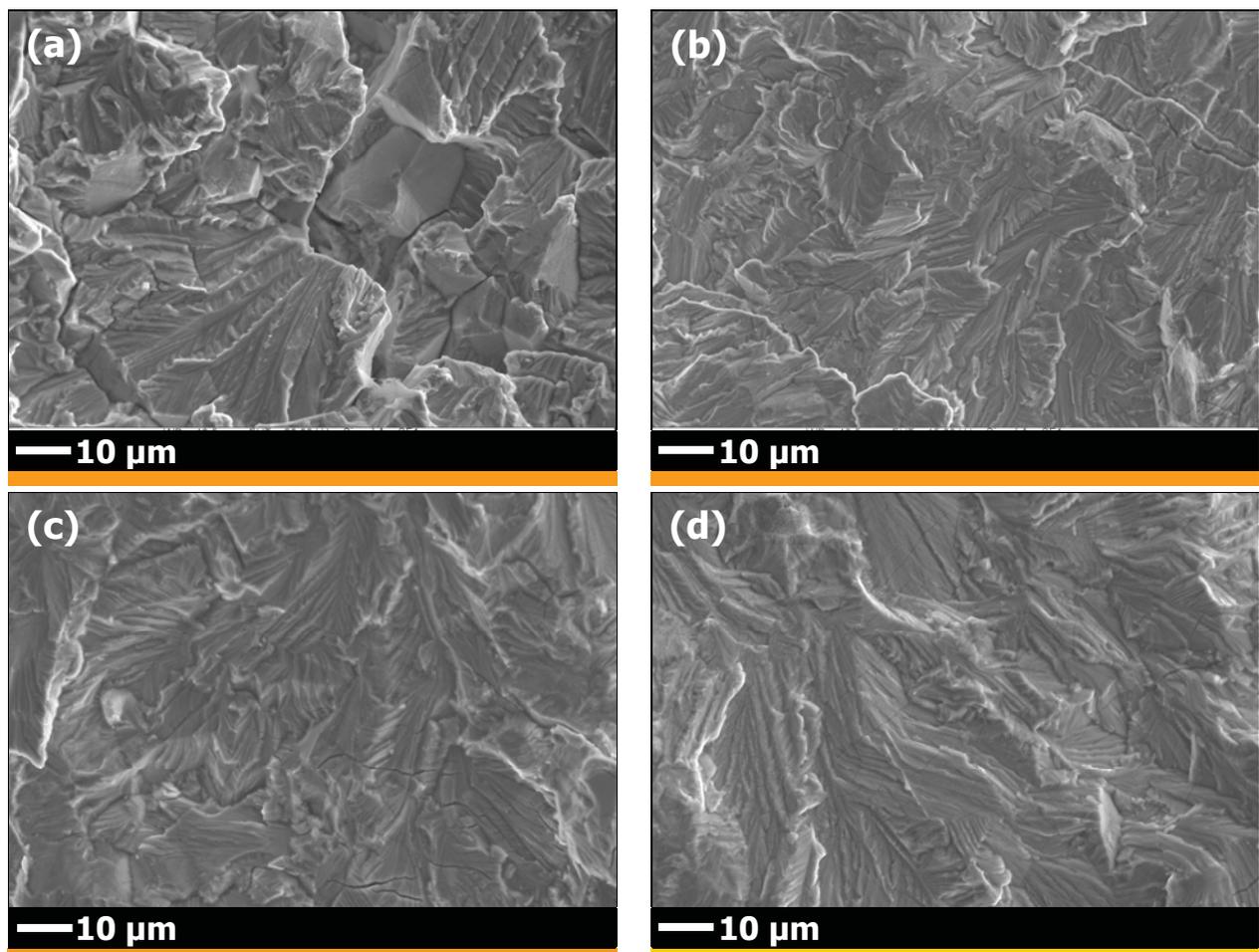
**P565:** In **Abbildung 4-30** ist die Bruchfläche (**a**) und die Außenoberfläche (**b**) dargestellt. **Ia** zeigt die Bruchfläche mit dem SRK-Bereich außen und dem duktilen Restbruch im Zentrum der Probe. Der Bruch wurde durch Koaleszenz von rund um den Umfang entstandenen Rissen beschleunigt. Dieser Werkstoff weist einen signifikanten Anteil an interkristallinem Rissfortschritt auf und unterscheidet sich damit von den anderen. Die interkristallinen Bruchanteile sind in **IIa** durch weiße Pfeile markiert. Die Bruchfläche zeigt sich kaum verzweigt. Der transkristalline Bruchanteil weist die typische Fächerform auf. Die Korngrenzen zeichnen sich deutlich ab (**IIa**). Es sind wie auch beim P559 Löcher zu finden, von denen der weitere SRK-Rissfortschritt ausgeht (**Ib**). Der Rissfortschritt nahe der Oberfläche verläuft entlang von aktivierten Gleitebenen, in **IIb** durch weiße Pfeile markiert. Es treten auf der Bruchfläche flache Stufen auf, die den aktivierten Gleitebenen entsprechen.



**Abbildung 4-30:** P565, geprüft unter konstanter Last bei 121 %  $R_{p0,2}$  (505 MPa) in 45 Wt%  $MgCl_2$  bei 123 °C, Standzeit: 1.1 h

## BELASTUNGSEINFLUSS

Es wurden Bruchflächen des Werkstoffes A220SC, die unter diversen Prüfbedingungen auf Grund von SRK gebrochen sind, in **Abbildung 4-31** in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bei gleicher Vergrößerung gegenübergestellt. Dabei zeigen alle Bruchflächen die gleichen für transkristalline SRK typischen Merkmale eines stufigen, fächerförmigen Rissfortschrittes. Die Ausbildung dieser Strukturen im Sinne von Höhe und Dichte der Stufen ist vergleichbar und ergibt keine signifikanten Unterschiede. Die Oberflächen weisen eine mit feinen Rissen behaftete Deckschicht auf. Die Ausbildung dieser Bruchmorphologie erscheint unabhängig von der Art und Höhe der Belastung in der selben Form.



**Abbildung 4-31:** *Belastungseinfluss auf die Bruchmorphologie des Werkstoffes A220SC, (a) SSRT bei  $3.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , (b) CLT bei 300 MPa und (c) CLT bei 410 MPa in 45 Wt%  $\text{MgCl}_2$  sowie (d) CLT bei 410 MPa in 36.5 Wt%  $\text{MgCl}_2$  bei 123 °C*

## ZUSAMMENFASSUNG

- ✓ Während SRK in  $MgCl_2$ -Lösungen bildet sich an den Rissflanken ein Mg-reicher Belag aus Oxiden oder wahrscheinlicher Hydroxiden. Dieser ist schwer löslich und konnte auch durch die vorangegangene Reinigung in destilliertem Wasser und Ethanol nicht entfernt werden. Die EDX-Untersuchungen zeigen, dass es zu einer Anreicherung von Chrom an der SRK-Bruchfläche kommt. Dabei bildet sich eine mit feinen Rissen behaftete dicke Chromoxid- oder Chromhydroxiddeckschicht aus.
- ✓ An der Außenoberfläche kommt es in den Nahbereichen der SRK-Risse generell zu einem korrosiven Angriff, bei welchem auch Löcher entstehen. Dieser Angriff verläuft bei allen Stählen bevorzugt entlang aktivierter Gleitebenen. Die CrNi-Austenite zeigen dabei einen großflächig korrodierten Bereich rund um die Risse, wohingegen bei den CrMnN-Austeniten ein eng um die Risse lokalisierter und vornehmlich in die Tiefe gehender Korrosionsangriff zu beobachten ist. Alle Werkstoffe zeigen bei transkristalliner SRK die typisch stufige, fächerförmige Bruchmorphologie. Diese ist als Ausbildung und Propagation einer Vielzahl von einzelnen Rissen in einem Korn zu deuten, die Stufen stellen die Bruchstufe zwischen diesen Rissplateaus dar. Bei den CrNi-Austeniten sind die Bruchstrukturen fein und die Bruchflächen schollenförmig verzweigt. Bei den P-Güten findet nur eine geringe Verzweigung statt und die Rissfortschrittsplateaus sind größer, wodurch die Bruchmorphologie flacher erscheint. Der Werkstoff P565 weist zudem einen hohen Anteil an interkristalliner SRK auf.
- ✓ Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an unter verschiedenen Bedingungen geprüften Proben aus dem Material A220SC zeigen, dass weder die Art noch die Höhe der Belastung signifikante Änderungen auf die Bruchmorphologie haben. Auch der Chloridgehalt zeigte keinen Einfluss auf das Bruchaussehen.

## 5. DISKUSSION

### 5.1 Zur mechanischen Komponente

Dem Verformungsverhalten wird ein großer Einfluss auf die SRK-Empfindlichkeit zugeschrieben. Die Literatur gibt an, dass in SRK auslösenden Medien eine deutliche Erhöhung der Versetzungsdichte nahe der Werkstoffoberfläche [271,272,273,274] sowie ein einsetzendes Versagen beim Erreichen einer kritischen Versetzungsdichte [272] festzustellen ist. Letzteres wurde durch eine transmissionselektronenmikroskopische Charakterisierung der Bruchsubstrukturen bekräftigt [49]. Die Literatur zeigt ebenso, dass außer einer erhöhten Versetzungsdichte auch Unterschiede in der Versetzungsanordnung existieren. Nahe der Riss Spitze verläuft die Verformung hauptsächlich koplanar [1,79], wohingegen eine homogene Versetzungsverteilung mit zunehmender Entfernung von der Riss Spitze vorherrscht [1]. Sowohl umgebungsinduzierte als auch intrinsische Eigenschaften des Materials selbst [3] können eine Erhöhung der Versetzungsdichte und zusätzlich eine Lokalisierung der Verformungsprozesse auf bestimmte Gleitebenen hervorrufen [1].

Koplanare Versetzungsstrukturen treten typischerweise bei kfz-Gittern auf, in welchen ein Quergleiten erschwert ist. Eigenschaften wie eine niedrige SFE [79,275], die Neigung zu einer durch mechanische Spannungen bedingten Störung der Fernordnung oder gewisse Formen von herstellungsbedingten oder verformungsinduzierten Segregationseffekten [3] begünstigen die Ausbildung von koplanarem Gleitverhalten und fördern oftmals gleichzeitig die SRK-Anfälligkeit [79,276,277].

Die Stapelfehlerenergie (SFE) scheint allerdings nicht die ausschlaggebende Rolle zu spielen, da ein Zulegieren von Co und Cu bzw. Ni und Si mit jeweils gegenteiligem Einfluss auf die SFE zu keiner nennenswerten Änderung des Aussehens der SRK-Bruchfläche geführt hat [102]. Daher ist der Einfluss von absorbiertem Wasserstoff, dem als einziges Umgebungsmedium nachgewiesen wurde, dass es durch Eindiffundieren die SFE [49,102,278] reduziert, dahingehend auch nicht zu suchen. Den genannten Elementen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, wird eher ein chemischer Vorteil zugesprochen. Sie sollen die Initiierungsphase verlängern.

Die in dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass es bei beiden Legierungstypen bereits während des Verformens unter niedrigen plastischen Spannungen in inertem Glycerin zur Ausbildung von koplanaren Versetzungsstrukturen kommt. Die Plastifizierung findet lokalisiert in parallelen Gleitebenen statt, die an der Oberfläche in Form von parallele Gleitstufen austreten. Die mittlere Gleitstufendichte ist trotz geringerer Verformung bei dem CrNi-Stahl A220SC höher als bei dem CrMnN-Stahl P559. Das spricht für ein feineres Gleitverhalten des A220SC. Diese Eigenschaft wird dem Nickelgehalt zugesprochen, der durch eine Erhöhung der Stapelfehlerenergie das Quergleitvermögen verbessert [75]. Auf der anderen Seite kann der interstitiell gelöste Stickstoff im P559 durch elastische Spannungsfelder für Störungen in der Gitterordnung sorgen, wodurch ein Quergleiten zusätzlich erschwert sein kann. Ein gehemmtes Quergleiten durch eine niedrige SFE hat Grobgleitung zur Folge, da die dissoziierten Versetzungen, welche die Stapelfehler erzeugen, ihre Gitterebene nicht ohne vorherige Rekombination verlassen können. Eine große Anzahl anderer Beobachtungen über einen Legierungseffekt lässt sich unter dem Gesichtspunkt zusammenfassen, dass die Grobgleitung und das damit verbundene Auftreten von Gleitstufen großer Höhe zu einer wichtigen Einflussgröße der Rissinitiierung gehört [126]. Alle metallphysikalischen Parameter, welche die SRK-Empfindlichkeit steigern, erhöhen zugleich die Grobgleitung. Das gilt für die Zunahme der SRK-Empfindlichkeit mit zunehmender Korngröße, mit zunehmender Aushärtung durch kohärente Ausscheidungsteilchen sowie mit zunehmender Häufigkeit von Stapelfehlern in Folge abnehmender Stapelfehlerenergie. Selbst Phänomene, wie selektive Auflösung und Versprödung durch Wasserstoffad- bzw. -absorption, sollten durch Grobgleiten beeinflusst werden [64]. Allerdings bleibt dahingestellt, ob die Grobgleitungshypothese bezüglich der SRK-Empfindlichkeit den Sachverhalt richtig trifft, da sie allein von Volumeneigenschaften des Metalls ausgeht und Oberflächeneinflüsse auf die Verformung, wie den bereits angesprochenen *Rehbinder-Effekt*, und elektrochemische Eigenschaften der Legierung außer Betracht lässt [279]. Zu den gesicherten Befunden gehört, dass die Standzeit der austenitischen Stähle unter Zugspannung in heißer  $MgCl_2$ -Lösung rasch zunimmt, wenn der Nickelgehalt über 8 % hinaus gesteigert wird [280]. Der Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die SRK-Beständigkeit ist noch nicht geklärt [281,282,283]. Beide Elemente führen zu

einer Stabilisierung des Austenitgitters. Das den Ferrit stabilisierende Chrom hebt bei Steigerung des Gehaltes über 18 % die SRK-Empfindlichkeit an [118].

Die mittleren Stufenhöhen bei einer Plastifizierung von 130 % der Streckgrenze liegen für den A220SC bei  $11 \pm 7$  nm und für den P559 bei  $25 \pm 18$  nm. Die durchschnittliche Dicke einer Passivschicht beträgt nur rund 4 nm, womit bei Belastung eine massive Verletzung der Passivität durch das Freilegen blanken Metalls auf der ganzen Oberfläche zu erwarten ist. Es wird angegeben, dass die Inkubationszeit für globale Spannungen unterhalb der Streckgrenze stark zunimmt [127]. Auf Grund der abnehmenden Stufenhöhe ist es denkbar, dass zusätzliche, zeitintensivere Initiierungsprozesse wie Lochkorrosion stattfinden müssen, um das Metall an der Oberfläche lokal zu depassivieren und die damit verbundene Ausbildung eines galvanischen Elements zu stabilisieren.

Der Einfluss des Wasserstoffs auf das Verformungsverhalten scheint aus der Literatur unbestritten zu sein. Nach Murakami *et al.* [284] wurde der Einfluss von absorbiertem Wasserstoff auf austenitischen Stähle die letzten 40 Jahre ignoriert. Ebenso wie SRK ist auch das Phänomen der Wasserstoffversprödung noch nicht geklärt. Das in der Literaturarbeit beschriebene *Decohesion Modell* [29,191] stützt sich auf theoretische Berechnungen einer Schwächung atomarer Bindungen. Das Modell der *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (HELP) [217,225,285] gründet sich auf *in-situ* transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen mit dem Ergebnis einer durch Wasserstoff verbesserten und zusätzlich lokalisierten Versetzungsbewegung. Direkte Beobachtungen eines Schädigungsphänomens, die eindeutig auf diese Modellansätze zurückzuführen sind, wurden allerdings noch nicht gemacht. Speziell der Einfluss des Wasserstoffs auf das Verformungsverhalten zeigt in der Literatur kontroverse Ergebnisse [45,50]. Dies ist vielleicht auch auf die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zurückzuführen. Der Großteil der Veröffentlichungen bezieht sich auf die Beeinflussung der mechanischen Zugeigenschaften. Dass sich der Einfluss des Wasserstoffs auf Grund seiner hohen Löslichkeit und begrenzten Diffusion im kfz-Gitter ( $D_H = 2 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei 25 °C in  $\gamma$ -Eisen [286]) nur auf das Risswachstum im mikroskopischen Bereich vor einer Risspitze auswirkt, bleibt oft unerkannt. Murakami *et al.* [284] zeigen in ihren Untersuchungen an austenitischen Stählen, dass zum einen

die Diffusionsgeschwindigkeit im gereckten Material zunimmt und zum anderen, dass in Ermüdungsversuchen bei ausreichend niedrigen Frequenzen und damit ausreichenden Diffusionszeit für den Wasserstoff die Risswachstumsrate deutlich ansteigt. Die Vergleichbarkeit scheint zwar nicht unmittelbar gegeben, aber es zeigt dennoch die Beeinflussung eines Rissfortschrittes durch Wasserstoff in einem duktilen Material. In Bezug auf Wasserstoffversprödung zeigt das Legierungselement Nickel gegensätzliches Verhalten. Zum einen existieren Belege dafür, dass Nickelbasislegierungen anfälliger gegen Wasserstoffversprödung sind als austenitische Eisenbasislegierungen [198,287,288]. Andererseits nimmt die Suszeptibilität gegen chloridinduzierte, transkristalline SRK mit zunehmendem Nickelgehalt ab [280,289], obwohl auch hier dem Wasserstoff eine maßgebliche Rolle zugeschrieben wird. Engelmann *et al.* [290] zeigten in Langsamzugversuchen an 800 µm dicken Blechen die Abnahme der Bruchdehnung mit zunehmendem Wasserstoffgehalt. Die Zugfestigkeit zeigte sich bei Stählen mit stabilem austenitischem Gefüge jedoch unbeeinflusst. Anders die Nickellegierungen, bei denen auch dort eine Abnahme festzustellen war. Anschließende fraktographische Untersuchungen im REM bestätigten einen Wechsel im Bruchverhalten von duktil zu spröd mit zunehmendem Wasserstoffgehalt.

## 5.2 Zur elektrochemischen Komponente

Die charakteristische elektrochemische Anforderung an ein Medium, um in austenitischen Stählen SRK zu initiieren, ist die Fähigkeit einen lokalen Zusammenbruch der Passivität und eine Überführung in einen aktiven Zustand zu ermöglichen [291]. Diese Fähigkeit wird vor allem halogenidhaltigen Medien, hier Chloriden im Speziellen, zugeschrieben. Es ist bereits lange bekannt [62] und inzwischen auch allgemein akzeptiert [47,72,292], dass eine konzentrierte, bei 154 °C siedende  $MgCl_2$ -Lösung CrNi-Stähle passiviert und Lochkorrosion verursacht. Das Durchbruchpotential liegt nur im Bereich einiger 10 mV positiver als das Passivierungspotential [62,292].

Die an den Werkstoffen durchgeführten potentiodynamischen Polarisationsmessungen ohne mechanische Lastbeaufschlagung bestätigen das in  $MgCl_2$ -Lösungen. Die elektrochemischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei allen im passiven Zustand eingesetzten Werkstoffen in den  $MgCl_2$ -Lösungen spontan ein Ruhepotential

eingestellt hat, dass knapp unter dem Durchbruchpotential für Lochkorrosion liegt. Alle Werkstoffe zeigten nach dem Durchlaufen des dynamischen Ruhepotentials während der anodischen Polarisation einen schnellen Anstieg der Stromdichte.

Stähle [74] nennt dieses elektrochemische Verhalten als Kriterium für das Auftreten von transkristalliner SRK in diesen Medien. Die Potentialdifferenz zwischen aktiven und passiven Oberflächenbereichen im außenstromlosen Zustand kann einige 100 mV betragen [117], die zu hohen Auflösungsstromdichten führen. Diese Tatsache allein kann allerdings nicht die ausschlaggebende Rolle spielen, da derartige Potentialdifferenzen sowie eine lokale Zerstörung der Passivschicht auch bei Lochkorrosion an Materialien, die nicht SRK empfindlich sind, auftreten [3]. Einige Bedeutung für die Begünstigung der lokalen Durchdringung und Zerstörung der Passivschicht durch Chloridionen wird auch dem Einfluss von lokalen, mechanischen Spannungen beigemessen [120].

Die Repassivierungspotentiale liegen in den  $MgCl_2$ -Lösungen stets bei negativeren Potentialen als das Ruhepotential. Damit können sich einmal aktivierte Stellen nur schwer repassivieren. Kommt es beim Abgleiten zur Ausbildung eines in die Tiefe gehenden Angriffs, z.B. Korrosionstunnel, Löcher oder dergleichen, womit auch eine zunehmende Aggressivität des lokalen Elektrolyten einhergeht, kann sich diese aktive Stelle kaum mehr repassivieren. Ein aggressiver Elektrolyt bedeutet im Sinne von Loch- und Spaltkorrosion eine Ansäuerung und einen Anstieg der Chloridionenkonzentration im Loch bzw. im Riss. Demzufolge kann sich der Risselektrolyt vom Umgebungsmedium unterscheiden. Mit steigender Aggressivität des Mediums ist anzunehmen, dass eine Lochbildung bzw. eine Stabilisierung von Risskeimen schneller vor sich gehen kann. Dies korreliert auch mit der Beobachtung einer erhöhten Rissdichte mit steigender Temperatur. Den gleichen Effekt hat eine höhere Initialspannung. Das vermehrte Abgleiten führt zu einer Freilegung einer größeren depassivierten Fläche und die Repassivierung dauert dementsprechend länger. Damit ist die Wahrscheinlichkeit für eine Risskeimstabilisierung erhöht.

Die potentiodynamischen Messungen in  $CaCl_2$  haben gezeigt, dass es mit Ausnahme der P-Güte P559 zur Ausbildung eines von der Legierungslage abhängigen Passivbereiches kommt. Der Passivbereich ist bei den A-Güten deutlicher ausgeprägt. Ebenso

verschieben sich die Repassivierungspotentiale in positive Richtung und liegen edler als die Ruhepotentiale. Dadurch wird eine Repassivierung depassivierter Stellen möglich.

Die Unterschiede im elektrochemischen Verhalten in den verschiedenen Lösungen werden auf die Azidität der Kationen und damit den pH-Wert zurückgeführt. Die SRK Suszeptibilität nimmt mit steigender Azidität des Kations durch dessen Hydrolyse zu [293]. Truman [294] gibt folgende Reihung für die Aggressivität der Kationen an:



Allerdings gibt es Beweise dafür, dass selbst bei Korrektur der Azidität der Kationeneffekt weiterhin besteht [295]. Als gesichert gilt, dass während SRK Wasserstoff entsteht und in den Werkstoff diffundiert. Der Verbrauch von  $\text{H}^+$ -Ionen führt an der Kathode zu einer Alkalisierung. Ein Indiz dafür ist die oftmals dokumentierte Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  an der Bruchfläche [47,230].

Ein Angriff, ausgelöst durch anodische Polarisation und ohne äußere mechanische Spannungen, geht bei allen Werkstoffen zunächst von Löchern aus und breitet sich mit zunehmender anodischer Stromdichte lateral in Form einer allgemeinen Auflösung über die Oberfläche aus. Die Ruhestromdichten liegen bei den CrMnN-Stählen tendenziell höher. Die CrNi-Austenite zeigen eine ausgeprägte Hysterese, wohingegen bei den CrMnN-Stählen das Repassivierungspotential nahe dem Ruhepotential liegt. Der korrosive Angriff bei den P-Güten ist eher allgemeiner Natur. Daraus lässt sich schließen, dass die Passivität und das Repassivierungsverhalten der CrMnN-Stähle in den vorliegenden Prüflösungen eingeschränkt ist. Dieser Unterschied kann von dem unedlen Legierungselement Mangan herrühren. Auslagerungstests haben gezeigt, dass Mangan ebenso wie Eisen bevorzugt aus den obersten Atomschichten herausgelöst wird. Bei den in  $\text{CaCl}_2$  ausgelagerten Proben kommt es sowohl bei dem CrNi- als auch bei dem CrMnN-Stahl zu einer Chromanreicherung an der Oberfläche. TEM-Untersuchungen an Risspitzen aus vorhergehenden Arbeiten bestätigen, dass diese Anreicherung an den Rissflanken von SRK-Rissen auch zu finden ist. Das Chrom liegt dort als Hydroxid und Oxid vor, welche aus Hydrolyse bzw. Fällungsreaktionen entstanden sind. Es bildet sich damit eine passivierende Deckschicht, welche die Rissflanken vor einem weiteren anodischen Angriff schützt. Durch Hydrolysereaktionen dieser Art wird der Risselektrolyt zusätzlich angesäuert. Die Wasserstoff-

ionenkonzentration steigt an und fördert damit die Triebkraft der kathodischen Wasserstoffreduktion. Durch die hohe Aktivität des Wasserstoffs in den vorliegenden Medien wird angenommen, dass die Kinetik durch den Massenumsatz der anodischen Auflösung gesteuert wird. Qiao *et al.* [296] haben in Beladungsversuchen gezeigt, dass absorbiertes Wasserstoff speziell in Verbindung mit mechanischen Spannungen eine signifikante Erhöhung der anodischen Auflösung hervorrufen kann.

Einige Modellansätze beschreiben die Ausbildung einer Deckschicht an der Rissspitze, die erst durch weitere Gleitprozesse wieder verletzt werden muss, um entweder durch eine neuerliche anodische Auflösung – *Slip Dissolution Modell* – oder direkt durch das spröde Reißen – *Film-Induced Cleavage Modell* – einen Rissfortschritt zu generieren. Die beobachteten Schichten an den Bruchflächen sind oftmals mit feinen, regellosen Rissen behaftet. Es deutet allerdings nichts darauf hin, dass diese Schichten und deren Risse mit dem eigentlichen Rissfortschritt direkt in Verbindung zu bringen sind.

### 5.3 Zum Mechanismus

SRK lässt sich grundsätzlich in drei Phasen einteilen: eine Inkubationsphase, in welcher keine Risse detektierbar sind, eine Rissfortschrittsperiode während SRK langsam den Querschnitt reduziert und letztlich der duktile Residualbruch nach Erreichen der wahren Bruchdehnung. Die Standzeit ist die Summe aus diesen drei Phasen, wobei die letzte nur dadurch zeitlich Einfluss nimmt, indem sie bestimmt, wie weit der Riss wandern muss, bis duktiler Versagen eintritt, der duktile Bruch verläuft unmittelbar [3].

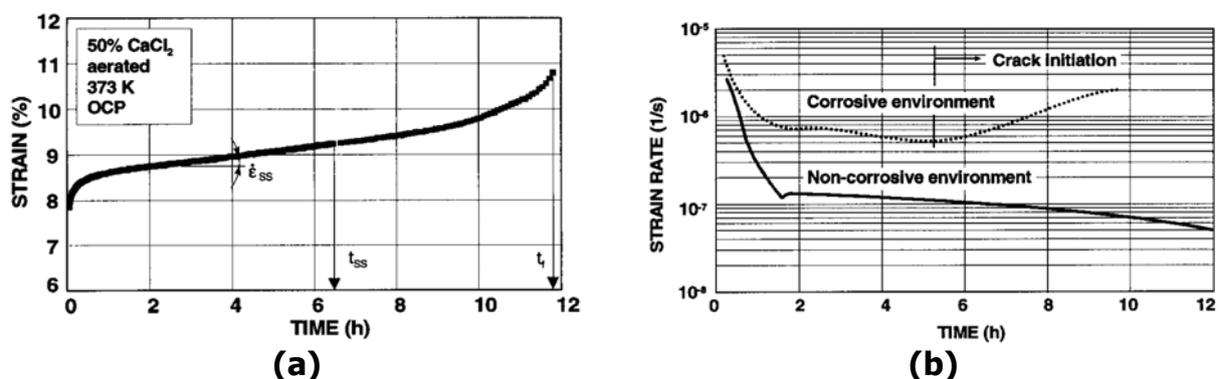
Die Rissfortschrittsphase kann nach Fang *et al.* [6,7] in zwei Phasen unterteilt werden, wobei in der ersten Mikrorisse diskontinuierlich wachsen, da die Spannungsüberhöhung für ein kontinuierliches Wachstum noch nicht ausreicht. In der zweiten Phase reicht die Spannung aus, um kontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Rissfortschritt zu erzeugen. Ähnliches wurde auch von Staehle [123] vermutet.

#### INITIIERUNG

Die Langsamzugversuche und die Versuche unter konstanter Last haben gezeigt, dass mit zunehmender Initiallast und Aggressivität des Mediums die Rissdichte zunimmt. Daraus zeigt sich, dass sowohl die mechanische als auch die chemische Komponente

zur Initiierung beitragen. Bevorzugte Auflösung entlang Gleitebenen und Lochbildung [290] scheinen hierfür charakteristische Merkmale zu sein. Die Untersuchungen sahen vor, den Werkstoff zunächst dem Medium auszusetzen, und anschließend die statische oder dynamische Belastung aufzubringen. Die Versuche unter konstanter Last haben gezeigt, dass es eine Grenzlaster gibt, unterhalb derer keine SRK innerhalb der Versuchsdauer von 500 h initiiert werden konnte. Diese liegt bei allen Stählen im Bereich der Streckgrenze, welche den Beginn der ausgeprägten plastischen Verformung durch Versetzungsbewegung markiert. An der Oberfläche kommt es zur Bildung von Gleitstufen, welche die passivierte Oberfläche durchstoßen und blankes Metall freilegen. Die Anzahl der Stufen, die bei einer plastischen Verformung entstehen, ist sehr hoch. Die AFM-Untersuchungen haben gezeigt, dass durchschnittlich pro Mikrometer eine Stufe entsteht, abhängig von der Legierung. Die Rissdichte ist wesentlich geringer, wodurch auf eine spontane oder sukzessive Repassivierung der freigelegten Metalloberflächen zu schließen ist. Die Oberflächen behalten während der Versuche zum großen Teil ihr glänzendes Aussehen, was auf den Erhalt der Passivität deutet.

Die Dehnungskurven oder *Corrosion Elongation Curves* aus den Versuchen unter konstanter Last lassen sich nach Nishimura *et al.* [163,297,298,299] in drei Bereiche einteilen: Rissnukleation (Bereich I), konstanter Rissfortschritt (Bereich II) und abschließender Versagensprozess (Bereich III). Ein Beispiel für eine Dehnungskurve ist in **Abbildung 5-1 (a)** illustriert. **Abbildung 5-1 (b)** zeigt einen Vergleich der Dehnratenverläufe in korrosivem und in inertem Medium.



**Abbildung 5-1:** Beispiel einer (a) Dehnungskurve oder „Corrosion Elongation Curve“, (b) Verlauf der Dehnraten in inertem und in korrosivem Medium nach Leinonen [283];

$\dot{\epsilon}_{SS}$  .. konstante Dehnraten,  $t_{SS}$  .. Wendepunkt,  $t_f$  .. Standzeit

Die Dehnungszunahme im Bereich I entspricht einem Spannungskriechen und hängt nur von der Höhe der Initiallast ab und nicht vom Medium. Da Nishimura *et al.* [298] von einer Initiierung durch Gleitstufenbildung und deren bevorzugte Auflösung ausgehen, wird dieser Bereich gleichzeitig der Rissnukleation zugeschrieben.

Im Bereich II nimmt die Dehnung linear mit der Zeit zu. In inertem Medium ist die Dehnrates sehr gering, selbst bei hohen Lasten. Leinonen *et al.* [65,283,300,301] beschreiben diesen Bereich als *Selective Dissolution Vacancy Creep*. Dabei kommt es zu einer erhöhten Leerstellenbildung, ausgelöst durch die bevorzugte selektive, anodische Auflösung von Eisen [302]. Im Vergleich zu Versuchen in inertem Medium steigt die Dehnrates in korrosivem Medium um ein Vielfaches an.

Nach einer gewissen Zeit, dem Wendepunkt  $t_{SS}$ , welcher gleichzeitig den Übergang zum Bereich III darstellt, beginnt die Dehnrates überproportional anzusteigen bis letztendlich der Gewaltbruch der Probe am Zeitpunkt  $t_f$  erfolgt. In diesem Bereich wirkt sich die Querschnittsreduktion und die daraus resultierend rasche Zunahme der Spannung auf die Dehnrates aus. Die aktive Schallanalyse zeigt ab einem merklichen Anstieg der Dehnrates eine Abnahme der Signalamplitude. Dies wird auf den nun ausgeprägten Rissfortschritt zurückgeführt. Die passive Schallemissionsanalyse zeigt einen Anstieg der Eventanzahl in der Messlänge. Dafür können eine vermehrte Wasserstoffblasenbildung, vermehrte Abgleitprozesse oder duktile Abscherprozesse verantwortlich sein.

Aus den Dehnungskurven wurden zwei Abhängigkeiten postuliert [298,300]:

$$\dot{\epsilon}_{SS} = a \cdot \log t_f + C \quad (6)$$

$$t_{SS} / t_f = 0.55 \pm 0.02 \quad (7)$$

Die Parameter  $a$  und  $C$  sind werkstoffabhängig, wobei für  $a$  ein Wert zwischen -2 und -1 angenommen wird [298,300]. Diese Abhängigkeiten konnten durch die durchgeführten Versuche unter konstanter Last nicht reproduziert werden. Es ist davon auszugehen, dass die Versuchsbedingungen eine wichtige Rolle spielen. Mit zunehmender Rissdichte kommt es zu einem Anstieg der Gesamtdehnung, womit die Dehnrates im Bereich II auch vom Medium und der Spannung abhängig wird. Die Standzeit ist zumindest abhängig von der Initialspannung, da bei einer hohen Last die kritische Querschnittsreduktion für ein duktilen Versagen früher erreicht wird. Auch hier ist ein

Medieneinfluss denkbar, da es bei einer höheren Rissdichte eher zu einem Zusammenwachsen einzelner, simultan wachsender Risse kommen kann. Die Standzeit ist als Summe von Rissinkubation und Rissfortschritt zu sehen. Die Rissinitiierung findet im Minimum des Dehnratenverlaufes statt. In inerten Medien kommt es zu einer sukzessiven Abnahme der Dehnrates. Der Schnitt zwischen Abklingen des Spannungskriechens und der ersten Mikrorisse ist schleifend, wodurch die Bestimmung der Rissinitiierungszeit nicht exakt möglich ist. Die an der SRK-Prüfeinrichtung aufgenommene Dehnungskurve (**Abbildung 4-24 (c)**) zeigt das Minimum in der Dehnrates im Bereich zwischen 36 und 48 h. Durch die parallele Aufnahme des Freien Korrosionspotentials ist anzunehmen, dass die Initiierung im Bereich der Potentialtransienten stattfindet. Unabhängig davon liegt der Initiierungszeitpunkt aber nicht in der unmittelbaren Lastaufbringphase. Es findet bis zwölf Stunden nach der Lastaufbringung ein Spannungskriechen mit abnehmender Dehnrates statt. Die latente Dehnungszunahme ist ein Zeichen dafür, dass die Gleitprozesse noch nicht zur Ruhe gekommen sind. Es ist vorstellbar, dass es an der Oberfläche während der Inkubationsphase zu einem ständigen Bewegen von Gleitstufen und damit zu einem lokalen Verletzen der Passivschicht kommt. Die Dauer dieser Inkubationsphase ist abhängig vom Medium, der mechanischen Spannung und dem Repassivierungsverhalten. Bei niedrigen Spannungen, milden Medien oder edlen Werkstoffen dauert die Initiierung länger. Die Stabilisierung eines Risskeimes in Folge eines lokalen Passivitätszusammenbruchs und der Ausbildung eines stabilen Korrosionselementes ist ein statistischer Prozess, wodurch auch die Streuung in den Standzeiten bei gleichen Versuchsbedingungen erklärt werden kann.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der rissnahen Oberfläche haben gezeigt, dass der Bereich rund um die Risse speziell bei den CrNi-Stählen korrosiv angegriffen ist. Ein nachträglicher Angriff kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Bei ausreichend hohen Initialspannungen oder einem hinreichend aggressiven Elektrolyten, der stellenweise eine Repassivierung verhindert, kann eine Initiierung auch unmittelbar während des Belastungsvorganges eintreten. Die Versuche unter konstanter Last an den CrMnN-Güten zeigen keinerlei Abklingverhalten in der Dehnungskurve, die Dehnrates nimmt unmittelbar nach der Belastung progressiv zu. Die Bruchzeiten liegen

zwischen 1 und 10 h. Vergleicht man die Standzeiten, so zeigt sich in der Rissfortschrittsphase ein deutlich langsames Propagationsverhalten der A-Güten.

Einen Hinweis auf die Geschwindigkeit des SRK-Mechanismus gibt auch die Fließkurve aus einem Langsamzugversuch. Im Spannungsmaximum der Fließkurve hat die Probe einen kritischen Querschnitt erreicht, der zu einer Lokalisierung der weiteren Plastifizierung und damit zu sehr hohen lokalen Dehnraten führt. Je kürzer diese Zeit bis zum Erreichen des Spannungsmaximums ist, umso schneller erfolgt die Querschnittsreduktion durch den SRK-Rissfortschritt. Hierzu zeigten die Versuche am A975, dass durch eine Reduktion der Dehnrates, dem SRK-Prozess ausreichend Zeit gegeben werden kann, um in den Schadensverlauf eingreifen zu können.

### RISSFORTSCHRITT

Die Unterschiede in der Propagationszeit und der Einfluss von Initialspannung und Rissdichte wurden bereits angesprochen. Ausgehend von der beobachteten bevorzugten Auflösung entlang von Gleitebenen, findet während der Initiierung und der ersten Rissfortschrittsphase eine durch elektrochemische Prozesse kontrollierte lokale, transkristalline Penetration des Werkstoffes statt. Der sich elektrochemisch stabilisierende Risskeim bildet im Rissgrund einen anodischen Kopf. Es wird vorausgesetzt, dass die umliegende Oberfläche weiterhin passiv bleibt und sich zwischen aktivem Rissgrund und passiver Oberfläche eine Potentialdifferenz einstellt, die zu hohen Auflösungsstromdichten führt.

In allen SRK-Modellen wird eine elektrochemische Aktivität des Rissgrundes angenommen. Der Zugang zu tatsächlichen Potentialen und lokalen Stromdichten ist begrenzt. Wenn tatsächlich ein durch anodische Auflösung dominierter Prozess vorliegt, sollte die lokale Stromdichte in der für diese Rissfortschrittsgeschwindigkeiten erforderlichen Größenordnung von  $1 \text{ A/cm}^2$  liegen [62]. Kaesche [64] spricht davon, dass ein Rissfortschritt durch eine entsprechend schnelle Metallauflösung im Bereich einiger 10 bis  $100 \text{ A/cm}^2$  für einen SRK-Prozess verantwortlich sein kann.

Ohmsche Spannungen auf Grund interner hoher Widerstände oder eines begrenzten Stoff- und Stromtransports zwischen Probenoberfläche und Rissgrund können Messergebnisse verfälschen, wobei gezeigt wurde, dass bei transkristalliner SRK in

siedenden, konzentrierten  $MgCl_2$ -Lösungen von einer geringen ohmschen Spannung ausgegangen werden kann [62]. Bei fortschreitendem Riss sollte in Betracht gezogen werden, dass in Folge eines hohen Innenwiderstandes der aktiv/passiv-Kurzschlusszelle, die Kurzschlusszellenbildung mit der Oberfläche unwirksam werden kann, wenn die effektive Reichweite der Kurzschlussströme kleiner wird als die Risslänge. Rechnungen ergeben durch einen begrenzten Stofftransport im Riss eine Anreicherung des gelösten Salzes des korrodierenden Metalls im Rissgrund und damit wegen der Hydrolyse eine starke Absenkung des pH-Wertes. Die pH-Absenkung lässt sich naturgemäß als Argument für einen Versprödungsmechanismus durch Wasserstoff werten. Es bleibt aber offen, ob nicht stattdessen die starke Erhöhung der Metallsalzkonzentration im Risselektrolyten zum Auftreten einer Metallsalz-Deckschicht anstelle einer Passivschicht führt. Auch unter diesem Gesichtspunkt ist die Frage nach der ohmschen Spannung zwischen Probenoberfläche und Rissgrund wichtig: um diese unterscheidet sich das Elektrodenpotential des Rissgrundes vom gemessenen Elektrodenpotential. Schreitet der Riss durch anodische Metallauflösung voran, so handelt es sich um Metallauflösung aus sich plastisch verformendem Material, d.h. aus Oberflächen, in die Versetzungen einlaufen. Diese Versetzungen erzeugen Stufen, wodurch die Zahl der Gitter-Abbaustellen erhöht wird. Es wird angenommen, dass die Austauschstromdichte (Gleichgewichtsstromdichte der kathodischen und anodischen Reaktion) mit der Zahl solcher Abbaustellen steigt, sodass die Verformung im Rissgrund unter sonst konstanten Bedingungen die Stromdichte der Metallauflösung erhöhen sollte [118].

Bezug nehmend auf den Einfluss des bei der kathodischen Teilreaktion entstehenden Wasserstoffs beschreiben Engelmann *et al.* [290] eine doch deutliche Anreicherung von absorbiertem Wasserstoff im Risspitzenbereich. Als wesentlicher Faktor für das Auslösen von SRK wird die Wasserstoffverteilung im Gitter angesehen. Bei TEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich mit abnehmendem Nickelgehalt vor der Risspitze eine Zone mit hohem Transmissionskoeffizienten bildet, die darauf zurückgeführt wird, dass während der Probenpräparation mittels Ionendünnung ein bevorzugtes Abtragen von wasserstoffangereicherten und damit aufgeweiteten Gitterbereichen erfolgt. Ähnliches beschreiben auch Wada *et al.* [201]. Engelmann *et al.* [290] schließen dabei eine Änderung des Rissfortschrittsprozesses ausgehend von Dekohäsion bei hohen Wasserstoffkonzentrationen bis hin zu einem HELP-Mechanismus mit

steigendem Nickelgehalt nicht aus. Es wurde nachgewiesen, dass durch Nickelzugabe der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff signifikant zunimmt. Es wird angenommen, dass durch das beschleunigte Abdiffundieren des Wasserstoffs von der Risspitze das Erreichen einer für SRK kritischen Wasserstoffkonzentration erschwert wird.

Der Ruhepotentialverlauf bei Versuchen unter konstanter Last wurden von Hoar und Hines [46,303] folgendermaßen beschrieben: das Ruhepotential strebt zunächst dem Lochkorrosionspotential zu. Nach Durchlaufen eines Maximums wird es wieder negativer, um schließlich abzufallen. Anrisse treten aber schon vor dem letzten Steilabfall auf [8,304]. Der Steilabfall begleitet den Zeitbereich schnell zunehmender Dehnung bis zum Gewaltbruch, den das scharfe Potentialminimum anzeigt. Der Wiederanstieg des Potentials nach dem Bruch charakterisiert die Repassivierung der Flanken des Gewaltbruches. Der vorangegangene Steilabfall des Potentials wird möglicherweise dadurch bewirkt, dass in dieser Phase die Risse klaffend aufgezogen werden, sodass die ohmsche Spannung zwischen Rissgrund und Probenoberfläche verschwindet. Dann zieht die aktive, schwach polarisierbare Anode des Rissgrundes das Potential der passiven, stark polarisierbaren Oberfläche zu negativen Werten herab [64]. Ein Vergleich mit dem während des Monitoringversuchs aufgenommenen Potentialverlaufes (**Abbildung 4-24 (b)**) zeigt eine Übereinstimmung des elektrochemischen Verhaltens. Damit wird allerdings auch verdeutlicht, dass das gemessene Potential ein Mischpotential aus passivierter Oberfläche und aktivem Rissgrund darstellt.

Der aktive Risskopf bewegt sich stark lokalisiert entlang von Gleitebenen in den Werkstoff, makroskopisch normal zur globalen Zugspannung. Der Rissfortschritt orientiert sich an den maximalen Spannungen. Der *mechano-chemische Effekt*, der durch Gleitvorgänge und/oder absorbierten Wasserstoff an der Risspitze zu einer erhöhten Stromdichte führt, wirkt ähnlich wie Ausscheidungen an Korngrenzen und stellt einen auf die mobilen Gleitebenen beschränkten aktiven Korrosionspfad dar. Swann *et al.* [87] beschreiben die elektrochemische Aktivität mobiler Versetzungsstrukturen und wiesen deren bevorzugte Auflösung in TEM-Untersuchungen nach. Die entspannten Rissflanken werden durch die Ausbildung einer Deckschicht, die sich durch Hydrolyse der während der Metallauflösung entstandenen Metallionen bildet, geschützt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten XPS- und EDX-Untersuchungen dokumentieren die Bildung einer an Chrom angereicherten oxidischen und hydroxidischen Deckschicht. Der Nachweis von in der Literatur dokumentierten Risshaltemarken konnte in den REM-Untersuchungen der Bruchflächen nicht bestätigt werden, womit ein diskontinuierlicher Rissfortschritt nicht zwingend angenommen werden muss. Die in den Dehnungskurven speziell bei hohen Lasten und anodischer Polarisation beobachteten sprunghaften Zunahmen der Dehnung sind zu selten, um direkt für einen diskontinuierlichen Rissfortschritt zu sprechen. Dabei kann es sich um Risskoaleszenz handeln, die durch Abscheren von Ligamenten eine plötzliche, überproportionale Verlängerung erzeugt.

Eine enge Begrenzung der aktiven Zone durch die Bildung einer schützenden Schicht in der nächsten Umgebung sorgt für die ausreichend hohe Stromdichte am Rissgrund. Die Repassivierungskinetik und damit die Geschwindigkeit der Schichtbildung ist mit der anodischen Auflösung gekoppelt. Die Ansäuerung durch die Hydrolyse und die kathodische Teilreaktion werden nur durch die anodische Auflösung beschränkt, womit diese als zeitbestimmender Schritt des Rissfortschritts gesehen werden kann, ungeachtet dessen, ob der Rissfortschritt durch eine elektrochemische Auflösung oder einen Wasserstoffeffekt hervorgerufen wird. Das Nichtauftreten bzw. das Stoppen von SRK-Rissen bei Anlegen eines hinreichenden kathodischen Gesamtstromes, zeigt eindeutig die Abhängigkeit der SRK-Suszeptibilität von der lokalen anodischen Aktivität.

### FRAKTOGRAPHIE

SRK ist ein verformungsarmer Schadensmechanismus, der an der Bruchfläche kristallographische Charakteristika zeigt. Die REM-Untersuchungen an den Bruchflächen belegen die in **Abbildung 2-5** dargestellten Substrukturen wie fächerförmige Rissausbreitung, Fischgrätmuster, gezahnte Rissstufen, Hinterschneidungen und niederindizierte Facettierungen. Ein Vergleich der in den Langsamzugversuchen aufgenommenen Fließkurven zeigt eine signifikante Abnahme der totalen Bruchenergie mit wachsendem SRK-Anteil. Bursle und Pugh [111] beschreiben die Ausbildung dieser kristallographischen Natur mit niederenergetischen Bruchprozessen und postulieren, dass es sich hierbei nicht um einen Spaltbruch handelt. Die beobachtete Abnahme der totalen Bruchenergie und die Annahme niederenergetischer Bruchprozesse passen gut zusammen. Die feinen Strukturen weisen lokal Richtungsänderungen auf, die auf einen

nicht einheitlichen Rissfortschritt hindeuten. Die Dimensionen der Substrukturen liegen zumeist im Submikrometerbereich bis wenige  $\mu\text{m}$ . Diese Abstände entsprechen in etwa den aktivierten Gleitebenenabständen, wie aus den REM-Oberflächenuntersuchungen sowie den TEM- und AFM-Untersuchungen hervorgehen. Das häufige Auftreten von Bruchstufen deutet auf den Rissfortschritt durch eine Vielzahl kleiner Rissen hin. Es bilden sich abhängig von der Kornorientierung und der Risslage teils ausgeprägte Terrassenstrukturen, die auf den Terrassenplateaus sekundäre Substrukturen normal zur Plateaufortschrittsrichtung aufweisen. Ein Verzweigen der Risse kann durch zeitgleiches Anlösen verschiedener annähernd gleich belasteter Gleitebenen erklärt werden. Ein Verzweigen tritt umso eher auf, je langsamer der Rissfortschritt bzw. das Auflösen stattfindet. Diese Annahme wird durch den Vergleich der REM-Bruchflächenaufnahmen beider Legierungstypen bekräftigt, wobei sich bei den schnell propagierenden P-Stählen nur ein geringer Verzweigungsgrad einstellt.

### MODELLANSATZ

**Grundidee:** Nach der Etablierung eines stabilen galvanischen Elementes an der Oberfläche kommt es durch lokale anodische Auflösung an aktivierten Gleitebenen zur Initiierung von Mikrokorrosionsrissen, die durch eine Wechselwirkung einer kontinuierlichen Metallauflösung und diskontinuierlicher Gleitprozesse fortschreiten. Der Legierungseffekt des absorbierten Wasserstoffs begünstigt beide Prozesse.

**Mechanismus:** Für den Mechanismus der chloridinduzierten, transkristallinen SRK austenitischer Stähle wurden folgende Vorgänge (**Abbildung 5-2**) abgeleitet:

- Die Rissinitiierung findet abhängig vom Medium, der Initiallast und dem Repassivierungsverhalten durch Ausbildung eines elektrochemischen Lokalelementes an aktivierten Gleitstufen statt. Eine niedrige SFE begünstigt die Stabilisierung durch Grobgleitung und der damit verbundenen größeren Gleitstufenhöhe.
- Der Korrosionsangriff schreitet ausgehend von der Initiierungsstelle an der Oberfläche entlang von parallelen, aktiven Gleitebenen voran. Die Auflösung ist eng begrenzt, wodurch ein kristallographisches Erscheinungsbild auch während der elektrochemischen Auflösung erklärt wird.

- Der Rissfortschritt findet durch einen sich gegenseitig aktivierenden Abgleit- und Auflösungsprozess statt. Es kommt zu einer kontinuierlichen Auflösung von Bereichen hoher Spannung und daraus folgenden diskontinuierlichen Abgleitvorgängen. Die elektrochemische Auflösung führt zu einer Änderung des Spannungsfeldes in der plastischen Zone vor der Risspitze und aktiviert eine Versetzungsbewegung entlang den bereits angelösten Gleitebenen, wodurch erneut ein elektrochemisch aktiver Werkstoffbereich vor der Risspitze generiert wird.
- Die Rissfront verläuft nicht gerade und setzt sich aus einer Vielzahl schmaler Risse zusammen. Ein mikroduktilen Abscheren von Ligamenten erzeugt Bruchstufen zwischen den einzelnen Rissen. Die Bruchfläche setzt sich aus zusammenwachsenden Korrosionsrissen der beschriebenen Art zusammen. Die lokale Fraktographie wird durch den Spannungszustand und die Kornorientierung bestimmt. An Korn- und Zwillingsgrenzen kann es zu einer Richtungsänderung kommen, die zur Ausbildung anders orientierter Fächerstrukturen führt. Ein Fortschritt entlang bevorzugt orientierten Korngrenzen ist stellenweise auch möglich und erklärt den oftmals beobachteten I-SRK Bruchanteil.
- Durch die Hydrolyse von gelösten Metallionen wird der Risselektrolyt an der Risspitze angesäuert. An den Rissflanken bildet sich eine an Chrom angereicherte, schützende Deckschicht, die des Weiteren als Kathode fungiert. Damit folgt die Kathode dem aktiven Rissgrund und eine hohe anodische Stromdichte bleibt gewährleistet. Die kathodische Wasserstoffentwicklung führt zu einer Alkalisierung des Mediums hinter der Risspitze, wodurch  $Mg(OH)_2$  an den Rissflanken auskristallisiert.
- Der sich während der elektrochemischen Prozesse bildende atomare Wasserstoff dringt in den Werkstoff ein und konzentriert sich bevorzugt an Stellen hoher Löslichkeit. Dazu zählen das hydrostatische Zugfeld vor der Risspitze, Spannungsfelder rund um Versetzungen sowie Gitterdefekte wie z.B. Grenzflächen um Ausscheidungen oder Zwillingsgrenzen. Abgleitprozesse durch mobile Versetzungen führen dabei zu einem beschleunigten Wasserstofftransport vor die Risspitze.

- Die hohe Wasserstoffkonzentration beeinflusst maßgeblich das Werkstoffverhalten vor den Rissspitzen. Dies äußert sich zum einen in einem begünstigten und lokalisierteren Gleitverhalten und zum anderen in einer Änderung der Bindungszustände. Einflüsse auf das lokale elektrochemische Potential an der Rissspitze durch den „legierten“ Wasserstoff in Kombination mit den hohen, lokalen Spannungen und der Ansäuerung führen zu einer hohen Auflösungsrate.

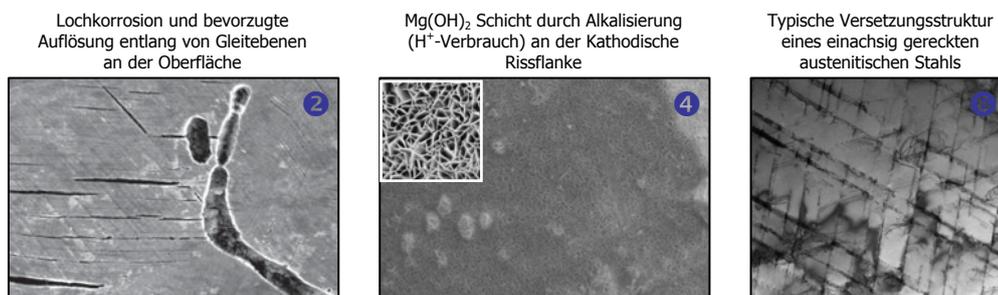
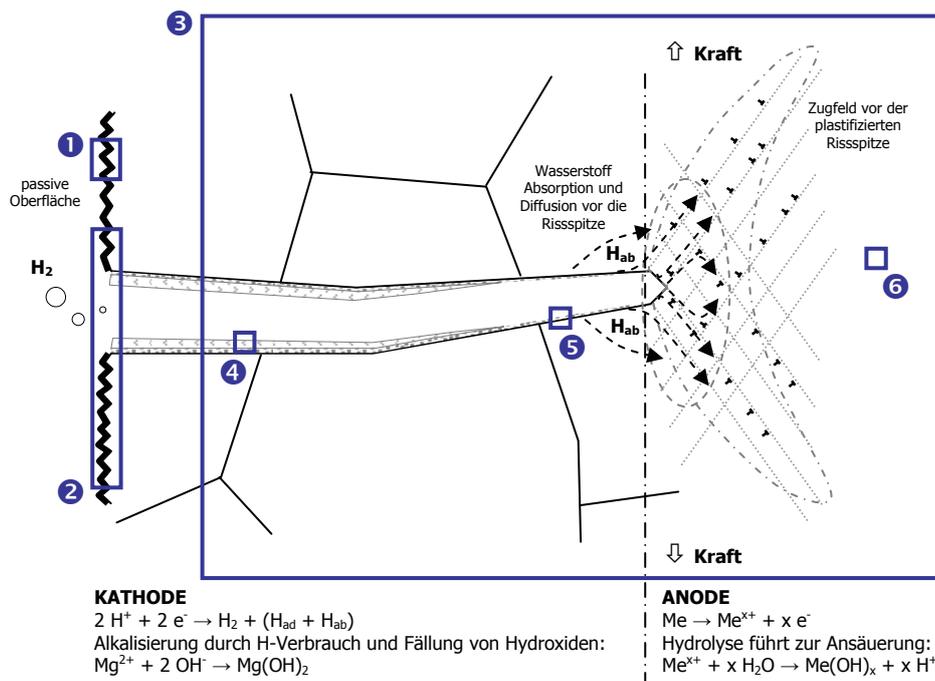
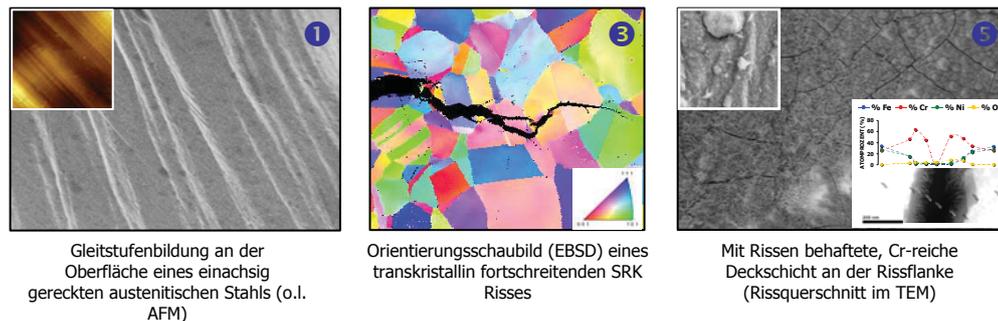


Abbildung 5-2: Illustration der Vorgänge in einem Korrosionsriss

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Literaturrecherche hinsichtlich der Mechanismen von chloridinduzierter, transkristalliner Spannungsrissskorrosion an austenitischen Stählen durchgeführt und die bestehenden Modelle umfassend diskutiert. Die Diskussion der einzelnen Modelle hat gezeigt, dass SRK unbedingt als Zusammenspiel grundsätzlicher medien- wie auch materialspezifischer Voraussetzungen gesehen werden muss, die in Summe den SRK auslösenden mechano-chemischen Synergieeffekt generieren.

Es wurden Untersuchungen an je zwei austenitischen CrNi- und CrMnN-Stählen unter Verwendung verschiedener Methoden durchgeführt, um den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess zu definieren. Dabei wurde gezeigt, dass unabhängig vom Mechanismus die Kinetik der anodischen Auflösung der maßgebliche Einflussfaktor sowohl für die Initiierung wie auch für den Rissfortschritt darstellt.

Für die Initiierung von SRK ist eine gewisse plastische Verformung notwendig, die bei  $90 \pm 10 \%$  der  $0.2 \%$  Streckgrenze der untersuchten Werkstoffe liegt und von der Aggressivität der Prüflösung abhängt. Die CrMnN-Stähle besitzen eine höhere Auflösungsrate und eine geringere Repassivierungsneigung im Vergleich zu den CrNi-Stählen, womit nach Überschreiten der Grenzspannung eine kurze Inkubationszeit und ein beschleunigter Rissfortschritt verbunden sind. Durch die deutlich erhöhte Streckgrenze der CrMnN-Güten liegt deren Grenzspannung im lösungsgeglühten Zustand absolut gesehen höher als für die CrNi-Austenite.

Der durch die elektrochemischen Prozesse generierte und vom Werkstoff absorbierte Wasserstoff hat einen maßgeblichen Einfluss auf das lokale Verformungsverhalten und die elektrochemischen Eigenschaften der Rissspitzenbereiche austenitischer Stähle. Das vorgeschlagene Modell stellt einen durch Wasserstoffabsorption beeinflussten mechano-chemischen Synergieprozess aus lokaler anodischer Auflösung und begünstigten Gleitvorgängen dar.

## 7. AUSBLICK

Die Kombination von verschiedenen Monitoringmethoden zeigte bereits vielversprechende Ergebnisse. Um SRK und die dahinterstehenden Prozesse charakterisieren zu können, stellt dieser Ansatz eine Möglichkeit dar, das komplexe Phänomen in dessen Initiierung und Fortschritt besser zu beschreiben und die Einflussfaktoren in der Praxis beurteilen zu können.

Weiterführende *in-situ* Untersuchungen am TEM zur Bestimmung von Schichtbildung, Wasserstoffaufnahme und Versetzungsstrukturen vor der Risspitze während SRK können Aufschluss über mechano-chemische Vorgänge beim Rissfortschritt geben. Damit verbunden, können auch Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses vom Reinheitsgrad und der Ausscheidungscharakteristik durchgeführt werden, die für interkristalline SRK verantwortlich gemacht werden.

Die Klärung der Fraktographie stellt einen maßgeblichen Schlüssel zum Verständnis von SRK dar. Mittels EBSD kann die Orientierung der Bruchfacettierungen bestimmt werden. Dabei sollte allerdings als Medium LiCl verwendet werden, da dieses bis zu Raumtemperatur löslich bleibt und dennoch bei konzentrierten Lösungen einen erhöhten Siedepunkt aufweist.

Unterschiedliche Verformungszustände (Schmieden, uniachsialer Zug) und diverse Oberflächenbehandlungen (Kugelstrahlen, Polieren), die für den praktischen Einsatz der Legierungen zur Anwendung kommen, können nach ihrem Einfluss auf das SRK-Verhalten untersucht werden.

Der lokale Einfluss von absorbiertem Wasserstoff sowohl auf das Verformungsverhalten wie auch auf die elektrochemischen Eigenschaften austenitischer Stähle ist noch nicht verstanden. Der „Legierungseffekt“ von absorbiertem Wasserstoff kann gezielt durch Beladen (kathodische Polarisation, Druckbeladung) und anschließende elektrochemische sowie mechanische Versuche untersucht werden.

## 8. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **E.I. Meletis:** A Review of Present Mechanisms of Transgranular Stress Corrosion Cracking, Journal of the Mechanical Behaviour of Metals 7/1, 1-14 (1996)
- [2] **P. Rodriguez, H.S. Khatak, J.B. Gnanamoorthy:** On the Stress Corrosion Cracking Mechanisms of Austenitic Stainless Steels, Bull. Mater. Sci. 17/6, 685-698 (1994)
- [3] **H.R. Kemp, L.H. Keys:** Characteristics of Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels, Metallurgia and Metal Forming, 295-300 (1977)
- [4] **J.C. Scully:** The Characteristics of Transgranular Stress-Corrosion Cracking, Brit. Corros. J. 1, 355-359 (1966)
- [5] **C. Beyer, H. Speckhardt:** Untersuchungen zur Rissinitiierung bei Spannungsrissskorrosion, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 19, 312-315 (1988)
- [6] **Z. Fang, Y. Wu, R. Zhu, B. Cao, F. Xiao:** Stress Corrosion Cracking of Austenitic Type 304 Stainless Steel in Solutions of Hydrochloric Acid + Sodium Chloride at Ambient Temperature, Corrosion 50/11, 873-878 (1994)
- [7] **Z. Fang, Y. Wu, B. Cao, R. Zhu:** The Mechanism of SCC of Austenitic 304SS in Active State, in „Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion Vol. II“, 1620-1626, Barcelona (1993)
- [8] **J.G. Hines:** Propagation of Stress-Corrosion Cracks in Metals, Corr. Sci. 1, 21-48 (1961)
- [9] **R.W. Cochran, R.W. Staehle:** Effects of Surface Preparation on Stress Corrosion Cracking of Type 310 Stainless Steel in Boiling 42% Magnesium Chloride, Corrosion 24, 369-378 (1968)
- [10] **H. Kohl:** A Contribution to the Examination of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Magnesium Chloride Solutions, Corrosion 23/2, 39-49 (1967)
- [11] **J.F. Eckel:** Stress Corrosion Crack Nucleation and Growth in Austenitic Stainless Steels, Corrosion 18/7, 270 (1962)
- [12] **R.J. Green, J.R. Myers:** Effect of Grain Size on Incubation and Propagation of Stress-Corrosion Cracks in Type 302 Steel, Corrosion 24, 137-138 (1968)
- [13] **G. Herbsleb, B. Pfeiffer, H. Ternes:** Spannungsrissskorrosion an austenitischen Chrom-Nickel-Stählen bei aktiver Korrosion in chloridhaltigen Elektrolyten, Werkst. u. Korrosion 30, 322-340 (1979)
- [14] **S. Torchio:** Stress Corrosion Cracking of Type AISI 304 Stainless Steel at Room Temperature: Influence of Chloride Content and Acidity, Corrosion Science 20, 555-561 (1980)

- [15] **N. Arlt:** Korrosion nichtrostender Stähle in wässrigen Medien, in „Korrosion und Korrosionsschutz“, ED.: E. Kunze, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, 984-996 (2001)
- [16] **E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen:** Korrosionsschadenkunde, Springer, Berlin, 285-297 (1998)
- [17] **H. Spähn:** Untersuchungen zum chloridinduzierten anodischen Nachwirkeffekt bei Stufenbelastung eines austenitischen Stahl im Vergleich zu einer Ni-Basislegierung und zu chloridfreiem Medium, Unveröffentlichte Studie im Rahmen des DFG Forschungsvorhabens „Korrosionsermüdung“ (1961)
- [18] **D.A. Vaughan, D.I. Phalen, C.L. Peterson, W.K. Boyd:** Relation between Hydrogen Pickup and Susceptible Paths in Stress-Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel, Corrosion 19, 315-326 (1963)
- [19] **D.G. Ulmer, C.J. Altstetter:** Mechanism for Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steels, in „Hydrogen Effects on Material Behavior“, ED.: N.R. Moody, A.W. Thompson, The Minerals, Metals & Materials Society, 421-432 (1990)
- [20] **H. Okada, Y. Hosoi, S. Abe:** Formation of Cracks in Austenitic Stainless Steels Cathodically Charged with Hydrogen, Corrosion 26/7, 183-186 (1970)
- [21] **J.C. Grosskreutz:** in „Corrosion Fatigue“, NACE, USA (1971)
- [22] **L.B. Pfeil:** The Effect of Occluding Hydrogen on the Tensile Strength on Iron, Proc. Royal Society of London A112, 128-195 (1926)
- [23] **J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, R.J. Richard:** Hydrogen Transport by Dislocations, Metall. Trans. A 7A, 821-829 (1976)
- [24] **P. Bastien, P. Azou:** Influence de l'amplitude et de la vitesse des deformations plastiques sur la segregation de l'hydrogène dans le fer et les aciers, Comptes Rendus de l'Academie des Science 232, 1845-1848 (1951)
- [25] **J.H. Shively, R.F. Hehemann, A.R. Troiano:** Hydrogen Permeability of a Stable Austenitic Stainless Steel Under Anodic Polarization, Corrosion 23/7, 215-218 (1967)
- [26] **J.M. Silcock, P.R. Swann:** Microstructural Aspects of Environment Sensitive Failure of Austenitic Stainless Steels, in „Mechanics of Environment Sensitive Cracking of Materials“, ED.: P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, The Metals Society, London, 66-82 (1977)
- [27] **D. Eliezer, D.G. Chakrapani, C.J. Altstetter, E.N Pugh:** The Influence of Austenite Stability on the Hydrogen Embrittlement and Stress-Corrosion Cracking of Stainless Steel, Metall. Trans. A 10A, 935-941 (1979)
- [28] **J.A. Honkasalo, H.E. Hänninen:** The Mechanism of Stress Corrosion Cracking Contra Selective Dissolution of Deformation Structures in Some Face-Centered-Cubic Alloys, in „Mechanics of

- Environment Sensitive Cracking of Materials", ED.: P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, The Metals Society, London, 83-91 (1977)
- [29] **A.R. Troiano:** The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Trans. ASM 52, 54-80 (1960)
- [30] **R.F. Hehemann:** Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels, Metall. Trans. A 16A, 1909-1923 (1985)
- [31] **N.A. Nielsen:** Stress Corrosion Mechanisms, J. Materials 5, 794-829 (1970)
- [32] **M. Marek, R.F. Hochman:** Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel, Corrosion 26, 5-6 (1970)
- [33] **H.S. Harned, B.B. Owen:** Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3<sup>rd</sup> ed., Reinhold Publishing Corporation, New York (1950)
- [34] **R.W. Staehle:** U.S. Atomic Energy Commission Report No. C00-1319-51/Q13 (1966)
- [35] **M.B. Whiteman, A.R. Troiano:** Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel, Corrosion 21, 53-56 (1965)
- [36] **M.L. Holzworth:** Hydrogen Embrittlement of Type 304L Stainless Steel, Corrosion 25, 107-115 (1969)
- [37] **J. Kolts:** in „Stress Corrosion - New Approaches“, ASTM STP 610, Pennsylvania, 366-380 (1976)
- [38] **H. Hänninen, T. Hakarainen:** On the Effect of  $\alpha'$ -Martensite in HE of Stainless Steels, Corrosion 36, 47-51 (1980)
- [39] **R.C. Frank:** in „Internal Stresses and Fatigue in Metals“, ED.: G.M. Rassweiler, W.L. Grube, Elsevier Publishing Company New York, 411-424 (1959)
- [40] **A.N. Stroh:** Adv. in Phys. 6, 418-469 (1957)
- [41] **A.H. Cottrell, B.A. Bilby:** Dislocation Theory of Yielding and Strain Aging of Iron, Proc. Phys. Soc. London A62, 49-62 (1949)
- [42] **F.C. Frank, W.T. Read Jr.:** Multiplication Processes for Slow-Moving Dislocations [in crystals], Phys. Rev. 79, 722-723 (1950)
- [43] **U.F. Kocks:** Kinetics of Solution Hardening, Metall. Trans. A 16A, 2109-2129 (1985)
- [44] **C.M. Zener:** in „Fracture of Metals“, ASM, 3-31 (1948)
- [45] **B.E. Wilde, C.D. Kim:** The Role of Hydrogen in the Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hot Chloride Media, Corrosion 28/9, 350-356 (1972)

- [46] **T.P. Hoar, J.G. Hines:** The Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, *J. Iron Steel Inst.* 182, 124-143 (1956)
- [47] **B.E. Wilde:** Role of Passivity on the Mechanism of Stress-Corrosion Cracking and Metal Dissolution of Chromium-Nickel Stainless Steels in Boiling Magnesium and Lithium Chlorides, *J. electrochem. Soc.* 118, 1717-1725 (1971)
- [48] **B.E. Wilde:** Mechanism of Cracking of High-Strength Martensitic Stainless Steels in Sodium Chloride Solutions, *Corrosion* 27, 326-333 (1971)
- [49] **S. Jani, M. Marek, R.F. Hochman, E.I. Meletis:** A Mechanistic Study of Transgranular Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel, *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 1453-1461 (1991)
- [50] **P.R. Rhodes:** Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, *Corrosion* 25/11, 462-472 (1969)
- [51] **T.P. Hoar:** Stress-Corrosion Cracking, *Corrosion* 19, 331-338 (1963)
- [52] **K.W. Leu, J.N. Helle:** The Mechanism of Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Hot Aqueous Chloride Solutions, *Corrosion* 14, 59-64 (1958)
- [53] **V. Brücken, M. Rockel:** Die Ermittlung der Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion (SpRK) von hochlegierten Sonderstählen in chloridhaltigen wässrigen Medien, *Werkstoffe und Korrosion* 39, 269-279 (1988)
- [54] **C. Manfredi, I.A. Maier, J.R. Galvele:** The Susceptibility of Type AISI 304 Stainless Steel to Transgranular and Intergranular SCC in 40% MgCl<sub>2</sub> Solution at 100°C, *Corrosion Science* 27/9, 887-903 (1987)
- [55] **K.J. Kessler, H. Kaesche:** Untersuchungen zur transkristallinen und interkristallinen Spannungsrisskorrosion austenitischer Chrom-Nickel-Stähle in heißen Magnesiumchlorid-Lösungen, *Werkst. Korros.* 35, 171-178 (1984)
- [56] **S. Kuwano:** Influence of Applied Stress on Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel, *I. Soc. Material Sci. J.* 27/297, 539-544 (1978)
- [57] **M. Takano:** Effect of Strain Rate on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel in MgCl<sub>2</sub> Solutions, *Corrosion* 30, 441-446 (1974)
- [58] **T. Nakayama, M. Takano:** Application of a Slip Dissolution-Repassivation Model for Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel in a Boiling 42% Magnesium Chloride Solution, *Corrosion* 42, 10-15 (1986)

- [59] **F. Stalder, D.J. Duquette:** Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steels, *Corrosion* 33, 67-72 (1977)
- [60] **J.M. Silcock, P.R. Swann:** in „Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials“, ED.: Z.A. Foroulis, TMS-AIME, Warrendale, 133 (1979)
- [61] **H. Okada, Y. Hosoi, S. Abe:** Scanning Electron Microscopic Observation of Fracture Surface of Austenitic Stainless Steels in Stress Corrosion Cracking, *Corrosion* 27/10, 424-428 (1971)
- [62] **E. Brauns, W. Ternes:** Untersuchungen über die transkristalline Spannungsrisskorrosion austenitischer Chrom-Nickel-Stähle in heißen Chloridlösungen, *Werkstoffe und Korrosion* 19, 1-19 (1968)
- [63] **G. Herbsleb, W. Schwenk:** Kritische Grenzbeanspruchungen zur Erzeugung einer Spannungsrisskorrosion von Werkstoff Nr. 4301 in siedender 42%iger  $MgCl_2$ -Lösung, *Werkstoffe u. Korrosion* 21, 1-3 (1970)
- [64] **H. Kaesche:** Spannungsrisskorrosion, in „Die Korrosion der Metalle“, ED. H. Kaesche, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 300-363 (1979)
- [65] **H. Leinonen, I. Virkkunen, H. Hänninen:** Stress Corrosion Cracking and Life Prediction of Austenitic Stainless Steels in Calcium Chloride Solution, in „Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions“, ED.: N.R. Moody, A.W. Thompson, R.E. Ricker, G.W. Was, R.H. Jones, 673-682 (2003)
- [66] **R.T. Newberg, H.H. Uhlig:** Stress Corrosion Cracking Behavior of Pre-cracked 18-8 Stainless Steel, *J. electrochem. Soc.* 120, 1629-1632 (1973)
- [67] **J.G. Hines, T.P. Hoar:** Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels with Applied e.m.f., *J. appl. Chem.* 8, 764-776 (1958)
- [68] **T.P. Hoar, I.M. West:** Mechano-Chemical Anodic Dissolution of Austenitic Stainless Steel in Hot Chloride Solution, *Proc. Roy. A* 268, 304 (1962)
- [69] **L. Graf, G. Springe:** Causes of Stress Corrosion of Stainless, Carbon-Stabilized Austenitic Chromium-Nickel Steels, *Werkstoffe und Korrosion* 20, 323-327 (1969)
- [70] **S. Barnartt, D. Van Rooyen:** Anodic Behavior of Austenitic Stainless Steels and Susceptibility to Stress Corrosion Cracking, *J. Electrochem. Soc.* 108, 222-229 (1961)
- [71] **R.W. Staehle:** Stress Corrosion Cracking of the Fe-Cr-Ni Alloy System, in „The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys“, ED.: J.C. Scully, Nato Science Committee - Scientific Affairs Division, Brüssel, 223-288 (1971)
- [72] **R.W. Staehle:** in „The Theory of SCC in Alloys“, NATO, Brüssel, 223 (1971)

- [73] **H.H. Lee, H.H. Uhlig:** J. Electrochem. Soc. 117, 18 (1970)
- [74] **R.W. Staehle:** Predictions and Experimental Verification of the Slip Dissolution Model for SCC of Low-Strength Alloys, Proc. Conf. on SCC and HE of Fe Base Alloys, Firminy (1973)
- [75] **D.L. Douglass, G. Thomas, W.R. Roser:** Ordering, Stacking Faults and Stress-Corrosion Cracking in Austenitic Alloys, Corr. NACE 20, 15-28 (1964)
- [76] **H. Spähn:** Spannungsrisskorrosion, in „Korrosion und Korrosionsschutz“, ED.: E. Kunze, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, 193-237 (2001)
- [77] **H.H. Uhlig, R.A. White, J. Lincoln:** Acta Met. 5, 473 (1957)
- [78] **H.H. Uhlig, R.A. White:** Some Metallurgical Factors Affecting Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, Trans. ASM 52, 830-847 (1960)
- [79] **P.R. Swann:** Dislocation Substructure vs Transgranular Stress Corrosion Susceptibility of Single Phase Alloys, Corrosion 19, 102-112 (1963)
- [80] **R.W. Staehle, J.J. Royuela, T.L. Raredon, E. Serrate, C.R. Morin, R.V. Farrar:** Corr. NACE 26, 451 (1970)
- [81] **P.G. Smith, J.E. Truman, H.T. Gisborne, G. Oakes:** New Developments in Stainless Steel Technology, Proceedings of Conference, Michigan 1984, ED. R.A. Lula, American Society for Metals, 151 (1985)
- [82] **H. Kohl:** Limiting Quantities and Theories of Stress Crack Corrosion and the Effect of the Composition of the Steel on Stress Crack Corrosion of Austenite Steels in Seawater, Berg. und Hüttenm. Mh. 116, 437-451 (1971)
- [83] **H. Kohl:** Intercrystalline and Transcrystalline Stress Corrosion Cracking of Austenitic Manganese Steels and Chromium-Nickel Steels in Sea Water, Werkst. u. Korrosion 23, 984-993 (1972)
- [84] **T.P. Hoar, J.G. Hines:** in „Stress Corrosion Cracking and Embrittlement“, ED.: W.D. Robertson, New York: Wiley, 107 (1956)
- [85] **C. Edeleanu, A.J. Forty:** Stress-Corrosion Cracking of  $\alpha$ -Brass and Similar Alloys, Phil. Mag. 5, 1029-1040 (1960)
- [86] **D.V. Beggs, M.T. Hahn, E.N. Pugh:** Recent Observations on the Propagation of Stress Corrosion Cracks and Their relevance to Proposed Mechanisms of Stress Corrosion Cracking, in „Hydrogen Embrittlement Stress Corrosion Cracking“, ED.: A.R. Troiano, 181-205 (1984)
- [87] **P.R. Swann, J.D. Embury:** in „High Strength Materials“, ED. V.F. Zackey, New York: Wiley (1965)
- [88] **J.W. West, L. Fairmann:** British Corr. J. 1, 67 (1966)

- [89] **D.G. Chakrapani, E.N. Pugh:** Transgranular SCC [Stress-Corrosion Cracking] of a Magnesium-Aluminum Alloy: Crystallographic, Fractographic and Acoustic-Emission Studies, *Met. Trans. A* 6A, 1155-1163 (1975)
- [90] **J.A. Beavers, E.N. Pugh:** The Propagation of Transgranular Stress-Corrosion Cracks in Admiralty Metal, *Met. Trans.* 11A, 809-820 (1980)
- [91] **K. Sieradzki, R.C. Newman:** Brittle Behavior of Ductile Metals During Stress-Corrosion Cracking, *Phil. Mag.* A51, 95-132 (1985)
- [92] **B.D. Lichter, W.F. Flanagan, J.B. Lee, M. Zhu:** Transgranular Stress Corrosion Cracking in Copper-Gold Alloys, *Int. Corr. Conf. „Environmental Induced Cracking of Metals“*, NACE, Houston, 251-259 (1990)
- [93] **M.T. Hahn, E.N. Pugh:** Use of Load Pulsing in the Interpretation of Transgranular Stress Corrosion Fracture Surfaces in a Type 310S Stainless Steel, *Corrosion* 36/7, 380-382 (1980)
- [94] **E.N. Pugh:** Progress Toward Understanding the Stress Corrosion Problem, *Corrosion* 41, 517-526 (1985)
- [95] **H.W. Paxton, R.E. Reed, R. Leggett:** Stress Corrosion of Single Crystals of Stainless Steel, in „*Proceedings Metallurgical Society Conferences*“, 181-191 (1959)
- [96] **L. Fairman, J.M. West:** *Corrosion Science* 5, 711 (1965)
- [97] **N. Nielsen:** *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience, New York, 121 (1959)
- [98] **E.N. Pugh:** in „*Environment Sensitive Mechanical Behavior*“, ED.: A.R.C. Westwood, New York (1966)
- [99] **X. Mao, D. Li:** Slip-Step Dissolution and Micromechanical Analysis to Model Stress-Corrosion Crack Growth of Type 321 Stainless Steel in Boiling  $MgCl_2$ , *Metallurgical and Materials Transactions A* 26A, 641-646 (1995)
- [100] **K. Saito, J. Kuniya:** Mechanochemical Model to Predict Stress Corrosion Crack Growth of Stainless Steel in High Temperature Water, *Corrosion Science* 43, 1751-1766 (2001)
- [101] **E.I. Meletis, R.F. Hochman:** The Crystallography of Stress Corrosion Cracking in face Centered Cubic Single Crystals, *Corros. Sci.* 24, 843-862 (1984)
- [102] **J.C. Scully:** Fractographic Aspects of Stress Corrosion Cracking, in „*The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*“, ED.: J.C. Scully, Nato Science Committee - Scientific Affairs Division, Brüssel, 127-166 (1971)
- [103] **E.I. Meletis, R.F. Hochman:** A Review of the Crystalligraphy of Stress Corrosion Cracking, *Corros. Sci.* 26, 63-90 (1986)

- [104] **N.A. Nielsen:** Observations and Thoughts on Stress Corrosion Mechanisms, *Corrosion* 27/5, 173-190 (1971)
- [105] **A.J. Bursle, E.N. Pugh:** in „Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials“, ED.: Z.A. Foroulis, TMS-AIME, Warrendale, 18 (1979)
- [106] **R. Liu, N. Narita, C. Altstetter, H. Birnbaum, E.N. Pugh:** Studies of the Orientations of Fracture Surfaces Produced in Austenitic Stainless Steels by Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement, *Metall. Trans.* 11A, 1563-1574 (1980)
- [107] **B.D. Lichter, T.B. Cassagne, W.F. Flanagan, E.N. Pugh:** Metallographic Studies of Transgranular Stress-Corrosion Cracking in Copper-Gold Alloys, *Microstruct. Sci.* 13, 361-378 (1986)
- [108] **J.C. Scully:** The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, NATO, Brüssel, 127 (1971)
- [109] **H.E. Hänninen, J.A. Honkasalo, H.A.A. Pitkänen:** Fractographic Observations on Stress Corrosion Cracking of Some Face-Centered-Cubic Alloys, *Adv. Res. Strength Fract. Mater.*, 4<sup>th</sup> Int. Conf. Fract., 323-330 (1978)
- [110] **J.I. Dickson, L. Shiqiong, J.-P. Bailon, D. Tromans:** The Fractography of Transgranular SCC in FCC Metals: Mechanistic Implications, in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford, R.W. Staehle, TMS-AIME, Warrendale, 303-322 (1992)
- [111] **A.J. Bursle, E.N. Pugh:** On the Mechanism of Transgranular Stress-Corrosion Cracking, in „Mechanisms of Environmental Sensitive Cracking of Materials“, ED.: P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, The Metals Society, London, 471-481 (1977)
- [112] **J.J. Gilman:** *J. Appl. Phys.* 27, 1262 (1956)
- [113] **E.N. Pugh:** *Atomistics of Fracture*, Plenum Press, New York, 997 (1983)
- [114] **R.M. Latanision, R.W. Staehle:** Stress Corrosion Cracking of Iron-Nickel-Chromium Alloys, in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: R.W. Staehle, NACE, Houston, 214-307 (1969)
- [115] **T.J. Smith, R.W. Staehle:** Role of Slip Step Emergence in the Early Stages of Stress Corrosion Cracking in Face Centered Iron-Nickel-Chromium Alloys, *Corrosion* 23, 117-129 (1967)
- [116] **F.A. Champion:** Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. of Metals, London, 468 (1948)
- [117] **H.L. Logan:** *J. Res. nat. Bur. Stand.* 48, 99-105 (1952)

- [118] **R.W. Staehle, A.J. Forty, D. Rooyen:** in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED. R.M. Latanision und R.W. Staehle, 214 (1969)
- [119] **N. Hackerman, S.J. Stephens:** The Adsorption of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Iron Surfaces, J. Phys. Chem. 58, 904 (1954)
- [120] **C.R. Bergen:** Initiation of Stress Corrosion Cracking: Migration of Chloride in Oxide Films on Austenitic Stainless Steel, Corrosion 20, 269-274 (1964)
- [121] **N.A. Nielsen:** Nature of Initial Corrosion of Stressed Austenitic Steel by Chloride Ions: Part 2 – Platinum Decoration of Active Sites, Corrosion 20/3, 104-110 (1964)
- [122] **H. Spähn, U. Steinhoff:** Vergleichende Betrachtungen zur Spannungs- und Schwingungsrissskorrosion, Werkst. Korros. 20, 733-749 (1969)
- [123] **R.W. Staehle, F.H. Beck, M.G. Fontana:** Mechanism of Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Chloride Waters, Corrosion 16/7, 51-60 (1959)
- [124] **M.R. Louthan:** Initial Stages of Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels, Corrosion 21/9, 288-295 (1965)
- [125] **D. Tromans, J. Nutting:** Stress Corrosion Cracking of Face-Centered-Cubic Alloys, Corrosion 21/5, 143-161 (1965)
- [126] **H.-J. Engell, M.O. Speidel:** in „Spannungsrissskorrosion“, Korrosion 22, ED.: H. Kaesche, Weinheim Verlag Chemie 1969, Frankfurt (1968)
- [127] **D. Desjardins, J. Daret, M.C. Petit, J.J. Pauthe:** The Correlation Between Mechanical and Electrochemical Parameters of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, Corrosion Science 20, 177-187 (1980)
- [128] **K.G. Weil, D. Menzel:** Die Wirkung von Halogenionen auf passives Eisen, Z. Elektrochem. 63, 669-673 (1959)
- [129] **N.D. Greene, G.A. Saltzman:** Effect of Plastic Deformation on the Corrosion of Iron and Steel, Corrosion 20/9, 293-299 (1964)
- [130] **H.W. Pickering, P.R. Swann:** Electron Metallography of Chemical Attack Upon Some Alloys Susceptible to Stress Corrosion Cracking, Corrosion 19, 369-389 (1963)
- [131] **P.R. Swann:** The Theory of SCC in Alloys, NATO, Brüssel, 113 (1971)
- [132] **E.N. Pugh:** A Post Conference Evaluation of Our Understanding of the Failure Mechanisms, in „Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys“, ED. J. Hochman, R.W. Staehle, NACE, Houston, 37-51 (1977)

- [133] **H. Kaesche:** Microtunneling During Selective Alloys Dissolution and During Pitting, *Werkst. Korros.* 39, 153-161 (1988)
- [134] **M. Baumgärtner, H. Kaesche:** The Nature of Crevice Corrosion of Aluminum in Chloride Solutions, in „Advances in Localized Corrosion, Orlando FL, USA“, NACE, Houston, 407-412 (1990)
- [135] **S.D. Cramer, B.S. Covino Jr.:** ASM Handbook, Vol. 13A, ASM International, 347-365 (2003)
- [136] **L. Graf:** Stress Corrosion Cracking in Homogeneous, Non-Supersaturated Alloys Containing Noble or No Noble Metals, in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: R.W. Staehle, NACE, Houston, 187-201 (1969)
- [137] **L. Graf, G. Springe:** Relationship of Dynamic Straining and Pitting Experiments to Interpreting the Mechanism of Cracking in Austenitic Stainless Steels, in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: R.W. Staehle, NACE, Houston, 335-341 (1969)
- [138] **L. Graf:** Elementbildung bei der Korrosion homogener Mischkristalle und ihre Auswirkungen, *Materials and Corrosion* 18/1, 1-7 (2004)
- [139] **J.R. Galvele:** Enhanced Surface Mobility as the Cause of Stress Corrosion Cracking, *J. Electrochem. Soc.* 133, 953-954 (1986)
- [140] **J.R. Galvele:** A Stress Corrosion Cracking Mechanism Based on Surface Mobility, *Corrosion Sci.* 27, 1-33 (1987)
- [141] **J.R. Galvele:** *Corrosions Science* 30, 955 (1990)
- [142] **J.R. Galvele:** Surface Mobility Mechanism of Stress Corrosion Cracking, *Corrosion Science* 35/1-4, 419-434 (1993)
- [143] **G.E. Rhead:** Diffusion on Surfaces, *Surf. Sci.* 47, 207-221 (1975)
- [144] **B. de Celis, A.S. Argon, S. Yip:** *J. Appl. Phys.* 54, 4864 (1983)
- [145] **K. Sieradzki, F.J. Friedersdorf:** Notes on the Surface Mobility Mechanism of Stress-Corrosion Cracking, *Corrosions Science* 36/4, 669-675 (1994)
- [146] **E.M. Gutman:** Notes on the Discussion Concerning the „Surface Mobility Mechanism“ of Stress Corrosion Cracking, *Corrosion Science* 45, 2105-2117 (2003)
- [147] **J.R. Galvele:** Reply to „Notes on the Discussion Concerning the „Surface Mobility Mechanism“ of Stress Corrosion Cracking“, *Corrosion Science* 45, 2119-2128 (2003)
- [148] **E.M. Gutman:** Comments on the „Stress Corrosion Cracking of Zirconium and Zircaloy-4 in Halide Aqueous Solutions“ by S.B. Farina, G.S. Duffo, J.R. Galvele, *Corrosion Science* 46, 1801-1806 (2004)

- [149] **J.R Galvele:** Reply to E.M. Gutman's: „Comments on the „Stress Corrosion Cracking of Zirconium and Zircaloy-4 in Halide Aqueous Solutions“ by S.B. Farina, G.S. Duffo, J.R. Galvele“, Corrosion Science 46, 1807-1812 (2004)
- [150] **H. Vogt:** Temperature Dependency of Stress Corrosion Cracking, Doctor of Technical Sciences thesis, Diss. ETH Nr. 12238, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (1997)
- [151] **H. Vogt, M.O. Speidel:** Corrosion Science 40, 251-270 (1998)
- [152] **R.B. Rebak, Z. Szklarska-Smialowska:** Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Alloy 600 in High Temperature Water, in „Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water reactors“, ED.: G. Airey *et al.*, NACE, Houston, 855-865 (1995)
- [153] **E.G. Coleman, D. Weinstein, W. Rostoker:** On a Surface Energy Mechanism for Stress Corrosion Cracking, Acta Metallurg. 9, 491-496 (1961)
- [154] **H.H. Uhlig:** Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience, New York, 1 (1959)
- [155] **H.H. Uhlig:** Stress Sorption Cracking and the Critical Potential, Proc. Conf. on SCC and HE of Fe Base Alloys, Firminy (1973)
- [156] **P. Rehbinder:** New Physico-Chemical Phenomena in the Deformation and Mechanical Treatment of Solids, Nature 159, 866-867 (1947)
- [157] **D.A. Jones:** A Unified Mechanism of Stress Corrosion and Corrosion Fatigue Cracking, Metall. Trans. A16, 1133-1141 (1985)
- [158] **D.A. Jones:** Localized Surface Plasticity During Stress Corrosion Cracking, Corrosion Science 52/5, 356-362 (1996)
- [159] **E. Mattson:** Electrochim. Acta 3, 279 (1961)
- [160] **A. Paskin, K. Sieradzki, D.K. Som, G.J. Dienes:** Dislocation Enhancement and Inhibition Induced by Films on Surface Cracks, Acta Met. 31, 1253-1265 (1983)
- [161] **K. Sieradzki, R.L. Sabatini, R.C. Newman:** Stress-Corrosion Cracking of Copper Single Crystals, Met. Trans. A 15A, 1941-1946 (1984)
- [162] **E.N. Pugh, A.S. Green, A.J. Sedriks:** Interfaces Conference, Melbourne 1969, London: Butterworth 1969, 273 (1969)
- [163] **R. Nishimura, K. Yamakawa:** A Proposal of Stress Corrosion Cracking Mechanism for Explaining Elongation Behavior of Solution Annealed Austenitic Stainless Steels, Type 304 and Type 316, Electrochemical Society Proceedings 99-27, 624-630 (1999)

- [164] **H.W. Pickering, P.J. Byrne:** Stress Corrosion of  $\alpha$ -Brass in an Acid Sulfate Solution, *Corrosion* 29/8, 325-329 (1973)
- [165] **R.P.M. Procter, G.N. Stevens:** *Corrosion Science* 15, 349 (1975)
- [166] **N.W. Polan, J.M. Popplewell, M.J. Pryor:** *J. Electrochem. Soc.* 126, 1299 (1979)
- [167] **R.N. Parkins, C.M. Rangel, J. Yu:** Stress Corrosion Cracking of  $\alpha$ -brass in Waters With and Without Additions, *Met. Trans. A* 16A, 1671-1681 (1985)
- [168] **K. Sieradzki, R.C. Newman:** Brittle Behavior of Ductile Metals During Stress-Corrosion Cracking, *Phil. Mag.* A51, 95-132 (1985)
- [169] **K. Sieradzki, J.S. Kim, A.T. Cole, R.C. Newman:** The Relationship Between Dealloying and Transgranular Stress-Corrosion Cracking of Copper-Zinc and Copper-Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 134, 1635-1639 (1987)
- [170] **K. Sieradzki, R.C. Newman:** *J. Phys. Chem. Solids* 48, 1101 (1987)
- [171] **W.F. Flanagan, P. Bastias, B.D. Lichter:** A Theory of Transgranular Stress-Corrosion Cracking, *Acta Metall. et Mat.* 39, 695-705 (1991)
- [172] **A.J. Forty:** *Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture*, Interscience, New York, 99 (1959)
- [173] **R.W. Revie, H.H. Uhlig:** Effect of Applied Potential and Surface Dissolution on the Creep Behavior of Copper, *Acta Metall.* 22, 619-627 (1974)
- [174] **F.P. Ford:** Quantitative Prediction of Environmentally Assisted Cracking, *Corrosion* 52/5, 375-396 (1996)
- [175] **D.A. Jones:** in „Principles and Prevention of Corrosion“, 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice Hall, 292-294 (1996)
- [176] **K. Sieradzki:** Atomistic and Micromechanical Modeling Aspects of Environment-Induced Cracking of Metals, in „Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals“, NACE, Wisconsin, 125-137 (1988)
- [177] **R.C. Newman, A. Mehta:** Stress Corrosion Cracking of Austenitic Steels, in „Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals“, NACE, Wisconsin, 489-509 (1988)
- [178] **J.M. Davidson, C.M. Austin, M.L. Robinson:** Oxide Scale Induced Cleavage Fracture in an ODS Iron-Chromium-Aluminum Alloy, *Met. Trans. A* 14A, 1516-1518 (1983)
- [179] **R. Bakish:** *Trans. TMS-AIME* 209, 494 (1957)
- [180] **T.B. Cassagne, W.F. Flanagan, B.D. Lichter:** On the Failure Mechanism of Chemically Embrittled Copper-Gold (Cu<sub>3</sub>Au) Single Crystals: *Met. Trans. A* 17A, 703-710 (1986)

- [181] **S.P. Lynch:** Environmentally Assisted Cracking: Overview of Evidence for an Adsorption-Induced Localised-Slip Process, *Acta Metallurg.* 36, 2639-2661 (1988)
- [182] **M.R. Louthan Jr.:** The effect of Hydrogen on Metals, in „Corrosion Mechanisms“, ED. F. Mansfeld, M. Dekker, New York, 329-365 (1987)
- [183] **W.W. Gerberich, S. Chen:** Environment-Induced Cracking of Metals, Fundamental Processes: Micromechanics, in „Environment-Induced Cracking of Metals“, ED.: P. Gangloff, M.B. Ives, 10. Band, NACE, Houston, 167-187 (1990)
- [184] **M. Baumgärtner, H. Kaesche:** Microtunneling During Localized Attack of Passive Aluminum: The Case of Salt Films vs Oxide Films, *Corros. Sci.* 29, 363-378 (1989)
- [185] **H.R. Kemp, L.H. Keys:** in „6th International Congress on Metallic Corrosion“ (1975)
- [186] **J.P. Hirth:** *Metall. Trans. A11*, 861 (1980)
- [187] **G.M. Pressourye:** Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, ED. C.G. Interrante, G.M. Pressourye, ASTM, Washington D.C., 19-34 (1982)
- [188] **S.P. Lynch:** Progress Towards Understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, NACE Corrosion 2007 Konferenz, Paper No. 07493, Nashville (2007)
- [189] **R. Oriani:** A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 848-857 (1972)
- [190] **R.A. Oriani:** A Decohesion Theory for Hydrogen-Induced Crack Propagation, *Proc. Conf. on SCC and HE of Fe Base Alloys*, Firminy (1973)
- [191] **R.A. Oriani, P.H. Josephic:** Equilibrium Aspects of Hydrogen Induced Cracking of Steels, *Acta Metall.* 22, 1065-1074 (1974)
- [192] **R.A. Orani:** Hydrogen – The Versatile Embrittler, *Corrosion* 43, 390-397 (1987)
- [193] **W.W. Gerberich, P. Marsh, J. Hoehn, S. Venkataraman, H. Huang:** Hydrogen/Plasticity Interactions in Stress Corrosion Cracking, in „Corrosion-Deformation Interactions“, ED.: T. Magnin, J.M. Gras, 325-353 (1993)
- [194] **W.W. Gerberich, P.G. Marsh, J.W. Hoehn:** Hydrogen Induced Cracking Mechanisms – Are there Critical Experiments?, in „Hydrogen Effects in Materials“, ED.: A.W. Thompson, N.R. Moody, 539-553 (1996)
- [195] **R.P. Gangloff:** Hydrogen Assisted Cracking in High Strength Alloys, in „Comprehensive Structural Integrity“, ED.: I. Milne, R.O. Ritchie, B. Karihaloo, *Environmentally Assisted Cracking Vol. 6*, 31-101 (2003)

- [196] **H.-J. Engelmann, K. Mummert:** Aufklärung des Mechanismus der Rissausbreitung bei der Spannungsrisskorrosion des Stahls X6 CrNiTi 18-10 mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungen, *Prakt. Met. Sonderbd.* 24, 353-360 (1993)
- [197] **H.J. Engelmann, K. Mummert:** SCC Crack Growth Mechanism of Austenitic Stainless Steel X6 CrNiTi 18 10 in Aqueous Chloride Solution at Elevated Temperatures, *Werkstoffe und Korrosion* 43, 161-165 (1992)
- [198] **F. Erdmann-Jesnitzer, A. Wessel:** Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung einiger kubisch-flächenzentrierter Werkstoffe, *Arch. Eisenhüttenwes.* 52/2, 77-82 (1981)
- [199] **M.E. Eberhart, R.M. Latanision, K.H. Johnson:** The Chemistry of Fracture: A Basis for Analysis, *Acta Metall.* 33, 1769-1783 (1985)
- [200] **S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan:** The Electronic Structure and Bonding of H-Pairs at  $\Sigma=5$  BCC Fe Grain Boundary, *Applied Surf. Sci.* 187, 207-217 (2002)
- [201] **M. Wada, N. Akaiwa, T. Mori:** Field Evaporation of Iron in Neon and Hydrogen and Its Rate-Controlling Processes, *Phil. Mag. A* 55, 389-403 (1987)
- [202] **D.G. Westlake:** *Trans, ASM* 62, 1000-1006 (1969)
- [203] **H.K. Birnbaum, M. Grossbeck, S. Gahr:** *Hydrogen in Metals, ASM, Cleveland,* 303 (1974)
- [204] **C. Edeleanu:** Transgranular Stress Corrosion in Chromium-Nickel Stainless Steels, *J. Iron Steel Inst.* 173, 140-146 (1953)
- [205] **M.B. Whiteman:** Ph.D. Thesis, Case Institute of Technology (1965)
- [206] **S.S. Birley, D. Tromans:** Stress Corrosion Cracking of 304L Austenitic Steel and the Martensite Transformation, *Corrosion* 26/2, 63-72 (1971)
- [207] **D.A. Vaughan, D.I. Phalen:** The Effect of Hydrogen on the Structural Properties of Stainless Steel as Related to its Corrosion Behaviour, *Metals Eng. Quart.*, 39-43 (1965)
- [208] **D.A. Vaughan, D.I. Phalen, C.L. Peterson, W.K. Boyd:** Relation between Hydrogen Pickup and Susceptible Paths in Stress-Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel, *Corrosion* 19/9, 315-326 (1963)
- [209] **F. Schreiber, H.-J. Engell:** Formation and Influence of  $\alpha'$ -Martensite on Stress Corrosion Cracking of Chromium Nickel Steels, *Werkstoffe u. Korrosion* 23, 175-180 (1972)
- [210] **C.D. Beachem:** A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking, *Metall. Trans.* 3A, 437-451 (1972)
- [211] **H.H. Johnson, J.P. Hirth:** Internal Hydrogen Supersaturation Produced by Dislocation Transport, *Metall. Trans. A* 7A, 1543-1548 (1976)

- [212] **T. Magnin:** Advances in Corrosion-Deformation Interactions, trans. Tech. Publications Ltd., Zürich (1995)
- [213] **T. Magnin, R. Chieragatti, R. Oltra:** Mechanism of Brittle Fracture in a Ductile 316 Alloy During Stress Corrosion, *Acta Metall.* 36, 1313-1319 (1990)
- [214] **H.J. Engelmann, K. Mummert:** Influence on Ni-Content of Austenitic Stainless Steels on the SCC Crack Growth Mechanism in Aqueous Chloride Solutions, *Werkstoffe und Korrosion* 44, 454-460 (1993)
- [215] **H.K. Birnbaum:** Mechanisms of Hydrogen Related Fracture of Metals, in „Hydrogen Effects on Materials Behavior“, ED.: N.R. Moody, A.W. Thompson, 639-658 (1990)
- [216] **H.K. Birnbaum, I.M. Robertson, P. Sofronis, D. Teter:** Mechanisms of Hydrogen Related Fracture – a Review, in „Second Int. Conf. Corrosion – Deformation Interactions CDI '96“, ED.: T. Magnin, The Institut of Materials, Nizza, 172-195 (1996)
- [217] **H.K. Birnbaum, P. Sofronis:** Hydrogen Enhanced Localized Plasticity – a Mechanism for Hydrogen Related Fracture, *Mater. Sci. Engng. A176*, 191-202 (1994)
- [218] **E. Sirois, P. Sofronis, H.K. Birnbaum:** Effects of Hydrogen and Carbon on Thermally Activated Deformation of Nickel, in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford, R.W. Staehle, 173-190 (1992)
- [219] **H.K. Birnbaum, P. Sofronis:** Hydrogen-dislocation Interactions, in „Hydrogen Effects in Materials“, ED.: A.W. Thompson, N.R. Moody, 15-33 (1996)
- [220] **I.M. Robertson:** The Effect of Hydrogen on Dislocation Dynamics, *Engng. Fracture Mech.* 68, 671-692 (2001)
- [221] **D. Delafosse, T. Magnin:** Hydrogen Induced Plasticity in Stress Corrosion Cracking of Engineering Systems, *Engineering Fracture Mechanics* 68, 693-729 (2001)
- [222] **T. Magnin, D. Najjar:** Influence of Surface Defects on Hydrogen Effects During Stress Corrosion and Corrosion Fatigue, in „Hydrogentransport & Cracking in Metals“, ED.: A. Turnbull, Cambridge, 38-49 (1995)
- [223] **T. Magnin, A. Chambreuil, B. Bayle:** The Corrosion Enhanced Plasticity Model for Stress Corrosion Cracking in Ductile FCC Alloys, *Acta Mater.* 44, 1457-1470 (1996)
- [224] **P. Rozenak, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum:** HVEM Studies of the Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of AISI Type 316 Austenitic Stainless Steel, *Acta Metall. Mater.* 38, 2031-2040 (1990)

- [225] **I.M. Robertson, H.K. Birnbaum:** An HVEM Study of Hydrogen Effects on the Deformation and Fracture of Nickel, *Acta Metall. Mater.* 34, 353-366 (1986)
- [226] **P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum:** Hydrogen Effects on the Interactions between Dislocations, *Acta Mater.* 46, 1749-1755 (1998)
- [227] **A.N. Stroh:** The Formation of Cracks as a Result of Plastic Flow, *Proc. Royal Soc.* 223, 404-414 (1954)
- [228] **J. Lepinoux, T. Magnin:** Stress Corrosion Microcleavage in a Ductile FCC Alloy, *Mater. Sc. Engng. A164*, 266-269 (1993)
- [229] **J.P. Hirth, J. Lothe:** in „Theory of Dislocations“, reprint, Krieger Publishing Co, Malabar (1992)
- [230] **A.J. Russell, D. Tromans:** A Fracture Mechanics Study of Stress Corrosion Cracking of Type 316 Austenitic Steel, *Metall. Trans. A 10A – Phys. Metall. Mater. Sci.*, 1229-1238 (1979)
- [231] **A.J. Russell, D. Tromans:** *Metall. Trans. A 12A*, 613-621 (1981)
- [232] **M.O. Speidel:** Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in NaCl Solutions, *Metal. Mater. Trans. A 12A*, 779-789 (1981)
- [233] **J. Eastman, F. Heubaum, T. Matsumoto, H.K. Birnbaum:** The Effect of Hydrogen on the Solid Solution Strengthening and Softening of Nickel, *Acta Metall.* 30, 1579-1586 (1982)
- [234] **J.M. Bernstein:** *J. Mat. Science Eng.* 6, 1-19 (1970)
- [235] **H.G. Nelson:** Hydrogen Embrittlement, in „Treatise on Materials Science and Technology Vol. 25“, ED.: C.L. Briant, S.K. Banerji, 275-359 (1983)
- [236] **D. Abraham, C.J. Altstetter:** Hydrogen-enhanced Localization of Plasticity in an Austenitic Stainless Steel, *Metall. and Mater. Trans.* 26A, 2859-2871 (1995)
- [237] **J.X. Li, W.Y. Chu, Y.B. Wang, L.J. Qiao:** In Situ TEM Study of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel, *Corrosion Science* 45, 1355-1365 (2003)
- [238] **I. de Curiere, B. Bayle, T. Magnin:** Improvement of Stress Corrosion Cracking (SCC) Resistance by Cyclic Pre-Straining in FCC Materials, in „Environmentally Assisted Cracking: Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment and Structures“, ED.: R.D. Kane, ASTM STP 1401, West Conshohocken, 343-351 (2000)
- [239] **S.P. Lynch:** Mechanisms of Liquid-Metal Embrittlement and Stress-Corrosion Cracking in High-Strength Aluminium Alloys and Other Materials, in „Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials“, ED.: P.R. Swann, F.P. Ford, A.R.C. Westwood, London, 201-212 (1977)
- [240] **S.P. Lynch:** Mechanisms of Environmentally Assisted Cracking in Al-Zn-Mg Single Crystals, *Corrosion Science* 22, 925-937 (1982)

- [241] **S.P. Lynch:** A Fractographic Study of Gaseous Hydrogen Embrittlement and Liquid-Metal Embrittlement in a Tempered MArtensitic Steel, *Acta Metall.* 32, 79-90 (1984)
- [242] **S.P. Lynch:** Mechanisms of Stress Corrosion Cracking and Liquid-Metal Embrittlement in Al-Zn-Mg Bicrystals, *J. Mater. Sci.* 20, 3329-3338 (1985)
- [243] **S.P. Lynch:** A Fractographic Study of Hydrogen-assisted Cracking and Liquid-Metal Embrittlement in Nickel, *J. of Mater. Sci.* 21, 692-704 (1986)
- [244] **S.P. Lynch, P. Trevena:** Stress Corrosion Cracking and Liquid-Metal Embrittlement of Pure Magnesium, *Corrosion* 44, 113-124 (1988)
- [245] **S.P. Lynch:** Metallographic Contributions to Understanding Mechanisms of Environmentally Assisted Cracking, *Metallography* 23, 147-171 (1989)
- [246] **S.P. Lynch:** Mechanisms of Hydrogen Assisted Cracking – A Review, in „Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions“, ED.: N.R. Moody, A.W. Thompson, R.E. Ricker, G.W. Was, R.H. Jones, 449-466 (2003)
- [247] **S.P. Lynch:** *Atomistics of Fracture*, Plenum Press, New York, 955 (1983)
- [248] **R.L. Fleischer:** Effects on Non-Uniformities on the Hardening of Crystals, *Acta Metall.* 8, 598-604 (1960)
- [249] **R.M. Latanision:** Surface Effects in Crystal Plasticity: General Overview, in „Surface Effects in Crystal Plasticity“, ED.: R.M. Latanision, J.T. Fourie, NATO Advanced Study Inst. Series E: Applied Science No. 17, 3-47 (1977)
- [250] **E. Protopopoff, P. Marcus:** Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals, in „Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2. Edition, P. Marcus“, ED.: M. Dekker, 53-96 (2002)
- [251] **J.W. Davenport, P.J. Estrup:** Hydrogen on Metals, *Rev. of Mod. Phys.*, 1-37 (1992)
- [252] **T.E. Fischer:** Hydrogen on Metal Surface, in „Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals“, ED.: N.F. Fiore, B.J. Berkowitz, *Met. Soc. AIME*, 135-148 (1982)
- [253] **K. Christmann:** Some General Aspects of Hydrogen Chemisorption on Metal Surfaces, *Progress in Surface Science* 48, 15-26 (1995)
- [254] **J. Oudar:** Introduction to Surface Reactions: Adsorption from the Gas Phase, in „Corrosion Mechanisms in Theory and Practice2. Edition, P. Marcus“, ED.: M. Dekker, 19-51 (2002)
- [255] **D.P. Williams, H.G. Nelson:** Embrittlement of 4130 Steel by Low-pressure Gaseous Hydrogen, *Metall. Trans.* 1, 63-68 (1970)
- [256] **D.R. Baer, M.T. Thomas, R.H. Jones:** Influence of Stress on H<sub>2</sub>S Adsorption on Iron, *Metall. Trans. A* 15A, 853-860 (1984)

- [257] **C.M. Ransom, P.J. Ficalora:** An Adsorption Study of Hydrogen on Iron and its Relation to Hydrogen Embrittlement, *Metall. Trans. A* 11A, 801-807 (1980)
- [258] **R.W. Pasco, P.J. Ficalora:** A Work Function-Chemisorption Study of Hydrogen on Iron: Kinetics and Strain Effects, *Acta Metall.* 31, 541-558 (1983)
- [259] **M.R. Shanabarger:** The Chemisorption-Induced Resistance Change and its Application to Determining H<sub>2</sub>/Fe Chemisorption Kinetics, in „Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals“, ED.: N.F. Fiore, B.J. Berkowitz, *Met. Soc. AIME*, 155-169 (1982)
- [260] **J.A. Clum:** The Role of Hydrogen in Dislocation Generation in Iron Alloys, *Scripta Metall.* 9, 51-58 (1975)
- [261] **M.S. Daw, M.I. Baskes:** Application of Embedded Atom Method to Hydrogen Embrittlement, in „Chemistry and Physics of Fracture“, ED.: R.H. Jones, R.M. Latanision, 196-218 (1987)
- [262] **M.S. Daw, M.I. Baskes:** Embedded Atom Method: Derivation and Application to Impurities and Other Defects in Metals, *Phys. Rev. B* 29, 6443-6453 (1984)
- [263] **R.G. Hoagland, H.L. Heinisch:** An Atomic Simulation of the Influence of Hydrogen on the Fracture Behaviour of Nickel, *J. Mater. Res.* 7, 2080-2088 (1992)
- [264] **ASTM G 36-73:** „Performing Stress-Corrosion Cracking Tests in a Boiling Magnesium Chloride Solution“, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1981)
- [265] **R.S. Treseder, E.A. Kachnick:** MTI Corrosion Tests for Iron- and Nickel-Base Corrosion Resistant Alloys, in „Laboratory Corrosion Tests and Standards“, ASTM STP 866, ED. Haynes, R. Baboian, ASTM, Philadelphia, 373 (1975)
- [266] **N. Arlt, E. Michel, D. Hirschfeld, H. Busch, I. Stellfeld, D. Grimme, G. Steinbeck:** *Steel Research* 64, 526 (1993)
- [267] **G. Gottstein:** *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York (2001)
- [268] **F. Mansfeld:** Effect of Uncompensated IR Drop on Polarization Resistance Measurements, *Corrosion* 32/4, 143-146 (1976)
- [269] **E.A. Lizlovs, A.P. Bond:** Anodic Polarization Behavior of High-Purity 13 und 18% Chromium Stainless Steels, *J. Electrochemical Soc.* 122/6, 719-722 (1975)
- [270] **R.L. Leroy:** Range of Validity of the Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates, *Corrosion* 29/7, 272-276 (1973)
- [271] **K. Kamachi, T. Otsu, S. Obayashi:** *Trans. Jpn. Inst. Met.* 35, 64 (1971)

- [272] **I.R. Kramer, B. Wu, C.R. Feng:** Dislocation Distribution in Transgranular Stress Corrosion Cracking of Naval Brass, *Mater. Sci. Eng.* 82, 141-150 (1986)
- [273] **M.J. Kaufman, J.L. Fink:** Evidence for Localized Ductile Fracture in the „Brittle“ Transgranular Stress Corrosion Cracking of Ductile F.C.C. Alloys, *Acta Metall.* 36, 2213-2228 (1988)
- [274] **D.B. Kasul, C.L. White, L.A. Heldt:** Relationship Between Plasticity and Stress Corrosion Cracking, *Int. Corr. Conf. „Environmental Induced Cracking of Metals“*, NACE, Houston, 219-222 (1990)
- [275] **H.D. Robertson, A.S. Tetelmann:** in „Strengthening Mechanisms in Solids“, ED.: J.J. Narwood, ASM, Metals Park, Ohio, 217-252 (1962)
- [276] **P.R. Swann, J. Nutting:** Stacking Faults and the Failure of Alloys in Corrosive Media, *J. Inst. Met.* 88, 478-480 (1960)
- [277] **A.J. Forty:** in „Stress Corrosion Cracking and Embrittlement“, ED.: W.D. Robertson, New York, 99 (1956)
- [278] **M.R. Louthan, M.L. Holtzworth:** in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: R.W. Staehle, NACE, Ohio, 303 (1969)
- [279] **R.M. Latanision, A.R.C. Westwood:** in „Advances in Corrosion Science and Technology Vol. 1“, ED.: M.G. Fontana, R.W. Staehle, New York: Plenum Press (1970)
- [280] **H.R. Copson:** Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel, in „Physical Metallurgy of Stress Corrosion Failure“, ED.: T.N. Rhodin, New York – London: Interscience Publ., 247-272 (1959)
- [281] **J.G. Hines, E.R.W. Jones:** Some Effects of Alloy Composition on the Stress-Corrosion Behavior of Austenitic Cr-Ni Steels, *Corrosion Science* 1, 88-107 (1961)
- [282] **D. Van Rooyen:** Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. Stress Corrosion Cracking, London: Butterworth (1961)
- [283] **H. Leinonen, T. Saario, H. Hänninen:** Prediction of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Nitrogen Alloyed Stainless Steels in 50% CaCl<sub>2</sub> Solution, in „Proceeding NACE Corrosion Conference“, Paper 189 (1997)
- [284] **Y. Murakami, T. Kanezaki, Y. Mine, S. Masuoka:** Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39A, 1327-1339 (2008)
- [285] **T. Tabata, H.K. Birnbaum:** Direct Observations of the Effect of Hydrogen on the Behavior of Dislocations in Iron, *Scripta Metall.* 17, 947-950 (1983)

- [286] **J. Chene, A.M. Brass:** Interactions hydrogène-metal en Relation avec le Processus de Corrosion sous Contrainte, in „Corrosion sous Contrainte – Phenomenologie et Mecanismes“, ED.: D. Desjardin, R. Oltra, Les Editions de Physique, Les Ulis, Frankreich, 159-210 (1990)
- [287] **R.E. Stoltz, A.J. West:** Hydrogen Assisted Fracture in FCC Metals and Alloys, in „Hydrogen Effects in Metals“, ED.: I.M. Bernstein, A.W. Thompson, TMS-AIME, Warrendale, 541-553 (1981)
- [288] **P.D. Hicks, C.J. Altstetter:** Hydrogen-Enhanced Cracking of Superalloys, Metall. Trans. 23A, 237-249 (1992):
- [289] **H. Coriou, L. Gall, P. Oliver, H. Willermoiz:** Influence of Carbon and Nickel Content on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Alloys in Pure or Chlorinated Water at 350°C, in „Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking“, ED.: R.W. Staehle, A.J. Forty, D. von Rooyen, NACE Houston, 352 (1969)
- [290] **H.J. Engelmann, K. Mummert, S. Schwarz, M. Uhlemann:** Influence of Cathodic and Corrosive Hydrogen on the Cracking Behaviour of Austenitic Iron and Nickel Base Alloy, in „Hydrogentransport & Cracking in Metals“, ED.: A. Turnbull, Cambridge, 27-37 (1995)
- [291] **T.P. Hoar, J.G. Hines:** Electrochemistry of Corrosion and Stress-Corrosion Cracking of 18-8 Chromium-Nickel Steels in Hot Aqueous Magnesium Chloride Solution, Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynamm and Kinet., 8<sup>th</sup> Meeting, London, 273-291 (1958)
- [292] **T.P. Hoar, J.E. Slater:** Electrochemical Behavior of 18 Chromium-8 Nickel Stainless Steel in Hot Concentrated Aqueous Magnesium Chloride Solution, Corrs. Sci. 14, 415-429 (1974)
- [293] **N.I. Podobaev:** J. Applied Chem. 36, USSR, 341 (1963)
- [294] **J.E. Truman:** The Influence of Chloride Content, pH and Temperature of Test Solution on the Occurrence of Stress Corrosion Cracking with Austenitic Stainless Steel, Corrosion Science 17, 737-746 (1977)
- [295] **K.C. Thomas, H.M. Ferrai, R.J. Allio:** Stress Corrosion of Type 304 Stainless Steel in Chloride Environments, Corrosion 20/3, 89-93 (1964)
- [296] **L. Qiao, X. Mao:** Thermodynamic Analysis on the Role of Hydrogen in Anodic Stress Corrosion Cracking, Acta Metall. Mater. 43/11, 4001-4006 (1995)
- [297] **R. Nishimura:** Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels – Prediction of Time To Failure and Evaluation of SCC Susceptibility, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Florence, Italy, 3207-3214 (1990)
- [298] **R. Nishimura, K. Yamakawa:** Life Prediction on SCC of Solution Annealed Stainless Steels under Laboratory Conditions, Proceedings of the Materials Ageing and Component Life Extension, Mailand, 903-913 (1995)

- [299] **R. Nishimura, Y. Maeda:** Metal Dissolution and Maximum Stress During SCC Process of Ferritic (Type 430) and Austenitic (Type 304 and Type 316) Stainless Steels in Acidic Chloride Solutions under Constant Applied Stress, *Corrosion Science* 46, 755-768 (2004)
- [300] **H. Leinonen:** Stress Corrosion Cracking and Life Prediction Evaluation of Austenitic Stainless Steels in Calcium Chloride Solution, *Corrosion* 52 5, 337-346 (1996)
- [301] **H. Leinonen, H. Hänninen:** Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Nitrogen Alloyed Stainless Steels in 50% CaCl<sub>2</sub> Solution, *Materials Science Forum* 318-320, 545-552 (1999)
- [302] **H. Hänninen, I. Aho-Mantila:** Microprocesses in Stress Corrosion Crack Initiation in Austenitic Stainless Steels, *Metals Technology* 9, 109-116 (1982)
- [303] **J.G. Hines, T.P. Hoar:** The Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels – II – Fully Softened, Strain-Hardened, and Refrigerated Materials, *J. Iron Steel Inst.* 184, 166-172 (1956)
- [304] **H.H. Uhlig, J. Lincoln:** Chemical Factors Affecting Stress Corrosion Cracking of 18-8 Stainless Steels, *J. electrochem. Soc.* 105, 325-332 (1958)