

Montanuniversität Leoben

Monitoring korrosionsbedingter Risse



Diplomarbeit
von
Wolfgang Philipp Thomma

Leoben, Februar 2012

Die vorliegende Arbeit wurde am Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie an der Montanuniversität Leoben und dem Christian Doppler Labor für örtliche Korrosion 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 keinerlei unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, Februar 2012

Wolfgang Philipp Thomma

Danksagung

Ich möchte mich in erster Linie bei dem Leiter des CD-Labors für Örtliche Korrosion und Betreuer meiner Diplomarbeit Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie für die fachlichen Diskussionen, Unterstützung und Geduld bedanken.

Bei dem Leiter des Lehrstuhles für Allgemeine und Analytische Chemie, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfhard Wegscheider, danke ich für die Bereitstellung der Infrastruktur zur Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Bei Herrn Hubert Falk bedanke ich mich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und für die fachspezifische Beratung im Korrosionslabor.

Sehr großen Dank möchte ich meiner gesamten Familie entgegenbringen, die für mich da war und mein Studium immer unterstützt hat.

Des Weiteren gebührt ein herzlicher Dank all meinen Freunden, Kommilitonen und die mich begleitet und unterstützt haben, sowie für Heiterkeit sorgten.

Die beste Bildung findet ein gescheiter Mensch auf Reisen [1]

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	II
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHER TEIL	3
2.1 Schallemissionsanalyse	3
2.1.1 Funktionsprinzip.....	4
2.1.2 Schallemissionsanalyse bei Spannungsrisskorrosion	9
2.2 Elektrochemisches Rauschen	15
2.2.1 Funktionsprinzip.....	16
2.2.2 Elektrochemisches Rauschen bei Spannungsrisskorrosion.....	24
3 PRAKTISCHE VERSUCHE	27
3.1 Werkstoffe und Medium	27
3.2 Versuchsaufbau	29
3.3 Versuchsdurchführung	32
3.4 Versuchsauswertung	34
4 ERGEBNISSE	36
4.1 Schallemissionsanalyse	36
4.1.1 Versuche mit Bruch.....	36
4.1.2 Versuche ohne Bruch	41
4.2 Elektrochemisches Rauschen	46
4.2.1 Versuche an Aluminium.....	46
4.2.2 Versuche an Stahl ohne Bruch	47
4.3 Bildgebende Analysen	52
5 DISKUSSION UND AUSBLICK	56
5.1 Schallemissionsanalyse	56
5.2 Elektrochemisches Rauschen	58
5.3 Rissflächen und Oberfläche	59
5.4 Ausblick	59
6 ZUSAMMENFASSUNG	61
7 ABSTRACT	62
Literatur	IV

1 Einleitung

In den Industriestaaten betragen die direkten Kosten, die durch Korrosion verursacht werden, durchschnittlich 4 % des Bruttoinlandsprodukts.

Eine Korrosionsart ist Spannungsrisskorrosion (SRK), die auftreten kann wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt sind, nämlich dass Zugspannungen im Bauteil herrschen, ein spezifisches Angriffsmedium vorliegt, sowie ein auf SRK anfälliger Werkstoff eingesetzt wird. [2]

Eine für SRK anfällige Werkstoff- und Mediumskombination sind die in dieser Arbeit verwendeten austenitischen Cr-Ni- und Cr-Mn-Stähle unter Zugspannung in Verbindung mit hochchloridhaltiger Lösung bei erhöhten Temperaturen. Da SRK an diesen an sich rost- und säurebeständigen Stählen ohne sichtbare Korrosionsprodukte und verformungsarm abläuft, kann es zum unerwarteten, plötzlichen Bauteilversagen kommen, teilweise nach Stunden oder auch erst nach Jahren.

Spektakuläre Schadensfälle, die auf SRK zurückzuführen sind, waren der teilweise Einsturz der Berliner Kongresshalle in Deutschland, der Einsturz mehrerer Brücken, zum Beispiel der Saint Stefano Brücke in Italien oder das Herabfallen der untergehängten Betondecke des Hallenbades Ulster in der Schweiz, wo 12 Todesopfer zu beklagen waren. [3,4]

Um solch menschliche Tragödien und wirtschaftlichen Verlust abzuwenden ist das Feststellen von SRK vor allem in einem sehr frühen Stadium, von großem Interesse. Dem Erkennen und Monitoring von Rissen und deren Vorstufen, die durch SRK verursacht worden sind, wurde in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Von den verschiedenen Methoden des Korrosionsmonitoring werden in der vorliegenden Arbeit folgende zwei vorrangig betrachtet: Zum einen das Verfahren der Schallemissionsanalyse, *acoustic emission analysis* (AE) welches passiv entstehende elastische Wellen im Werkstoff erfasst, zum anderen Elektrochemisches Rauschen, *electrochemical noise* (EN), wo

stochastische Schwankungen der elektrochemischen Vorgänge an der Metalloberfläche ausgewertet werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Schallemissionsanalyse

Die Schallemissionsanalyse ist eine vielseitig verwendbare Technologie zur zerstörungsfreien Prüfung von metallischen Druckbehältern, Rohrleitungssystemen und Reaktoren. Weitere Anwendungsgebiete sind die zerstörungsfreie Prüfung von mechanisch stark belasteten Komponenten oder kompletten Strukturen aus faserverstärkten Kunststoffen, Fragestellungen in der Materialforschung (Ermittlung von Materialeigenschaften, Versagensmechanismen und Schädigungsverhalten), Themen zu Qualitätsprüfung und -überwachung (prozessbegleitende Schweißüberwachung, Überwachung von Aushärtungsprozessen, Holzrocknungsprozessen, Serienprüfung von Keramiktteilen, Ritztest), online Leckageprüfung und -ortung, sowie Fragen in der Geologischen und mikroseismischen Forschung.

Die Schallemissionsanalyse stellt ein passives Verfahren dar, da die analysierten Signale vom Werkstoff „selbst“ generiert werden. Im Gegensatz dazu steht die aktive Schallanalyse bei der aktiv Schallimpulse in den Werkstoff eingebracht werden, wie beispielsweise bei der Ultraschallprüfung. [5, 6, 7, 8]

Das bei der Verformung von Zinn mit dem Ohr wahrnehmbare knisternde Geräusch, auch „Zinngeschrei“ genannt, dürfte seit der Bronzezeit bekannt sein und ist deshalb wohl das am frühesten bekannte Phänomen einer verformungsinduzierten Schallemission bei Metallen. In der Regel liegen jedoch die Frequenzen der Schallimpulse, die bei der plastischen Deformation von Metallen und dem Wachstum von Rissen entstehen, oberhalb der Hörbarkeitsgrenze des menschlichen Ohres, das heißt über 16000 Hz. [9]

Die ersten Messungen, die auf Schallemissionsanalyse mittels Piezo-Mikrofonen beruhen, wurden im Zeitraum 1940-1960 [10] durchgeführt. Die meisten Fortschritte der Methode erzielte Josef Kaiser [11, 12] um 1950. In den letzten zwei Jahrzehnten wurde AE vermehrt eingesetzt um SRK zu detektieren und zu beschreiben. [10, 13]

2.1.1 Funktionsprinzip

Entstehung von Schallemission

Feste Materialien sind elastisch, das bedeutet unter Last dehnen oder stauchen sie sich und federn wieder in die Ausgangsposition zurück, wenn sie entlastet werden. Je höher die aufgebrachte Last und Dehnung, umso höher ist die gespeicherte elastische Energie. Bei Beanspruchung über der Elastizitätsgrenze kommt es je nach Zähigkeit des Materials gleich zum Bruch (wenn sehr spröde), oder zur plastischen Verformung und nach entsprechender Dehnung zum Bruch. Befindet sich in dem elastisch gedehnten Material ein Defekt, dann konzentrieren sich dort Spannungen und es entstehen Risse, die das Material lokal ruckartig entspannen. Es kommt zu einem kurzzeitigen Bewegungsstoß der zum Ausbreiten einer elastischen Welle führt. Dieses Schallemissionsereignis kann mit geeigneten Sensoren aufgenommen, verstärkt und analysiert werden.

Die Schallemissionsprüfung erkennt und interpretiert die akustischen Ereignisse aus solchen Rissvorgängen und kann sehr früh eine beginnende Schädigung in dem zu prüfenden Objekt erkennen, orten und anzeigen. [7] In Abbildung 2.1 ist schematisch die Ausbreitung der Schallwellen ausgehend von einem Defekt zu 4 Piezomikrofonen angedeutet.

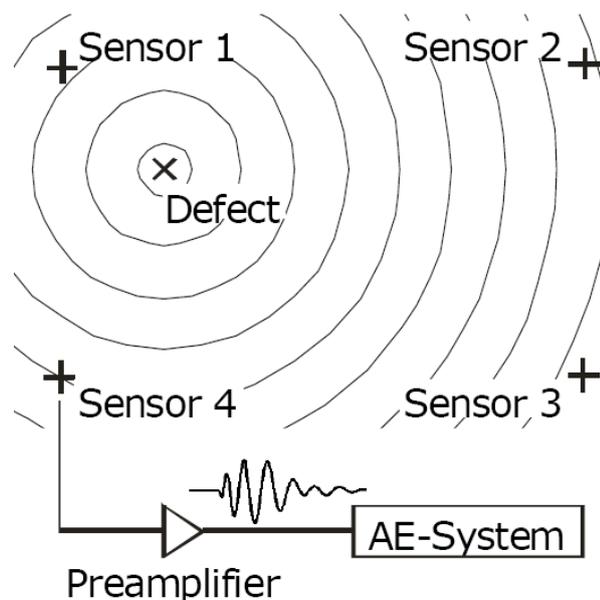


Abbildung 2.1 Schematische Schallausbreitung von einer Quelle zu 4 Sensoren [7]

Prinzipschema bei AE

Bei der AE handelt es sich um eine Prozesskette, deren Zusammenwirken in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist: Zunächst sind im Prüfobjekt Spannungen zu erzeugen, normalerweise durch eine mechanische Prüfbeanspruchung. Werkstoffeigenschaften und Umgebungsbedingungen beeinflussen das Werkstoffverhalten und den Schwellwert, wann elastische Energie, beispielsweise durch Rissbildung, freigesetzt wird. Die elastische Welle breitet sich über das Material aus und wird mit Piezomikrofonen als Sensoren aufgenommen, bevor sie in das elektrische AE-Signal umgewandelt und verstärkt dem AE-Gerät zugeführt wird. Das AE-Gerät verarbeitet das AE-Signal, setzt die Form der empfangenen Wellenpakete in spezifische Merkmaldatensätze um, errechnet die Quellorte, bereitet die Daten statistisch auf, und zeigt diese in geeigneter Form grafisch und numerisch an. [7, 14]

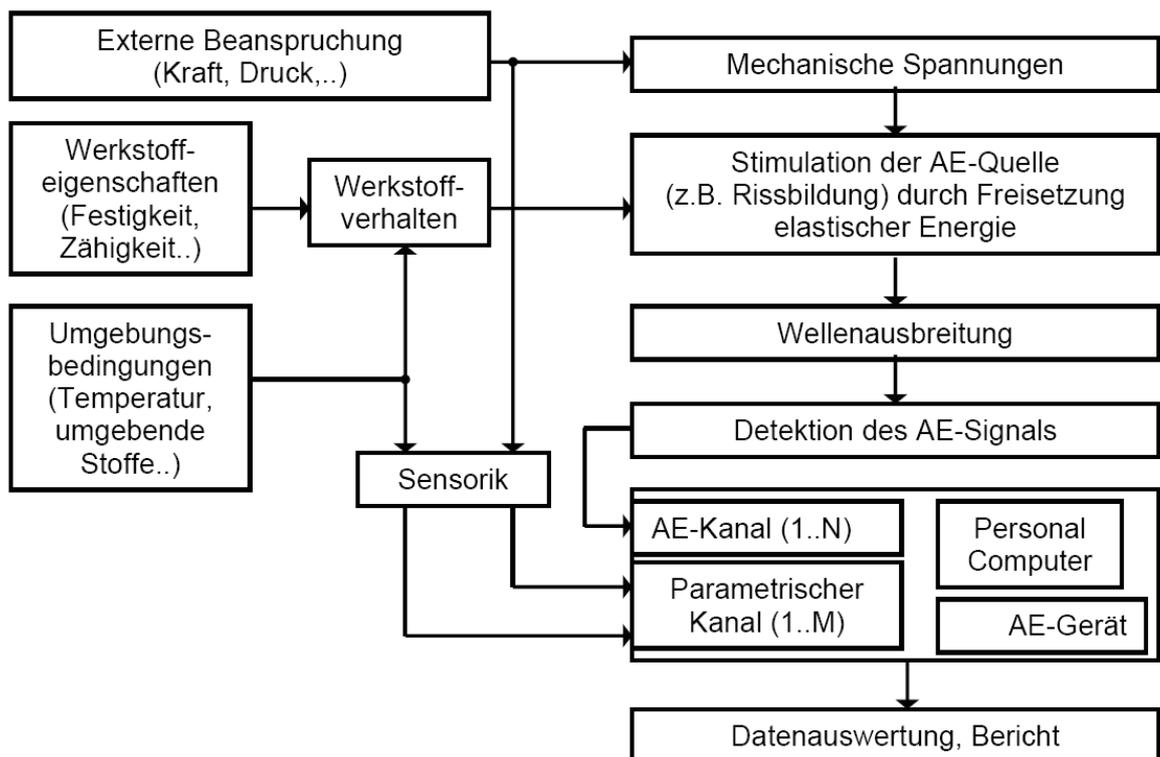


Abbildung 2.2 Prinzipschema zur Detektion von AE [7]

Signalarten

Prinzipiell werden transiente und kontinuierliche AE-Signale unterschieden. Bei transienten Signalen, auch Bursts genannt, heben sich Beginn und Ende stärkerer Amplituden klar von einem eventuellen Grundgeräusch ab. Bei kontinuierlichen AE-Signalen sind zwar leichte Schwankungen zu erkennen, das Signal endet aber nie. Abbildung 2.3 zeigt für beide Signalformen ein Beispiel. [7]

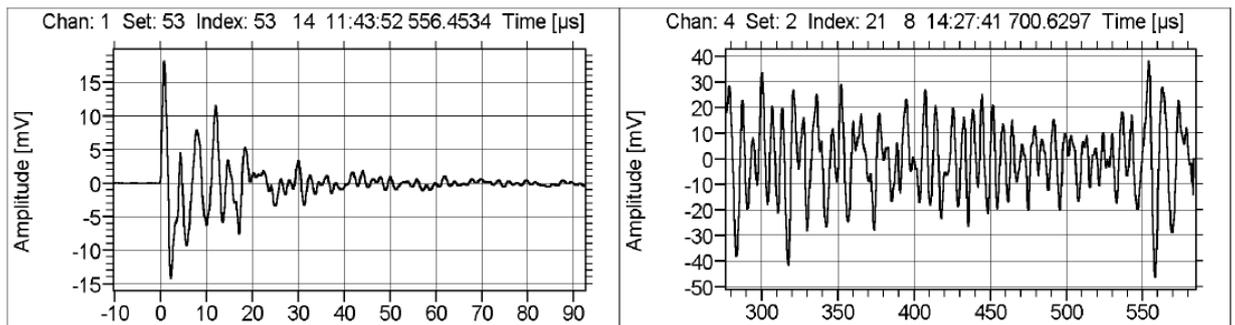


Abbildung 2.3 AE-Signale transient (links) und kontinuierlich (rechts) [7]

Die bei SRK interessierenden Nutzsignale sind vom Typ Burst, hervorgerufen durch Bruch, Risswachstum oder Rissinitiierung. Kontinuierliche Signale sind meist Störsignale beispielsweise Pumpen-, Motoren-, oder Fließgeräusche, aber auch elektrisches Grundrauschen des Verstärkers oder der eingesetzten Mikrofone. Auch transiente Signale können Störsignale sein, z.B. kurzzeitige Reibgeräusche oder Geräusche die beim Verfahren der Zugprüfmaschine entstehen.

AE Signalmerkmale

Eine Schallemissionsprüfung stützt sich selten auf wenige Bursts, meistens detektiert man eine Vielzahl von Bursts über die Beobachtungsdauer, die man in der Praxis nur statistisch auswerten kann. Um Wellenformen statistisch auswerten zu können, sind aussagekräftige Merkmale zu ermitteln um zwischen guten, für die Messung dienlichen und schlechten, zu verwerfenden, Bursts zu unterscheiden. Dies geschieht zum einen durch die Wahl des Schwellenwertes, zum anderen durch folgende, auch in Abbildung 2.4 ersichtlichen, Merkmale: [15]

- **Amplitude:** Maximalamplitude des gemessenen Burst
- **Threshold:** Eingestellter Schwellwert, unter dem Signale nicht erfasst werden
- **Risetime:** Anstiegszeit, ist die Zeitdauer zwischen dem ersten Überschreiten des Schwellenwertes bis zum Erreichen der Maximalamplitude
- **Duration:** Signaldauer, Zeitintervall zwischen erster und letzter Überschreitung des Schwellenwertes
- **Counts:** Zahl der Überschwingungen über den Schwellenwert; manchmal auch als *Hits* bezeichnet
- **MARSE:** (*measured area under the rectified signal envelope*): Energie der Schallemission

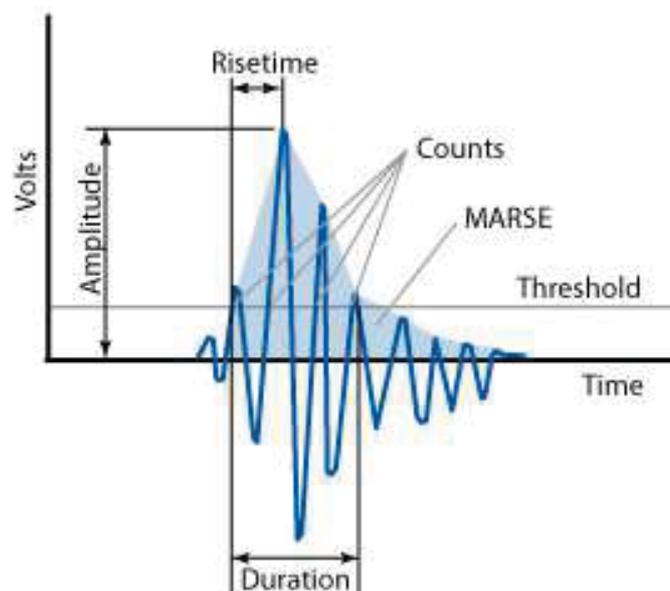


Abbildung 2.4 Merkmale transienter Signale (Bursts) [15]

Die Maximalamplitude ist eine der wichtigsten Burst Merkmale. Riss-Signale weisen mittlere bis hohe Amplituden auf, wobei die Dauer des Signals je nach Eigenschaften des Prüfobjekts im Bereich von einigen 10 μs liegt.

Meistens kann man Bursts mit weniger als 3 Überschwingungen und weniger als 3 μs Dauer und weniger als 1 μs Anstiegszeit zu den Störsignalen rechnen. Bursts mit niedrigen Amplituden aber großer Dauer sind meist Reibgeräusche. Sehr kurze Signale können auf elektrische Störspitzen deuten, insbesondere wenn sie an allen Mikrofonen mit gleicher Ankunftszeit ankommen. [7]

Bestimmung des Ortes der Schallemission

Eine wichtige Information ist der Quellort einer Schallemission. Die Ortung erfolgt durch die Auswertung der Laufzeitunterschiede zu den verschiedenen Piezomikrofonen am Prüfobjekt. Abbildung 2.5 zeigt die Bursts und deren verschiedene Ankunftszeiten bei einer Quelle-Mikrofon-Anordnung wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Der genaue Zeitpunkt des Quellvorgangs kann nicht gemessen werden, nur die Unterschiede der Ankunftszeiten (Δt) zwischen den Mikrofonen. Die Geschwindigkeit (v) der Schallwellen im Prüfobjekt ist materialabhängig. Die Abstandsdifferenz der Quelle zu zwei Mikrofonen errechnet sich aus $\Delta t \cdot v$. Alle Punkte mit konstanter Abstandsdifferenz zu 2 fixen Punkten (Sensoren) liegen auf einer Hyperbel. Abbildung 2.6 zeigt drei Hyperbeln die aus der Messung in Abbildung 2.5 resultieren. Jede Hyperbel repräsentiert die Orte mit der ermittelten Abstandsdifferenz eines Sensorpaares. Am Schnittpunkt der drei Hyperbeln liegt der gesuchte Quellort. [7]

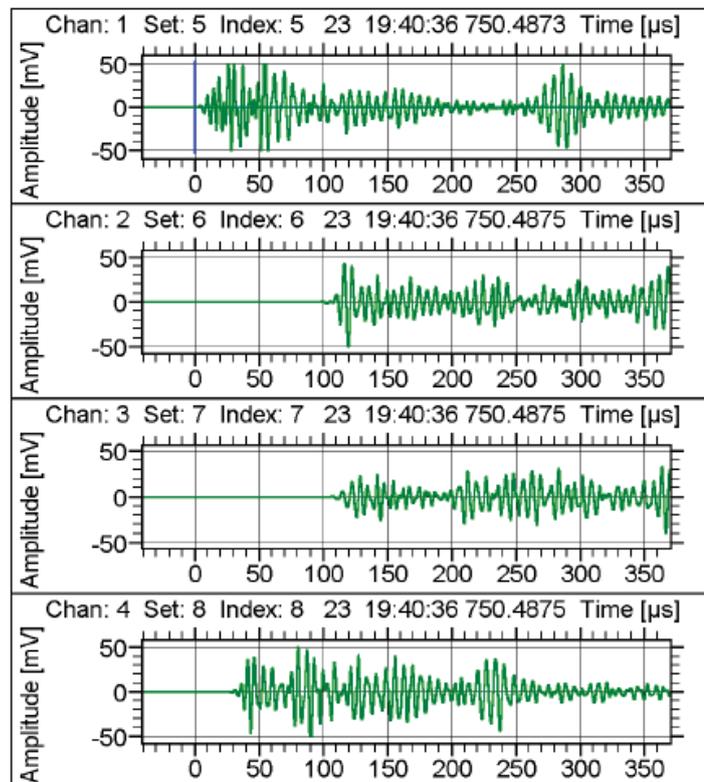


Abbildung 2.5 Laufzeitunterschied von AE-Signalen gemessen mit 4 Mikrofonen an verschiedenen Positionen [7]

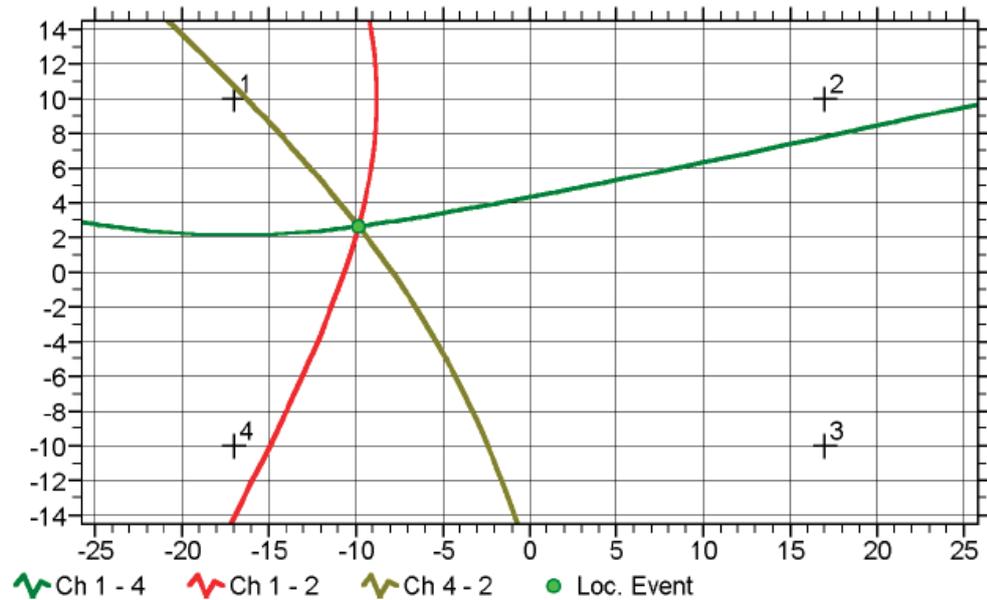


Abbildung 2.6 Hyperbelschnittpunkt zur Quellortbestimmung bei Messung des AE-Signals mittels 4 Sensoren [7]

Dasselbe Prinzip kommt zur Anwendung wenn der Ort der Schallemission an linearen Prüfkörpern ermittelt werden will. Dabei sind mindestens zwei Mikrofone nötig.

2.1.2 Schallemissionsanalyse bei Spannungsrissskorrosion

In mehreren Arbeiten wurden die AE-Signale in verschiedenen Stadien der SRK gemessen. Bei den meisten Untersuchungen wird die höchste AE Aktivität bei Belastung gerade über der Streckgrenze, sowie vor dem finalen Bruch der Probe gemessen. [16] Es wurde festgestellt, dass die AE Aktivität während des Auftretens von transkristalliner SRK um eine Größenordnung höher ist als bei interkristalliner SRK. [17] Auf der anderen Seite wird beobachtet, dass die Durchschnittswerte der Amplitude sowie der Anstiegszeit der einzelnen AE Signale bei beiden Prozessen ähnlich sind. [18]

Hisamatsu et al. [19] zeigen mögliche AE Quellen durch Korrosionsvorgänge während der SRK. Sie sind in Abbildung 2.7 illustriert. Zusätzlich zur Rissinitiierung und -wachstum liefert die Entstehung von Wasserstoff durch die Kathodische Teilreaktion in saurer Lösung und das Brechen von Passivschichten eine wichtige Quelle von AE Signalen. An der Risspitze können martensitische Umwandlungen,

plastische Verformung, Zwillingsbildung, Einschlüsse und die Auflösung von Metall ebenfalls zu Signalen führen.

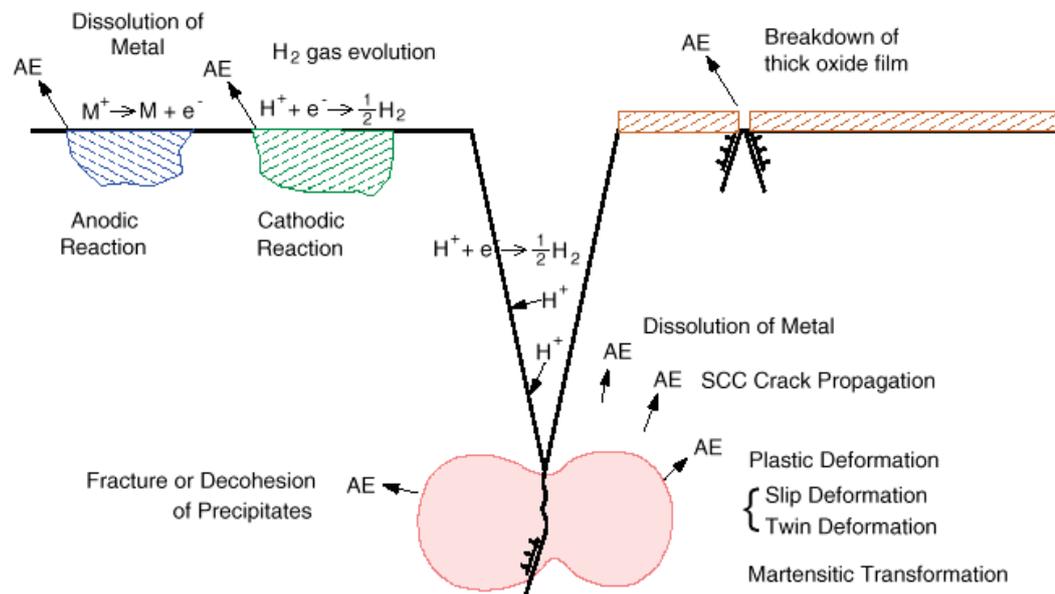


Abbildung 2.7 Mögliche Quellen für AE Signale beim auftreten von SRK an austenitischen Stählen [19]

Legat et al. [3, 20, 21, 22, 23] haben in verschiedenen Arbeiten spannungsarmgeglühte und kaltverfestigte austenitische Stahlproben vom Typ AISI 304 in wässriger Natriumthiosulfatlösung mit und ohne organischen Korrosionsinhibitoren untersucht. Die Proben werden mit konstanter Last über der Streckgrenze belastet. SRK Monitoring wird mittels EN, AE, Messung der Probenverlängerung und digitaler optischer Bildkorrelation durchgeführt. Initiation von SRK zeigte sich bei 50-60% der Zugfestigkeit R_m . SRK Initiierung konnte nicht mit AE detektiert werden. Die wenigen AE Signale vor dem finalen Bruch konnten nicht eindeutig einem Ereignis zugeordnet werden, da sich keine Korrelation mit den anderen Verfahren zeigt. Es wird nicht ausgeschlossen, dass diese Signale von Initialereignissen von SRK oder plastischen Deformationen kommen, aber es ist wahrscheinlicher dass diese Signale von der Versuchsumgebung herrühren. Signifikante AE Aktivität zeigen sich nachdem der Riss eine Länge von ungefähr 2mm hat, welche durch digitale Bildkorrelation ermittelt wird. Die Amplituden, Energie, Dauer und Anzahl der einzelnen Bursts ist gegen Ende des Experiments höher und beim finalen Bruch am höchsten.

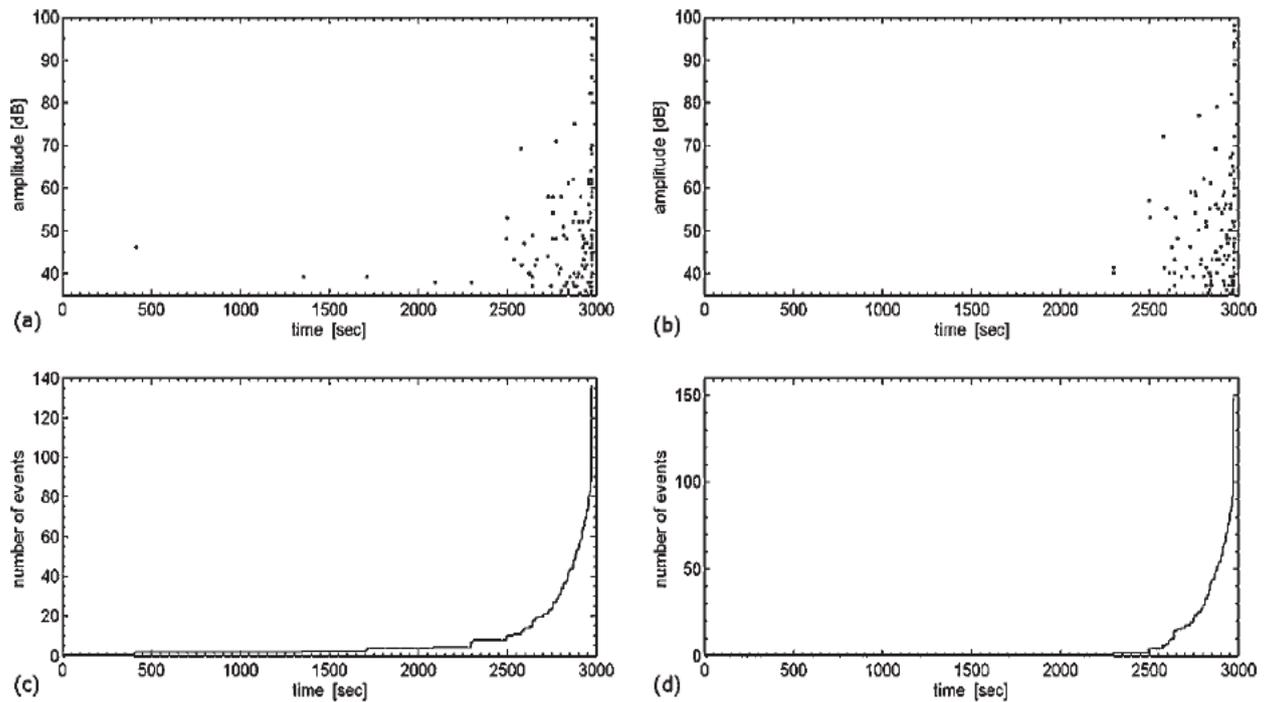


Abbildung 2.8 Ergebnisse zweier AE Sensoren an einer Probe aus austenitischen AISI 304 Stahl bei interkristalliner SRK in Natriumthiosulfatlösung: (a) zeigt AE Amplituden an Sensor 1 (b) AE Amplituden an Sensor 2, (c) die kumulative Anzahl der Events an Sensor 1 und (d) die kumulative Anzahl der Events an Sensor 2 [20]

Transkristalline SRK führt in verschiedenen Materialien zu einer merklich höheren AE Aktivität als interkristalline SRK, vergleichsweise in Abbildung 2.8 und 2.9 zu sehen. Auch die Korrelation von AE und EN Signalen ist bei transkristalliner SRK deutlich höher.

Als wichtiger Aspekt bei AE Messungen zeigt sich ein guter Kontakt zwischen Piezomikrofon und Probenoberfläche. Wie in Abbildung 2.8 zu sehen ist, sind die Signale und Amplituden bei den verwendeten Sensoren ähnlich, aber manche Punkte, besonders am Anfang werden nur an einem Mikrofon detektiert. Diese Abschwächung kommt hauptsächlich durch den unterschiedlichen Kontakt von Sensor zur Probenoberfläche.

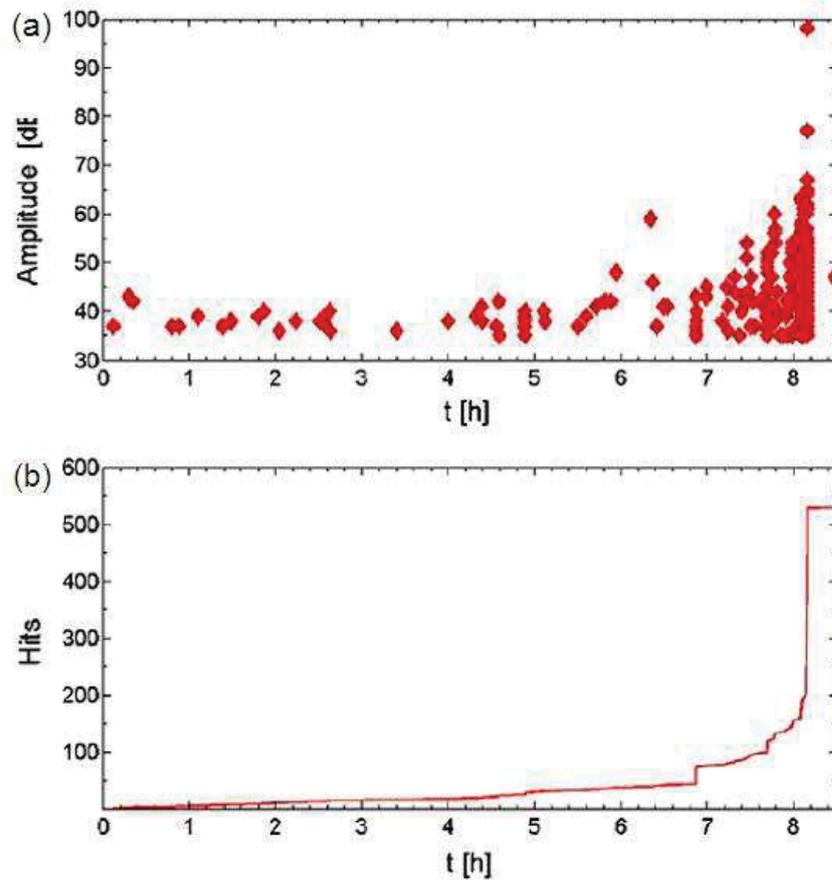


Abbildung 2.9 Messung während transkristalliner SRK an vorgespannten Y1960S7 Stahl in 10% Ammoniumthiocyanat: (a) zeigt die AE-Amplituden, (b) die kumulative Anzahl der Hits [21]

Die Werte, die bei den verschiedenen Monitoringverfahren gemessen werden, hängen stark vom gewählten Korrosionssystem (Elektrolyt, Materialeigenschaften, Temperatur, pH-Wert, Probenform) und Belastungssystem (Laststeigerungsrate, Spannungsniveau) ab.

Tabelle 2.1 zeigt die Größenordnung gemessener Signale verschiedener Monitoringverfahren vor Rissinitiation, während der Rissinitiation, während des Risswachstums sowie beim finalen Bruch der Probe.

Tabelle 2.1 Parameter gemessener AE-Signale während interkristalliner SRK an austenitischen Stählen [3]

Variable time period	Before initiation	Around initiation	Crack propagation	Final ductile fracture
AE activity (higher than 40 dB)	<3 hits/h	<4 hits/h	4 hits/h–100 hits/h, increases with crack propagation	Large burst of activity
AE amplitude	Mostly below 40 dB, peaks up to 55 dB	~30–50 dB	Up to 85 dB, average amplitude increases	Up to 100 dB
Some other AE parameters	Low (duration, counts, energy)	Low (same parameters)	Higher (same parameters)	Very high (same parameters)
Current (EN)	0–5 nA of DC, peaks up to 50 nA	In the range of 100 nA, no trend	0.1–2 μ A, increases with ~0.1–1 μ A/h + transients	Sudden large jump
Voltage (EN)	-50–(+50) mV, peaks up to 150 mV	<200 mV	10–300 mV, slowly increases	Sudden large jump
Elongation	No significant change (<50 μ m/day)	<50 μ m, increases with <1 mm/h	50 μ m–6 mm, increases with 1–6 mm/h	Sudden large jump
Digital imaging	No changes	Small changes could be observed	Clearly visible, crack paths distinguished, displacement calculation possible	Clearly visible

Zhang et al. [24] verwendet lösungsgeglühten austenitischen Stahl vom Typ AISI 304H in Tetrathionat mit Schwefelsäure bei Raumtemperatur. Bei Ihren Untersuchungen wird EN und AE verwendet. Sie kommen zum Schluss, dass die Initiierung und frühe Stadien von SRK mit EN detektiert werden können. Die AE Methode vor allem sensitiv auf schnelles Risswachstum und einer großen sich ausbildenden plastische Zone ist. Dies zeigt sich vor allem kurz vor dem finalen Bruch der Proben.

Alvarez et al. [17, 25] führten AE Analysen während SRK an Messingproben in Natriumnitrit und in Mattsson's Lösung durch. Zudem wird das anodische Potential variiert, um den Zeitpunkt des Auftretens von Korrosionsvorgängen zu steuern, wie in Abbildung 2.10 ersichtlich ist. Die runden Symbole stehen dabei für AE Events, die durchgängige Linie für das Potential.

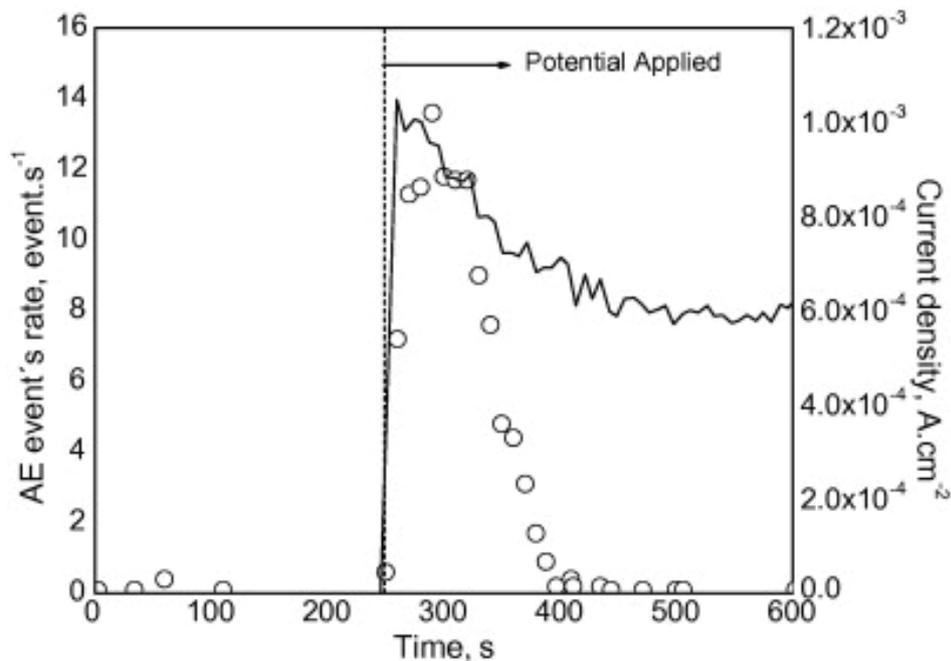


Abbildung 2.10 Veränderung der Stromdichte (-) und der AE Eventrate (o) beim angelegten Potential von 0,09 V an AISI 304 Stahl in 1M NaCl + 1M HCl Lösung [17]

Des weitern werden Versuche an lösungsgeglühten austenitischen Stahlproben vom Typ AISI 304 in Kochsalz/Salzsäure Lösung durchgeführt. Sowohl bei den Versuchen mit Messing, als auch bei jenen mit Stahl zeigt sich, dass die AE Aktivität bei transkristalliner SRK um vieles höher ist als bei interkristalliner SRK. Die mittleren Amplituden sowie die Anstiegszeit zeigen bei beiden Arten der SRK keine signifikanten Unterschiede.

Kim et al. [26] verwenden AE um Spaltkorrosion an austenitischen Stahl, Typ AISI 304L, in Kochsalzlösung bei Raumtemperatur zu detektieren. Initiierung, Wachstum und Repassivierung werden durch die Zugaben von Wasserstoffperoxid und Salzsäure gesteuert. Obwohl schon AE Signale vor dem Einsetzen der Spaltkorrosion gemessen werden, zeigte sich eine gute Korrelation zwischen gemessenem Korrosionspotential, AE Aktivität, Gewichtsverlust der Probe sowie der

visuell sichtbar angegriffenen Oberfläche. Abbildung 2.11 zeigt die kumulative Energie am AE Sensor, gemessen als Funktion der Zeit. Nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid kommt es zum Auftreten von Spaltkorrosion.

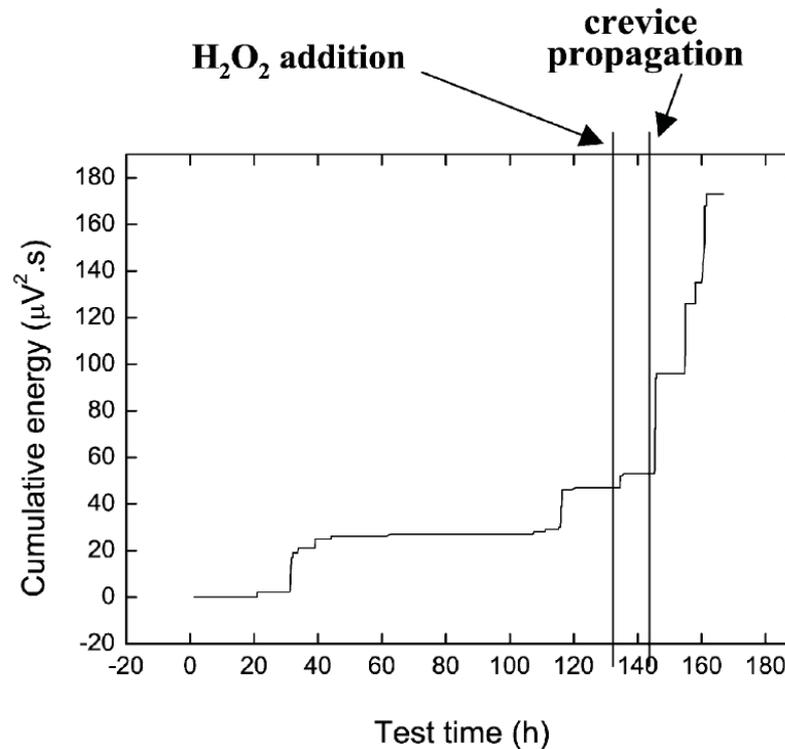


Abbildung 2.11 Verlauf der kumulativen Energie bei Spaltkorrosion von AISI 304L vor und nach Zugabe von H_2O_2 in 35 g/l NaCl-Lösung [26]

2.2 Elektrochemisches Rauschen

Seit vielen Jahren wird die Rauschdiagnostik beispielsweise in der Kernkraftwerkstechnik eingesetzt, um durch Schwingungsüberwachung die Funktionsfähigkeit von Pumpen und Turbinen zu beurteilen. Teils zufällig, teils durch Überlegungen wurde Mitte der sechziger Jahre entdeckt, dass jedes Korrosionssystem ohne externe Anregung, selbständig Informationen über seinen Zustand in Form sehr kleiner stochastisch auftretender Potential- und Stromschwankungen (Rauschen) produziert. [27]

Mit einer sehr einfachen Messung führte Iverson 1976 erstmals Rauschuntersuchungen bei Korrosionsprozessen durch. Mit Beginn der achtziger Jahre kam es mit der raschen Entwicklung der Mess- und Datenverarbeitungstechnik vermehrt zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der elektrochemischen

Rauschdiagnostik. 1994 fand das erste internationale Symposium zur Anwendung und Messung des elektrochemischen Rauschens bei der Korrosion statt. In den letzten Jahren galt das Forschungsinteresse vor allem der kontinuierlichen Korrosionsüberwachung und der Qualitätssicherung mittels EN. [28]

2.2.1 Funktionsprinzip

Rauschquellen

Die meisten Gebrauchsmetalle werden mit großem Energieaufwand aus den verschiedensten, meist oxidischen Verbindungen gewonnen. So benötigt man beispielsweise für die Erzeugung von Eisen aus Fe_2O_3 6600 kJ/kg und für Aluminium aus Al_2O_3 sogar 29 200 kJ/kg. Da die Materie einen energetisch niedrigen Zustand anstrebt, ist die Verweilzeit der Metalle naturgegeben begrenzt. Kommt eine metallische Oberfläche mit Wasser in Berührung, setzt der Metallauflösungsprozess ein, bei dem das Metall als Ion (Me^{z+}) in Lösung geht und je nach Wertigkeit (z) ein oder mehrere freie Elektronen (ze^-) im Metall zurücklässt. Reaktion (1) zeigt die anodische Teilreaktion.



Bei der kathodischen Teilreaktion (2) werden dem Metall Elektronen entzogen. Zumeist wirkt Sauerstoff (O_2) als Oxidationsmittel in einem wässrigem Medium.



Durch diesen Vorgang ist das ursprünglich neutrale Metall elektrisch markiert und der Auflösungsprozess kann mit den Mitteln der Elektrotechnik und Elektronik aufgespürt und mit elektrischen Kenngrößen beschrieben werden. [29, 30]

Passivität

Wenn bei der Korrosion nur die thermodynamische Seite von Belang wäre, hätten die meisten Gebrauchsmetalle nur eine sehr kurze Lebensdauer. Aber nach anfänglicher Metallauflösung kann sich spontan eine oxidähnliche Schicht an der Oberfläche bilden, die so genannte Passivschicht. Metalle wie Aluminium, Titan, Zirkonium, Chrom (Chrom-Nickel-Stähle), Tantal und andere bilden eine solche Schicht aus. [31] Bei Chrom-Nickel-Stählen ist diese unsichtbare Schicht nur wenige nm dünn und besteht vorwiegend aus Chromoxid. Weitere Legierungselemente wie Molybdän oder Stickstoff können die Bildung der Passivschicht begünstigen. Durch die Schicht wird ein weiteres Abwandern von Metallionen von der Metalloberfläche verhindert, was bedeutet die anodische Teilreaktion (1) wird blockiert. Der elektronenliefernde, das Potential absenkende Prozess ist so unterbunden. Der Werkstoff hat ein scheinbar höheres, „edleres“ Potential. Für die praktische Anwendung ist die chemische Stabilität dieser Passivschicht von wesentlicher Bedeutung, da der Grundwerkstoff sehr „unedel“ ist und hohe Korrosionsraten hätte. Die Zusammensetzung der Legierung hat wesentlichen Einfluss auf Bildungsgeschwindigkeit, Dichtigkeit und Stabilität der Passivschicht. [30]

Verletzung der Passivschicht

Kommt es zur Zerstörung der Passivschicht infolge mechanischer oder tribologischer Beanspruchung bildet sich diese erneut, es kommt zur Repassivierung. An der Oberfläche laufen so statistisch verteilt immer Aktivierungs- und Repassivierungsprozesse ab, die als kleine Strom- und Spannungsimpulse messbar sind. Abbildung 2.12 zeigt einen Transienten an einem hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl. Signifikant höher ist das Rauschverhalten in einer Chloridlösung, da die Chloridionen den Prozess der Repassivierung stören und so die „unedle“ Metalloberfläche länger frei liegt. [32]

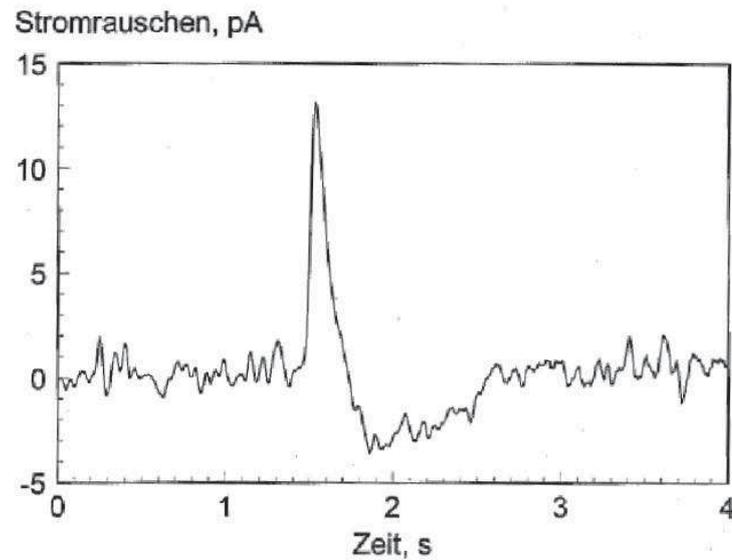


Abbildung 2.12 EN-Einzeltransient an einem hochlegierten Stahl X5CrNi18-10 in luftgesättigtem wässrigem Boratpuffer (pH 6,6), Probenoberfläche 0,05 mm² [31]

Durch das Zusammenspiel von Oberflächendefekten und stimulierenden Bestandteilen im Medium, vor allem Chlor, kommt es ab einem kritischen Potential zum lokalen Durchbruch der Passivschicht. Diese Stelle wird zur Anode, die umgebende Passivschicht fungiert als Kathode. An der Anode kommt es zur Metallauflösung, eine kleine Kaverne (*Pit*) entsteht.

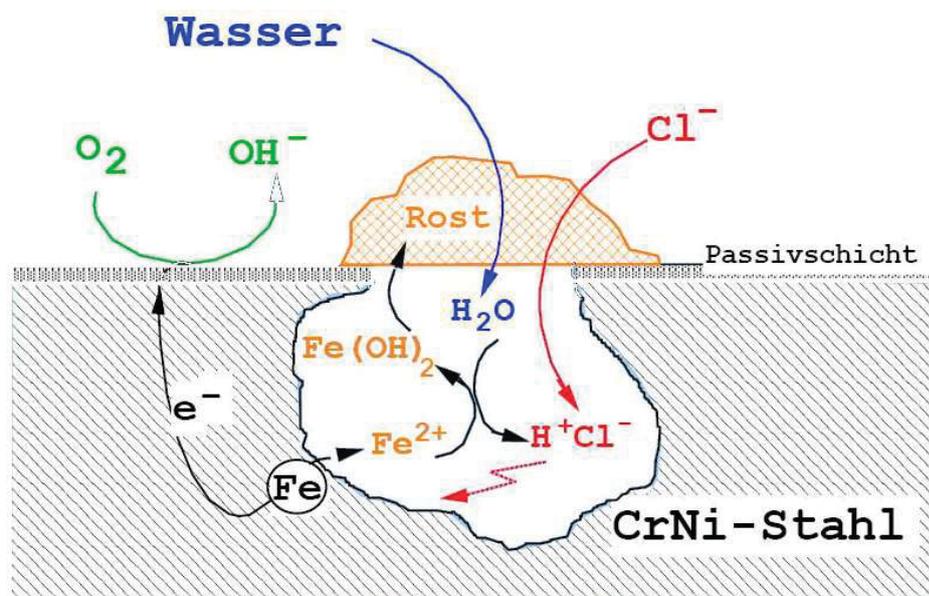


Abbildung 2.13 Schematischer Mechanismus der Lochkorrosion [30]

Dieser als Lochkorrosion bezeichnete Vorgang ist in Abbildung 2.13 ersichtlich. Durch sekundäre Vorgänge wie Versauerung durch Hydrolyse oder Anreicherung

von Chlorid im Inneren eines Pits wird dort das Medium immer aggressiver. Dies macht eine Repassivierung immer schwieriger und ab einem gewissen Stadium kommt es zum stabilen Lochwachstum da sich keine Passivschicht mehr ausbilden kann. [30]

Zur Ausbildung eines Lokalelementes kann es auch in Folge einer lokalen Zerstörung der Passivschicht an Gleitbändern kommen. Die freie, passive Metalloberfläche fungiert als Kathode und die durch plastische Verformung depassivierten, „unedlen“ Bereiche als Anode. Schematisch ist dies in Abbildung 2.14 dargestellt.

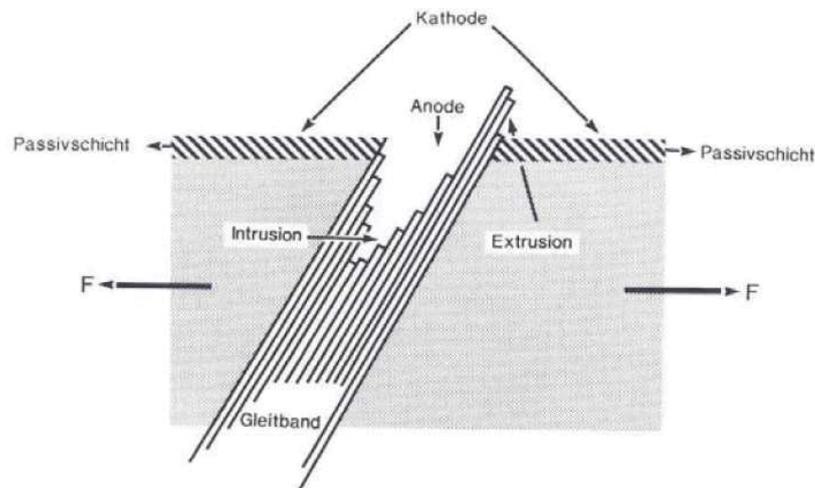


Abbildung 2.14 Schematische Ausbildung eines Lokalelementes an Gleitbändern [34]

Das Aufreißen der Passivschicht durch lokale Dehnungen und Abgleiten infolge von Zugspannungen ist das zentrale Element des Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungs-Modell (*slip dissolution model*) bei SRK. Es kommt an der Intrusion zu einer extrem örtlichen Auflösung des Metalls, die im Wettstreit mit der Repassivierung steht. Die Korrosion geht in die Tiefe und nicht wie bei Lochkorrosion in die Breite. [30] Dieses Modell ist neben der kathodischen oder wasserstoffinduzierten SRK und einigen anderen Modellen das zentrale Element zur Erklärung und Beschreibung von SRK. [32, 35, 36] Die modellhafte Vorstellung der anodischen SRK einer Legierung infolge anodischer Metallauflösung (*dissolution*) in der Zone der plastischen Verformung und Gleitvorgängen (*slip*) an der Risspitze ist in Abbildung 2.15 illustriert.

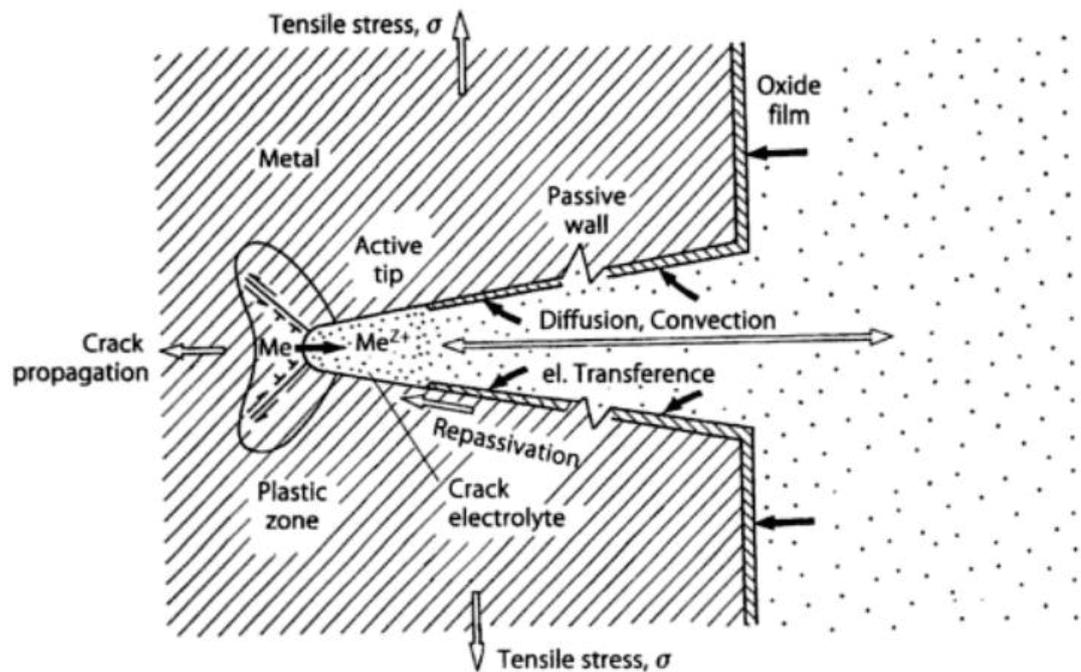


Abbildung 2.15 Modell der Vorgänge bei SRK [35]

Rauscheffekte

Ein frisch polierter Chrom-Nickel-Stahl zeigt hohe EN Aktivität kurz nach dem Eintauchen in luftgesättigte wässrige Lösung unter potentiostatischer Bedingung. Die Stromimpulse nehmen mit der Zeit ab, was bedeutet dass die sich bildende Passivschicht immer stabiler wird, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Medium und Metall einstellt. Dies ist in Abbildung 2.16 verdeutlicht. Ob sich eine Passivschicht bildet und wie lange dies dauert, hängt von der vorherrschenden Werkstoff- und Mediumbeschaffenheit ab. Die Zeitdauer kann zwischen Sekundenbruchteilen (Spontanpassivierung) und einigen Monaten liegen. [31] Abbildung 2.17 zeigt den umgekehrten Weg bei dem die Passivschicht immer instabiler wird. Die einzelnen Phasen der Lochkorrosion, Inkubation, Keimbildung und Lochwachstum werden anhand eines Chrom-Nickel-Stahls in Boratpuffer und nach Zugabe von Natriumchlorid gezeigt. [29]

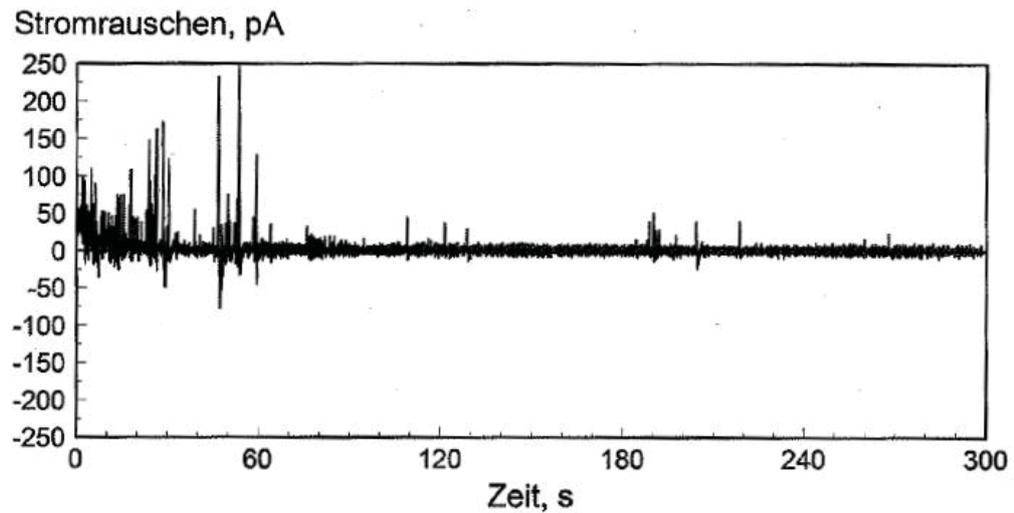


Abbildung 2.16 Stromimpulse an einer frisch präparierten Stahloberfläche aus X5CrNi18-10 in luftgesättigtem wässrigem Boratpuffer (pH 6,6) unter potentiostatischen Bedingungen [31]

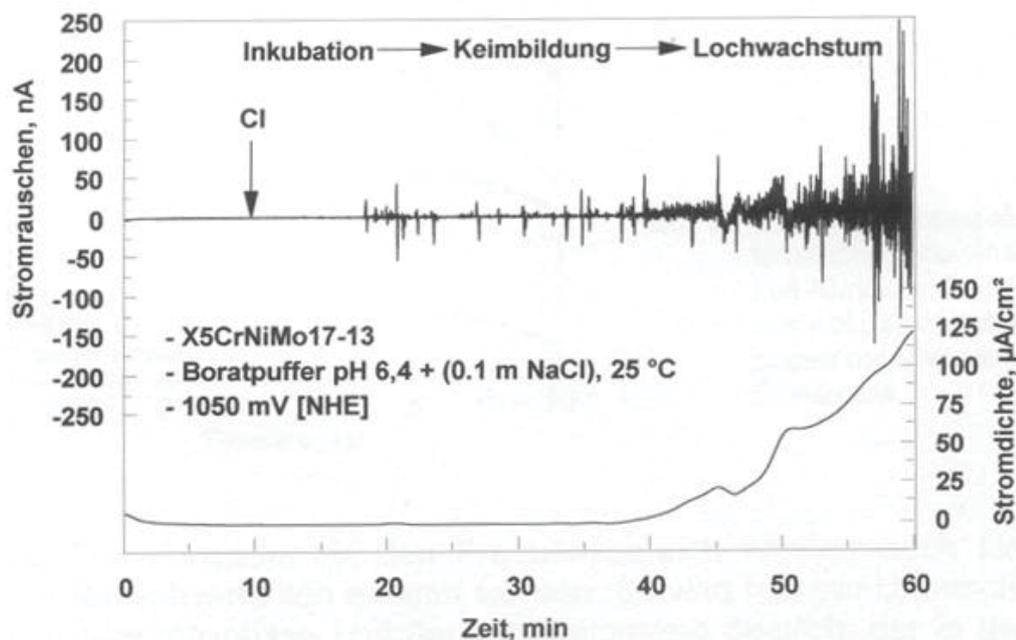


Abbildung 2.17 EN und Stromdichte an einem Stahl X5CrNiMo17-13 im Boratpuffer (pH 6,4) nach Zugabe von 0,1M NaCl bei 25°C [29]

Göllner et al. [27, 28, 29, 31, 33] führten unterschiedliche EN-Messungen unter Korrosionsbedingungen durch. In Abbildung 2.18 ist das Potentialrauschen einer Aluminiumoberfläche über einen Zeitraum von 30 Minuten wiedergegeben. In den ersten zehn Minuten befindet sich das Aluminium in einer neutralen Lösung, einem Boratpuffer, in der keine Korrosionsaktivitäten feststellbar sind. Nach Chloridzugabe ändert sich das Bild drastisch. Die Standardabweichung wird fast 200-mal größer.

Die starken Fluktuationen zeigen an, dass die Metalloberfläche sehr aktiv ist und hier viele Lochkeime entstehen und wieder Repassivieren, was die Wahrscheinlichkeit der Entstehung stabiler Löcher sehr erhöht. Durch Zugabe eines Inhibitors, hier Natriumnitrat, werden die Keimbildungsaktivitäten sofort unterbunden und es kommt in den verbleibenden zehn Minuten nur noch zu kleinen EN Transienten. Dieses Verhalten ist von der Konzentration und Temperatur der Lösung abhängig.

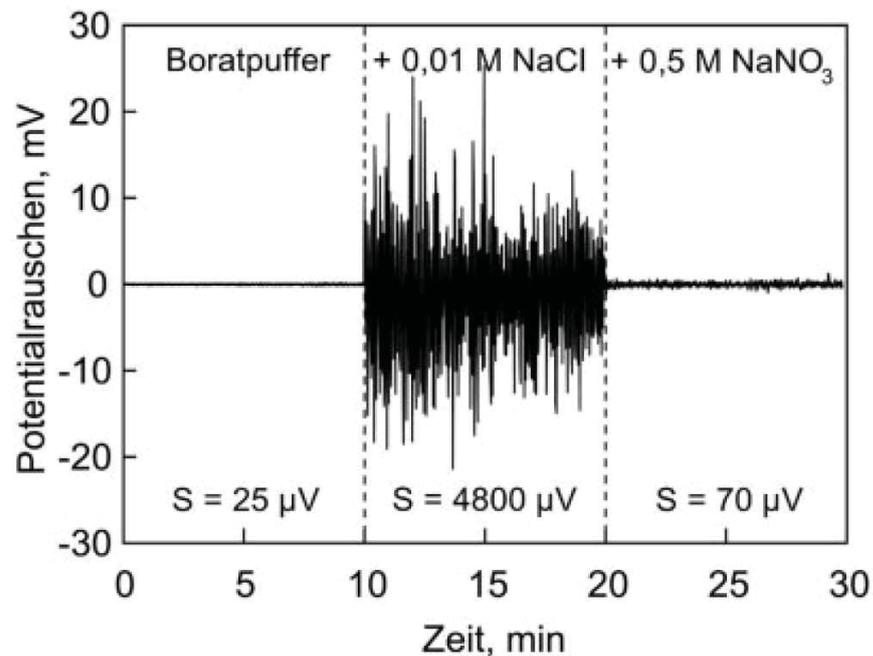


Abbildung 2.18 EN Kurve von Al99 in Boratpuffer und nach Zugabe von 0,01M NaCl und weiterer Zugabe von 0,5M NaNO₃ [29]

Messung

Es werden zwei idente Elektroden über ein Null-Widerstands-Amperemeter (*zero resistance ammeter*, ZRA) elektrisch verbunden, um das Stromrauschen zu messen, während gleichzeitig über eine dritte Elektrode mittels Voltmeter des Spannungsrauschen gemessen wird. [37] Abbildung 2.19 zeigt systematisch die Versuchsanordnung.

Bei schwachen Quellen hat man das Problem der geringen generierten Ladungsmenge, was sehr empfindliche Messsysteme und eine wirkungsvolle Abschirmung gegenüber Störsignalen verlangt. Dies kann mit einer Messanordnung in einem Faradayschen Käfig geschehen. Für die Messung des Potentialrauschens sind Geräte mit hohem Eingangswiderstand ($>10^{14}$ Ohm) einzusetzen. Da wenig

Ladung umgesetzt wird, können die Prozesse auch sehr schnell ablaufen, was eine Messwerterfassung mit hoher Abtastrate und großer Speicherkapazität verlangt. Bei starken Quellen, beispielsweise bei der Untersuchung der Korrosion von unlegierten Stählen, findet eine starke Generierung von Ladungsträgern statt. Das bedeutet, wenn bei der Messung des Potentialrauschens ein Teil der Elektronen in das Messsystem abfließt, wird das Gesamtsystem nur wenig gestört. Es ist somit möglich, ein preiswerteres Messsystem mit geringerem Eingangswiderstand ($10^6 - 10^9 \text{ Ohm}$) zu verwenden. Es können außerdem einfachere Geräte zur Datenerfassung eingesetzt werden. Zwischen diesen beiden beschriebenen Extremen liegt das Hauptanwendungsgebiet der elektrochemischen Rauschmessungen zur Lösung praxisrelevanter Forschungs- und Untersuchungsaufgaben.

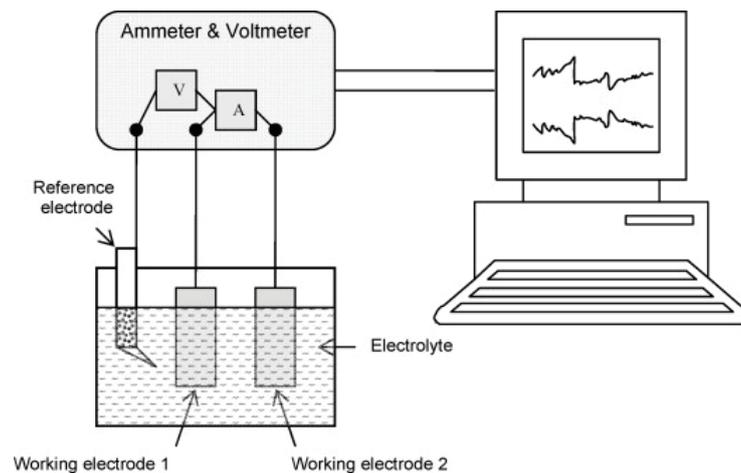


Abbildung 2.19 Messanordnung zur gleichzeitigen Strom- und Spannungsmessung [37]

Wenn durch Vergrößerung der Probenoberfläche die Zahl der Rauschquellen erhöht wird, kann es passieren, dass durch die Überlagerung der Signale ein scheinbar geringeres Rauschen zur Anzeige kommt. Dem kann mit der richtigen Wahl der Probenoberfläche sowie hohen Abtastraten entgegnet werden. [29] Abbildung 2.20 zeigt die verschiedenen Voraussetzungen bezüglich Gerätetechnik, Untersuchungsparameter, Probengröße und Auswertung für unterschiedliche Aufgabenstellungen.

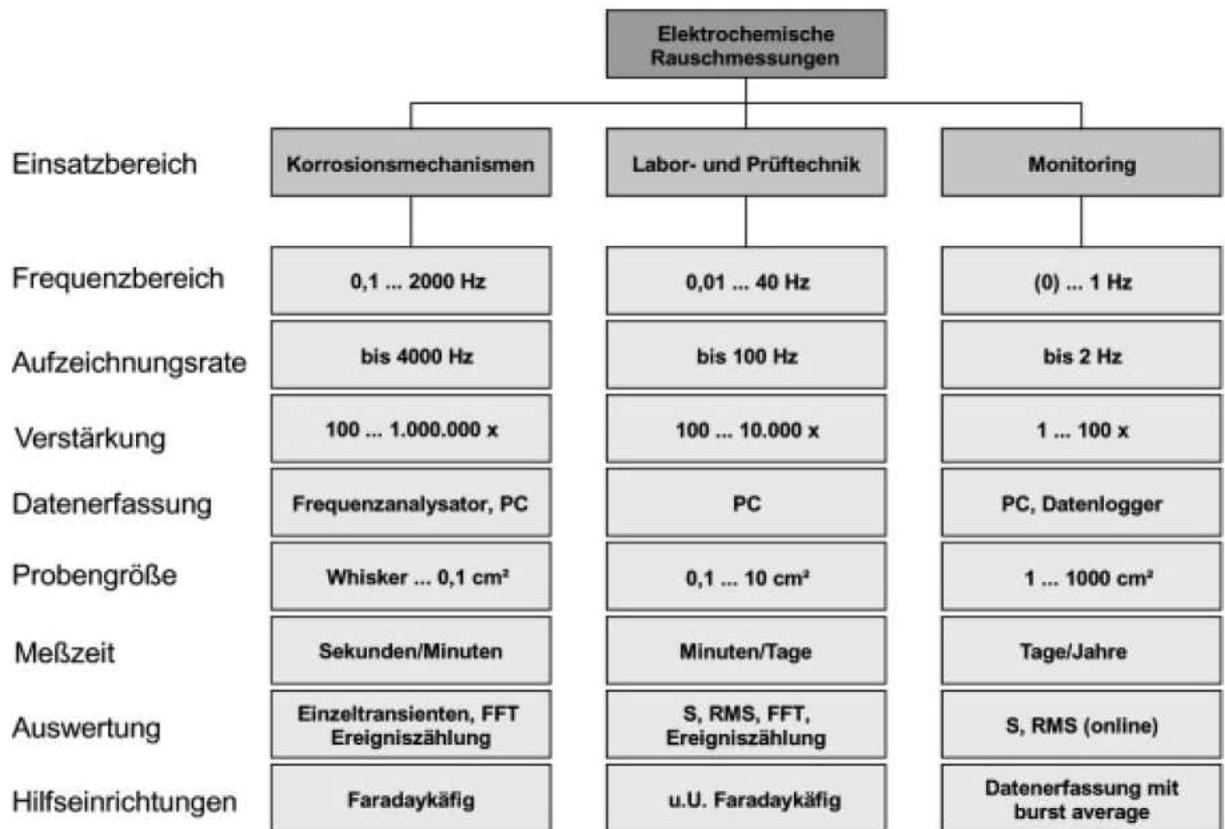


Abbildung 2.20 Versuchparameter bei EN Messungen [27]

2.2.2 Elektrochemisches Rauschen bei Spannungsrisskorrosion

Legat et al. [3, 20, 21, 22, 23, 38] setzen bei vielen Versuchen zur SRK an hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen in verschiedenen Medien mit und ohne Korrosionsinhibitoren nicht nur AE, sondern gleichzeitig auch EN ein. Mittels 3-Elektroden-Anordnung wird gleichzeitig Spannungs- und Stromrauschen gemessen. Sie kommen zum Schluss, dass die Steigerung von Spannungstransienten in Relation zu Risswachstum steht. Weiters kann der finale Bruch mittels EN detektiert werden. Initiation und Wachstum von Rissen werden besser mittels Stromrauschen angezeigt. Die Rauschspitzen bei transkristalliner SRK sind eindeutiger ausgeprägt als bei interkristalliner SRK. Legat et al. führen dies zum einen auf den kontinuierlicheren Prozess des Risswachstum von interkristalliner SRK und zum anderen an der Rissspitze relativ gleichmäßigen Verteilung anodischer und kathodischer Bereiche zurück. Dies senkt den messbaren EN Anteil. Welcher dieser beiden Einflüsse eine Größere Rolle spielt konnte nicht ermittelt werden. Spitzen die bei EN-Signalen aufgetreten sind konnten nicht eindeutig einzelnen Rissen zugeordnet werden. Die Größenordnung an gemessenen Strom- und

Spannungstransienten in verschiedenen Stadien der SRK ist in Tabelle 2.1 gegeben. Abbildung 2.21 zeigt Strom- und Spannungsrauschen bei kontinuierlicher Messung an einer Rundzugprobe aus Chrom-Nickel-Stahl unter konstanter Belastung von 60% der Zugfestigkeit R_m in einer Lösung aus Ammoniumthiocyanat bis zum Bruch.

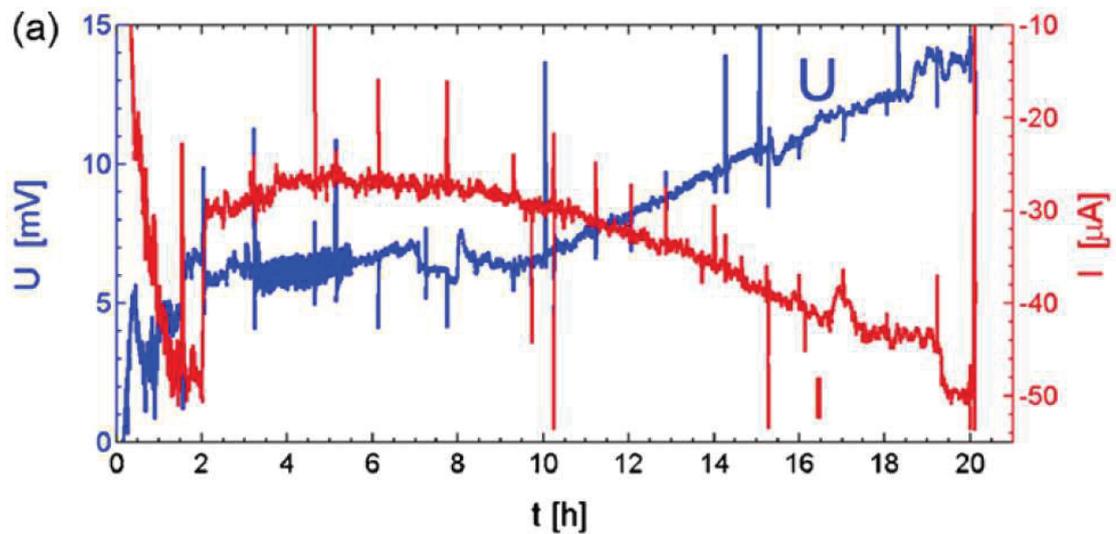


Abbildung 2.21 Strom- und Spannungsrauschen während transkristalliner SRK an vorgespannten Y1960S7 Stahl in 10% Ammoniumthiocyanat [21]

Watanabe et al. [39, 40] untersuchten Strom- und Potentialfluktationen an hochlegierten Stählen bei interkristalliner SRK bei Raumtemperatur und in Heißwasser. Die meisten Transienten im Bereich der plastischen Dehnung können eindeutig Rissen zugeordnet werden. Dazu wird ein Versuch mit AISI 306 in Natriumthiosulfatlösung bei einem Langsamzugversuch nach Auftreten eines ersten Transienten mit einer Ladungsmenge von ungefähr 5 mC abgebrochen, siehe Abbildung 2.22. Diese Ladungsmenge deutet auf einen ersten nachweisbaren Defekt hin, der mittels Rasterelektronenmikroskop auch an der Probe gefunden wurde, siehe Abbildung 2.23.

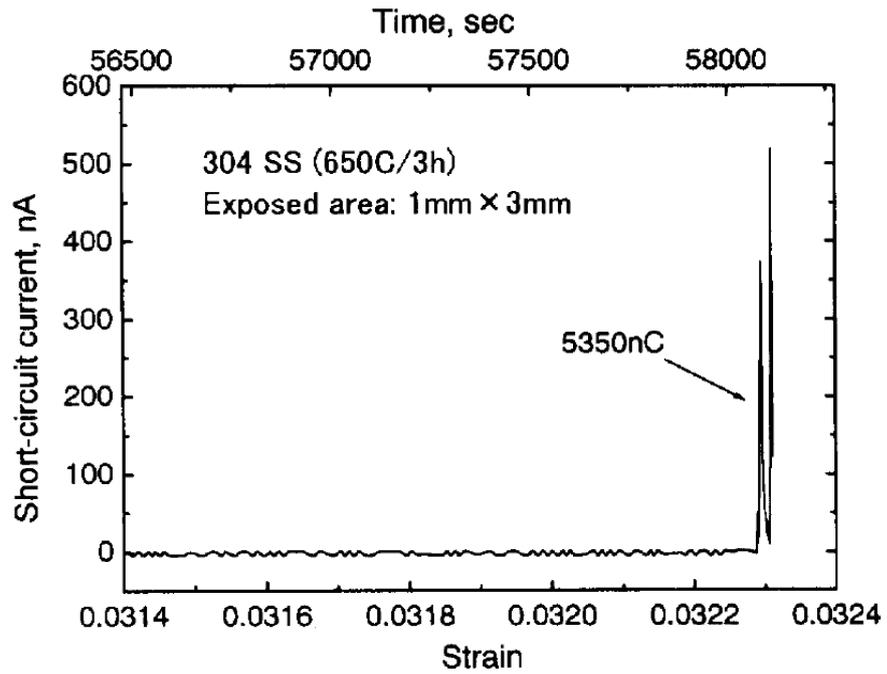


Abbildung 2.22 Erster Stromtransient >5 mC bei einer Probe aus AISI 304 in 0,002M Natriumthiosulfatlösung [39]

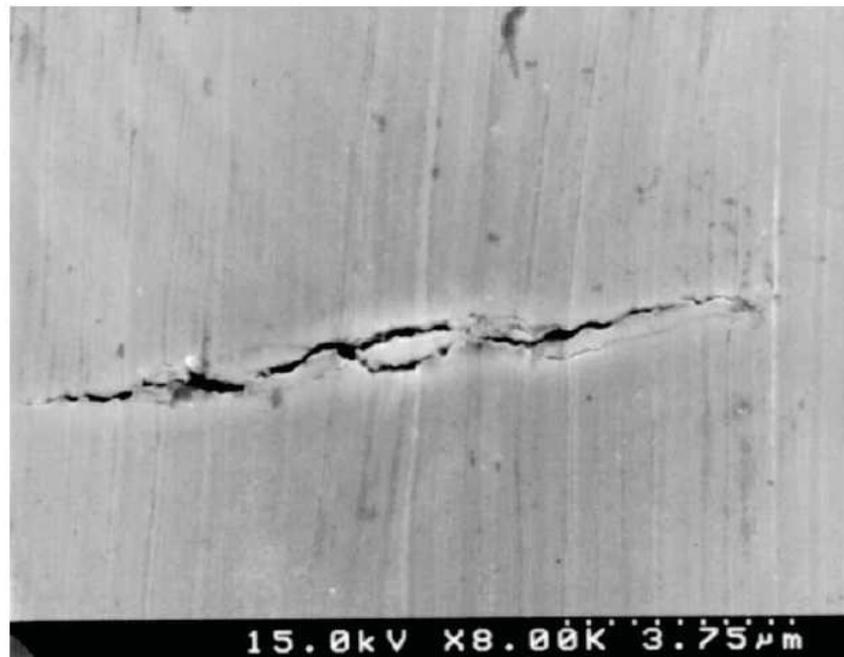


Abbildung 2.23 Erster Riss an der Oberfläche nach Auftreten eines Stromtransient >5 mC bei einer Probe aus AISI 304 in 0,002M Natriumthiosulfatlösung [39]

3 PRAKTISCHE VERSUCHE

3.1 Werkstoffe und Medium

Werkstoffe

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe ist in Tabelle 3.1 ersichtlich. Bei beiden Werkstoffen handelt es sich um rostfreie austenitische Stähle wobei das Legierungskonzept beim einen auf Fe-Cr-Ni basiert, beim anderen auf Fe-Cr-Mn-N. Beide Werkstoffe liegen im lösungsgeglühten Zustand vor.

Tabelle 3.1 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Stähle [41]

Böhler Bezeichnung	Werkstoff- Nummer	Cr	Ni	Mn	Mo	N
A220SC	~1.4435	16.0-18.0	10.0-14.0	1.0-2.0	2.0-3.0	0.1
P559	-	17.0-19.0	<0.5	18.0-20.0	1.0-2.0	0.8

Der Werkstoff A220SC zeigt sich in den Versuchen gegen SRK sehr resistent, was sich in Standzeiten >300h niederschlägt. Ziel dieser Arbeit ist es die frühen Stadien der SRK zu detektieren. Deshalb wird der Großteil der Versuche mit Proben aus P559 durchgeführt, welche Standzeiten bis zum Bruch von <8h zeigten.

Die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 3.2 ersichtlich.

Tabelle 3.2 Mechanische Kennwerte der eingesetzten Werkstoffe [41]

Böhler Bezeichnung	Temperatur	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Bruchdehnung
	T (°C)	$R_{p0.2}$ (N/mm ²)	R_m (N/mm ²)	ϵ_f (%)
A220SC	25	360	665	55
	123	290	560	52
	154	270	530	49
P559	25	540	960	66
	123	390	840	65
	154	375	820	64

Die Werkstoffe wurden im Rahmen einer vorgegangenen Dissertation bei 25°C in Luft sowie bei 123°C und 154°C in wasserfreiem Glycerin mittels Langsamzugversuch bei einer Dehnrates von $3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ geprüft. [41] Die Streckgrenze für die angewandte Temperatur von 129°C wurde aus diesen Daten linear interpoliert und ergibt für A220SC ein $R_{p0.2}$ von 286 N/mm² und für P559 ein $R_{p0.2}$ von 387 N/mm².

Medium

Die verwendeten Werkstoffe wurden in eine korrosive Salzlösung eingesetzt. Die Lösung wird aus 500 ml deionisiertem Wasser (H₂O) und 985,8 g Kalziumchlorid Dihydrat (CaCl₂·2H₂O) hergestellt und dann auf 129°C erwärmt. Die Konzentration der Lösung beträgt so 32 Gewichtsprozent Chlorid, was 50 Gewichtsprozent Kalziumchlorid entspricht.

Die Temperatur und der Kalziumchloridgehalt der Lösung sind so gewählt, dass beide Größen möglichst hoch sind, die Lösung aber nicht zu sieden beginnt. Dampfblasen in einer kochenden Lösung könnten zu Störsignalen bei der Schallanalyse führen. Die Siedetemperatur von verschiedenen Salzlösungen, in Abhängigkeit von der Konzentration, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Des Weiteren sind die verwendeten Piezomikrofone temperaturempfindlich und reglementieren so auch den Temperaturbereich. Auf eine Rührereinrichtung in der Lösung wurde verzichtet, um dadurch keine akustischen Störsignale zu generieren.

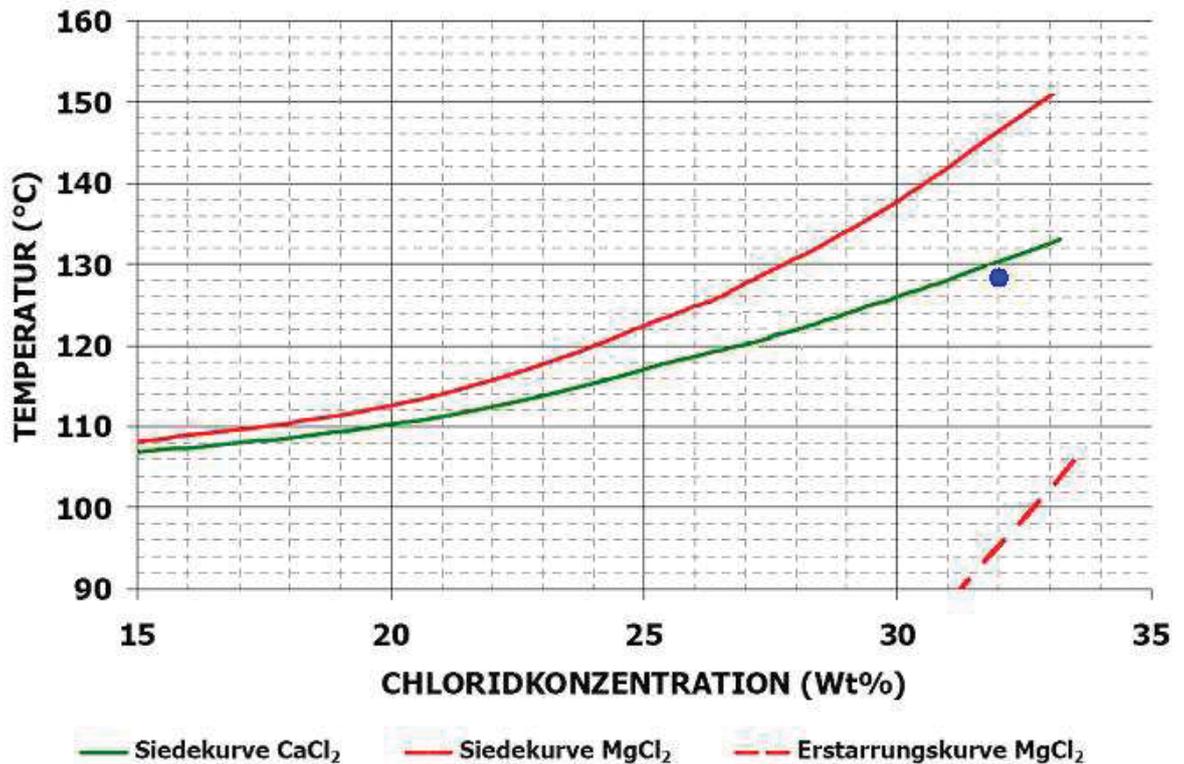


Abbildung 3.1 Siedekurven von CaCl_2 und MgCl_2 in Abhängigkeit der Temperatur; der blaue Punkt zeigt die Lage der verwendeten CaCl_2 -Lösung [41]

3.2 Versuchsaufbau

SRK-Test

Die Proben wurden mit einer „Cornet“ Langsamzugprüfmaschine mechanisch auf Last gebracht und dann auf dem eingestellten Lastniveau gehalten. Die Proben waren in Kalziumchloridlösung, welche in einer doppelwandigen „BARTELT“ Glaszelle mittels „Lauda E 300“ Thermostat auf 129°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten wurde. Ein Kondensatkühler wurde angebracht, um Konzentrationsänderungen des Mediums zu vermeiden. In der Kalziumchloridlösung waren außer der Probe noch ein Pt100 Thermoelement zur Messung der Temperatur sowie eine Ag/AgCl Referenzelektrode. Die Referenzelektrode, sowie die Probe waren mit einem „GAMRY Reference 600“ Potentiostat verbunden, um das Potential zu messen. Der gesamte Versuchsaufbau war in einem Faradaysche Käfig aus gelochtem Aluminiumblech untergebracht, um Störeinflüsse auf die elektrischen Messungen zu minimieren. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.2 ersichtlich.

Schallemissionsanalyse

Bei der Messung von AE wurde zusätzlich zur allgemeinen Versuchsanordnung ein computerunterstütztes 2-Kanal Schallemissionsmessgerät „VALLEN AMSY-5“ verwendet. Es wurde an den Probeneinspannungen oben und unten jeweils ein „VALLEN VS 375-M“ Piezomikrofon plan anliegend angebracht. Die Abtastrate beträgt 10 MHz. Das Mikrofon 1 lieferte das Schallsignal CHAN=1, Mikrofon 2 das Signal CHAN=2. Die Signale werden über einen 28 VDC Vorverstärker „AEP4“ sowie über einen 95 kHz Hochpassfilter verarbeitet. Die Anordnung der Messzelle für AE ist in Abbildung 3.3 ersichtlich.

Elektrochemisches Rauschen

Beim Messen von EN wurde zusätzlich zur allgemeinen Versuchsanordnung in die Kalziumchloridlösung eine, der belasteten Zugprobe identische, unbelastete Probe als Referenzelektrode beigefügt. Mittels „GAMRY Reference 600“, verwendet als Nullwiderstand-Amperemeter (ZRA), wird das Strom-Rauschsignal gemessen. Das Spannungsrauschen wird über die Ag/AgCl Elektrode und die belastete Zugprobe ebenfalls mittels „GAMRY Reference 600“ als Voltmeter gemessen. Die Anordnung der Messzelle für EN ist in Abbildung 3.4 ersichtlich.

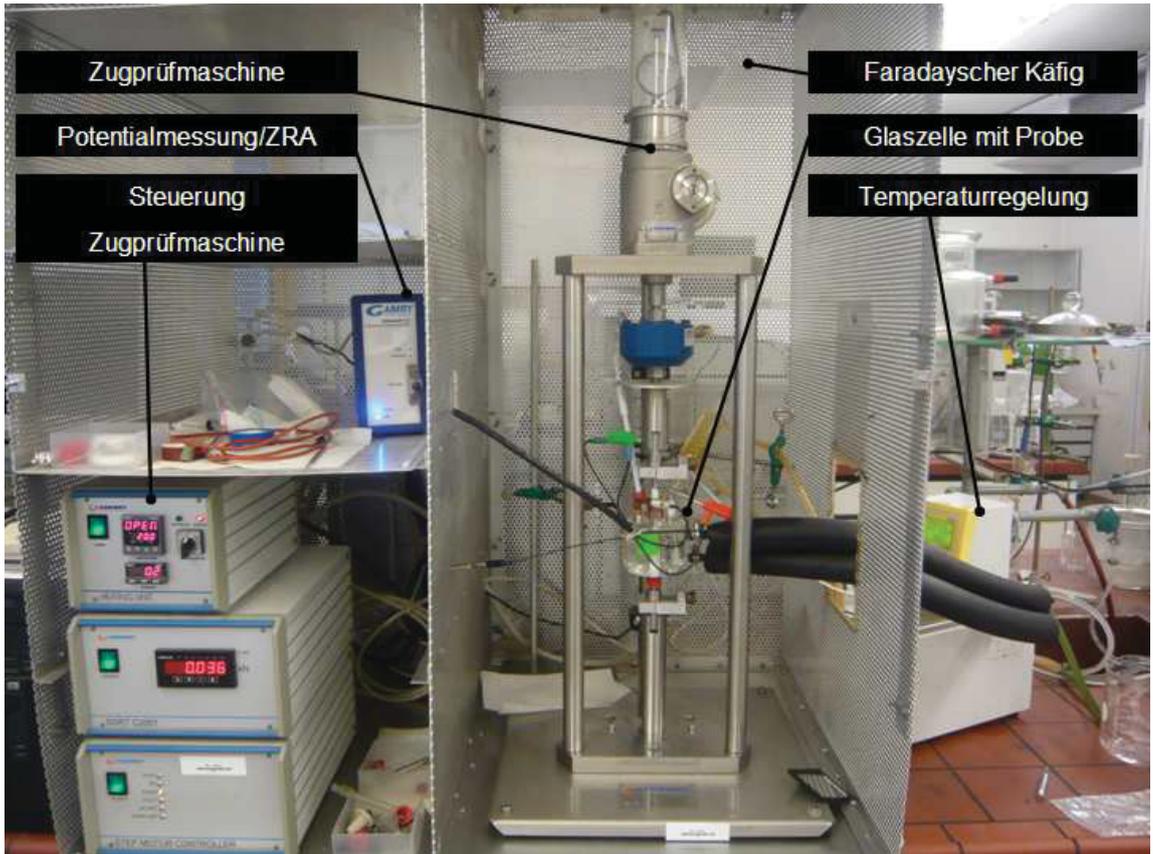


Abbildung 3.2 Versuchsaufbau

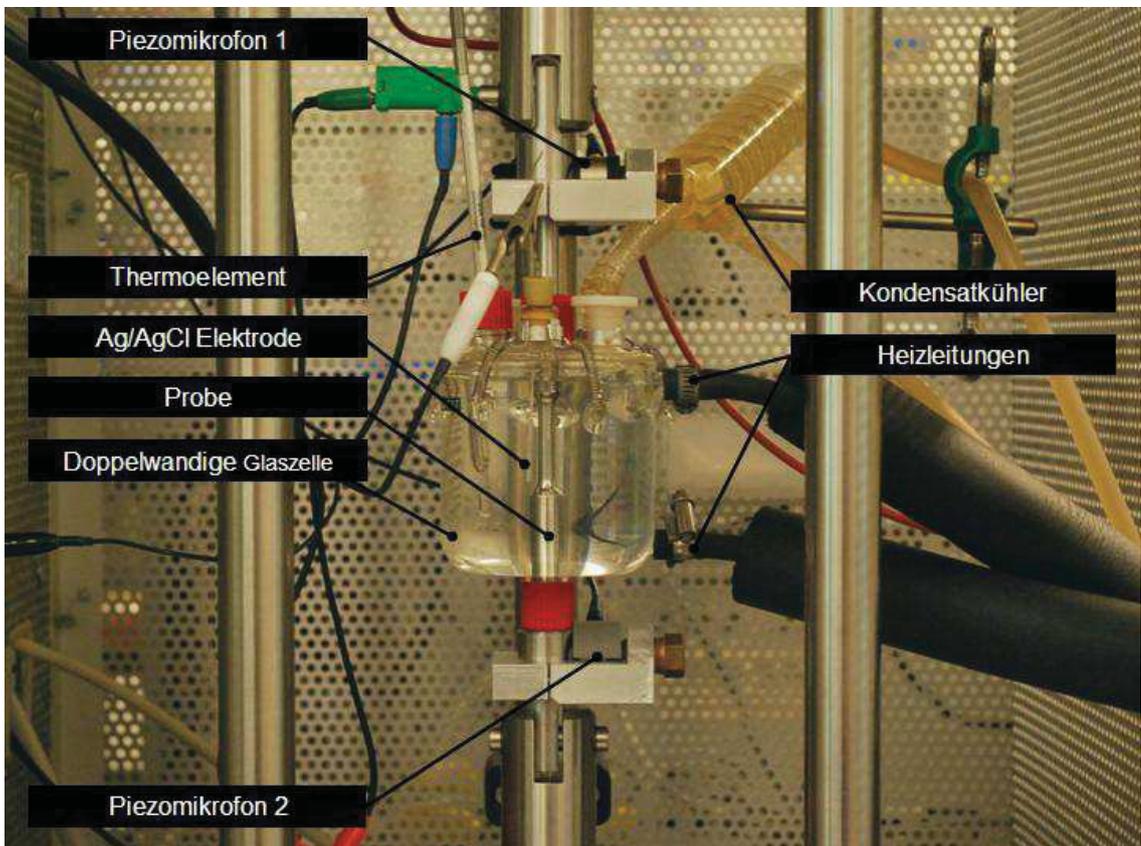


Abbildung 3.3 Aufbau bei Messung mittels Schallemissionsanalyse

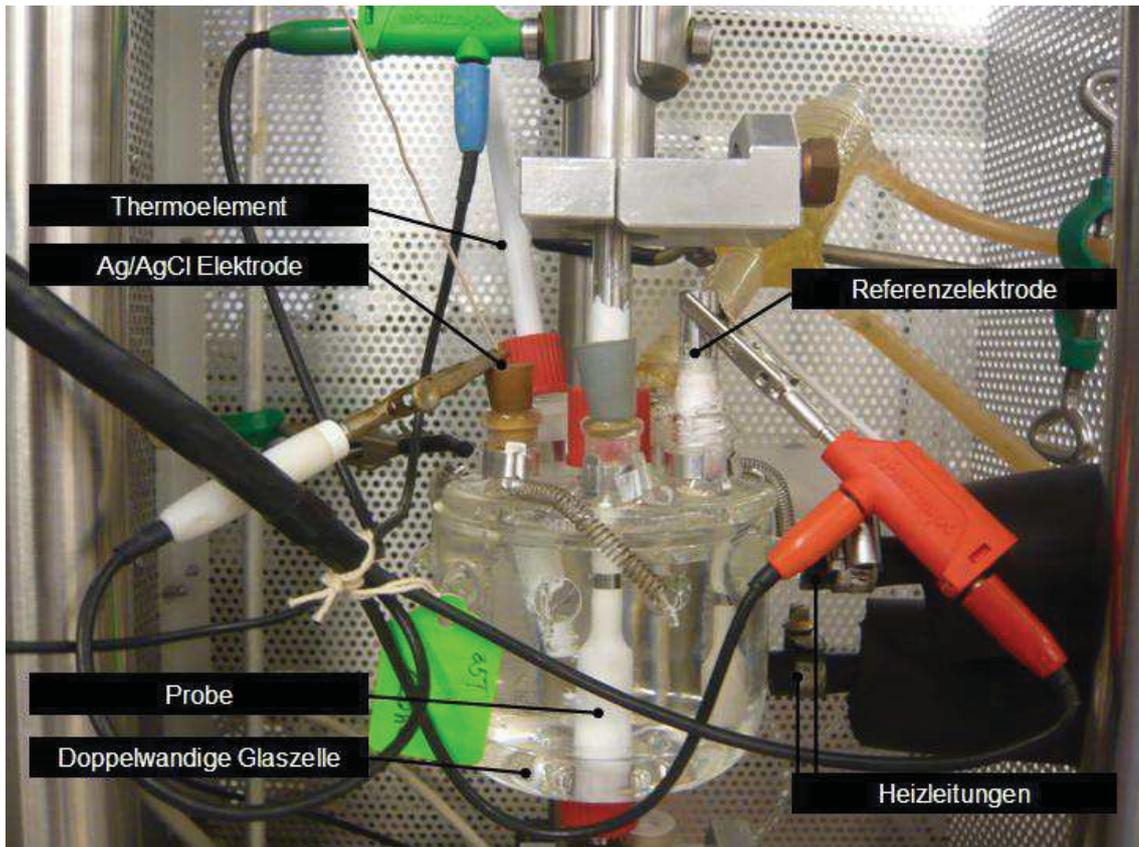


Abbildung 3.4 Aufbau bei Messung mit elektrochemischen Rauschen

3.3 Versuchsdurchführung

Probenvorbereitung

Insgesamt wurden 29 Proben gefertigt. Das Ausgangsmaterial war 2 Meter langes Stangenmaterial mit einem Durchmesser von 27mm. Daraus wurden mechanisch Zugproben deren Geometrie in Abbildung 3.5 ersichtlich ist, gefertigt. Die Messlänge liegt, aus Gründen des Einbaus der Proben in die doppelwandige Glaszelle, exzentrisch. Die Messlänge wurde dann in einem handelsüblichen Elektrolyten aus Phosphorsäure und Schwefelsäure „Poligrat E268A“ elektrochemisch poliert, um Oberflächenspannungen resultierend aus der mechanischen Fertigung zu minimieren und um eine glatte sowie reproduzierbare Probenoberfläche zu erzielen.

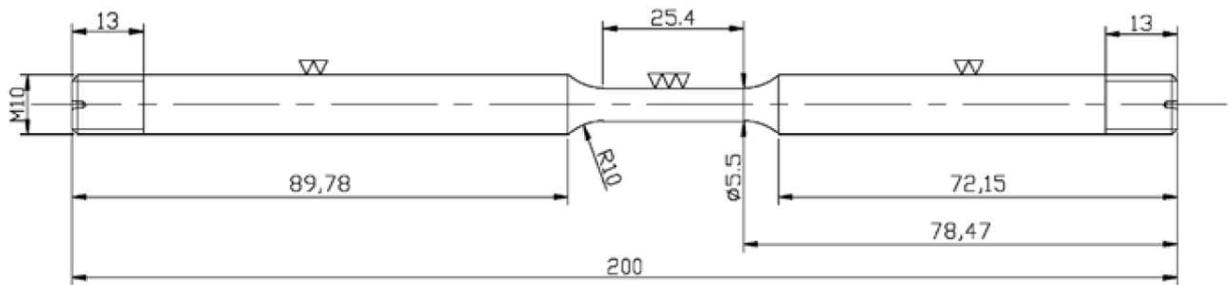


Abbildung 3.5 Probengeometrie [41]

Beide Werkstoffe, A220SC und P559, wurden für 40 Minuten bei 30°C und einer Stromdichte von 500 mA/cm² elektrochemisch poliert. Vor und nach dem Polieren wurden die Proben in destilliertem Wasser und anschließend in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Proben wurden dann für mindestens 48h im Exsikkator ausgelagert um eine hinreichende Passivschicht auszubilden.

Um die dem Medium ausgesetzte Probenoberfläche zu variieren und den Ort der auftretenden SRK einzugrenzen, wurden Teile der Probe mittels seewasserfestem 2-Komponentenlack elektrisch und chemisch vom Medium isoliert.

Versuch unter konstanter Last

Die Proben wurden mit der Messlänge in die Glaszelle in die Zugprüfmaschine eingebaut. Dann wurden die Proben mit 150N vorgespannt. Anschließend wurde die auf 70°C vorgewärmte 32 Gew.% Chloridlösung in die Glaszelle gefüllt und dann mittels Thermostat auf 129°C erwärmt. Bei AE wurden zusätzlich die Piezomikrofone angebracht. Bei EN wurde zusätzlich die Referenzelektrode in die Glaszelle eingebaut. Dann wurden die Probe mechanisch auf das 1,1 fache der Streckgrenze $R_{p0.2}$ belastet und gehalten. Die Laststeigerungsraten bis zum Erreichen des Haltewertes variieren zwischen 200 und 1500 N/min. Die Probe wurde bis zum Bruch oder dem Auftreten eines signifikanten akustischen bzw. elektrischen Signals auf konstanter Last gehalten. Dann wurde die Probe gegebenenfalls entlastet, aus der Glaszelle und somit aus dem Medium entfernt und mit Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

3.4 Versuchsauswertung

Zugversuch

Die mechanische Spannung und die Probenverlängerung wurden im Sekundentakt aufgezeichnet.

Potentialmessung

Das freie Korrosionspotential zwischen der belasteten Probe und einer Ag/AgCl Elektrode wurden im Sekundentakt aufgezeichnet.

Schallemissionsanalyse

Wird durch mechanische Be- oder Entlastung in einem Werkstoff elastische Energie frei, pflanzt sich diese in Form von hochfrequenten Schallwellen fort. Diese Schallwellen können durch Piezomikrofone in elektrische Signale umgewandelt werden. Ab einer unteren Grenze von 33dB wurde ein Signal als **Hit** mit seiner entsprechenden Amplitude registriert. Sind zwei Hits hinsichtlich Ihrer Intensität und Frequenz charakteristisch wurden diese bei gleichzeitiger Aufnahme bei beiden Mikrofonen als **Event** an der Probe lokalisiert. Über den Laufzeitunterschied von Hits an den Mikrofonen und der Schallgeschwindigkeit im Werkstoff wurde die Position der Events über die Probengeometrie bestimmt. Des Weiteren wurde die durch Schallwellen an den Mikrofonen erzeugte elektrische **Energie** gemessen und gibt Aufschluss über die Stärke der registrierten Schallwellen.

Elektrochemisches Rauschen

Wird die Passivschicht des Werkstoffes verletzt ist kurzzeitig ein erhöhter Elektronenfluss bemerkbar bis sich die Passivschicht erneut ausgebildet hat. Dasselbe ist auch beim Ausbilden von neuen Rissflächen beobachtbar. Mittels „Gamry EN120 Electrochemical Noise Software“ [6] wurden die auftretenden Strom- sowie Spannungsrauschsignale analysiert. Hiezu wurde in Zeitblöcken von 5 Sekunden das Spannungs- und Stromsignal mit einer Frequenz von 20 Hz aufgezeichnet. Diese Daten wurden "trendbereinigt" durch die Subtraktion einer

linearen Best-Fit Kurve von den gemessenen Werten. Der Effektivwert (RMS) des trendbereinigten Signals wurde darin berechnet und als Rauschwert dieses Blocks gespeichert. Nach 2 Sekunden Pause wurde der nächste Block aufgezeichnet. Aus einer Sequenz solcher Daten entsteht die EN Rausch/Zeitkurve

Bildgebende Verfahren

Die Probenoberflächen wurden mittels Hell- und Dunkelfeld-Lichtmikroskop analysiert. Weiters wurden Bilder mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) von den Bruchflächen sowie der Oberfläche und des entstandenen Rissnetzwerkes generiert. Dafür wurden die durch SRK vorgeschädigten Proben an Luft mittels Zugversuch einem vollständigen Bruch zugeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Schallemissionsanalyse

4.1.1 Versuche mit Bruch

Proben des Werkstoffes P559 wurden mit einer Laststeigerungsrate von 200 N/min belastet und auf einem Lastniveau von 1,1-mal der Streckgrenze $R_{p0.2}$ gehalten. Nach 7-9h kam es zum Bruch der Probe. Abbildung 4.1 zeigt die Probenverlängerung und die Nennspannung über die Zeit. Gelb markiert ist der elastische Bereich, danach kommt es zur Verfestigung des Werkstoffes bevor es zum Kriechen und anschließend zum Bruch kommt.

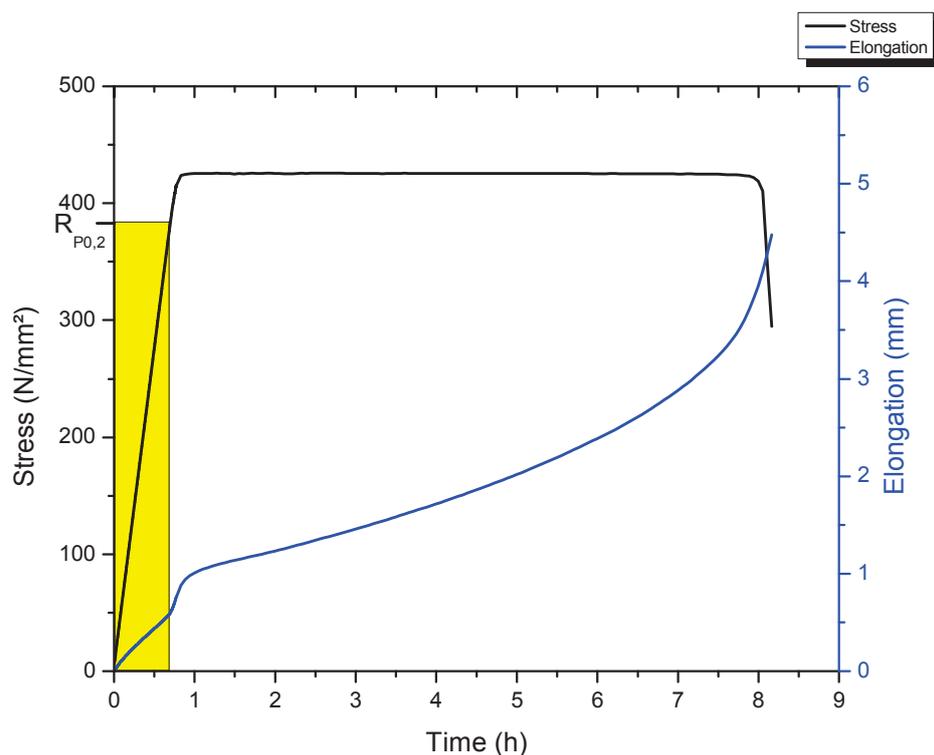


Abbildung 4.1 Spannung und Probenverlängerung als Funktion der Zeit von P559 bis zum Bruch in 129°C 32% CaCl_2 Lösung

Während der Lastaufbringungsphase im elastischen Bereich steigt auch das Potential der Probe gegen die Ag/AgCl Elektrode, wie in Abbildung 4.2 gezeigt. Dies deutet darauf hin, dass die Probe in diesem Bereich noch passiviert (Bereich a).

Nach Erreichen der Streckgrenze fällt auch das Potential merklich ab und wird zunehmend „unedler“ (Bereich b). Die steigenden Anteile der Sägezahn – Form im Bereich b kann durch das Passivieren von neu generierten Rissoberflächen erklärt werden. Bis zum finalen Bruch sinkt das Potential merklich ab.

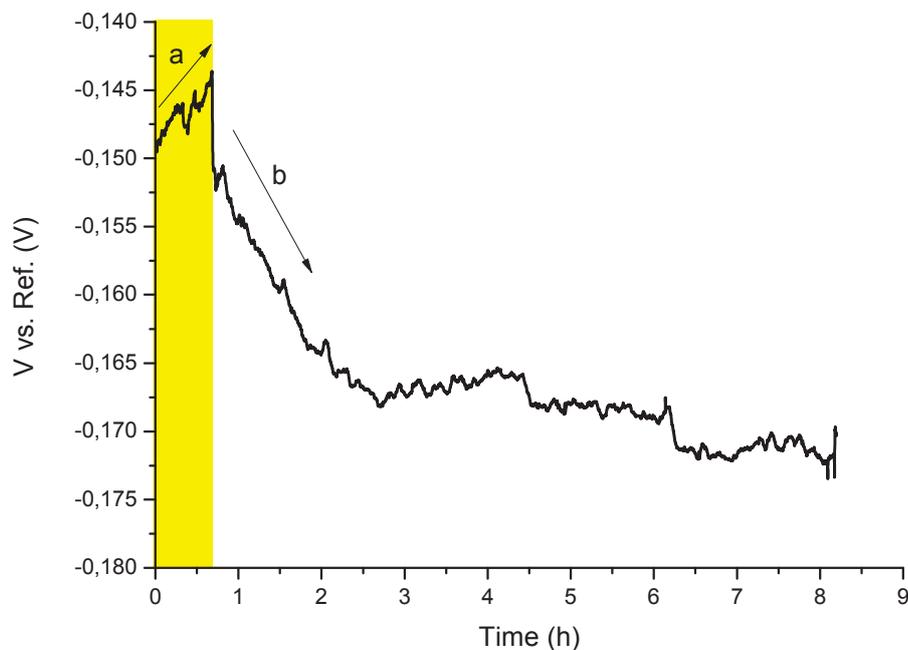


Abbildung 4.2 Potentialverlauf von P59 bis zum Bruch in 129°C 3 2% CaCl₂ Lösung

Die detektierten Schallereignisse zeigen eindeutig ein Maximum beim Bruch der Probe. Sowohl die Amplituden, Abbildung 4.3, als auch die Energie, Abbildung 4.4, sind in diesem Bereich deutlich erhöht. Amplitudenwerte von über 90dB wurden in diesem Bereich an beiden Mikrofonen detektiert.

Generell wurde nicht jedes Schallereignis an beiden Mikrofonen wahrgenommen und es konnte so nicht jedes Ereignis als Event einem spezifischen Ort auf der Probe zugeordnet werden. Kleine Sprünge in der Energie zeigen sich nach Erreichen der Streckgrenze $R_{p0,2}$, sowie im weiteren Versuchsverlauf. Bei Probenbruch zeigte sich ein um den Faktor 100.000 größerer Sprung in der detektierten Energie.

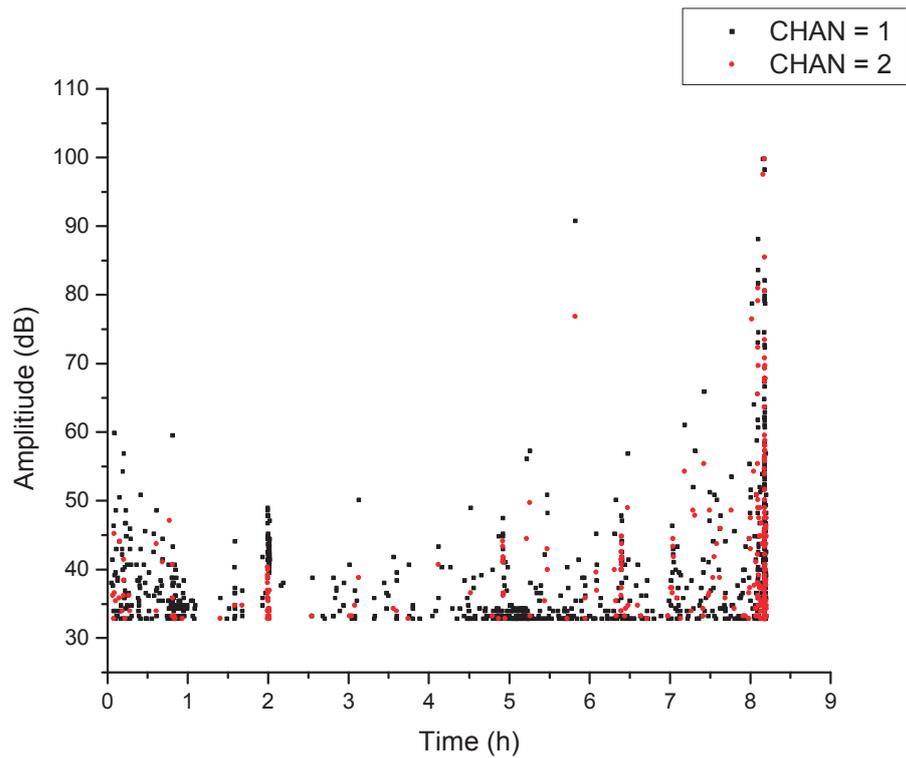


Abbildung 4.3 Amplituden der Schallsignale von P559 bis zum Bruch in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze

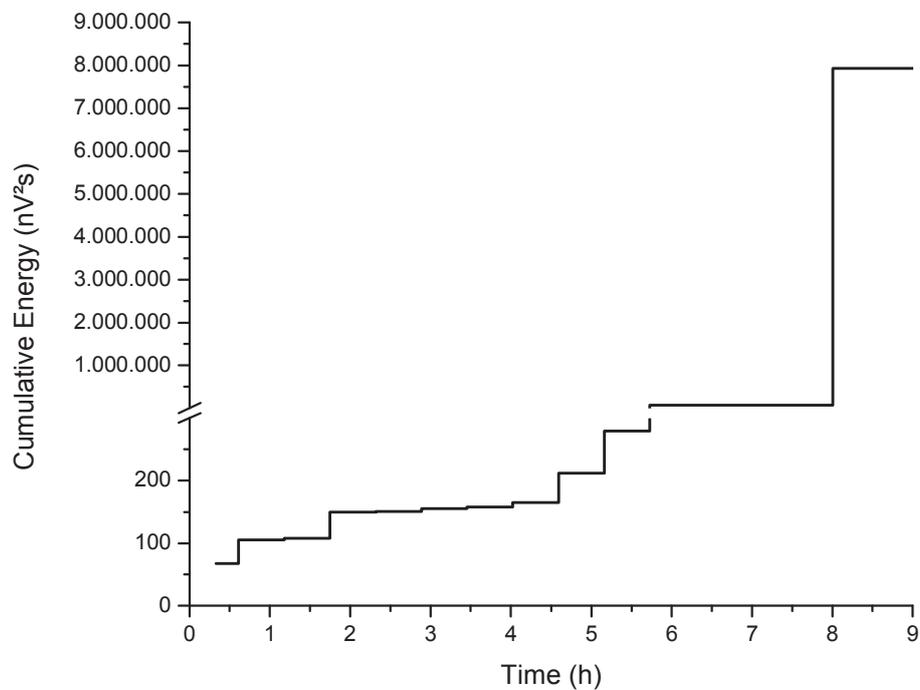


Abbildung 4.4 Kumulative Energie der Schallsignale von P559 bis zum Bruch in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze

Die signifikante Steigerung der kumulativen Energie beim Ende des Versuchs zeigt sich auch in der Anzahl der an beiden Mikrofonen gemessenen und einem Ort zuordenbaren Schallereignissen, den Events. Von den detektierten 240 Events sind 180 während des finalen Bruchs aufgezeichnet worden, wie in Abbildung 4.5 ersichtlich.

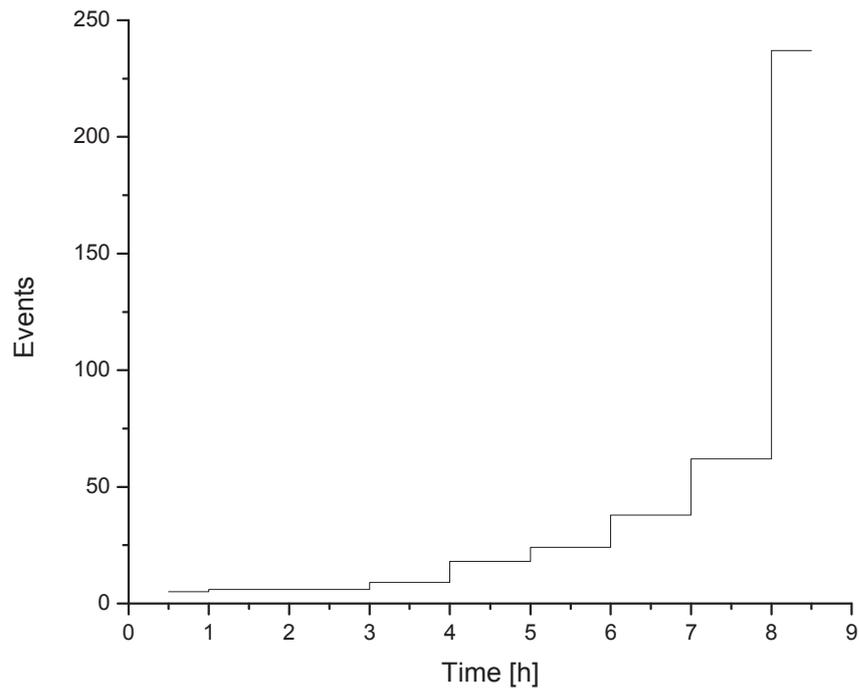


Abbildung 4.5 Kumulative Anzahl an gemessenen Events von P559 bis zum Bruch in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze

Der durch den Laufzeitunterschied der Schallsignale bestimmte Ort der Schallentstehung ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Gelb ist jener Bereich der Probe markiert der tatsächlich in direktem Kontakt mit dem Medium stand, wie schon angesprochen handelt es sich dabei um auf 129°C temperierte 32 Gew.% Cl⁻ Lösung. In diesem Bereich zeigen sich die meisten Events. Es kann auch beobachtet werden, dass an der Stelle des Bruchs ein Maximum an Events festzustellen ist. Auf der anderen Seite werden auch Schallereignisse an Orten detektiert die nicht dem Medium ausgesetzt sind. In diesen Bereichen können sowohl an der isolierenden Lackoberfläche, als auch nach dessen Entfernung, keine Beschädigungen oder Risse auf der Metalloberfläche festgestellt werden.

Abbildung 4.7 zeigt drei Proben die bis zum finalen Bruch belastet wurden. Deutlich zu erkennen ist neben dem finalen durchgängigen Riss eine Vielzahl von zusätzlichen Rissen an der Oberfläche.

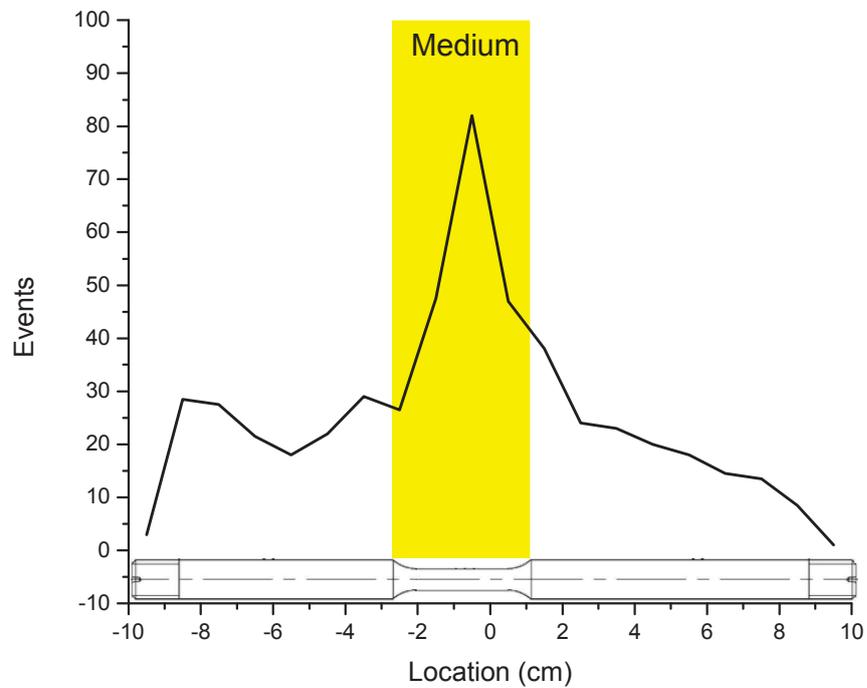


Abbildung 4.6 Zuordnung der Events über die Probengeometrie von P559 bis zum Bruch in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze



Abbildung 4.7 Proben aus P559 nach Bruch in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze

4.1.2 Versuche ohne Bruch

Bei den Analysen an Proben ohne Bruch wurde versucht, Risse durch AE Ereignisse möglichst in der Anfangsphase der Rissentstehung zu detektieren. Abbildung 4.8 zeigt Risse an der Probenoberfläche im Lichtmikroskop mit 10-facher Vergrößerung nach 1,1 Stunden Belastung im Medium. Die Länge der 38 gefundenen Oberflächenrisse liegt zwischen 50 und 400 μm .

Die Versuchsdauer bei den unterschiedlichen Versuchen war zwischen 0,2 und 2 Stunden. Die Größe der gefundenen Oberflächenrisse war denen in Abbildung 4.8 ähnlich. Gezählt wurden 6 bis 53 Oberflächenrisse je Probe.



Abbildung 4.8 Risse an der Probenoberfläche von P559 in 129°C 32 % CaCl₂ bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze nach 1,1 Stunden

Die gemessenen Schallamplituden und Schallenergie der in Abbildung 4.8 gezeigten Probe sind in Abbildung 4.9 und 4.10 gezeigt. Im Anfangszeitraum bis 0,3 Stunden werden vermehrt Signale detektiert. Diese können durch Interaktionen an der Probenverschraubung mit dem Probenhalter auftreten. Auch bei der Energie zeigt sich bei 0,3 Stunden ein Sprung. Nach 0,7 Stunden war die Streckgrenze $R_{p0.2}$ erreicht. Danach zeigen sich vier Cluster bei den Amplituden, die auch bei der Energie als kleinen Stufen sichtbar sind.

Die Schlussfolgerung, dass die gemessenen Amplituden bis 0,3 Stunden aus der unteren Verschraubung, im örtlichen Bereich -9 bis -10 cm kommen, bestätigt auch die in Abbildung 4.9 gezeigte Zuordnung der Events über die Probengeometrie. Auffällig ist, dass an den durch das Medium beanspruchten Stellen verhältnismäßig wenig Events registriert werden, obwohl dort 38 Oberflächenrisse gefunden werden. Generell ist die Anzahl der gemessenen Events sehr niedrig.

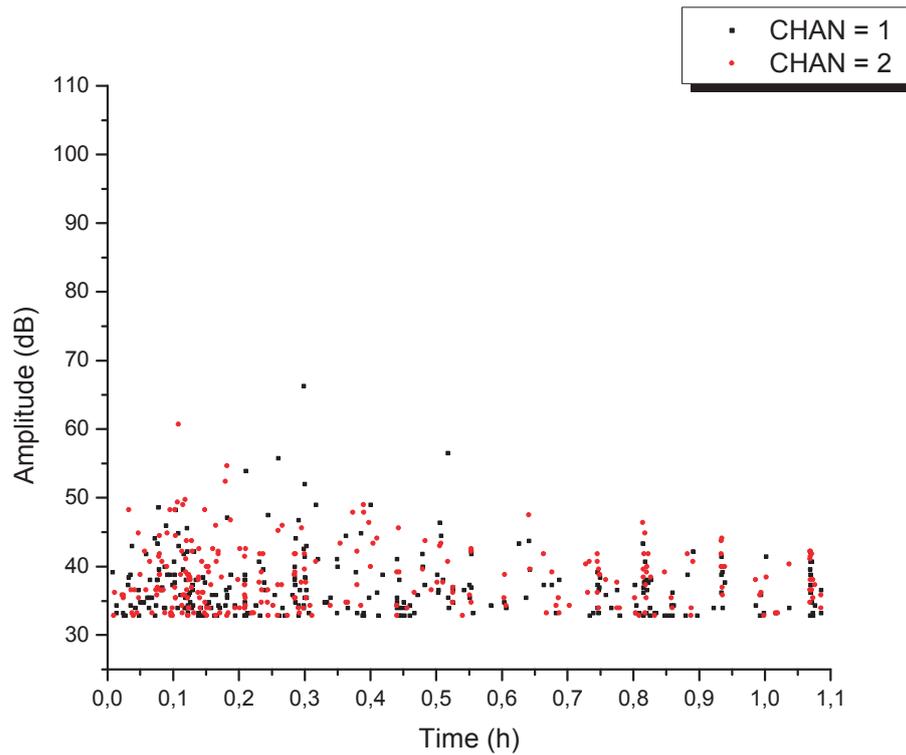


Abbildung 4.9 Amplituden der Schallsignale an den Mikrofonen von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden

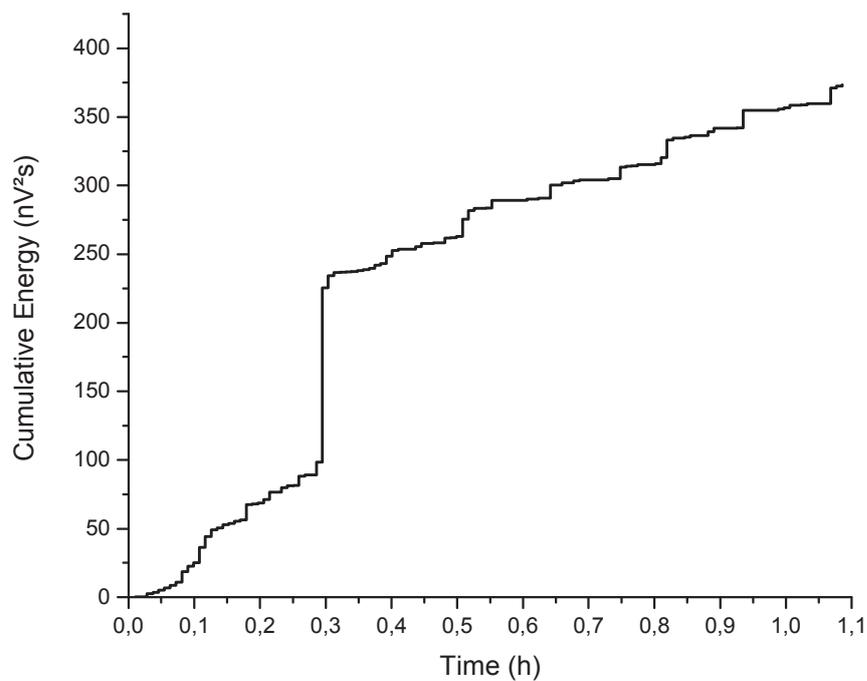


Abbildung 4.10 Kumulierte Energie von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden

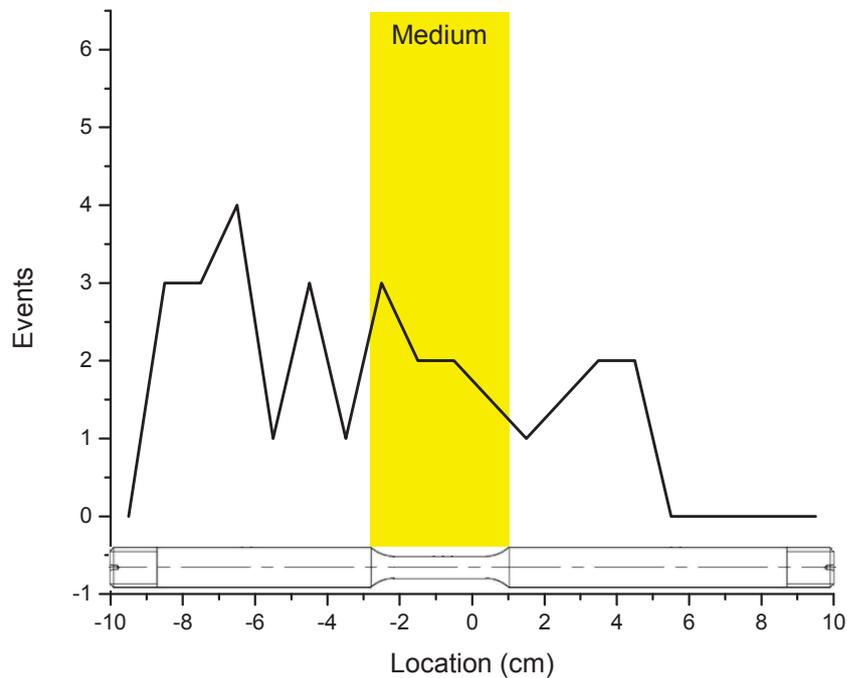


Abbildung 4.11 Zuordnung der Events über die Probengeometrie von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden

Die Risslänge an der Oberfläche wurde durch Verkürzung der Versuchsdauer minimiert. Weiters wurde versucht durch Variation der Laststeigerungsraten Einfluss auf die Anzahl der entstehenden Risse und die dadurch entstehenden Schallemissionen zu nehmen. Die Laststeigerungsrate wurde auf 200, 500 oder 1000 N/min eingestellt, um auf das 1,1 fache der Streckgrenze $R_{p0.2}$ zu kommen. Die Probe die am schnellsten belastet wurde, aber am kürzesten im Medium war zeigt die meisten Risse, die am langsamsten belastete Probe, die aber am längsten den korrosiven Bedingungen ausgesetzt war zeigt nur wenige Risse an der Oberfläche, siehe Abbildung 4.12.

Die kumulative Energie, gezeigt in Abbildung 4.13, die an den Piezomikrofonen gemessen wurde, ist an der Probe mit den wenigsten Oberflächenrissen, am höchsten. Dies lässt vermuten, dass entweder diese 6 gefundenen Risse weiter in die Tiefe des Materials gewachsen sind, oder das Störeffekte zu den höheren Energiewerten führten. Die Proben an denen 10 und 38 Risse aufgetreten sind zeigten geringere, zueinander aber ähnliche Werte an kumulierter Energie.

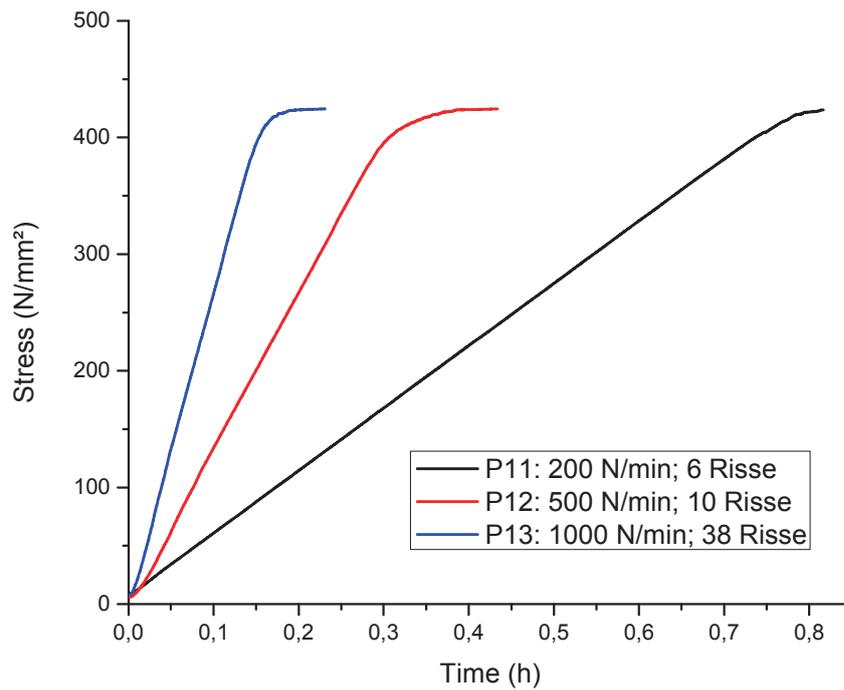


Abbildung 4.12 Spannungsverlauf von Proben aus P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung mit verschiedenen Laststeigerungsraten

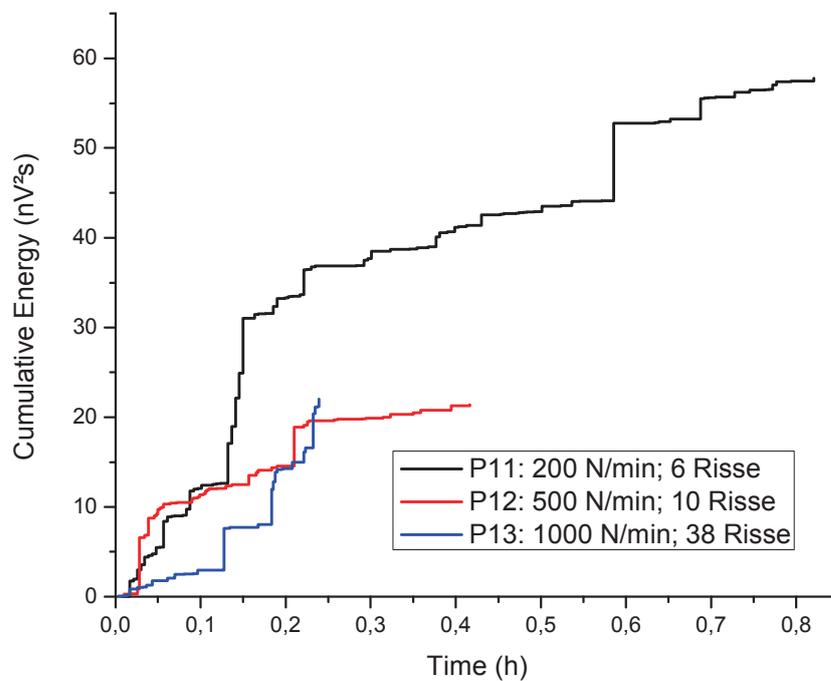


Abbildung 4.13 Kumulative Energie der AE-Signale von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei verschiedenen Laststeigerungsraten

In Abbildung 4.14 und 4.15 sind die aufgetretenen Risse der zuvor genannten Versuche dargestellt. Die Länge der an der Oberfläche auftretenden Risse liegt zwischen 20 und 100 μm . Die Risse sind noch kaum geöffnet was für ein frühes Stadium spricht. Die Rissgröße zwischen den einzelnen Versuchen variiert kaum, deren Anzahl jedoch sehr.

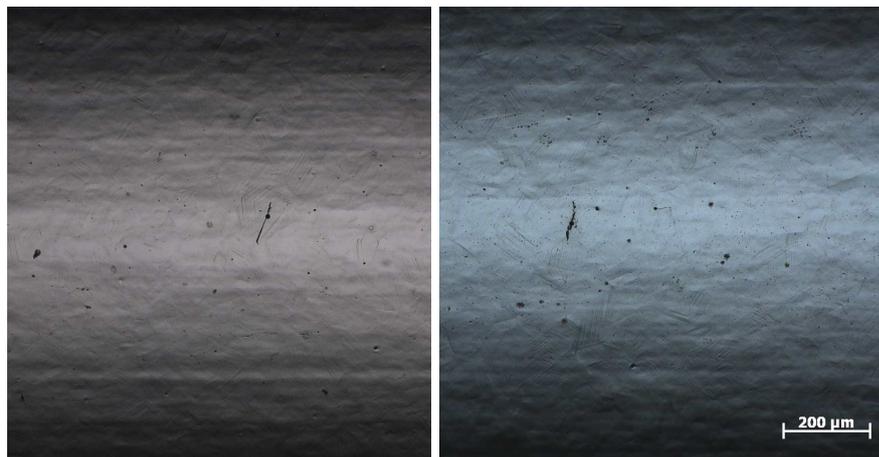


Abbildung 4.14 Oberflächenrisse von P559 in 129°C 32% CaCl_2 Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze nach 0,4 Stunden, aufgenommen mittels Lichtmikroskop mit 10-facher Vergrößerung

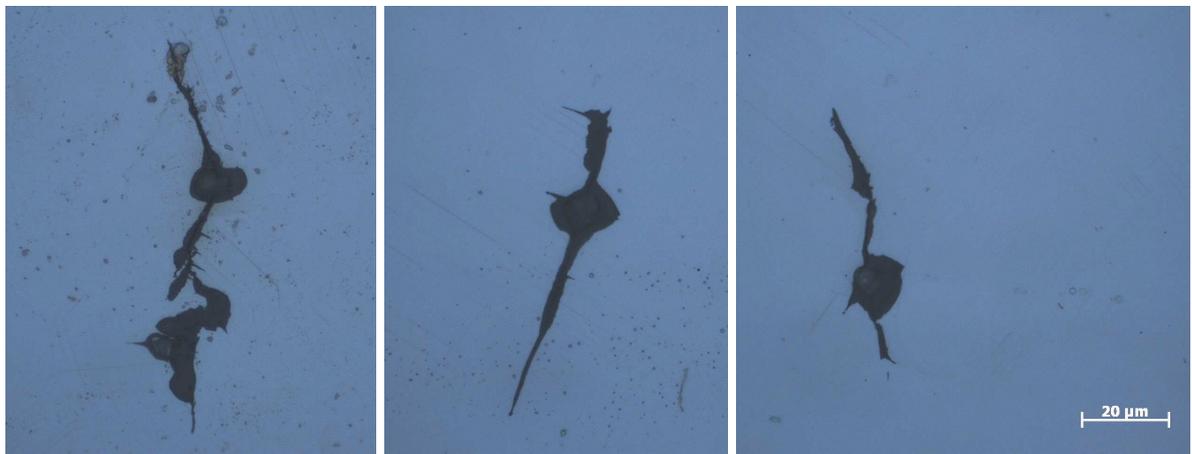


Abbildung 4.15 Oberflächenrisse an P559 in 129°C 32% CaCl_2 Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze nach 0,4 Stunden, aufgenommen mittels Lichtmikroskop mit 100-facher Vergrößerung

4.2 Elektrochemisches Rauschen

4.2.1 Versuche an Aluminium

Bei den Versuchen mittels EN wurden zuerst Versuche an Aluminium ohne Zugbelastung durchgeführt um die Einstellungen der Messung für die anschließenden SRK Versuche zu verifizieren. Verschiedene Blockzeiten und Abtastfrequenzen, aus denen der Effektivwert (RMS) der Strom- und Spannungswerte errechnet wird, wurden gewählt. Zwei idente Aluminiumproben mit einer Oberfläche von je $0,9 \text{ cm}^2$ und die Ag/AgCl Elektrode wurden in Boratpufferlösung bei Raumtemperatur gemessen. Es zeigen sich EN-Spannungswerte unter $0,1 \text{ mV}$ und EN-Stromwerte um die $0,2 \text{ nA}$. Nach etwa 600 Sekunden wird der Lösung 1M Kochsalzlösung beigemischt was zu einer sofortigen Vervielfachung der Spannungswerte auf $1 - 8 \text{ mV}$ und der Stromwerte auf $2 - 6 \text{ nA}$ führt. Dies deutet auf örtliche Auflösungserscheinungen der Passivschicht hin. Nach weiteren 600 Sekunden wurde wiederum 1M Natriumnitratlösung hinzugefügt. Die durch Adsorption an der Aluminiumoberfläche angelagerten Natriumnitratmoleküle blockieren den Kontakt zum aggressiven Medium und fungieren so als Korrosionsinhibitor. Die gemessenen EN-Werte fallen so wieder auf die niedrigen Levels wie bei der Messung in reinem Boratpuffer zurück, siehe Abbildung 2.18 und 4.16. Es waren nach den Versuchen mit freiem Auge keine durch Lochfraß geschädigten Bereiche erkennbar.

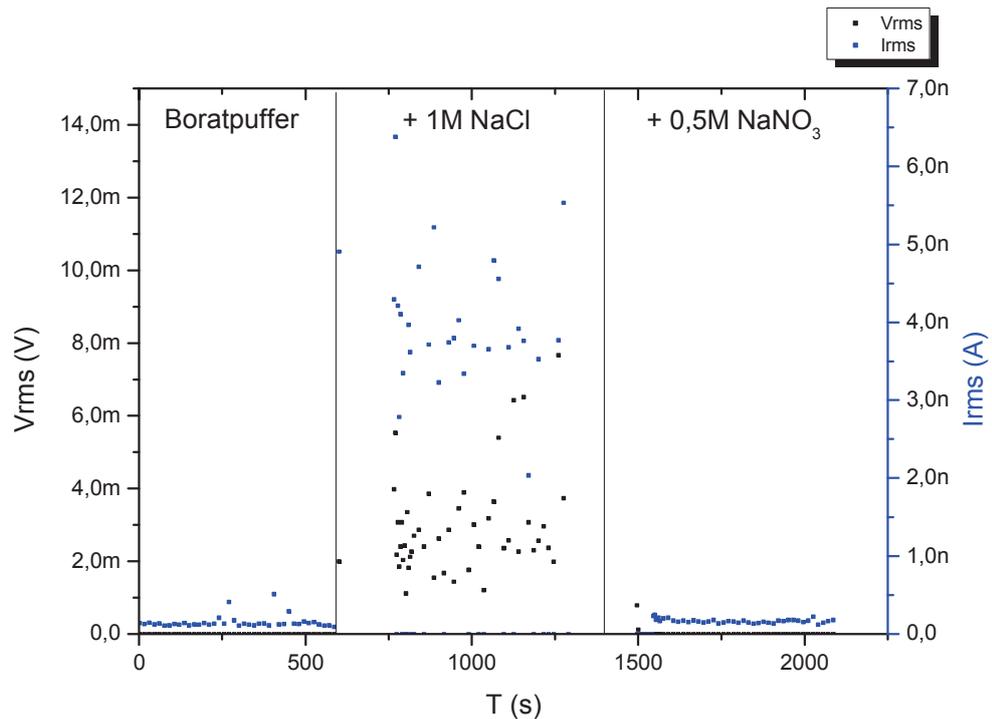


Abbildung 4.16 Spannungs- und Stromrauschsignale von Aluminium bei Raumtemperatur in Boratpuffer und unter Zugabe von 1M NaCl und weiterer Zugabe von 0,5M NaNO₃

4.2.2 Versuche an Stahl ohne Bruch

Stahlproben, an denen die gesamte Probe dem Medium ausgesetzt wurde, zeigen ein sehr breites und starkes Stromrauschen. Das Erkennen einzelner Transienten war so nicht möglich. Deshalb wurde im weiteren die dem Medium ausgesetzte Oberfläche der belasteten Probe, als auch die der unbelasteten Referenzelektrode mittels Lackierung aus Epoxidharz begrenzt. Abbildung 4.17 zeigt oben die EN Messung an einer Probe bei der nur die Messlänge, was einer Oberfläche von 4,25 cm² entspricht, dem Medium ausgesetzt wurde. Die untere Abbildung zeigt Strom- und Spannungsrauschen einer Probe bei der nur 0,7 cm² der Messlänge dem Medium ausgesetzt sind.

Die Versuchsdauer beträgt in beiden Fällen 3 Stunden. Während der Laststeigerung, die 1000 N/min beträgt, steigt auch das Stromrauschlevel an, um dann tendenziell während dem konstanten Lastniveau bis zum Versuchsabbruch leicht schwächer zu werden. Beim Versuch mit der kleineren Probenoberfläche sind die einzelnen Stromspitzen eindeutig besser zu erkennen, da sie sich vom Grundrauschen besser

abheben. Auch die Spannungswerte zeigen eindeutigeren Spitzen die teilweise zeitgleich mit den Stromspitzen auftreten. Die weiteren Versuche wurden mit der dem Medium ausgesetzten Oberfläche von $0,7 \text{ cm}^2$ durchgeführt.

Abbildung 4.18 zeigt die EN Signale an einer Probe die sich anfangs in der temperierten Chloridlösung ohne äußerlich aufgebrachte Zugspannung befindet. Dann wird belastet und nach Erreichen des 1,1 fachen der Streckgrenze $R_{p0.2}$ auf Lastniveau gehalten. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Stromrauschen vor der Belastung praktisch nicht vorhanden ist und erst mit der Belastung einsetzt. Anderes Verhalten zeigt das Potential, welches ständig, vor und nach Lastaufbringung, Rauscherscheinungen erkennen lässt.

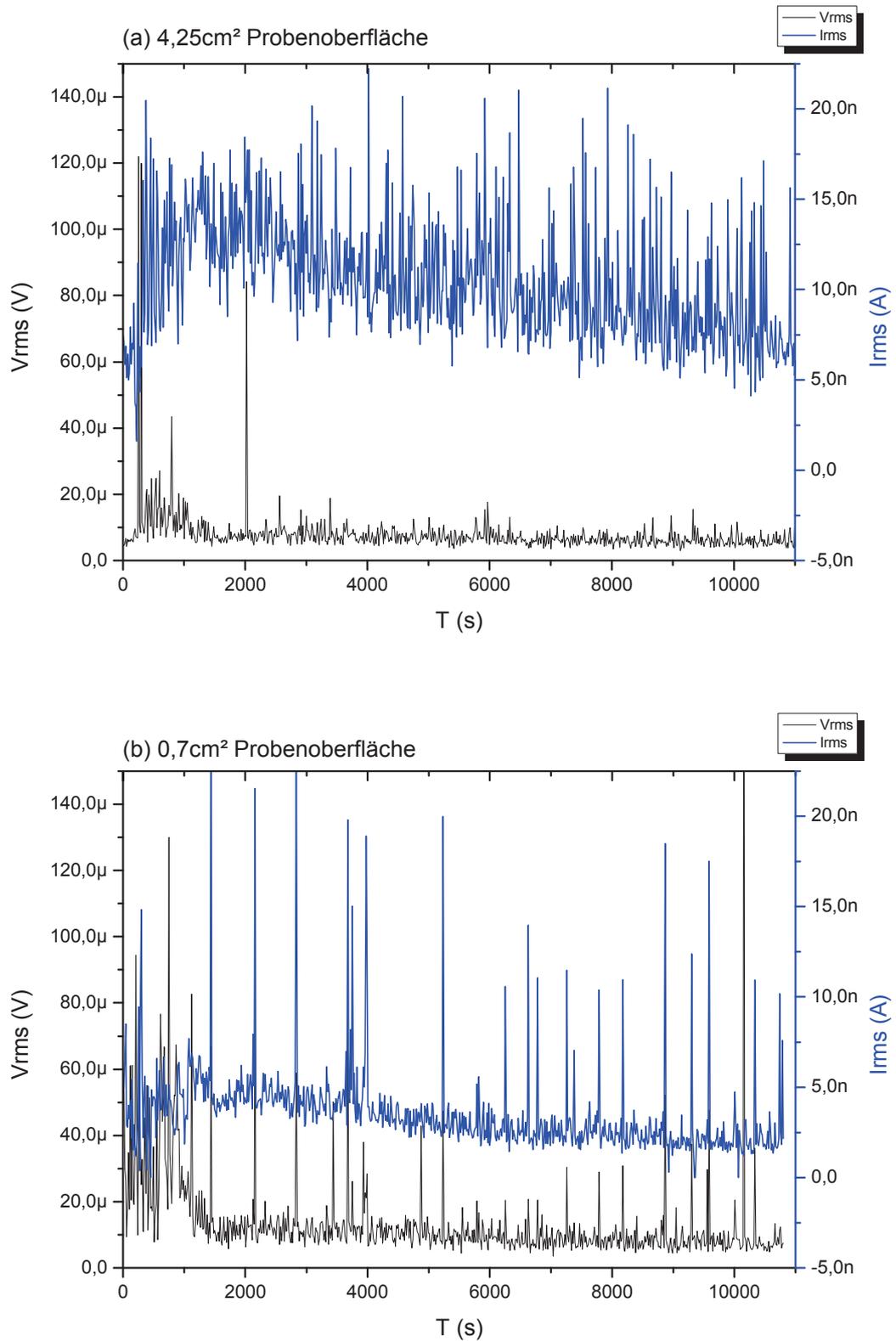


Abbildung 4.17 EN Signale von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-facher Belastung über der Streckgrenze: (a) bei einer Probenoberfläche von 4,25 cm² und (b) bei einer Probenoberfläche von 0,7 cm²

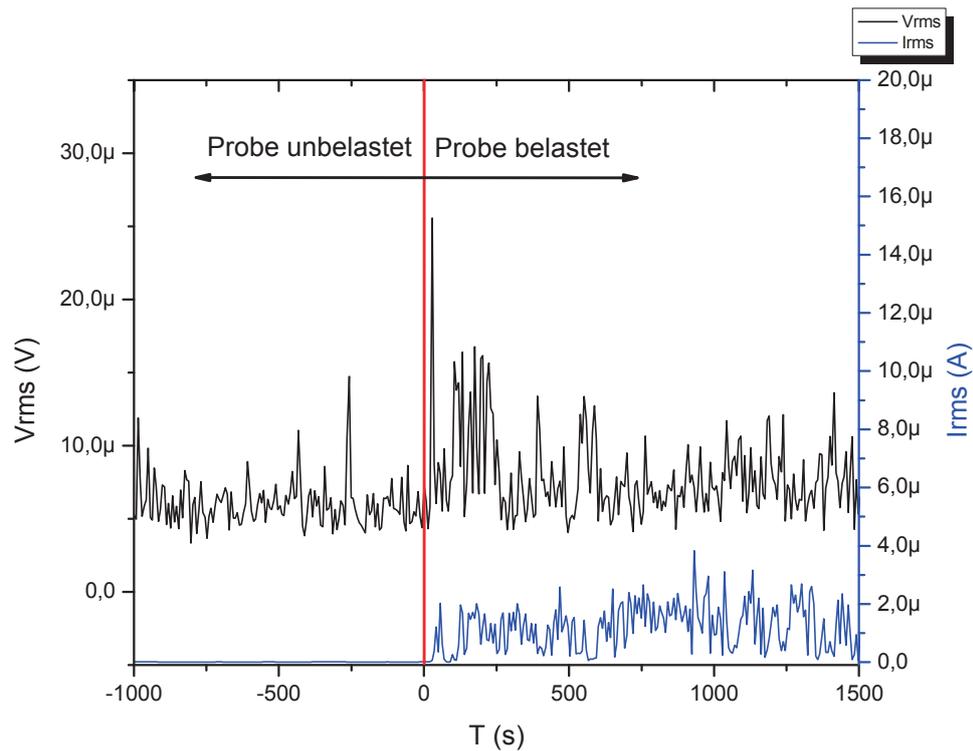


Abbildung 4.18 EN-Signale von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung unbelastet und bei Lastaufbringung bis auf das 1,1-facher der Streckgrenze

Abbildung 4.19 zeigt die Rauschsignale eines Versuches mit der Dauer von ungefähr einer Stunde. Deutlich zu erkennen ist das geringe Stromrauschen während der ersten 350 Sekunden, dem Bereich wo die Belastung der Probe noch im elastischen Teil liegt. Danach kommt es zu deutlichen Spitzen der Stromwerte. Die Anzahl der Ausschläge beim Spannungsrauschen steigen gegen Ende an. An der Oberfläche sind bei Versuchsabbruch deutliche Risse, wie in Abbildung 4.21 rechts ersichtlich, erkennbar.

Abbildung 4.20 zeigt die EN Ereignisse bei einem Versuch mit der Dauer von ungefähr fünf Minuten. Wieder zeigt sich wenig Stromrauschen, während der Zeit der elastischen Belastung der Probe. Nach dem Eintreten in den plastischen Bereich sind ein stärkeres Spannungsrauschen, sowie einige Stromtransienten von ungefähr 2μA zu beobachten, worauf hin der Versuch abgebrochen wurde. Es zeigen sich einige kleine Risse von bis zu 50μm Länge an der Oberfläche, siehe Abbildung 4.21 links.

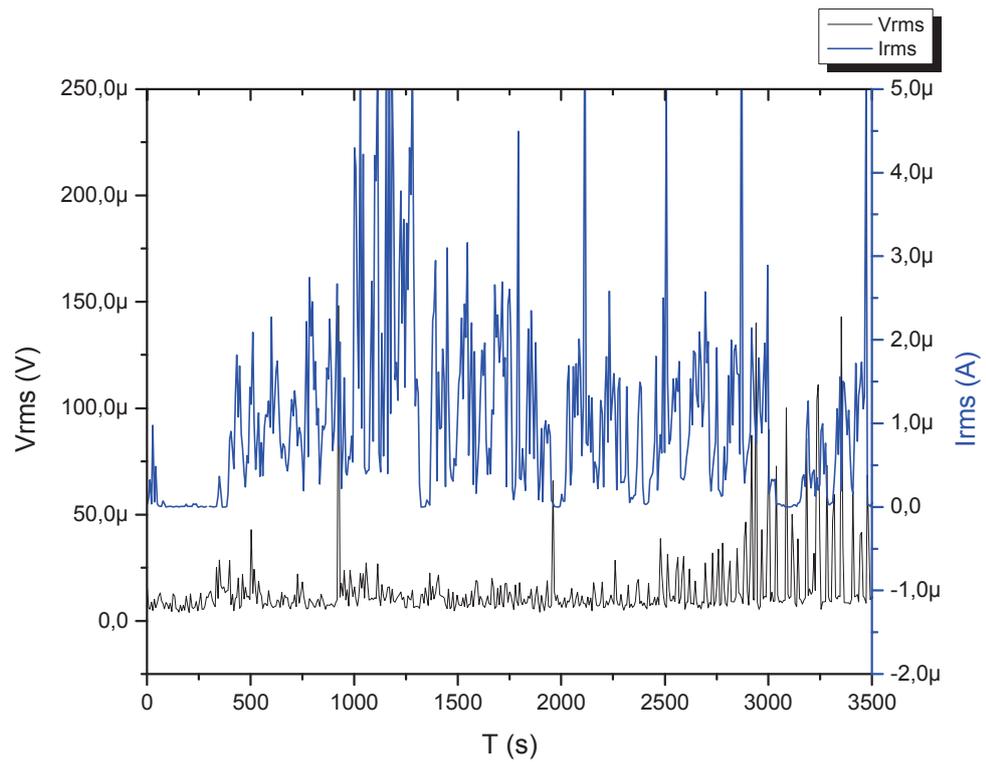


Abbildung 4.19 EN Signale von P559 in 129°C 32% CaCl₂ Lösung; nach der Lastaufbringungsphase wird die Probe mit dem 1,1-fachen der Streckgrenze belastet

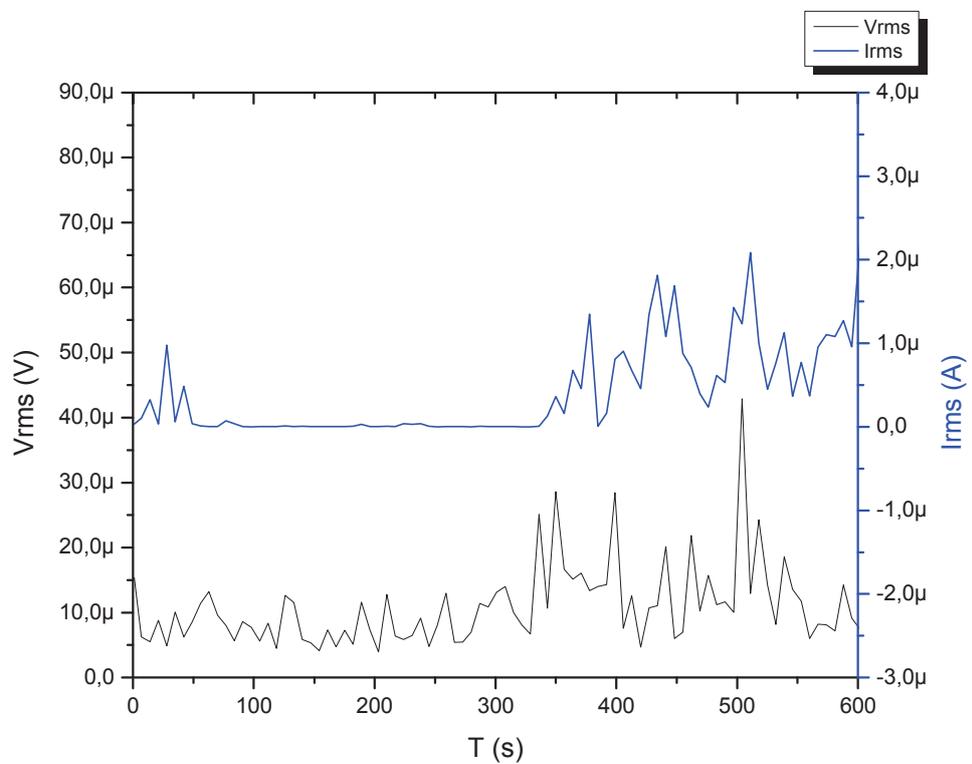


Abbildung 4.20 EN Signale von P559 in 129°C 32% CaCl₂ während Lastaufbringung und Halten beim 1,1-fachen der Streckgrenze

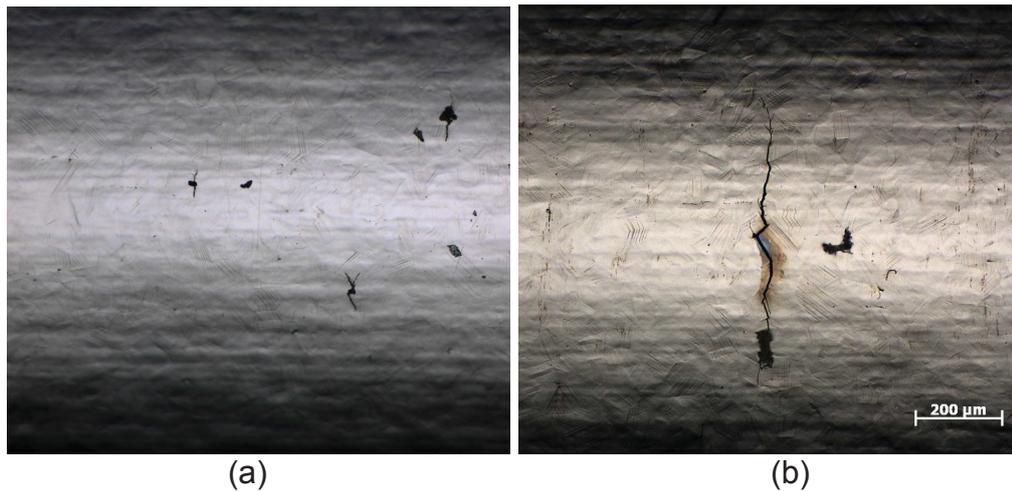


Abbildung 4.21 Oberflächenrisse an P559 belastet in 129°C 32% CaCl_2 Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze: (a) nach 300 Sekunden und (b) nach 3600 Sekunden

4.3 Bildgebende Analysen

In Abbildung 4.22 ist das Rissnetzwerk eines durch SRK verursachten Risses in Fortpflanzungsrichtung gezeigt. Die Versuchsdauer betrug zwei Stunden. Die Risslänge an der Oberfläche war bei diesem Riss ungefähr 1 mm, die Risstiefe 300 μm . In der linken Abbildung ist der gesamte Riss erkennbar, rechts im Detail die Aufspaltung und Verzweigung des Risses in der Tiefe.

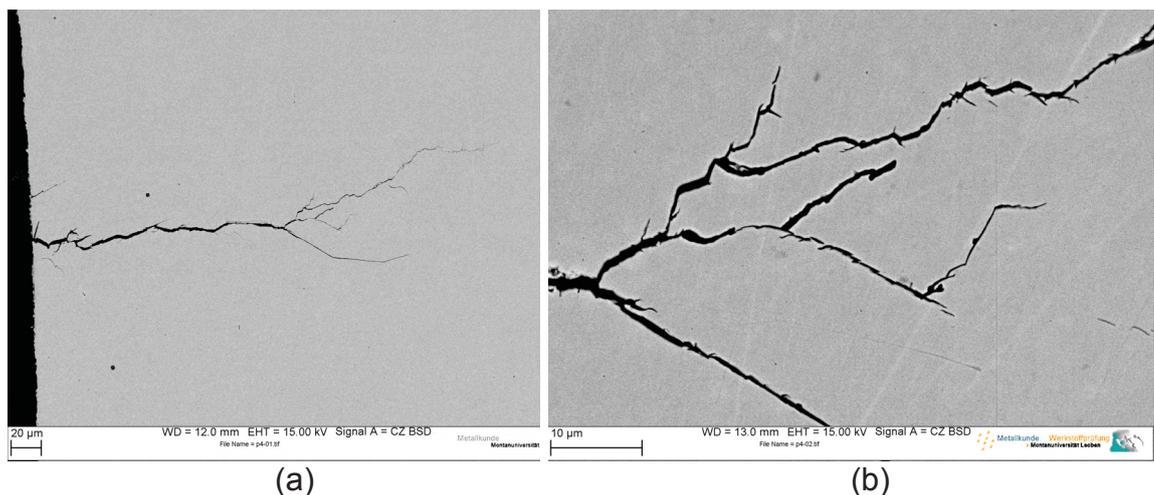


Abbildung 4.22 Rissnetzwerk ausgehend von der Oberfläche in die Tiefe von P559 belastet in 129°C 32% CaCl_2 Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 2 Stunden: (a) zeigt das gesamte Netzwerk, (b) im Detail die Verzweigungen

In Abbildung 4.23 ist die an Luft fertig gebrochene Bruchoberfläche einer durch SRK vorgeschädigten Probe zu sehen. Die an der Oberfläche sichtbaren Risse sind bis zu

200 μm lang. Die durch SRK hervorgerufenen Anrisse sind in der Abbildung einmal bei 12 Uhr und zweimal bei 4 Uhr erkennbar.

Abbildung 4.24 zeigt im Detail einen solchen Anriss. Bei weiterer Vergrößerung sind Rastlinien an der Rissfläche zu erkennen. Diese kommen durch das ständige Nachregulieren der Zugprüfmaschine um die durch Probenverlängerung fallende Belastung zu kompensieren, siehe Abbildung 4.25.

In Abbildung 4.26 ist ein kleiner Riss an der Oberfläche zu sehen. Weiters sind auch ausgetretene Gleitstufen an verschiedenen Körnern erkennbar.

Abbildung 4.27 zeigt die Vielzahl an ausgetretenen Gleitbändern an der Oberfläche nach Belastung der Probe.

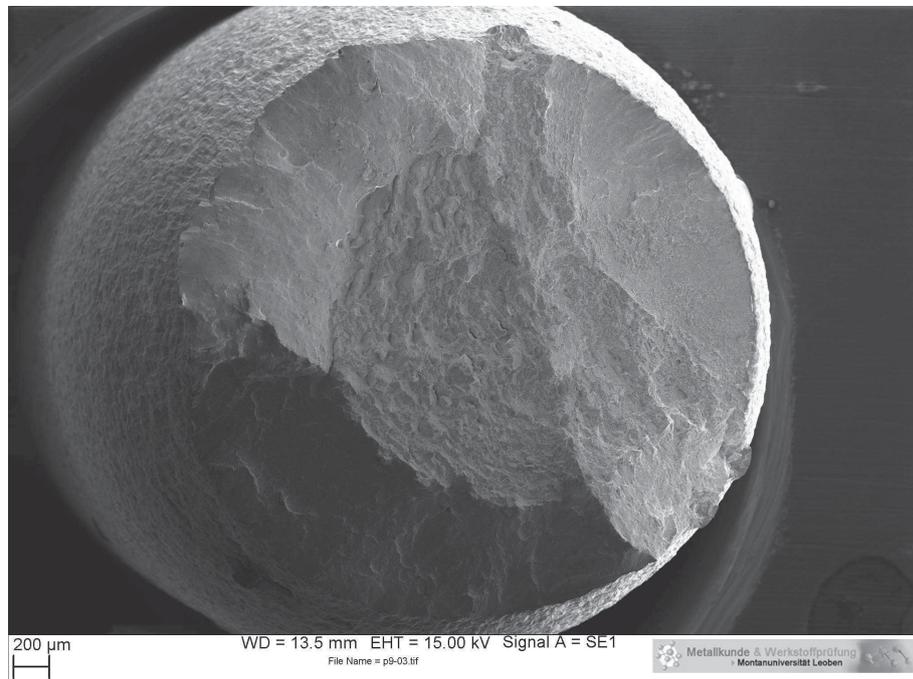


Abbildung 4.23 Bruchfläche von P559 belastet in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden

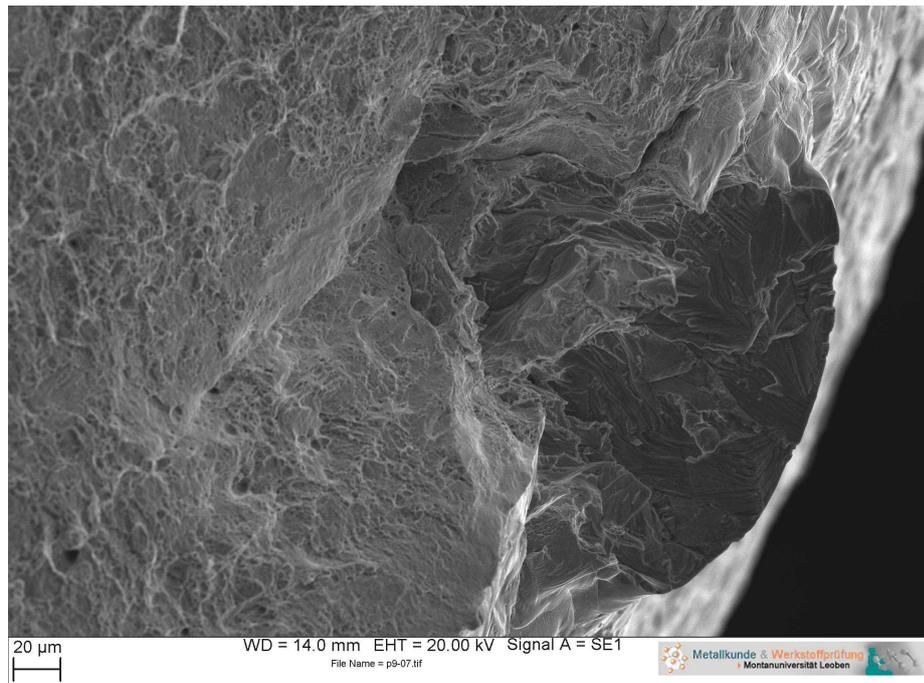


Abbildung 4.24 Detail der durch Spannungsrissskorrosion geschädigter Bereich einer Bruchoberfläche von P559 belastet in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden



Abbildung 4.25 Rastlinien an der Bruchfläche von P559 belastet in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden

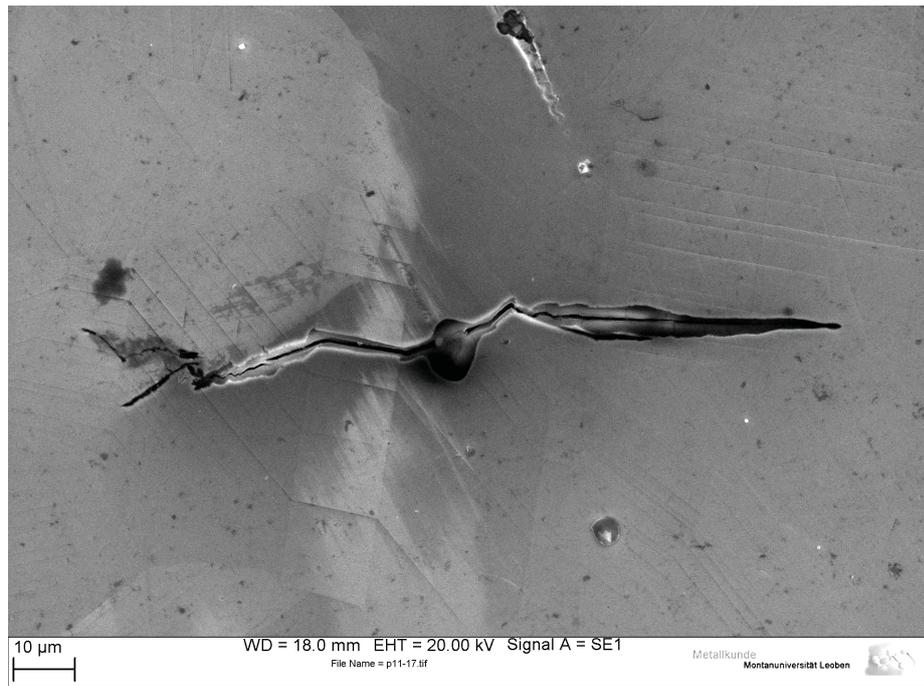


Abbildung 4.26 Initialriss an der Oberfläche von P559 belastet in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze und einer Versuchsdauer von 1,1 Stunden

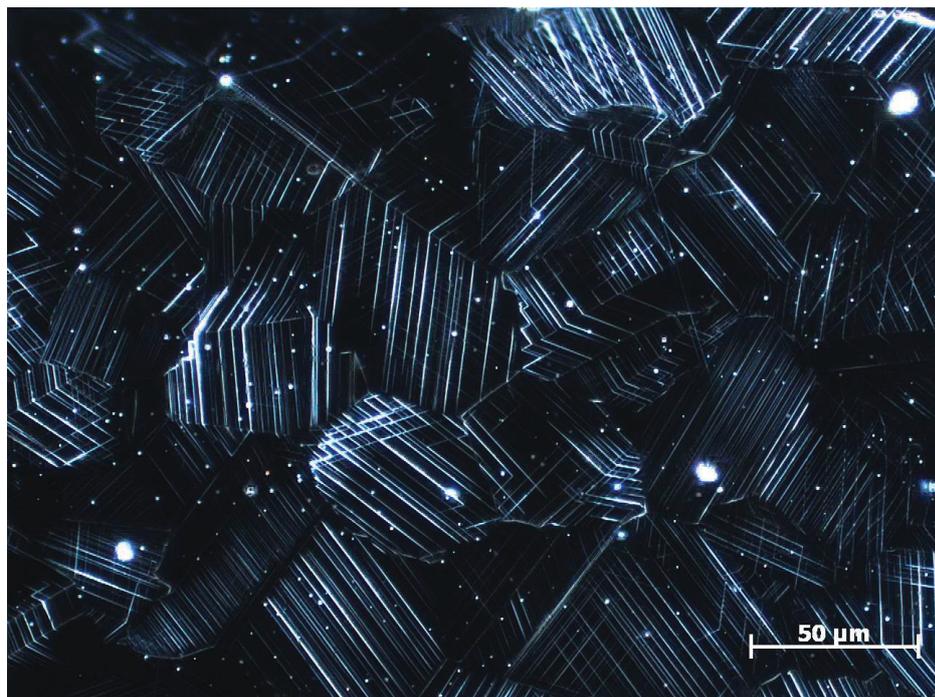


Abbildung 4.27 Ausgetretene Gleitstufen an der Probenoberfläche von P559 belastet in 129°C 32% CaCl₂ Lösung bei 1,1-fachem der Streckgrenze für 2 Stunden

5 Diskussion und Ausblick

Die gewählte Werkstoff- und Mediumskombination, zusammen mit der aufgebrachtten mechanischen Spannung und Temperierung zeigt schnell Schädigungen, die auf SRK zurückzuführen sind. Um nach kurzer Zeit die verwendeten Monitoringverfahren zu bewerten, erweist sich dieser in der Praxis unerwünschte Umstand als Vorteil.

Das sinkende Potential nach Erreichen des plastischen Bereichs zeigt, dass die Proben mit zunehmender Versuchsdauer unedler werden.

Die teilweise, in ihrer Häufigkeit und Intensität, unterschiedliche Schädigung bei gleichen Versuchszeiten und -bedingungen entsteht durch Unterschiede an der Probenoberfläche, welche die stochastische Initiierung von SRK beeinflusst.

5.1 Schallemissionsanalyse

Durch AE kann der Probenbruch eindeutig detektiert werden. Sowohl die Amplitudenwerte, die kumulative Energie als auch die Zahl der Events steigt in diesem Bereich merklich an. Auch die Zahl der gemessenen Events an der Stelle des Bruchs ist am höchsten.

Bei den Versuchen ohne Probenbruch, wo nur eher kleine Anrisse durch SRK initiiert werden, gestaltet sich die Zuordnung eines detektierten Schallsignals zu einem bestimmten Riss als schwierig. Es werden Events an Stellen registriert an denen durch die Isolation vom Medium keine Rissentstehung möglich ist und auch nach Versuchsende keine Schädigung feststellbar ist. Weiters sind die gemessenen Energien der Schallemissionen im Verhältnis zu den bei Bruch gemessenen um einen Faktor bis zu 200.000 kleiner. Bei diesen kleinen Energieniveaus steigt der Einfluss diverser Störsignale erheblich. Störsignale können durch die Mechanik der Zugprüfmaschine, Bewegungen in der Verschraubung zwischen Probe und Probenhalter, Reibvorgänge an den Dichtungen der Glaszelle mit der Probe, Wasserstoff- oder Dampfblasenentstehung im Medium, Pumpengeräuschen der Temperiereinrichtung, kondensierende Tropfen des Mediums und ähnliches mehr bedingt sein. Kontinuierliches Hintergrundrauschen wird durch das Ausblenden von Amplituden kleiner als 33 dB entfernt.

Bei langsamerer Lastaufbringung und folglich längerer Verweildauer der Probe im Medium zeigt sich trotz weniger Risse eine höhere kumulative Energie als bei Versuchen mit schneller Lastaufbringung. Versuche mit schneller Lastaufbringung und somit kurzer Verweildauer im Medium zeigen mehr Oberflächenrisse. Dies kann als Einfluss der Störsignale gewertet werden.

Nicht jedes Schallereignis wird an beiden Piezomikrofonen erkannt und kann somit nicht einem bestimmten Ort an der Probe zugeordnet werden. Dies kann an einer unterschiedlich guten Kopplung und Dämpfung der Schallübertragung in den jeweiligen Probenverschraubungen liegen, als auch in einem nicht gleich guten Kontakt der jeweiligen Probenhalterung mit dem Mikrofon. Eher unwahrscheinlich sind unterschiedliche Dämpfungen hervorgerufen durch Materialinhomogenitäten.

Kleinste Risse werden nicht eindeutig mittels AE detektiert. Da die elastischen Wellen, die im Werkstoff bei Rissentstehung und Rissfortpflanzung entstehen, als unveränderliche Größe bei AE gelten, kann eine Verbesserung der Detektierbarkeit kleinerer Defekte nur im Optimieren der Messmethode liegen. Folgende Punkte sind bei zukünftigen Untersuchungen zu berücksichtigen:

- Das Auftreten möglichst aller Störsignale soll verhindert werden. Können Störsignale nicht vermieden werden, sollen diese möglichst aus dem Ergebnis entfernt werden.
- Die örtliche Position der Piezomikrofone sollte möglichst nahe an der Schallemission liegen. Eine sehr gute Kopplung Mikrofon-Werkstoff soll sichergestellt sein.
- Bei der Datengenerierung ist auf die richtige Wahl der Mikrofone (Sensibilität, Frequenzbereich) sowie der Verstärker (Hoch- und Tiefpasseigenschaften, Signalverstärkung) zu achten.
- Bei der Datenverarbeitung ist darauf zu achten, dass eine gute Filterung und Charakterisierung der Bursts sichergestellt ist. So werden möglichst nur Daten die charakteristisch für Aktivitäten an der Oberfläche, wie austretende Gleitstufen, Rissinitiierung und Risswachstum in die Auswertung aufgenommen. Andererseits ist auch darauf Wert zu legen, dass diese nicht durch Filtermaßnahmen weggelassen werden.

5.2 Elektrochemisches Rauschen

Bei den Versuchen an Aluminiumproben zeigt sich ein eindeutiges Bild: Durch die gewählte Werkstoff- und Mediumskombination können EN-Effekte praktisch ein- und ausgeschaltet werden.

Bei den untersuchten Stahlproben erweist sich eine kleinere aktive Probenoberfläche von Vorteil, da dadurch einzelne Rauschspitzen besser erkennbar werden. Eine große Probenoberfläche resultiert in ein breites Rauschband ohne erkennbare Spitzen. Göllner [27] beschreibt dies, wie in Abbildung 5.1 schematisch zu sehen ist, mit dem Einfluss der Signalüberlagerung infolge zu großer Probenoberfläche. So kommt es bei einer großen Fläche zu einer scheinbaren Verringerung des Rauschens trotz Vervielfachung der einzelnen Rauschsignale.

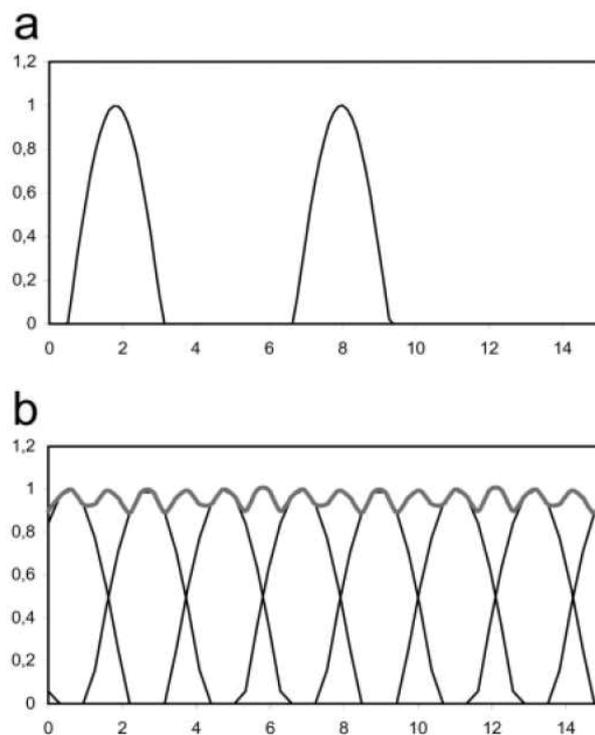


Abbildung 5.1 Signale bei kleiner (a) und großer (b) Probenoberfläche [27]

Vor allem beim Stromrauschen kann beobachtet werden, dass dieses praktisch ohne mechanische Beanspruchung des Werkstoffes nicht vorhanden ist und im Bereich der elastischen Beanspruchung nur minimale Werte annimmt. Ab dem Eintreten von plastischer Verformung werden stärkere Ausschläge registriert.

Schon nach wenigen Transienten beim Stromrauschen können kleine Risse an der Oberfläche nachgewiesen werden.

Die Stromstärke der EN-Messungen liegt bei manchen Versuchen im Bereich von nA, bei anderen im Bereich von μA . Dieser Umstand ist vor allem auf die unterschiedliche Stärke der Passivschicht zurückzuführen, die sich aufgrund unterschiedlicher Auslagerungszeiträume nach dem elektrochemischen Polieren ergibt. Das Potentialrauschen liegt bei allen Versuchen im Bereich von einigen μV . Durch den Aufbau der Versuchsanlage in einem Faradayschem Käfig aus gelochtem Aluminiumblech werden keine elektrischen Störsignale gemessen.

Für weitere Versuche ist die Überlegung anzustellen ob das automatisierte Generieren von einzelnen Datenpunkten aus kleinen Zeitblöcken, wie in dieser Arbeit verwendet, oder das Aufzeichnen der gesamten Daten, wie beispielsweise von Legat in Abbildung 2.21 gezeigt, von Vorteil ist. Auf jeden Fall sind die Aufzeichnungsfrequenz und die Blockdauer auf den jeweiligen Werkstoff und die Probengröße anzupassen.

5.3 Rissflächen und Oberfläche

Die an der Luft aufgebrochenen, durch SRK vorgeschädigten Bruchflächen zeigen glatte Bereiche, die auf transkristalline SRK hindeuten. Wie im theoretischen Teil erwähnt, führt das zu stärkeren AE Signalen als bei interkristalliner Schädigung.

Die für einen Versuch unter konstanter Last ungewöhnlichen Rastlinien resultieren aus dem ständigen, automatischen Nachregulieren der Last, wenn diese durch Probenverlängerung leicht abfällt.

Das durch das Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungs-Modell geforderte Austreten von Gleitstufen an der Oberfläche zum Initiieren von SRK kann gut beobachtet werden.

5.4 Ausblick

Wie auch schon in anderen, zuvor erwähnten Arbeiten gezeigt wurde, ist die AE Methode besonders im Endstadium der SRK aussagekräftig. Durch eine bessere Abstimmung der einzelnen Parameter der AE Methode kann eine genauere Detektion von immer kleineren Defekten erreicht werden.

Durch EN sind Risse schon in einem frühen Stadium detektierbar. Die gleichzeitige Anwendung sowohl von EN als auch AE, am besten mit weiteren

Monitoringverfahren kombiniert, erweist sich als sinnvoll. Dies sollte sowohl im Frühstadium als auch in der Endphase der Schädigung aussagekräftige Ergebnisse liefern. Das genaue Detektieren von Schädigungen am Werkstoff in einem frühen Stadium bleibt schwierig.

6 Zusammenfassung

Schallemission und Elektrochemisches Rauschen wird an Stahlproben unter Auftreten von Spannungsrisskorrosion gemessen.

Dazu wurden aus weichgeglühten austenitischen Cr-Ni- und Cr-Mn-Stählen Rundzugproben gefertigt. Diese wurden elektrochemisch poliert und anschließend ausgelagert, um eine ausreichende Passivierung sicherzustellen. Die Proben wurden unter konstanter Last über der Streckgrenze in einer korrosiven Lösung belastet. Die Lösung, hergestellt aus Kalziumchlorid, beinhaltet 32 Gewichtsprozent Chlorid und war auf 129°C temperiert.

Es wurden Versuche bis zum Probenbruch sowie kürzere bis zum Erkennen erster Risse an der Oberfläche durchgeführt. Das Potential sowie die Probenverlängerung wurden gemessen. Bilder des Rissnetzwerkes unter der Oberfläche, der Oberflächenrisse, sowie der Bruchflächen wurden mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop generiert.

Durch Schallemissionsanalyse (Acoustic emission) können Risse und Risswachstum unmittelbar vor und während des finalen Bruchs detektiert werden. Signale, die in der Anfangsphase der Schädigung generiert werden, können nicht eindeutig Rissen zugeordnet werden.

Bei den Untersuchungen mit Elektrochemischem Rauschen (Electrochemical noise) wird die Größe der dem Medium ausgesetzten Probenoberflächen variiert. Es können durch Stromrauschen kleine Risse im Anfangsstadium der Schädigung detektiert werden.

7 Abstract

Acoustic emission and electrochemical noise experiments are performed on steel specimens under conditions where stress corrosion cracking occurs.

Tensile test specimens are produced from annealed austenitic Cr-Ni and Cr-Mn steels. All specimens are electrochemically polished before being stored for a while in a desiccator to generate a passive surface. The specimens are loaded with a constant load over yield stress in a corrosive solution. The solution is a 32 wt% chloride solution, made from calcium chloride, heated to 129°C.

Some tests are performed until final fracture, others until the first small cracks are visible at the surface. The electric potential and the elongation are measured during the experiments. Images of the crack network subsurface, the surface cracks and the fracture surfaces are generated using light microscopy and scanning electron microscopy.

It was possible to detect cracks and rapid crack growth shortly before and during the final fracture by the use of acoustic emission. Signals generated before the final fracture could not to be assigned unambiguously to single cracks.

The size of the medium exposed sample surface was varied between experiments with electrochemical noise. It was possible to detect cracks in an early stage with the electrochemical noise method.

Literatur

- [1] J. W. von Goethe, Wilhelm Meisters Lehrjahre V, (1795/96)
- [2] G. Mori, Korrosionskunde, Skriptum, Montanuniversität Leoben (2005), 40-48
- [3] J. Kovac, C. Alaux, T. J. Marrow, Edvard Govekar, A. Legat; Correlations of electrochemical noise, acoustic emission and complementary monitoring techniques during intergranular stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel, Corrosion Science (2005), 2015-2025
- [4] M. Faller, P. Richner; Sicherheitsrelevante Bauteile in Hallenbädern: Werkstoffwahl und Kontrollierbarkeit, Schweizer Ingenieur und Architekt (2000), 364-370
- [5] EN 1330-9, Zerstörungsfreie Prüfung — Terminologie, Österreichisches Normungsinstitut (2009)
- [6] AMSY-6 System Specification, Vallen - Systeme GmbH (2008), 1-24
- [7] Schallemissionsprüfung Grundlagen – Gerätetechnik – Anwendungen, Vallen - Systeme GmbH (2008), 1-7
- [8] P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill (2000), 400-427
- [9] Verformungsinduzierte Schallemission, Effekte der Physik und ihre Anwendungen Hg. M. Ardenne, Harri (2005), 546-548
- [10] R.K. Miller, E. Hill, P.O. Moore; Nondestructive Testing Handbook, Acoustic Emission Testing (third ed.), vol. 6 American Society for Nondestructive Testing Inc., Ohio (2005)
- [11] D. Henning, Josef kaiser: his achievements in acoustic emission research, Mater. Eval., 46–2 (1988), 193–195
- [12] J. Kaiser, Untersuchungen über das Auftreten von Geräuschen beim Zugversuch, Dissertation, Technische Hochschule München, 1950.
- [13] R.W. Nicholas, Acoustic emission, Applied Science Publishers Ltd., London (1976)
- [14] P.E. Mix, Introduction to nondestructive testing: a training guide, John Wiley & Sons (2005), 15-33
- [15] B.F. Larson, Introduction to Acoustic Emission Testing, Center for Nondestructive Evaluation, Iowa State University (2011)

- [16] R. Van Nieuwenhove, R.-W. Bosch; Acoustic emission detection during stress corrosion cracking at elevated pressure and temperature, *Acoust. Emission*, 18 (2000), 293–299
- [17] M.G. Alvarez, P. Lapitz, J. Ruzzante; AE response of type 304 stainless steel during stress corrosion crack propagation, *Corrosion Science* 50 (2008), 3382–3388
- [18] P. Lapitz a, J. Ruzzante b, M.G. Alvarez; AE response of a-brass during stress corrosion crack propagation, *Corrosion Science* 49 (2007) 3812–3825
- [19] S. Yuyama, T. Kishi und Y. Hisamatsu, Fundamental aspects of AE monitoring on corrosion fatigue processes in austenitic stainless steel, *Journal of Materials for Energy Systems* (1984), 212-221
- [20] J. Kovac, M. Leban, A. Legat; An attempt to detect SCC by combined measurements of electrochemical noise and acoustic emission, *Mater. Corros.*(2007), 970–976
- [21] J. Kovac, M. Leban, A. Legat; Detection of SCC on prestressing steel wire by the simultaneous use of electrochemical noise and acoustic emission measurements, *Electrochim. Acta* (2007), 7607–7616
- [22] M. Leban, Z. Bajt, J. Kovac, A. Legat; Detection of SCC by the simultaneous use of electrochemical noise and acoustic emission, *Environment-Induced Cracking of Materials*, Elsevier (2008), 449–458
- [23] M. Leban, Z. Bajt, A. Legat; *Environment-Induced Cracking of Materials: Industrial Developments, Prediction and Evaluation*, Elsevier (2006).
- [24] W. Zhang, L. Dunbar, D. Tice; Monitoring of stress corrosion cracking of sensitised 304H stainless steel in nuclear applications by electrochemical methods and acoustic emission, *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems*, vol. 3(2)Maney Publishing (2008), 59–71
- [25] P. Lapitz a, J. Ruzzante b, M.G. Alvarez; AE response of a-brass during stress corrosion crack propagation, *Corrosion Science* 49 (2007) 3812–3825
- [26] Y.P. Kim, M. Fregonesea, H. Mazille, D. Feron, G. Santarini, Ability of acoustic emission technique for detection and monitoring of crevice corrosion on 304L austenitic stainless steel, *NDT&E International* 36 (2003) 553–562
- [27] J. Göllner, *Elektrochemisches Rauschen bei der Korrosion*, *Materials and Corrosion* (2004), 727-734
- [28] A. Heyn; *Rauschanalyse des Frühstadiums der Lochkorrosion*, Shaker (2005)
- [29] J. Göllner, *Elektrochemisches Rauschen unter Korrosionsbedingungen*, Habilitation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (2002)

- [30] P. Linhardt, G. Mori; Passivität, Elektrochemie und Korrosionsphänomene – Eine Einführung, 3-Länder-Korrosionstagung (2008), 4-12
- [31] J. Göllner, A. Heyn, M. Bierwirth; Untersuchungen zur Stabilität von Passivschichten, 3-Länder-Korrosionstagung (2008), 36-45
- [32] K. Grote, J. Feldhusen, Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer (2011), E97-E111
- [33] A. Heyn, J. Göllner, A. Burkert, Betrachtungen zur Auswertung von Rauschmessungen, Materials and Corrosion (2001), 406-412
- [34] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen: Korrosionsschadenkunde, Springer (1998), 285-297
- [35] H. Kaesche, Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems, Springer (2003), 420-524
- [36] R.H. Jones, Stress-Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation, ASM International (1992), 91-131
- [37] Y. Tan, Sensing localised corrosion by means of electrochemical noise detection and analysis, Sensors and Actuators (2009), 688–698
- [38] M. Leban, Z. Bajt, A. Legat; Detection and differentiation between cracking processes based on electrochemical and mechanical measurements, Electrochimica Acta(2004), 2795-2801
- [39] Y.Watanabe, T.Kondo, Current and Potential Fluctuation characteristics in IGSCC Processes of Stainless Steels, Corrosion 98, Paper 376
- [40] Y. Watanabe, T. Shoji, and T. Kondo; Electrochemical Noise Characteristics of IGSCC in Stainless Steels in pressurized high-temperature water, Corrosion 98, Paper 129
- [41] S. Holzleitner, Zum Mechanismus der chlorinduzierten Spannungsrisskorrosion hochlegierter austenitischer Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben (2008), 38-49