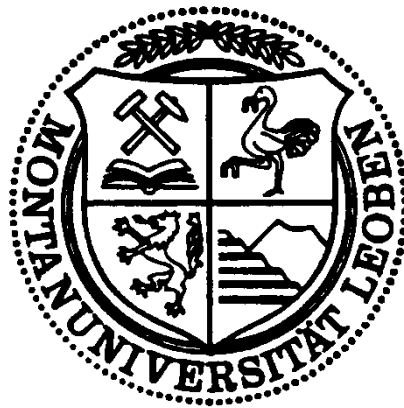


# Repassivierungskinetik von austenitischen Stählen



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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.

## **AFFIDAVIT**

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

---

Datum

---

Unterschrift

# Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde am CD-Labor für Örtliche Korrosion, am Lehrstuhl für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG in Kapfenberg durchgeführt.

Besonderer Dank gilt dem Leiter des CD-Labors für Örtliche Korrosion, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori, durch den ich eine großartige Betreuung in Form von konstruktiven Ideen und fachlichen Gesprächen erfahren durfte.

Einen erheblichen Beitrag an der Erstellung dieser Arbeit durch seine intensive Betreuer Tätigkeit hat Herr Dipl.-Ing. Clemens Vichytil, dem ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin.

Bei der Durchführung der praktischen Versuche war die Erfahrung von Herrn AR Hubert Falk notwendig, der mir mit seinem Engagement eine weitgehend reibungslose Versuchsdurchführung ermöglichte.

Bei dem interimistischen Leiter, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Thomas Meisel, und dem derzeitigen Leiter des Lehrstuhles für Allgemeine und Analytische Chemie, Herrn O. Univ.-Prof. Dr. Wolfhard Wegscheider, möchte ich mich für die Bereitstellung der Infrastruktur zur Durchführung der vorliegenden Arbeit bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bei den Mitarbeitern des CD-Labors für Örtliche Korrosion und dem Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft bedanken.

Da eine Diplomarbeit einen Lebensabschnitt beendet, möchte ich an dieser Stelle auch Personen erwähnen, die mich nicht nur bei der Erstellung dieser Arbeit, sondern während der gesamten Studienzeit unterstützt haben:

Juliane Koch, Markus Zechner, Marc Wehle, Georg Seidl und Micheal Taschauer möchte ich mich für die zahlreichen gemeinsamen Stunden während der vergangenen Studienjahre bedanken.

Für die heimatliche Unterstützung verantwortlich sind Anita Broser und Georg Huttora, die stets ratgebend zur Seite standen.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich meinen Eltern, ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Vor allem möchte ich meiner Mutter danken, die mit Ihrer Fürsorglichkeit während meiner Studienzeit einen wesentlichen Anteil an der Erstellung dieser Arbeit hat. Weiters möchte ich mich bei meinen Verwandten, insbesondere bei Adelheid, Anton und Stefanie Steiner, für die stets unterstützenden Worte, bedanken.

Familie Holzwarth danke ich für die großartige Unterstützung in den vergangenen Jahren des Studiums und insbesondere für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Den größten Dank möchte ich meiner Freundin Christine Holzwarth zusprechen, die mich in den vergangenen Jahren durch das Studium begleitet hat.

Diese Arbeit möchte ich meinem verstorbenen Vater Franz Umgeher und meinem verunglückten Cousin Florian Steiner widmen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. THEORETISCHER TEIL</b>	<b>2</b>
2.1 GRUNDLAGEN	2
2.1.1 <i>Repassivierungskinetik</i>	5
2.1.2 <i>Einflussgrößen</i>	9
2.1.2.1 Chemische Zusammensetzung	9
2.1.2.1.1 Legierungselement Chrom	9
2.1.2.1.2 Legierungselement Molybdän	10
2.1.2.1.3 Legierungselement Stickstoff	11
2.1.2.1.4 Legierungselement Wolfram	13
2.1.2.1.5 Legierungselement Nickel	14
2.1.2.2 Elektrolytzusammensetzung	16
2.1.2.3 Temperatur	20
2.1.2.4 Umformgrad	21
2.1.2.5 Schädigungsgeschwindigkeit	22
2.1.2.6 Anodenpotential	23
2.1.2.7 Schichtdickenaufbau	26
2.1.3 <i>Repassivierungskinetik und Spannungsrissskorrosion</i>	29
2.2 MESSMETHODEN FÜR REPASSIVIERUNGSKINETIK	32
2.2.1 <i>Guillotine-Elektrode</i>	32
2.2.2 <i>Ritz-Test</i>	34
2.2.3 <i>Rotationsritz-Test</i>	36
2.2.4 <i>Methode der langsamen Elektrodendehnung</i>	39
2.2.5 <i>Mikro-Indentation</i>	41
2.2.6 <i>Repassivierungsversuch unter Zuhilfenahme eines Lasers</i>	44
2.3 LITERATURÜBERBLICK	45

---

<b>3. PRAKTISCHER TEIL</b>	<b>50</b>
3.1 WERKSTOFFE UND MEDIEN	51
3.2 VERSUCHSAUFBAU	52
3.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	53
<b>4. ERGEBNISSE</b>	<b>56</b>
4.1 REPASSIVIERUNGSKURVEN	56
4.1.1 <i>Temperatureinfluss</i>	61
4.1.2 <i>Medieneinfluss</i>	74
4.1.3 <i>Werkstoffeinfluss</i>	79
<b>5. DISKUSSION</b>	<b>85</b>
5.1 MESSMETHODE	85
5.2 TEMPERATUREINFLUSS	87
5.3 MEDIENEINFLUSS	90
5.4 WERKSTOFFEINFLUSS	91
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>93</b>
<b>7. AUSBLICK</b>	<b>95</b>
<b>8. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>96</b>

# 1. Einleitung

Die Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG erzeugt austenitische rostfreie Stähle, die in ihrer Anwendung neben mechanischen Belastungen auch korrosiven Beanspruchungen ausgesetzt sind. Diese Arten von Stählen erzeugt an ihrer Oberfläche eine natürliche Schutzschicht, die erst den Einsatz in aggressiven Medien ermöglicht. Wird diese schützende Passivschicht durch mechanische oder chemische Einwirkung zerstört, so kann der Werkstoff seine Immunität verlieren. Die Folge ist ein korrosiver Angriff, welcher in weiterer Folge auch zum mechanischen Versagen dieser Konstruktion führt.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, herauszufinden, wie schnell sich die Passivschicht nach einer oberflächlichen Beschädigung in einer korrosiven Lösung wieder bildet. Dafür wurden drei verschiedene austenitische Legierungen und ein ferritischer Chromstahl für Untersuchungszwecke herangezogen. Als Austeniten werden die CrNiMo legierten Stähle und die wirtschaftlicheren CrMnN-Stähle verwendet. Beide Legierungen wurden im lösungsgeglühten und kaltverfestigten Zustand geprüft. Der Ferrit wurde nur im lösungsgeglühten Zustand untersucht. Um einen Medieneinfluss festzustellen, wurden die Versuche in einer 43 wt%  $\text{CaCl}_2$  und einer 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  Lösung durchgeführt. Auch die Temperaturabhängigkeit des Repassivierungsverhaltens der Stähle wurde untersucht.

Am CD-Labor für Örtliche Korrosion wurde ein Repassivierungsprüfstand entworfen und gebaut, der, nach der Entwicklung einer geeigneten Messmethodik, als Versuchsstand für die Untersuchungen herangezogen werden konnte.

Das Ziel der Untersuchung war es, eine temperatur-, medien-, zustands- und werkstoffabhängige Aussage über das Repassivierungsverhalten zu erhalten. Gleichzeitig sollte eine aussagekräftige Darstellung der Messergebnisse gefunden werden.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Grundlagen

#### **Passivität:**

„Als Passivität bezeichnet man die bei einigen (passivierbaren) Metallen auftretende Erscheinung, in einem bestimmten Potenzialbereich praktisch nicht korrodiert zu werden.“

[1] Diese Passivität wird in Form einer schützenden Passivschicht von wenigen Nanometern ( $10^{-9}$  m) Dicke erreicht. Diese Schicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sie dicht, fest haftend, elektrisch leitend oder nichtleitend sein kann.

#### **Passivierbare Metalle:**

Metalle können in passivierbare und nicht passivierbare Metalle unterteilt werden.

Besonders unedle Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe ein stark negatives Potential aufweisen, neigen zur Bildung von Schutzschichten. Dazu gehören Chrom, Aluminium, Magnesium, Titan und Zink [2]. In dieser Arbeit wurden Proben aus Edelstahl verwendet, die mit Chrom, Nickel, Molybdän, Stickstoff und Mangan legiert sind. Die Passivschicht der Edelstähle besteht hauptsächlich aus einer Chromoxid/Chromhydroxidschicht, die sich spontan in feuchter Atmosphäre ausbildet.

Nicht passivierbare Metalle sind Eisen und Kupfer. Derartige Metalle bilden zwar unter atmosphärischen Bedingungen ebenfalls eine Oxidschicht, jedoch ist diese weder dicht, noch haftet sie fest am Grundmaterial. Diese Schichten lagern sich als Korrosionsprodukte, bei Eisen auch umgangssprachlich als „Rost“ bezeichnet, an der Oberfläche der Metalle ab [3].

Es gibt zwei Möglichkeiten, eine Passivschicht auf einer metallischen Oberfläche zu erzeugen, über das Anlegen eines Potentials oder durch die Reaktion mit einem passivitätserzeugenden Elektrolyten. Die elektrochemische Passivierung wird durch das Anlegen im Passivbereich des Metalles erreicht. Der passive Bereich ist jener mit konstant niedriger Stromdichte (Abbildung 1). Im Passivbereich tritt praktisch keine gleichförmige Korrosion auf. Vor und nach dem Passivbereich (aktiver und transpassiver Bereich) steigen die Stromdichten an und es kommt zur schnellen Auflösung des Werkstoffes.



Die zweite Möglichkeit, eine Passivschicht zu erzeugen, bietet die chemische Passivierung. Für Eisen benötigt man ein stark oxidierendes Medium, um eine Passivschicht zu erzeugen, beispielsweise konzentrierte Salpetersäure [4].

Einen kurzen Überblick über verschiedene Passivschichten unterschiedlicher Metalle zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Typische Daten von Passivfilmen. Dichte  $\rho$ , Oxidschichtdicke  $d_o$  [5]

Metall	Oxide	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	$d_o$ [nm]
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-3.4	2-4.3
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Cu	Cu <sub>2</sub> O		
	CuO	6	
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.2	
Mo	MoO <sub>3</sub>	4.5	3.3
Ni	NiO/NiOOH		
Ti	TiO <sub>2</sub>	3.4-4.2	1.3-5.4
V	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4-4.3	5
Zr	ZrO <sub>2</sub>	5.5-5.8	1.7-5.3
Zn	ZnO		

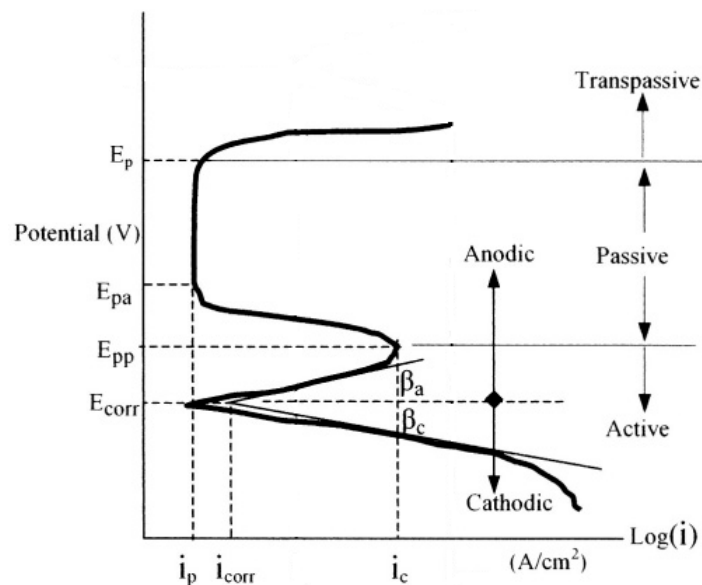


Abbildung 1: Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls [3]

## Repassivierung:

Unter Repassivierung versteht man den Ablauf nach einer Passivschichtschädigung; ein spontan, wiederholtes Aufbauen und somit Ausheilen der Passivschicht [4]. Eine oberflächliche Verletzung der Passivschicht kann durch erosive oder abrasive Einwirkungen sowie plastische Deformationen erzeugt werden.

Die spontane Bildung der Passivschicht hängt von Temperatur, pH-Wert, Medium, Zeit, Potential, Strömungsgeschwindigkeit des Mediums, dem Metall bzw. Legierungen und den Legierungselementen ab [1, 4, 6]. Eine passivierte Oberfläche wird gleichförmige Korrosion in einem spezifischen Medium verhindern. Mechanische Belastung und ungünstige Umgebungsbedingungen können dennoch zu Loch- oder Spaltkorrosion, Spannungsrisskorrosion, Schwingungsrisskorrosion oder strömungsinduzierter Korrosion führen.

Verschiedene Legierungselemente beeinflussen die Passivschicht von Edelstählen erheblich. Einen Überblick gibt die Abbildung 2.

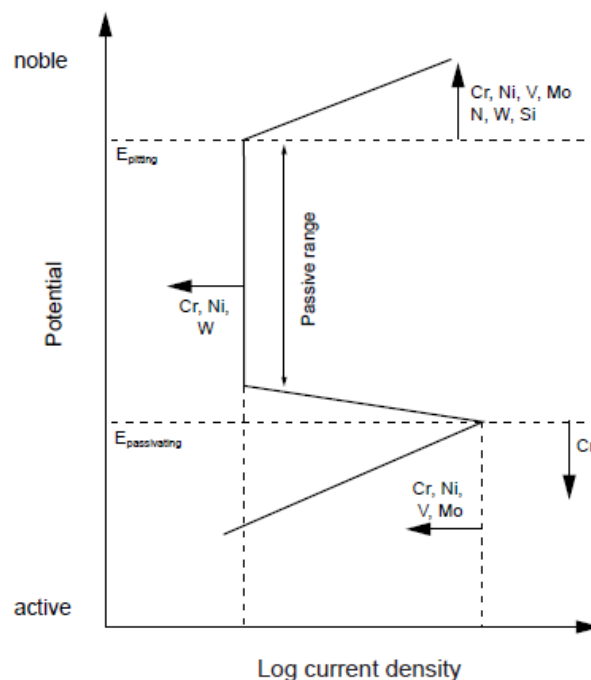


Abbildung 2: Schematische Zusammenfassung der Effekte der einzelnen Legierungselemente auf I-U-Kurve [7]

### 2.1.1 Repassivierungskinetik

Um die in den nächsten Kapiteln gezeigten Abbildungen besser verstehen zu können, soll an dieser Stelle ein Repassivierungskinetikmodell, das in vielen Literaturstellen verwendet wird, erklärt werden. Es verknüpft die tatsächlich gemessenen Messdaten mit mathematisch-physikalischen Formalismen. In Anlehnung an den von *E.A.Cho*, *C.K.Kim*, *J.S.Kim*, *H.S.Kwon* [8] bzw. *H.S.Kwon*, *E.A.Cho*, *K.A.Yeom* [9] erläuterten Ritzversuch (2.2.2) kann mit Hilfe von empirischen Zusammenhängen eine Annäherung des tatsächlichen Verlaufes der Stromdichte über die Zeit formuliert werden.

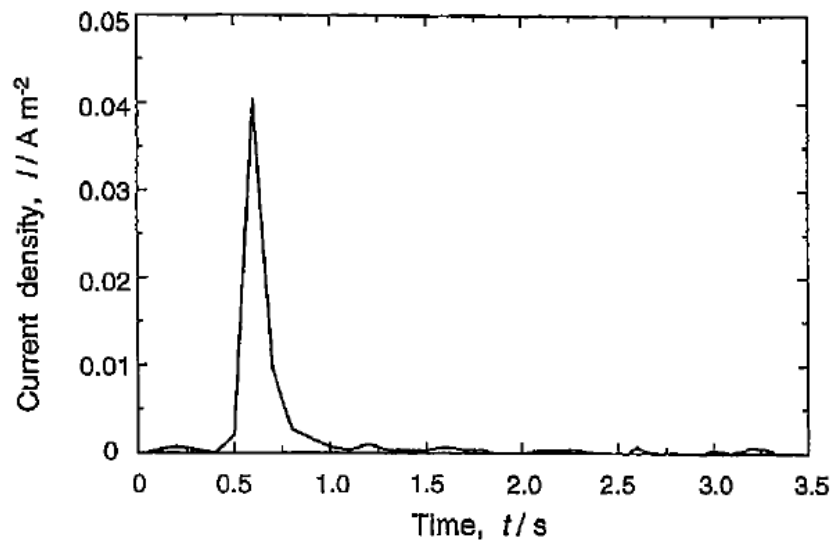


Abbildung 3: Stromdichte-Übergangskurve einer repassivierfähigen Stahlprobe in 1 kmol/m<sup>3</sup> NaCl + 0.1 kmol/m<sup>3</sup> HCl Lösung nach Einbringung einer Oberflächenschädigung. [10]

In Abbildung 3 ist beispielhaft das Repassivierungsverhalten eines Werkstoffes gezeigt. Dabei wird die gemessene anodische Stromdichte  $i(t)$  über die Zeit ( $t$ ) aufgetragen. Die Stromdichte steigt nach der Oberflächenschädigung sprunghaft bis zu einem Maximum an. Danach folgt ein schneller Abfall der Stromdichte auf die Ausgangsstromdichte. Diese sehr geringe Stromdichte von nahezu 0 A/m<sup>2</sup> wird als Passivstromdichte bezeichnet und stellt den passiven Zustand der Probe dar. Um einen qualitativen Repassivierungsstrom zu beschreiben, kann der folgende empirische Formalismus herangezogen werden:

$$i(t) = at^{-\alpha} \quad [\text{A/cm}^2]$$

Formel 1

Beziehungsweise durch Logarithmieren erhält man:

$$\log i(t) = -\alpha \log t + k \quad [-]$$

Formel 2

wobei  $i(t)$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] die Stromdichte in Abhängigkeit der Zeit  $t$  [s] ist;  $\alpha$  [-] der Repassivierungskinetik-Exponent. Dieser Exponent ist eine Konstante für eine spezifische Material/Medium-Kombination; je größer  $\alpha$ , desto höher ist die Repassivierungsrate (Abbildung 4). Die Repassivierungsrate gibt Auskunft über die zeitliche Änderung des Repassivierungsstromes nach der Aktivierung einer passiven Oberfläche. Dabei steigt die Repassivierungsrate mit sinkender Repassivierungszeit [11];  $a$  [ $\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ] und  $k$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] sind Konstanten, die mit der Oxidationsrate des blanken Metalls in Verbindung stehen. Nach der Messung einer Stromdichte-Übergangskurve lässt sich mit Hilfe von Formel 2 [9, 12, 13, 14, 15] der Repassivierungsexponent  $\alpha$  und die Konstante  $k$  aus der Auftragung in Abbildung 4 ermitteln.

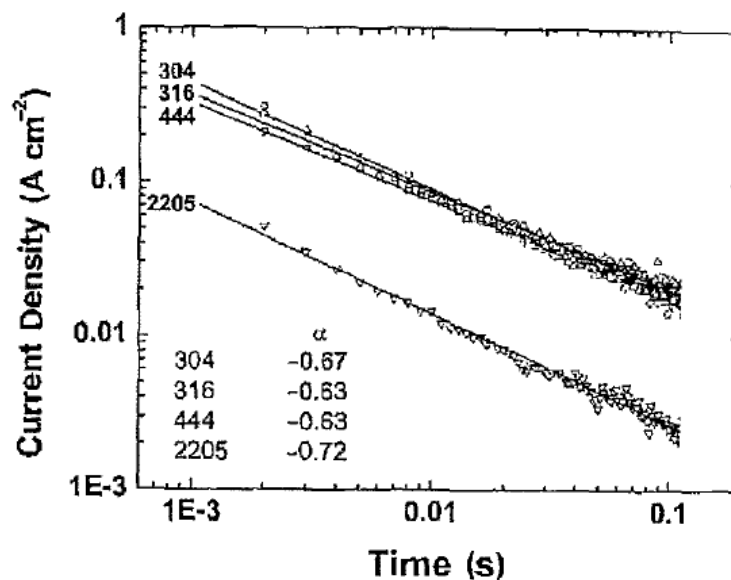


Abbildung 4: Auftragung von  $\log i(t)$  über  $\log t$  bei einem Ritzversuch von unterschiedlichen Stählen [11]

Das „*high field ion conduction model*“ erklärt die Repassivierungskinetik von rostfreien Stählen in chloridhaltigen Lösungen [16]. Übereinstimmend zu diesem Modell wird die Ionenleitfähigkeitsrate durch dünne Filme während der Repassivierung durch die Formulierung von *Marshall* und *Burstein* [17] sowie *Graham, Brookes* und *Bayles* [15] ausgedrückt mit:

$$i(t) = Ae^{\frac{BV}{h(t)}} \quad [\text{A/cm}^2] \quad \text{Formel 3}$$

Dabei sind A [A/cm<sup>2</sup>] und B [nm/V] Filmwachstumskonstanten, die in Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie für Ionenmigration in die Passivschicht stehen (steigendes B verursacht höhere Ionenleitfähigkeit durch die Passivschicht [9]); V [V] ist der Potentialverlust, der durch den Film erzeugt wird; h(t) [cm] bezeichnet die über die Zeit veränderliche Schichtdicke. Weiters kann der gemessene Anodenstrom während der Repassivierung mit der Ladungsdichte  $q(t)$  [C/cm<sup>2</sup>] in folgenden Zusammenhang gebracht werden, wobei der detektierte Strom nicht die Metallauflösung berücksichtigt:

$$q(t) = \frac{zF\rho}{M} * h(t) \quad [\text{C/cm}^2] \quad \text{Formel 4}$$

z [-] ist die Anzahl der Elektronen, die bei einem Ladungstransfer zwischen den Ionen entstehen; F [C/mol] ist die Faraday-Konstante;  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] die Filmdichte (Tabelle 1) und M [g/mol] die molekulare Masse des Films. Durch Kombinieren von Formel 3 [9, 14, 15, 18] und Formel 4 [15, 17] erhält man:

$$\log i(t) = \log A + \frac{BVzF\rho}{2.3Mq(t)} = \log A + \frac{cBV}{q(t)} \quad [-] \quad \text{Formel 5}$$

$$c = \frac{zF\rho}{2.3M} \quad [\text{C/cm}^3] \quad \text{Formel 6}$$

In Übereinstimmung mit Formel 5 [9, 14, 15, 11, 17, 19, 20] ist die logarithmisch aufgetragene Stromdichte  $\log i(t)$  linear proportional zur reziproken Ladungsdichte  $1/q(t)$  mit der Steigung  $cBV$ , wobei  $c$  laut Formel 6 berechnet werden kann. Für rostfreie Stähle wird der Faktor  $c$  als eine Konstante angenommen, welche sich aus folgenden Konstanten zusammensetzt:

- $z=3$  Anzahl der Elektronen
- $\rho=5,24 \text{ g/cm}^3$  Schichtdicke (Mittelwert von  $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=5,27 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=5,21 \text{ g/cm}^3$  siehe Tabelle 1)
- $M=156 \text{ g/mol}$  molekulare Masse (Mittelwert von  $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=160 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=152 \text{ g/mol}$ )
- A und B sind Filmwachstumskonstanten, die unabhängig vom pH-Wert der Lösung sind [18, 19, 21]

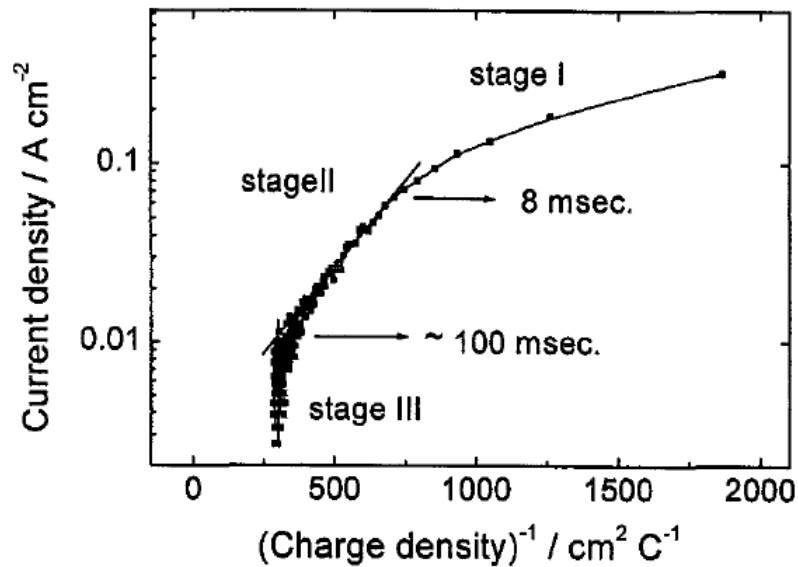


Abbildung 5: Auftragung von  $\log i(t)$  vs.  $1/q(t)$  von einem Fe-29Cr in einer 1 M  $\text{MgCl}_2$  Lösung bei 50 °C bei einem angelegten Potenzial von -300 mV [8]

Abbildung 5 zeigt den linearen Zusammenhang nach Formel 5, wobei die Stromdichte über die reziproke Ladungsdichte aufgetragen ist. Stage I kennzeichnet den beginnenden Repassivierungsbereich mit hoher Stromdichte gleich nach dem Ritzen (vergleiche dazu Abbildung 3). Aufgrund der sehr kurzen Dauer von Stage I ergibt sich eine kleine Ladungsdichte, aber ein großer Ladungsdichten-Unterschied zwischen den kurzen Zeitintervallen. Stage II ist der Übergangsbereich zwischen der sehr raschen Reduzierung der Stromdichte und dem Bereich, in dem sich nach langer Zeit der Repassivierungsstrom eingestellt hat. In Stage II sinkt die Stromdichte nicht mehr so schnell wie in Stage I, auch wenn das in der logarithmischen Darstellung so scheint. Die Ladungsdichten steigen weiter, weil noch immer ein kleiner Strom fließt. In Stage III, nähert sich der Strom der Ruhestromdichte an. Die Änderungen der Ladungsdichten sind verschwindend klein, weil kaum Strom fließt. [8]

Die Steigung der Kurve in Stage II wird in der Literatur mit der Abkürzung cBV bezeichnet (vergleiche Formel 5).

## 2.1.2 Einflussgrößen

### 2.1.2.1 Chemische Zusammensetzung

Korrosionsbeständige Stähle sind in der Regel hochlegierte Stähle. Als Maß für die Lochfraßbeständigkeit wird bei hochlegierten Werkstoffen der PREN-Wert angegeben. Die Abkürzung PREN steht für „*Pitting Resistance Equivalent Number*“, und kann unterschiedlich ermittelt werden [22]. In der Literatur finden sich verschiedene empirische PREN-Formalismen, wobei Formel 8 für austenitische Legierungen [7] und Formel 10 für Duplex Stähle [23, 24] extra ausgewiesen sind:

$$PREN_{16} = \% Cr + 3,3 * \% Mo + 16 * \% N [7] \quad \text{Formel 7}$$

$$PREN_{20} = \% Cr + 3,3 * \% Mo + 20 * \% N [22] \quad \text{Formel 8}$$

$$PREN_{30} = \% Cr + 3,3 * \% Mo + 30 * \% N [7] \quad \text{Formel 9}$$

$$PREN_W = \% Cr + 3,3 * \% Mo + 16 * \% N + 0,5 * \% W [23, 24] \quad \text{Formel 10}$$

Der Einfluss der Legierungselemente des PREN-Wertes sowie der Einfluss von Nickel auf das Repassivierungsverhalten wird in den folgenden Punkten erläutert.

#### 2.1.2.1.1 Legierungselement Chrom

Ab einem Chromgehalt >12 wt% bilden Stähle unter atmosphärischen Bedingung spontan eine spröde, festhaftende und vor allem dichte Oxidschicht aus [25]. Für nichtrostende Stähle werden im Allgemeinen 13-17 % Cr, in speziellen Sonderformen bis zu 35 % Cr zulegiert [1].

In einer Fe-Cr Legierung liegt bei moderater anodischer Polarisation in einem säurehaltigen Medium das Chrom in der Passivschicht dreiwertig vor. Dabei wird das Eisen selektiv aufgelöst. Dadurch entsteht eine aus Chrom angereicherte Passivschicht. Dieses Verhalten ist beherrscht durch die unterschiedliche Diffusionsrate von Eisen und Chrom in der Passivschicht. Bei der Betrachtung eines gesputterten Tiefenprofils einer Fe-Cr-Legierung stellt man direkt an der Oberfläche eine Anreicherung von Chrom fest. [6, 26]

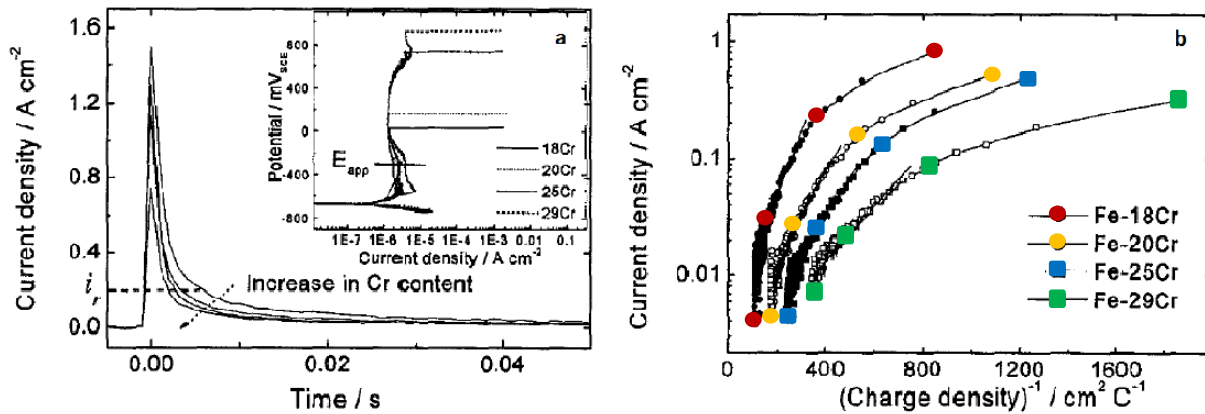


Abbildung 6: (a) Stromdichte-Übergangskurven (b)  $\log i(t)$  vs.  $1/q(t)$  einer Eisenbasislegierung mit unterschiedlichen Chromgehalten [8]

Abbildung 6a zeigt eine Stromdichte-Übergangskurve für einen rostfreien Stahl mit unterschiedlichen Chromgehalten  $x\text{Cr}$  ( $x=18, 20, 25, 29 \text{ wt}\%$ ). Die Proben wurden, wie im Insert in Abbildung 6a anhand einer  $i$ - $U$ -Kurve gezeigt, mit einer Spannung von  $E_{\text{app}}=-300 \text{ mV}$  in einer  $1 \text{ M MgCl}_2$  Lösung bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  polarisiert. Die Spannungsbeaufschlagung der Proben in diesem Bereich erzeugt eine stabile, festhaftende Passivschicht. In der Übergangskurve ist erkennbar, dass bei zunehmendem Chromgehalt das Strommaximum nach der Beschädigung der Oberfläche sinkt. Die Repassivierungsrate steht mit der Dauer der Repassivierungszeit in direktem Zusammenhang. Je kürzer die Repassivierung dauert, desto höher ist die Repassivierungsrate eines Werkstoffes. In Abbildung 6a ist erkennbar, dass bei zunehmendem Chromgehalt die Repassivierung kürzer dauert, also die Repassivierungsrate steigt. Je höher der Stahl mit Chrom legiert ist, desto höher ist seine Repassivierungsrate.

In Abbildung 6b ist der Repassivierungsvorgang von unterschiedlich hoch Cr-legierten Stählen gezeigt. Analog zu Abbildung 6a wird bei zunehmendem Chromgehalt der Legierung eine abnehmende Steigung (kleiner  $c\text{BV}$ -Wert) beobachtet, was einer hohen Repassivierungsrate entspricht.

### 2.1.2.1.2 Legierungselement Molybdän

Molybdän ist neben Chrom eines der wichtigsten Legierungselemente für rostfreie Stähle. Molybdän fördert die Ausheilung der Passivschicht und setzt deren Fehlordnung herab. Der Legierungsgehalt von Molybdän in rostfreien Stählen liegen zwischen  $0$  und  $8 \text{ wt}\%$ . Die Molybdänkonzentration in der Passivschicht schwankt, im Gegensatz zur



Sauerstoffkonzentration, sehr schwach. *Olssen* und *Landolt* [6] haben die Passivschicht einer Probe analysiert und in Abhängigkeit der Tiefe unterschiedliche Oxidationsstufen von Molybdän festgestellt.

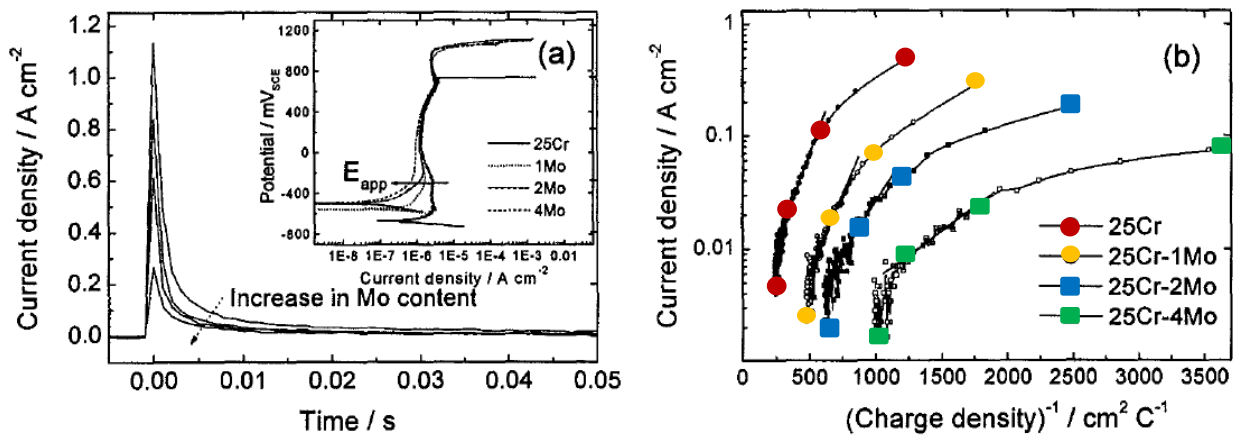


Abbildung 7: (a) Stromdichte-Übergangskurven (b)  $\log i(t)$  vs.  $1/q(t)$  einer Eisenbasislegierung mit unterschiedlichen Molybdängehalten [8]

Die Stromdichte-Übergangskurven für den rostfreien Stahl Fe-25Cr-xMo ( $x=0, 1, 2, 4$  wt%) sind in Abbildung 7a ersichtlich. Die Versuchsbedingungen sind gleich wie bei den Versuchen mit unterschiedlichen Chromgehalten. Es ist eine deutliche Abnahme des Maximums des Stromausschlages mit steigendem Mo-Gehalt erkennbar. Gleichzeitig erhöht sich die Repassivierungsrate mit steigendem Mo-Anteil.

In Abbildung 7b wird der Einfluss von Molybdän in der Auftragung  $\log i(t)$  versus  $1/q(t)$  noch verdeutlicht. Ähnlich wie bei Chrom, sinkt die Steigung (cBV) bei zunehmendem Mo-Gehalt, bei gleichzeitig sinkender Ladungsdichte. Die Ergebnisse zeigen, dass die Legierung Fe-25Cr mit steigendem Mo-Gehalt eine widerstandsfähigere Passivschicht mit sinkender Filmdicke erzeugt, da davon ausgegangen werden kann, dass in kürzerer Zeit aufgebaute Schichten dünner und dichter sind, als eine über längere Zeit aufgebaute Schicht. Die kürzere Repassivierungszeit ist durch geringere Ladungsdichten ablesbar. [8, 27]

### 2.1.2.1.3 Legierungselement Stickstoff

Stickstoff hat mit einem Gewichtungsfaktor von 16 bis 30 in der Wirksumme einen starken Einfluss auf den PREN-Wert [6]. Die Legierungsgehalte von Stickstoff in rostfreien Stählen liegen im wesentlichen unter einem Gewichtsprozent. Bei den CrMnN-Austeniten wird N zulegiert, um das austenitische Gitter zu stabilisieren. Ähnlich

wie andere Elemente zeigt Stickstoff einen Konzentrationsgradienten in der Passivschicht.

Als positive Wirkungsweise des Stickstoffes gegen Loch/Spaltkorrosion wird vermutet, dass  $\text{NH}_3$  (Ammoniak) oder  $\text{NH}_4^+$  (Ammonium) Ionen gebildet werden. Dabei entsteht die Ammoniakverbindung aus dem im Metall gelösten atomaren Stickstoff und den in der Lösung befindlichen  $\text{H}^+$ -Ionen. Durch das Abbinden der Wasserstoff-Ionen durch den Stickstoff steigt der pH-Wert der Lösung und gleichzeitig wird eine weitere Anziehung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen reduziert. [6, 10]

In Abbildung 8 sind Stromdichte-Übergangskurven von zwei Stählen mit deutlich unterschiedlichen Stickstoffgehalten dargestellt (siehe Tabelle 2). Die Versuchsparameter waren eine 4 M NaCl Lösung bei 25 °C bei einem angelegten Potential von -100 mV.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung (wt%) vom 304L SS und 304LN SS [28]

Stahl	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Fe
304L	0.017	0.4	1.05	0.014	0.001	18.97	9.96	0.01	Bal.
304LN	0.011	0.51	1.05	0.014	0.001	18.94	10	0.1	Bal.

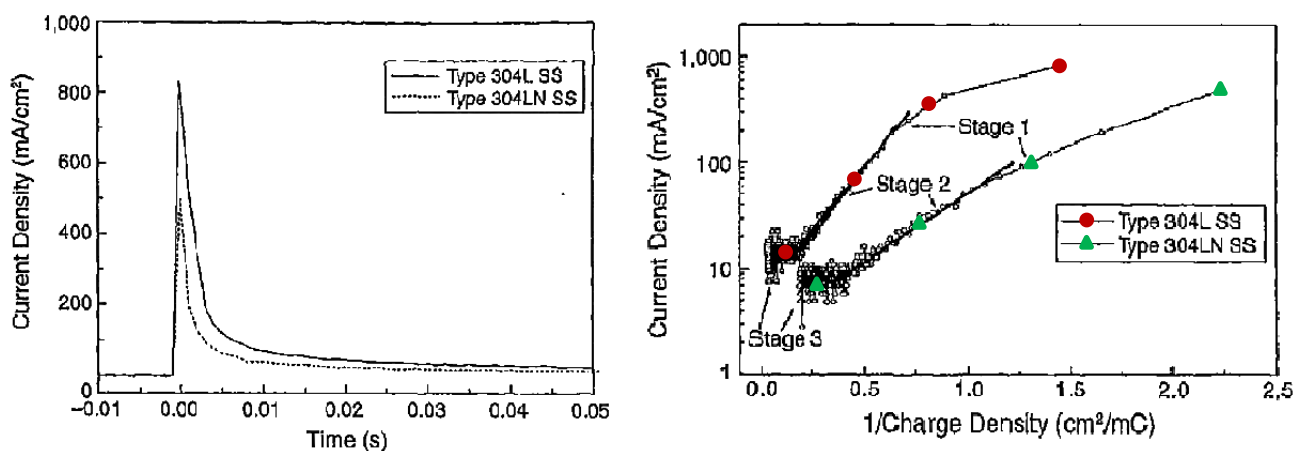


Abbildung 8: Stromdichte-Übergangskurven während eines Repassivierungsvorganges von zwei austenitischen Stählen (links). Auftragung von  $\log i(t)$  über  $1/q(t)$  ebenfalls von den beiden Stahltypen (rechts) [28]

Mit steigender Stickstoffkonzentration sinkt, nach den Versuchen von *Park et al.*, die Stromdichte nach Aktivierung der Oberfläche. Ebenfalls fällt die Stromdichte mit höherem N-Gehalt früher auf ihren ursprünglichen Wert ab (Abbildung 8a). Die Verbesserung des Repassivierungsverhaltens mit zunehmendem Stickstoffgehalt ist auch in Abbildung 8b

deutlich erkennbar. Auch hier gilt, dass mit steigendem Stickstoffgehalt eine flachere Steigung (cBV) und damit höhere Repassivierungsrate erzielt werden kann. [10, 28].

#### 2.1.2.1.4 Legierungselement Wolfram

Als Legierungselement in Werkzeugstählen wird Wolfram zur Verbesserung von Härte, Verschleiß- und Warmfestigkeit eingesetzt [25]. Es wird erst seit kurzem als wichtiges Legierungselement in kommerziellen rostfreien Stählen verwendet. In dem von *Y.S. Ahn et al.* erwähnten PREN-Wert (Formel 10) trägt auch das Legierungselement Wolfram zur Beständigkeit gegen Lochkorrosion bei. Es besitzt dabei ähnliche Eigenschaften wie Molybdän, wobei Versuche gezeigt haben, dass nach einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 700-800 °C die mit Wolfram legierten Stähle ein deutlich besseres Lochkorrosionsbeständigkeitsverhalten zeigten, als Stähle die nur mit Molybdän legiert waren [23]. Der Grund für die allgemeine bessere Beständigkeit liegt in der höheren Stabilität von Wolframoxid gegenüber Molybdänoxid [6]

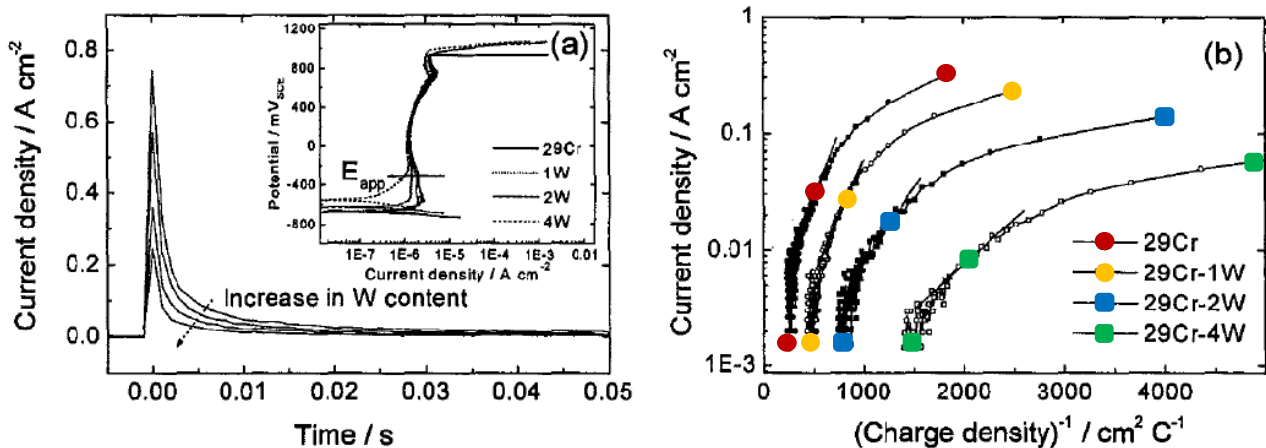


Abbildung 9: Stromdichte-Übergangskurven während eines Repassivierungsvorganges von rostfreien Ferritstählen mit unterschiedlichen Wolframgehalten (a). Auftragung von  $\log i(t)$  über  $1/q(t)$  (b) [8]

Versuche an Fe-29Cr mit unterschiedlichen Wolfram-Gehalten (1, 2 und 4 wt%) zeigen ein verbessertes Repassivierungsverhalten mit zunehmender W-Konzentration (Abbildung 9a). In Abbildung 9b ist ersichtlich, dass der Effekt der geringeren Steigung (cBV-Wert) durch Zulegieren von Wolfram ähnlich der Zugabe von Molybdän ist. Somit ergibt die Addition von Molybdän und Wolfram in rostfreien Stählen einen breiteren Passivbereich und ein Verschieben des Lochfraßpotentials zu höheren Werten bei gleichzeitig niedrigeren Stromdichten. [8, 29]

Molybdän, im Gegensatz zu Wolfram, wirkt sich jedoch in einer Fe-29Cr Legierung bei gleichem Legierungsgehalt doppelt so effektiv auf das Passivierungsverhalten aus. Insofern wirkt sich Wolfram aufgrund ähnlicher chemischer und elektrischer Eigenschaften, aber doppeltem Atomgewicht, gleich gut auf die Passivität aus wie Molybdän.

### 2.1.2.1.5 Legierungselement Nickel

Der größte Teil der verwendeten rostfreien Stähle weist ein austenitisches Gefüge auf. Von den Hauptlegierungselementen Chrom und Nickel, ist Chrom hauptsächlich für die vor Korrosion schützende Passivschicht verantwortlich, jedoch ein Ferrit-Bildner. Nickel hingegen stabilisiert bei ausreichendem Legierungsgehalt das austenitische Gefüge. Im Gegensatz zu den Elementen Fe und Cr besitzt Nickel das in der elektrochemischen Spannungsreihe edelste Potential [3]. Allgemein sind CrNi-Austenite je nach Medium sehr gut korrosionsbeständig. Weiters zeigen Austenite gute mechanische Eigenschaften (gute Verformbarkeit, niedrige Übergangstemperaturen bei Kerbschlagversuchen und hohe Zugfestigkeiten) sowie ein unmagnetisches Verhalten. [6, 25]

Der Nickelgehalt in der Passivschicht wird in der Literatur unterschiedlich angegeben. Abbildung 23 zeigt ein Tiefenprofil, in dem ein sehr geringer Nickelanteil gemessen wurde. Im Gegensatz fanden *Jin* und *Atrens*, dass kein Nickel in der äußersten Schutzschicht einer Fe-18 %Cr-12 %Ni Probe vorhanden ist. Bei beiden stellt sich erst nach ca. 4-8nm Tiefe eine konstante Nickelkonzentration ein. [26, 30, 31]

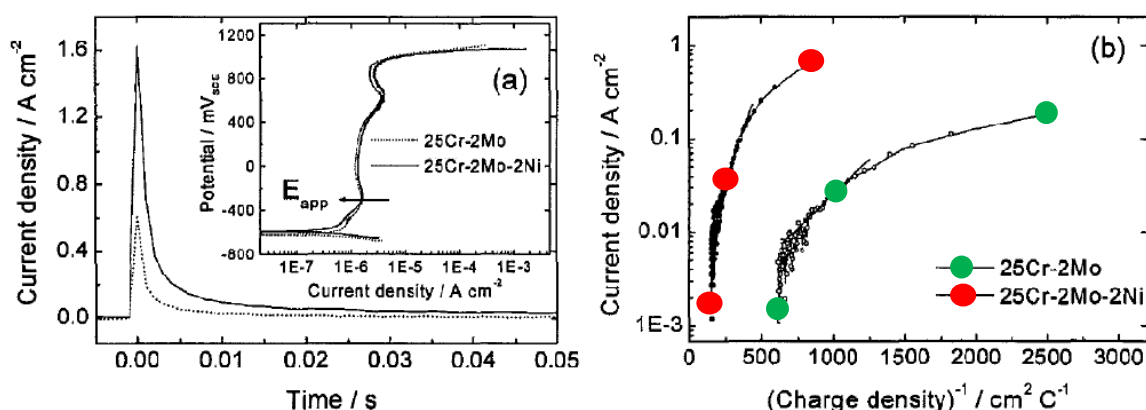


Abbildung 10: Stromdichte-Übergangskurven während eines Repassierungsvorganges von rostfreien Ferritstählen mit unterschiedlichem Ni-Gehalt (a). Auftragung von  $\log i(t)$  über  $1/q(t)$  (b) [8]

Die gleichen Versuche, unter identen Bedingungen wie die vorherigen, wurden auch mit der Legierung 25Cr-2Mo(-2Ni) durchgeführt. Dabei ergaben die Messungen von *Cho et*

al., dass beim Zusatz von Ni der Oxidationsstrom steigt (Abbildung 10a). Es dauerte auch länger, bis sich derselbe Zustand wie vor der Repassivierung einstellt. Weiters ergab sich daraus, dass die Repassivierungsrate signifikant gegenüber Fe-25Cr-2Mo gesunken ist. Auch die Ladungsdichte stieg mit dem Nickelgehalt an. Interessant ist in diesem Fall, dass, bei nahezu identer I-U-Kurve, die Repassivierungskinetik deutliche Unterschiede zeigt. [8]

Abbildung 11 gibt einen Überblick über das Repassivierungsverhalten von unterschiedlich legierten Edelstählen, in Tabelle 3 ist die jeweilige chemische Zusammensetzung aufgelistet.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung in wt% der Legierungen in Abbildung 11 [11]

Stähle	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N
304	18.4	8.2	-	1.0	0.6	-
316	16.8	10.3	2.1	1.1	0.6	-
444	18.4	-	2.0	0.2	0.2	-
2205	22.5	5.6	3.1	1.5	0.5	0.17

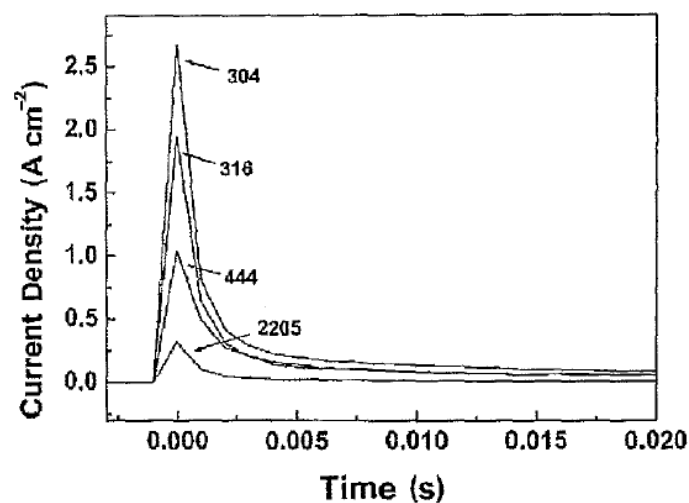


Abbildung 11: Stromübergangskurve einer gekratzten Oberfläche von unterschiedlichen Legierungen rostfreier Stähle (304, 316, 444 und 2205) in einer 4M NaCl Lösung bei 50 °C. [11]

Je höher die Wirksumme (PREN-Wert) ist, desto schneller erfolgt Repassivierung. Dies gibt den eher Ni ärmeren Duplex-Stahl Vorteile gegenüber den CrNi-Austeniten bei ähnlichen Wirksummen.

### 2.1.2.2 Elektrolytzusammensetzung

Elektrolytzusammensetzungen sind Ionenleiter, also Leiter zweiter Klasse [1].

Die Präsenz der Anionen, im speziellen Chlor, Schwefel, Brom und Jodionen, wirkt an der passiven Oberfläche von rostfreien Stählen schädlich. Besonders  $\text{Cl}^-$ -Ionen lösen bei Edelstählen Lochkorrosion aus. [4, 6]

Analysen der Anionen in der Passivschicht sind wegen der Unterscheidungsmöglichkeit zwischen adsorbierten und den tatsächlich gebundenen Ionen am Interface Oxid/Elektrolyt schwierig. In der Literatur wird das  $\text{Cl}^-$ -Vorkommen in der Passivschicht mit 1-5 % zitiert. Neben den Chloriden lagern sich auch bevorzugt Sulfide an der Oberfläche an, die ebenfalls die Passivschicht durchdringen können. Der S-Gehalt in der Passivschicht wurde von *Mischler et al.* bei verschiedenen Potentialen und Elektrolyten gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass die Schwefelkonzentration in der Passivschicht zwischen 3-5 % lag. Um die Chlorid-/Sulfationen in der Passivschicht zu reduzieren, kann durch Legieren mit Molybdän die Fehlordnung in der Passivschicht verringert werden. Dadurch werden weniger aggressive Anionen in die Passivschicht eingebaut, und eine widerstandsfähigere Passivschicht entsteht.  $\text{OH}^-$ -Ionen bauen sich nicht in die Passivschicht ein, sondern werden an der Oberfläche adsorbiert. [6, 15, 32].

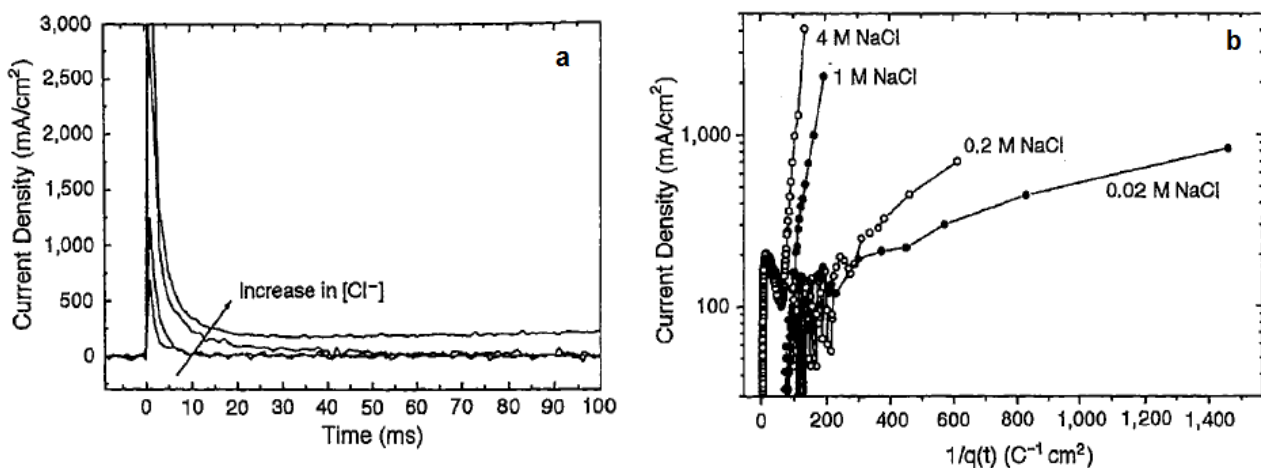


Abbildung 12: (a) Auswirkung der Chloridkonzentration auf die Stromübergangskurve nach dem Kratzen an der Oberfläche einer 304 SS Probe in einer luftfreien NaCl-Lösung bei 50 °C: (b)  $\log i$  vs.  $1/q(t)$  Auftragung [9]

Die Folgen der Chloridkonzentration auf das Repassivierungsverhalten sind an einer Probe aus rostfreiem Stahl (304) in einer NaCl-Lösung bei 50 °C in der Abbildung 12 dargestellt. Während des Kratzversuches wird die Probe mit einem Potential von konstant

- 110 mV polarisiert. Wie bei den Versuchen mit unterschiedlichen Legierungselementen ist das gewählte Potential bei allen vier Chloridkonzentrationen passivitätserzeugend. Je mehr Cl-Ionen der Elektrolyt gelöst hat, umso höher ist der Stromausschlag und die Oxidationstendenz vom blanken Metall. Gleichzeitig nimmt mit zunehmendem Chloridgehalt die Stromdichte langsamer ab, was einer niedrigeren Repassivierungsrate entspricht. Der cBV-Wert steigt mit zunehmender Chloridkonzentration (Abbildung 12b). Der Wendepunkt der Kurve, die in 4 M NaCl Lösung aufgenommen wurde, ist ein Hinweis auf Lochkorrosion. [9]

### pH-Wert:

In Abbildung 13 ist ein Pourbaix-Diagramm von Eisen in Wasser aufgetragen, das die Potential- und pH-Wert-Abhängigkeiten in den einzelnen Gleichgewichtsphasen am Beispiel von Eisen-Wasser darstellt. Dabei sinkt mit zunehmender  $H^+$ -Konzentration die Neigung einer Eisenoxidbildung ( $Fe_3O_4$  bzw.  $Fe_2O_3$ ) bei konstantem Potential. Umgekehrt steigt die Auflösungstendenz des Eisens bei niedrigen pH-Werten. [6, 33]

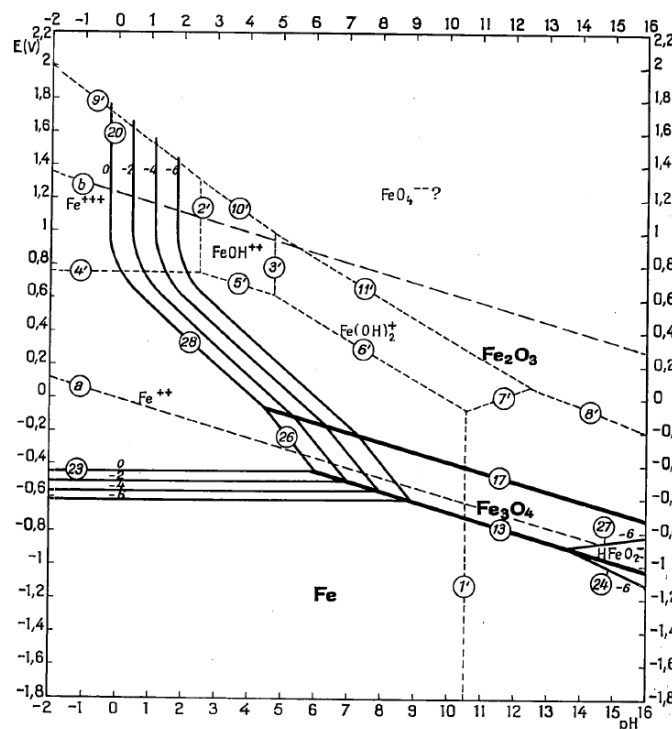


Abbildung 13: Potential–pH Gleichgewichtsdiagramm für das System Eisen-Wasser bei 25 °C [30]

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Repassivierungseigenschaften darzustellen, zeigt Abbildung 14 im Gegensatz zu den vergangenen Abbildungen nur den eigentlichen Repassivierungsvorgang. Nicht aufgetragen ist der Anfangsbereich mit dem sehr

geringen Passivstrom und anschließender Schädigung, bei der der Strom stark zunimmt. Der Endbereich, in dem der Strom wieder auf Null abfällt, falls Repassivierung eintritt, ist auch nicht aufgetragen. Die in Abbildung 14 verwendeten Elektrolyten sind 1.0 M  $\text{HClO}_4$  (pH=0), 0.50 M  $\text{HOAc}$  (pH=4.75) und 0.50 M  $\text{NaOAc}$  und 0.25 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ +0.02 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +0.50 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pH=7.9). Die verschiedenen pH-Werte der Elektrolyte ergeben unterschiedliche Stromdichten. Dabei steigt die Repassivierungsgeschwindigkeit mit fallendem pH-Wert an.

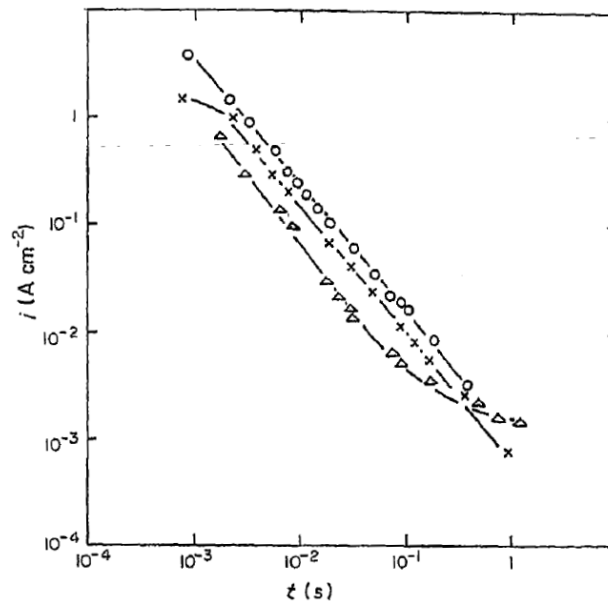


Abbildung 14: Stromabfall nach einem Kratzen eines 304L rostfreien Stahls bei 645 mV(NHE) in einem Elektrolyten mit pH 0.0( $\Delta$ ), pH 4.7(x) und pH 7.9(o) [18]

Das heißt, eine Zunahme der  $\text{H}^+$ -Konzentration fördert das eigentliche Repassivierungsverhalten, auch wenn sich nach ca. 1s der rostfreie Stahl bei pH 0.0 aufzulösen beginnt, erkennbar an der Änderung der Steigung am rechten Ende des Kurvenverlaufes [17, 18].



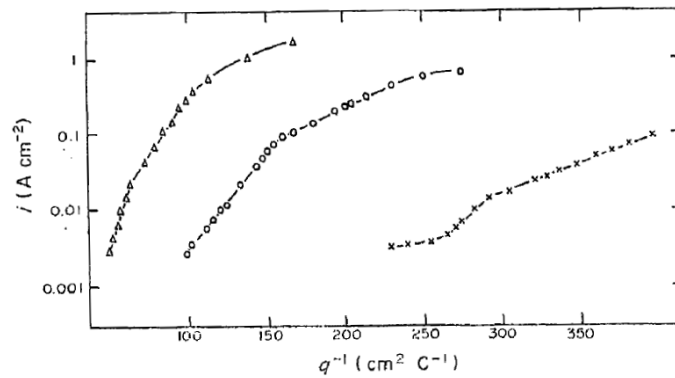


Abbildung 15: Repassivierung nach einem Kratzen eines 304L rostfreien Stahls bei 645 mV(NHE) in einem Elektrolyten mit pH 0.0(x), pH 4.7(o) und pH 7.9(Δ) [18]

Auch in Abbildung 15 wird nur der tatsächliche Repassivierungsablauf dargestellt. Dabei wirken sich niedrige pH-Werte günstig auf die Repassivierungsrate aus. Auch in dieser Auftragung ist ein beginnender Auflösungseffekt pH 0.0 erkennbar (Plateau der Kurve).

Wie *Burstein* in seinen Repassivierungsuntersuchungen [18, 19] zeigen konnte, ist nicht nur  $c$  (Formel 6) vom pH-Wert des Elektrolyten unabhängig, sondern auch die Variablen  $A$  und  $B$  nach Formel 5.

Tabelle 4: Nachweis der pH-Wert Unabhängigkeit von den Variablen  $A$ ,  $B$  und  $c$  [18, 19]

Elektrolyt	pH-Wert	log A [A/cm <sup>2</sup> ]	B [cm/V]
1.00 M KOH	14	-5.2	2.5x10 <sup>-6</sup>
0.10 M K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	9.35	-4.7	1.2x10 <sup>-6</sup>
0.50 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.05 M K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	7.85	-4.1	2.0x10 <sup>-6</sup>
0.50 M NaOAc 0.50 M HOAc	4.75	-4.2	1.8x10 <sup>-6</sup>

Die Potentialdifferenz  $V$  [V] nach Formel 5 ist vom pH-Wert abhängig:

$$V = E - E_g \quad [V] \tag{Formel 11}$$

Dabei ist  $E$  [V] das angelegte Elektrodenpotential an der Grenzfläche zwischen Metall und Passivschicht und  $E_g$  [V] das Potential an der Grenzfläche Passivschicht zu Elektrolyt.  $E_g$ , das minimal erforderliche Potenzial um Schichtwachstum zu erzeugen, ist für die pH-Wertabhängigkeit verantwortlich.  $E_g$  selbst ist von mehreren Einflussgrößen, wie Material, Elektrolyt und weiteren Faktoren, beeinflusst (nähere Informationen siehe [17, 18, 19]). Für reines Eisen in wässrigen Lösungen gilt nach den Versuchen von *Burstein* [19] der lineare Zusammenhang:

$$E_g = 98 - 66 * pH \text{ [V]}$$

Formel 12

$E_g$  ist somit ähnlich den Pourbaix Gleichungen [19, 33]:

$$E_o = -47 - 59.1 * pH \text{ [V]}$$

Formel 13

Formel 12 zeigt, dass bei zunehmendem pH-Wert  $E_g$  stark negativ und daher die Potentialdifferenz  $V$  immer größer wird. Dies hat zur Folge, dass der Repassivierungsstrom mit steigendem pH-Wert zunimmt. Dieser Zusammenhang wird nicht nur bei Reineisen, sondern auch bei rostfreiem Stahl (304L) erhalten (siehe Abbildung 15). Daher steigern Elektrolyte mit niedrigen pH-Werten die Repassivierungsgeschwindigkeit von Eisen und rostfreiem Stahl marginal.

### 2.1.2.3 Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf das Repassivierungsverhalten wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. *Olsson* und *Landolt* [6] konnten keinen Temperatureffekt bei der Erzeugung der Passivschicht hinsichtlich Zusammensetzung und Schichtdicke bei Raumtemperatur bzw. 90 °C in einer 0.5 M NaCl Lösung nachweisen. Hingegen zeigen *Mischler et al.* [32] Versuche an Fe-Cr-Mo-Legierungen in 0.1 M  $H_2SO_4$  + 0.4 M  $Na_2SO_4$  + 0.12 M NaCl geringfügige Filmdickenunterschiede der Passivschicht bei 65 °C und Raumtemperatur auf. Bei höherer Temperatur liegt demnach eine etwas dickere Schicht vor.

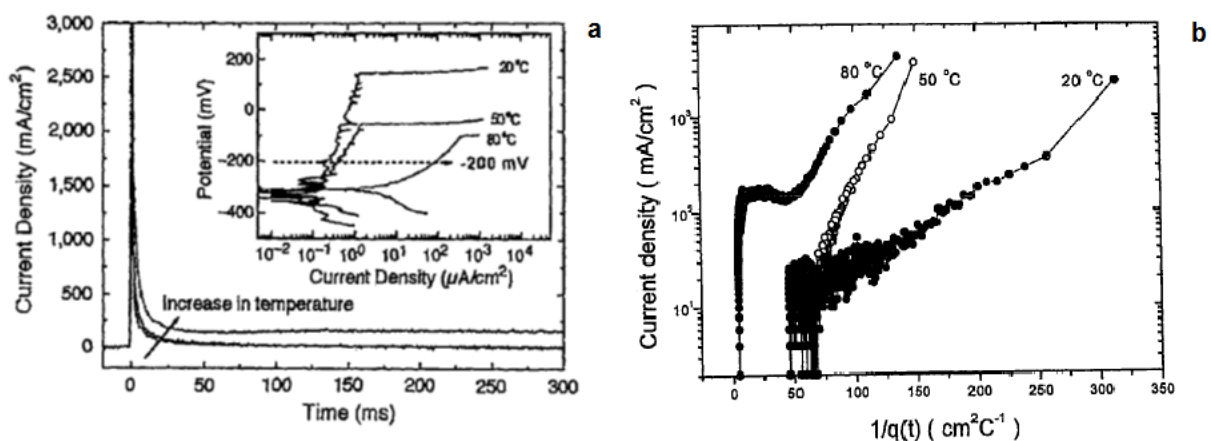


Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit der Repassivierungskinetik dargestellt an einer SS304 gekratzten Oberfläche polarisiert bei -200 mV in einer 4 M NaCl Lösung. (a) Stromübergangskurven mit integrierten I-U Kurven. (b) Stromdichte versus reziproke Ladungsdichte. [9, 14]

Die Repassivierungskinetik zeigt einen Temperatureffekt bei 304 SS in sauerstofffreier 4 M NaCl Lösung beim Kratztest. In Abbildung 16a ist eine I-U-Kurve abgebildet, bei der

sich mit steigender Temperatur ein sinkendes Lochkorrosionspotenzial einstellt [4]. Um die Probe in den passiven Zustand zu bringen, wird der rostfreie Stahl bei allen drei Temperaturen (20, 50 und 80 °C) auf -220 mV polarisiert. Es ist zu sehen, dass bei steigender Temperatur die Stromdichte über die Zeit ansteigt. Bei 80 °C sinkt der Strom nach dem Kratzen nicht mehr auf den ursprünglichen Wert zurück. Dies bedeutet lokale Metallauflösung. Einen deutlichen Unterschied der Repassivierungskinetik zeigt Abbildung 16b. Die Steigung  $c_{VB}$  sinkt mit abnehmender Temperatur. Der Wendepunkt bei 80 °C ist das Anzeichen lokaler Metallauflösung. [9, 14]

### 2.1.2.4 Umformgrad

In der Literatur ist der Verformungszustand der für Repassivierungsversuche verwendeten Proben selten dokumentiert. Daher sind Aussagen über das Repassivierungsverhalten in Abhängigkeit des Verformungszustandes der Probenmaterialien schwierig. Eine Möglichkeit einer qualitativen Vorhersage könnte aber die Korrosionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Kaltverformungsgraden ergeben. Wie in Abbildung 17 dargestellt, kommt es erst nach einer Kaltumformung von über 40 % zu einem deutlichen Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit in Quer- und Längsrichtung des Walzgutes.

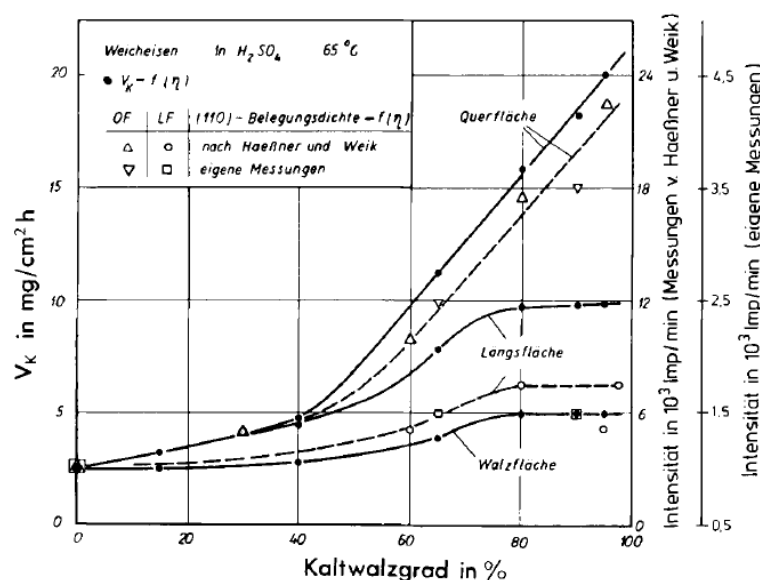


Abbildung 17: Korrosionsgeschwindigkeit und Belegungsdichte mit (110)-Ebene in Quer- und Längsrichtung in Abhängigkeit des Kaltwalzgrades [4]

Für diese Korrosionsanisotropie dürften im Wesentlichen ein Versetzungsaufstau an Korn- und Phasengrenzen und eine Wechselwirkung mit Versetzungslinien verantwortlich

sein, die den Werkstoff dadurch lokal unedler machen. Auch der Einfluss der kristallographischen Orientierung auf das Korrosionsverhalten soll an dieser Stelle erwähnt werden. Dabei ist die Abtragungsrate bei Weicheisen in Richtung der (111) Ebene erheblich stärker als in jener der (001) Ebene [4].

Wie in vorangegangenen Untersuchungen an hoch legierten austenitischen Stählen gezeigt wurde, konnten keine eindeutigen Unterschiede im elektrochemischen Verhalten in Abhängigkeit vom Verformungsgrad gefunden werden. Aufgrund dieser Versuche ist es fraglich, ob sich unterschiedliche Kaltverfestigungsgrade auf das Repassivierungsverhalten auswirken. [34]

### 2.1.2.5 Schädigungsgeschwindigkeit

In der Literatur werden Versuche beschrieben, bei denen eine eindeutige Abhängigkeit der Repassivierungskinetik von der Schädigungsgeschwindigkeit der Passivschicht erkennbar ist [12, 35]. Abbildung 18 zeigt Ergebnisse eines Mikro-Indentationstests, siehe dazu auch 2.2.5.

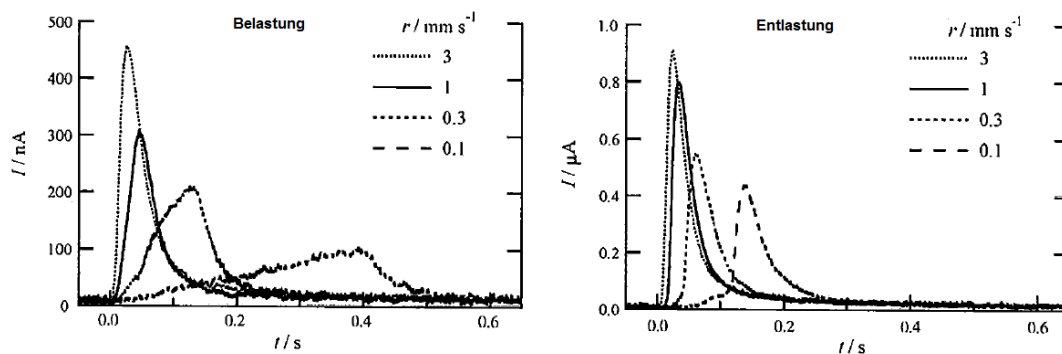


Abbildung 18: Typische Stromübergangskurve bei Belastung und Entlastung eines Mikro- Indenterversuches mit unterschiedlichen Indentationsraten von 0.1, 0.3, 1 und 3 mm/s [32]

Es ist ersichtlich, dass bei steigender Indentergeschwindigkeit, sowohl bei Be- als auch Entlastung, der Stromfluss deutlich ansteigt. Gleichzeitig verschiebt sich bei höheren Belastungsgeschwindigkeiten der maximal auftretende Stromfluss zu immer kürzeren Zeiten. Diese Verschiebung des Strompeaks zu kürzeren Zeiten, bei gleichzeitiger Erhöhung des Stromes, wird damit begründet, dass bei niedrigen Indentergeschwindigkeiten Repassivierung und Schädigung der Schicht gleichzeitig stattfinden können und dadurch eine direkte Überlagerung von Schädigung und Repassivierung entsteht. Bei einer hohen Geschwindigkeit hingegen, wird in Summe

zuerst viel mehr Metalloberfläche freigelegt, die dann in kurzer Zeit repassiviert. Das heißt, dass Schädigung und Repassivierung zeitlich hintereinander geschehen. Daher wird in der kürzeren Zeit bei höherer Indentergeschwindigkeit viel mehr Strom gemessen, als bei niedriger Indentergeschwindigkeit. Zusätzlich ist der gemessene Strom beim Entlasten höher als beim Belasten (Kap. 2.2.5) [35, 36].

Einen ebenfalls geschwindigkeitsabhängigen Repassivierungseffekt konnte *F. M. Song* [12] mit seinen Versuchen zeigen. Dabei verwendet er eine stangenförmige Probe mit kreisrundem Durchmesser, die in einer Lösung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gedehnt wird. (Kap. 2.2.4)

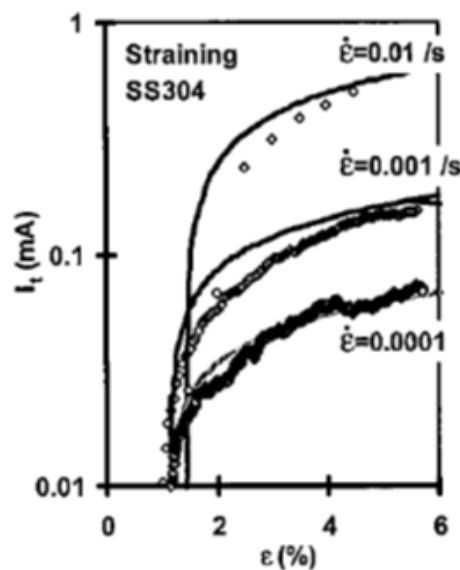


Abbildung 19: Repassivierungsstrom ( $I_t$ ) bei drei Dehnungsgeschwindigkeiten von SS304 bei einer 4 M NaCl Lösung unter 60 °C (Experimentell und Modelliert) [12]

Wie in Abbildung 19 dargestellt, ist ein direkter Zusammenhang zwischen Dehnrage ( $\dot{\epsilon}$ ) und Repassivierungsstrom ( $I_t$ ) gegeben. Je langsamer verformt wird, desto geringer ist der gemessene Stromauschlag [12].

### 2.1.2.6 Anodenpotential

Die Dicken der Passivschichten bewegen sich im Allgemeinen im Nanometerbereich (Tabelle 1). Für rostfreie Stähle ergaben Messungen Dicken zwischen 1 - 3,4 nm [6, 26, 32]. Die ausgebildete Schichtdicke wird beeinflusst durch Legierungselemente (Kap. 2.1.2.1), Elektrolyt (Kap. 2.1.2.2), Temperatur (Kap. 2.1.2.3) und angelegtes Potential. Wie Abbildung 20 illustriert, steigt mit zunehmendem Potential die Schichtdicke

in Abhängigkeit von Lösung und Legierung linear um einige Nanometer an. Dabei wurden die Versuche mit einer Fe-15Cr Legierung in saurer Sulphatlösung sowie eine Fe-10Cr und Fe-20Cr Legierung in Natronlauge durchgeführt. Die basische Lösung ergibt deutlich dickere Schichten als die saure. Für ein saures Medium gilt die gleiche Tendenz der dicker werdenden Schicht mit zunehmendem Potential, wobei für die Zunahme hauptsächlich der Sauerstoffanteil verantwortlich ist. Die Hydroxidanteile des Filmes verhalten sich annähernd unabhängig vom angelegten Potential [6]. Ähnliches zeigt *Mischler* [32] mit Fe-24Cr und Fe-24Cr-11Mo Proben, die jeweils 1 Stunde lang einmal mit 200 mV und mit 500 mV polarisiert wurden. Bei der hohen Potential-Variante stellte sich ein um 0,2 - 0,4 nm dickere Schicht ein als bei der niedrigen Potential-Variante.

Bei der Veränderung des Potentials ändert sich nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Oxidationszahlen der Ionen in der Schicht. Ab einer Spannung von ca.  $0.58 V_{SHE}$  wandelt sich in einer sauren Lösung 2-wertiges Eisen in 3-wertiges Eisen um. Im basischen Medium geschieht diese Oxidation schon bei ca.  $-0.3 V_{SHE}$ . Ähnliches gilt auch für Chrom, da für ein moderates Anodenpotential in einer sauren Lösung der Passivfilm aus dreiwertigem Chrom besteht. Ab einer Potentialgrenze von ca.  $0.6 - 0.8 V_{SHE}$  verliert das Cr-Ion seine Dreiwertigkeit und die Schichtzusammensetzung beginnt sich mit mehr  $Fe^{3+}$ - Ionen anzureichern [6].

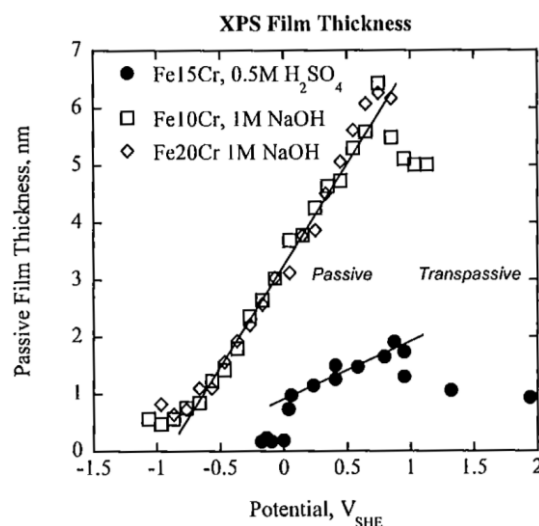


Abbildung 20: Oxidschichtdicke von rostfreien Stählen als Funktion des Elektrodenpotentials in saurem oder basischem Medium gemessen mit XPS [6]

Abbildung 21a zeigt eine typische Stromübergangskurve für einen rostfreien Stahl (304) in Abhängigkeit vom Potential. Die Proben wurden bei Potentialen von  $-510$  bis  $-10$  mV in

einer 4 M NaCl Lösung polarisiert. Diese unterschiedlichen Spannungen sind in Abbildung 21a zusätzlich eingezeichnet, wobei  $E_{\text{pit}}$  (Lochkorrosionspotential) und  $E_{\text{rp}}$  (Repassivierungspotential) sind, dazwischen liegt der passive Bereich der Legierung. Das heißt, dass bis auf das Potential von -10 mV immer ein passivitäts-erzeugendes Potential angelegt wurde.

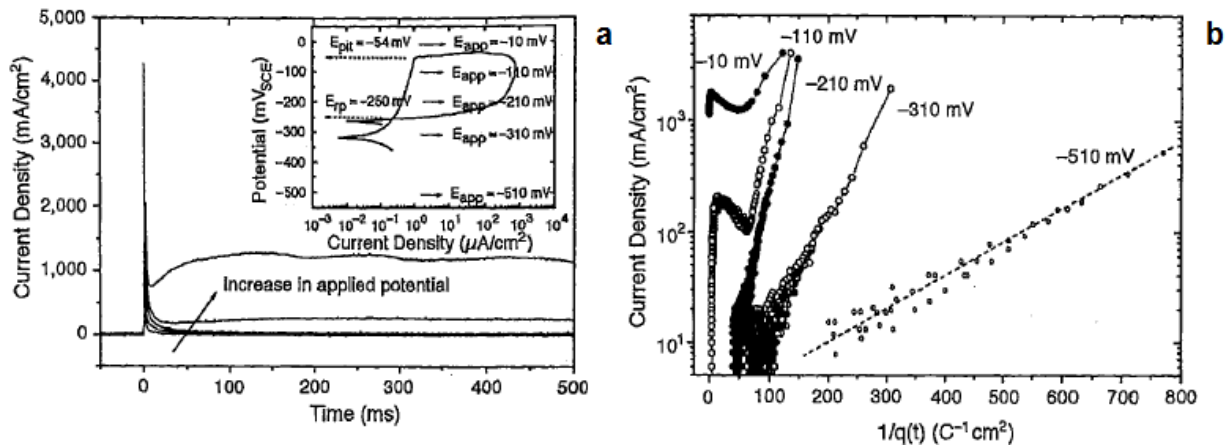


Abbildung 21: Auswirkungen auf eine 304 SS bei unterschiedlichen einwirkenden Potentialen während eines Kratzversuches in einer 4 M NaCl Lösung bei 50 °C: (a) Stromübergangskurve, (b)  $\log i$  versus  $1/q(t)$  [9]

In Abbildung 21a ist zusehen, dass, je näher das Potential dem Lochkorrosionspotential kommt bzw. dieses überschreitet, der Stromfluss nach dem Kratzen auf einem höheren Niveau bleibt. Abbildung 21b zeigt die zugehörige Stromdichte über Zeit-Auftragung. Die Verläufe bilden bei steigendem Potential einen steileren Abfall, wobei sich das Verhalten asymptotisch gegen einen limitierenden Wert von  $1/q(t)$  annähert. Zusätzlich erkennt man bei höheren Potentialen Unregelmäßigkeiten in Form von Wendepunkten. Der steigende cBV-Wert bedeutet, dass die Aktivierungsenergie für die Ionenbeweglichkeit durch den Passivfilm abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Widerstandsfähigkeit der Passivschicht gegen Ionen-Diffusion mit steigendem Potential ab. Oberhalb eines Grenzpotentials beginnt eine rasche Ionenbewegung durch den Film und die Metallauflösung. Lochkorrosion oder, bei höheren Potentialen, gleichförmige Korrosion sind die Folgen. [9, 28]

### 2.1.2.7 Schichtdickenaufbau

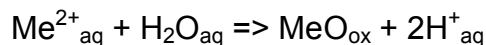
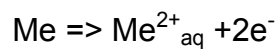
Grundsätzlich kann man das Schichtwachstum in die chemische und geometrische Schichtbildung unterteilen.

#### Chemisches Schichtbildungswachstum [4]:

- Schichtbildungsvorgang durch Reaktion der Metalloberfläche mit Elektrolyt unter einer kompakten Oxidschichtbildung:



- Oxidschichtbildung aus gelösten Metallionen:



- Passiv-Oxidschichtbildung durch einen anodisch verursachten Abscheidungsmechanismus:



- Chemisorptionstheorie: Auslösung der Passivierung ist die Bildung eines dichten Chemisorptionsfilmes (Me-O):



#### Geometrisches Schichtbildungswachstum [37]:

In Abbildung 22 werden von *Schultze* und *Lohrengel* [37] verschiedene Möglichkeiten des geometrischen Schichtwachstums als Modell dargestellt. Die einfachste Kristallisation einer isotropen Oxidschicht ist das semispherische Modell (a). Im Fall von lateraler oder normaler Wachstumsbehinderung werden das zylindrische (eindimensionale) Modell (b) oder aber das scheibenförmige Modell (zweidimensionales Wachstum c) herangezogen. Manchmal kommt es vor, dass sich der Film aufgrund von Eigenspannungen aufwölbt und abblättert (d). Ein weiteres Modell für homogene Filme mit konstanter Schichtdicke zeigt (e), hingegen ist die Schicht bei (f) unregelmäßig dick.



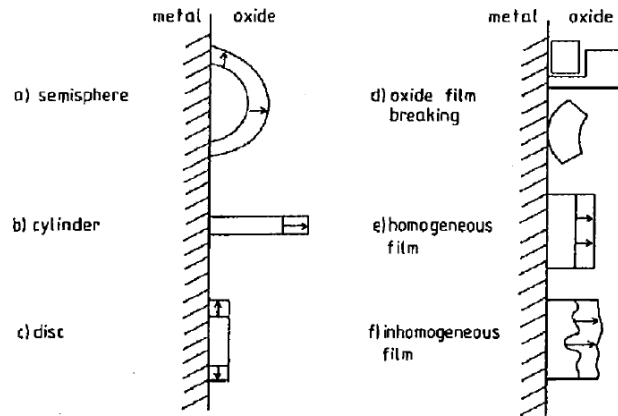


Abbildung 22: Schematisches Diagramm der anodischen Oxidwachstumsmodelle. Die Pfeile geben die Wachstumsrichtung des Oxids an [37]

Die Eigenschaften der Passivfilme variieren stark. Unterschiedliche Schichtdicken von 1 nm [3] bis mehrere 10 nm [1], kristalline oder amorphe Strukturen, stöchiometrische oder nichtstöchiometrische Verbindungen, homogener oder inhomogener Schichtaufbau, nicht zuletzt die elektrische oder Ionenleitfähigkeit sind nur einige der wichtigen Unterscheidungsmerkmale. [5] Auch die chemische Zusammensetzung der dünnen Schichten ist sehr unterschiedlich. Abbildung 23 zeigt eine Tiefenprofil von Passivschichten eines Duplex Stahles im Verhältnis zu der jeweiligen Einzelphase. Hierbei sind zwei wichtige Merkmale erkennbar: Einerseits variiert der Eisengehalt sowohl im Ferrit wie auch im Austenit stark. Im Gegensatz dazu schwankt der Chromgehalt nur leicht.

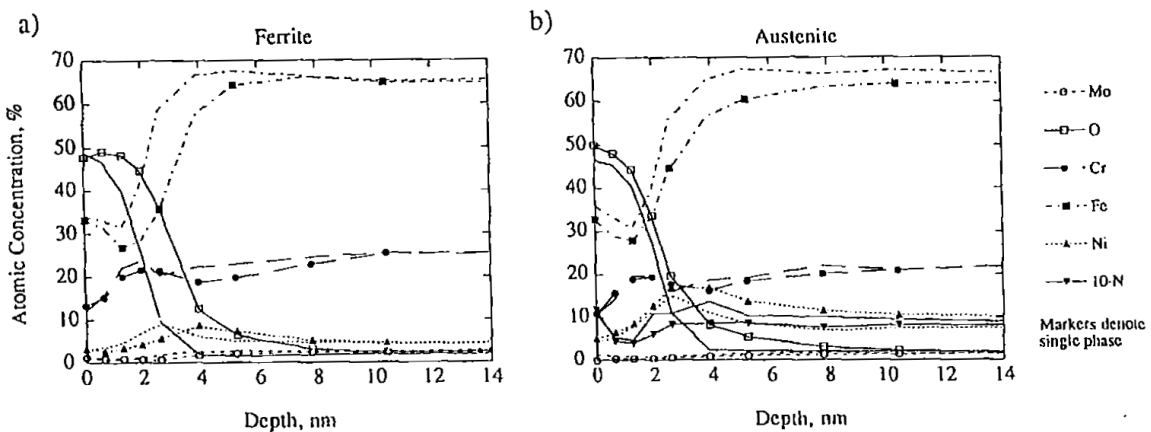


Abbildung 23: Eine durch Auger-Sputterung erhaltenes Tiefenprofil: (a) Ein einphasiger Ferrit im Vergleich zu einer aus einem Duplex Stahl 2205 erstellten Abbildung von einem Ferritphasenbereich (b) korrespondierend für die Austenitphase. Die mit Symbolen hinterlegten Linien zeigen die Einzelphasen. Die Probe wurde bei +600 mV in 1 M NaCl Lösung polarisiert [26]

Eine höhere Löslichkeit des Nickels und des Stickstoffes lässt sich generell in der Austenitphase ablesen. Zweitens ist die Schichtdicke der Einzelphasen sowohl im Ferrit als auch im Austenit ablesbar [26].

Qualitativ ähnliche Ergebnisse erhalten *Park* und *Kwon* [28] an einer 304L Probe. Mit zunehmender Schichttiefe steigt der Eisengehalt, der Nickelanteil bleibt in etwa konstant und der Chromanteil sinkt, wobei in einer sauren Lösung der Kationenanteil von Chrom in der Passivschicht normal zwischen 50-70 % beträgt. In basischen Medien steigt die Löslichkeit von Cr an; ein höherer Eisengehalt ist das Resultat [6].

Wie in Kapitel 2.1.2.1 gezeigt, hängt das Repassivierungsverhalten auch von Legierungselementen ab. Damit einhergehend stellen sich unterschiedliche Ladungsdichten bei der Repassivierung ein (steady state charge density). Anhand der Chrom-, Molybdän-, und Wolframabhängigen Ladungsdichten bei der Repassivierung kann mit Hilfe von Formel 3 die Filmschichtdicke errechnet werden.

Die unterschiedlichen Filmdicken in Abhängigkeit von der Menge der einzelnen Legierungselementen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Filmdicke in Abhängigkeit des Cr/Mo/W-Gehaltes einer Eisenbasislegierung [8]

Cr-Gehalt [%]	Filmdicke [nm]	Fe-25 %Cr Mo-Gehalt [%]	Filmdicke [nm]	Fe-29 %Cr-Gehalt W-Gehalt [%]	Filmdicke [nm]
18	6.5	0	3.5	0	2.5
20	5.1	1	2.2	1	2
25	3.5	2	1.7	2	1.5
29	2.5	4	1.1	4	1.1

Dabei ergibt sich bei zunehmendem Legierungsanteil von Cr, Mo und W tendenziell eine dünnere Schicht, welche aber höhere Schutzwirkung gegen korrosiven Angriff aufweist. Hingegen zeigt das Legieren von Nickel eine Zunahme der Schichtdicke (Fe-25Cr-2Mo-2Ni 5.5 nm Schichtdicke) [8].

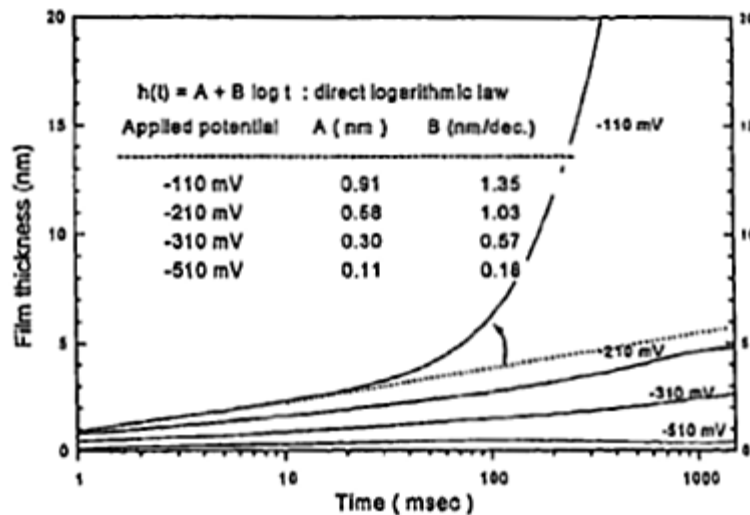


Abbildung 24: Auswirkung des Potentials auf das Schichtedickenwachstum einer 304 SS nach dem Kratzen in einer 4 M NaCl Lösung bei 50 °C [14]

Die Zusammensetzung und die Chemie der Passivschicht variiert mit dem Potential. Für eine Eisen-Chrom-Legierung reichert sich Cr in der Schicht unter niedrigerem passivem Potential an. Hingegen sinkt im hoch passiven Potentialbereich die Cr-Konzentration ab, da hierbei die Eisenstabilität größer ist als die von Chrom. Zusätzlich fördert Eisen bei einem höheren Potential gleichzeitig die Stabilität von dreiwertigem Cr und ermöglicht so einen weiten, nutzbaren Potentialbereich, als es reines Cr könnte. Auch die Dicke der Schicht ist abhängig vom Potential und von der Einwirkungsdauer des Potentials auf die Probe, wie in Abbildung 24 dargestellt.

### 2.1.3 Repassivierungskinetik und Spannungsrisskorrosion

Die Methoden der Repassivierungsmessung ermöglichen einen Zusammenhang zwischen Spannungsrisskorrosion (SRK) und den Ergebnissen der Repassivierungsversuche. Durch die Variation von angelegtem Potential, unterschiedlichen Temperaturen und verschiedener Cl-Konzentration der Elektrolyte ergibt sich unterschiedliches Repassivierungsverhalten, wie in den Kapiteln 2.1.2.2, 2.1.2.3 und 2.1.2.6 erklärt wurde. Werden zusätzliche mechanische Zugversuche in den verschiedenen potentiellen und elektrolytischen Zuständen durchgeführt, so lässt sich ein Zusammenhang der beiden unterschiedlichen Untersuchungsmethoden erkennen. Abbildung 25 zeigt einen dieser Zugversuche, bei dem die Potentiale an den Proben variiert wurden.

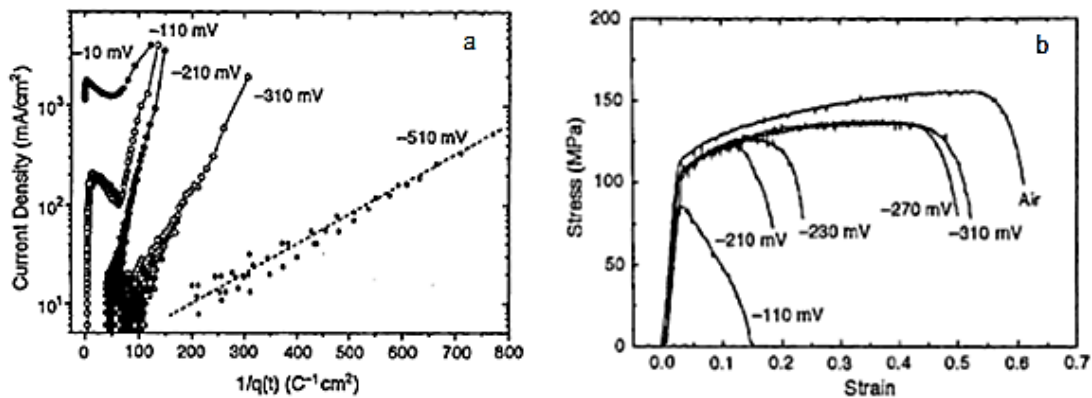


Abbildung 25: a)  $\log i$  versus  $1/q(t)$  b) Spannungs-/Dehnungskurve eines 304SS in einer 4 M NaCl Lösung bei 50 °C bei unterschiedlich angelegten Potentialen, verformt mit einer langsamen Dehnrates von  $2.21 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  [9]

Stellt man nun die Messauswertung aus Abbildung 25a mit den Zugversuchen in Abbildung 25b bei gleichen unterschiedlichen Potentialen gegenüber, so können jeweils in beiden Abbildungen die Kurvenverläufe in drei Bereiche unterteilt werden. So wie sich bei zunehmendem Potential in Abbildung 25 die Steigungen (cBV-Wert) in kleine, mittlere und große Steigung mit Auflösungserscheinung einteilen lassen, kann eine Unterteilung der mechanischen Zugversuchskurven mit zunehmendem Potential ebenfalls in Bereiche mit ausgeprägter Plastifizierung, mit geringer Plastifizierung und mit keiner Plastifizierung eingeteilt werden. In beiden Messmethoden sind jeweils die mittleren Bereiche, also Bereiche mittlerer Steigung für Repassivierungskinetik und geringe Plastizität beim Zugversuch für die Vorhersage bezüglich SRK interessant, da sie die Grenze zwischen Immunität gegen SRK und den ersten Auflösungserscheinungen des Materials unter den jeweiligen Bedingungen zeigen. Jene Verläufe, bei denen eine ausgeprägte plastische Dehnung erkennbar ist, weisen eine Immunität bezüglich SRK auf. Erhöht man die Potentiale weiter in die Richtung  $E_{\text{pit}}$  (-210 mV und -230 mV), so sieht man eine deutliche Abnahme der plastischen Deformation und eine Sensibilität auf SRK. Wird das Potentiale weiter gesteigert (-110 mV), so treten schon im Hook'schen elastischen Bereich der Spannungs-/Dehnungskurve Auflösungserscheinungen auf. [9, 20]

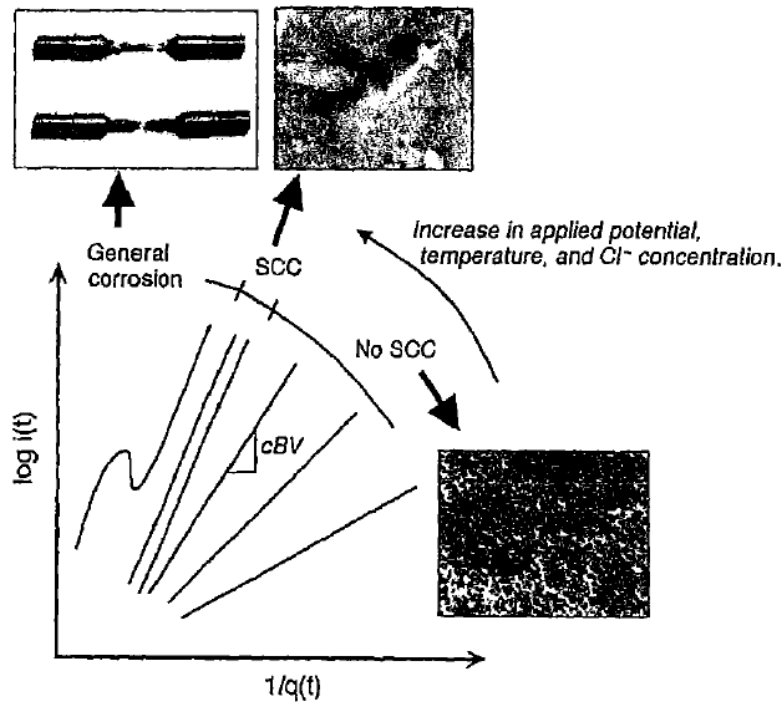


Abbildung 26: Schematische  $\log i$  versus  $1/q(t)$  Auftragung und deren Steigungsabhängigkeit  $cBV$  von Potential, Temperatur und  $Cl^-$  Konzentration in Zusammenhang mit SRK [8, 9]

Ähnliche Zusammenhänge zwischen der Repassivierungskinetik und SRK lassen sich auch mit den bereits erwähnten Einflussfaktoren Temperatur und Chloridkonzentration ableiten. Demnach vergrößert sich mit zunehmendem Chloridgehalt und Erhöhung der Lösungstemperatur die Steigung ( $cBV$ -Wert) in der  $\log i$  versus  $1/q$  Auftragung (Kapitel 2.1.2.2 und 2.1.2.3). Gleichzeitig nimmt aber mit der Zunahme der Steigung auch die Anfälligkeit gegenüber SRK zu, da sich bei höherer Temperatur und höherem Chloridgehalt unter Zugspannung auch die auflösende Wirkung des Metalls vergrößert. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften zeigt Abbildung 26 [8].

## 2.2 Messmethoden für Repassivierungskinetik

Die Messmethoden können anhand der Geometrie der Schädigungserzeugung unterschieden werden in:

1. Flächenschädigung (Guillotine-Elektrode)
2. Linienschädigung (Kratz-Test)
3. Punktschädigung (Indentation)

### 2.2.1 Guillotine-Elektrode

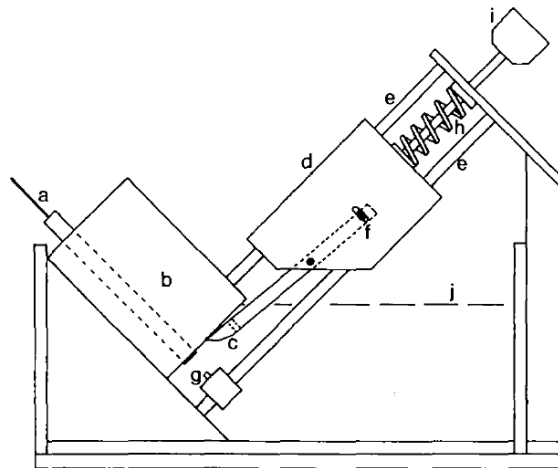


Abbildung 27: Schematische, nicht massstabsgetreue Guillotine-Elektrode: (a) Arbeitselektrode; (b) PTFE-Isolierung; (c) Guillotine-Messer; (d) Aluminiumprobe; (e) Rostfreie Stahlführungsstäbe; (f) Loch für die Fixierung und Ausrichtung des Messers; (g) Luggin-Kapillare; (h) Feder; (i) Auslöser; (j) Elektrolytniveau [38];

Die stationäre Guillotine-Elektrode, wie sie in Abbildung 27 schematisch dargestellt ist, wird für die Messung von Repassivierungsvorgängen verwendet, bei der eine frische Probenoberfläche durch einen raschen Oberflächenschnitt mit einem „Messer“ erzeugt wird. Dabei reicht das Ende der Arbeitselektrode in ein korrosives Medium. Der restliche Teil der Arbeitselektrode muss mit Isolationsmaterial (PTFE) umhüllt sein, um eine geometrisch eindeutig aktive Oberfläche zu erhalten. Der gesamte Aufbau ist in einer elektrochemischen Zelle eingebaut, die aus einer federgelagerten Guillotine, aus einer Platin-Gegenelektrode und aus einer Referenzelektrode besteht.

Abbildung 28 zeigt ein freies Korrosionspotential einer durch die Guillotine geschnittenen Aluminiumprobe in einer gepufferten Phosphatlösung. Das Potential verhält sich über die Zeit sehr unregelmäßig. Der Anfangsbereich, in dem das Potential sehr stark schwankt, stellt die Schädigungseinbringung dar. Ab 0,5 ms ist der Schnitt abgeschlossen und ein

stationärer Zustand stellt sich ein, bei der die gesamte neue und frisch erzeugte Aluminiumoberfläche mit Elektrolyt umspült ist. Gleichzeitig wird ein Minimum des Potentials gemessen ( $E = -1,76 \text{ V}$ ). Danach steigt die Spannung linear an, bis der Potentialverlauf bei  $E = -1,1 \text{ V}$  in eine sehr flache Gerade übergeht und der Versuch bei  $800 \text{ s}$  abgebrochen wird. Dieser gesamte Übergangsbereich zeigt eine Repassivierung von einer frischerzeugten Aluminiumoberfläche.

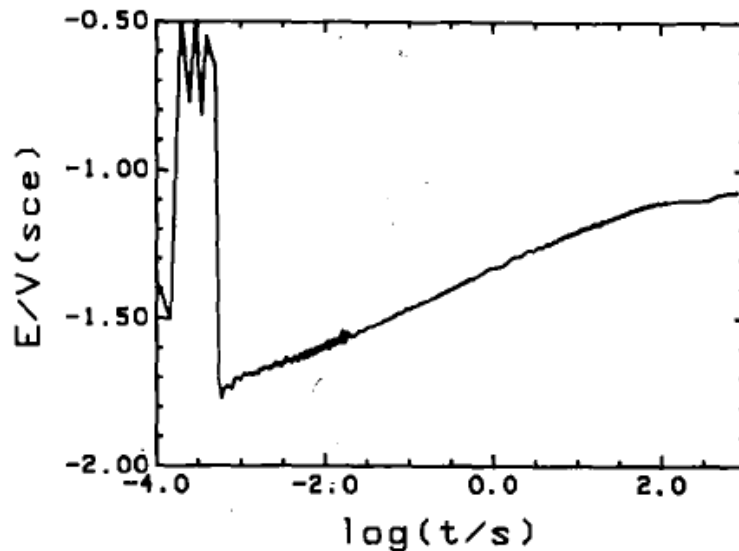


Abbildung 28: Freier Korrosionspotentialverlauf einer guillotierten Aluminiumprobe in  $0,5 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$   $0,5 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$  Lösung bei einem pH-Wert von 6,9 [38, 39]

Diese Messmethodik hat im Gegensatz zu einem Ritz-Test den Vorteil, dass die Oberfläche vollständig über den gesamten Probenquerschnitt entpassiviert und wiederum neu aufgebaut wird. Dadurch können eventuelle lokale Fehlstellen im Werkstoff, wie Verunreinigungen etc., geringere Messungengenauigkeiten hervorgerufen wie bei einer lokalen Repassivierungsmessung. Zusätzlich muss nicht nach jedem Versuch die Probe gewechselt werden, was ebenfalls von Vorteil ist. Aufgrund der großen Oberfläche wirkt sich der geringe Massentransport im Elektrolyten von bzw. zur geschnittenen Oberfläche, im Gegensatz zum Rotationstest, nachteilig aus, auch wenn beim Einbringen des Schnittes Turbulenzen eine konvektive Wirkung erzeugen. Ebenfalls ein Nachteil sind die Unstetigkeiten zu Beginn des Spannungs- über Zeit-Verlaufs, die ebenfalls auf Turbulenzen des Elektrolyten bzw. auf die durch den eingebrachten Schnitt erzeugte Vibrationen auf den Messaufbau zurückzuführen sind. Weiters könnte Spaltkorrosion zwischen der PTFE Isolierung und der Probe die Messung beeinflussen. [38, 39]

## 2.2.2 Ritz-Test

In Abbildung 29 ist der schematische Messaufbau gezeigt. Dabei wird ein Kratzer an einer ebenen und passivierten Probenoberfläche erzeugt. Die elektrisch isolierende Spitze des Werkzeuges kann entweder aus Aluminiumoxid [9] oder Diamant [8] bestehen. Sie drückt auf die Oberfläche der Elektrode und wird durch einen z.B. pneumatisch ausgelösten Mechanismus über die Elektrode bewegt, sodass eine blanke Furche auf der Werkstoffoberfläche zurückbleibt. Gleichzeitig zeichnet die Messeinrichtung über die gesamte Messdauer die Stromdichte auf.

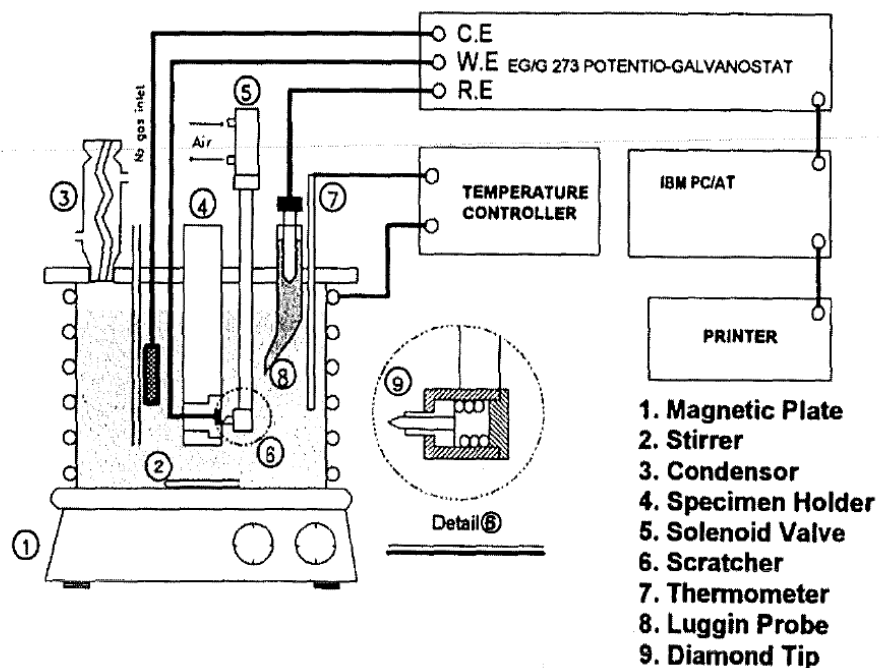


Abbildung 29: Experimenteller Aufbau einer für einen Ritztest modifizierten Korrosionszelle [8]

Abbildung 30 zeigt eine typische Stromübergangskurve, wie sie zum Beispiel *E.A.Cho et al.* an einer Fe-29 wt%Cr Probe aufgenommen haben. Die Versuchselektrode wird vor dem Ritzversuch elektrochemisch passiviert. Beim Nachweis der Passivschicht muss bei potentiostatischer Messung die Stromdichte sehr niedrig sein. Erst dann kann die Schädigung der Oberfläche mit der Spitze erfolgen.



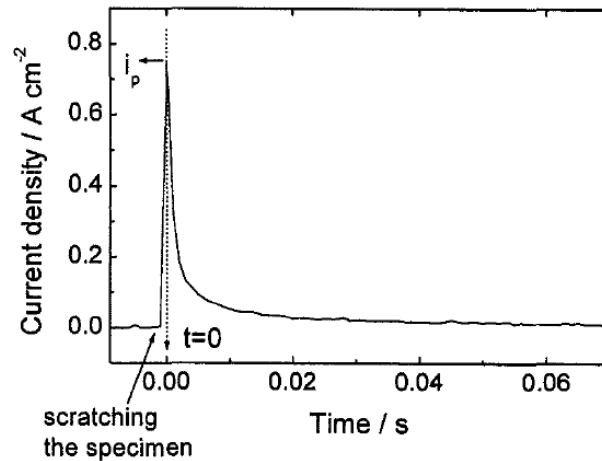


Abbildung 30: Stromübergangskurve eines Ritzversuches [8]

Nach dem erzeugten Kratzer erreicht die Stromdichte sofort den maximalen Wert und fällt nach dem Peak wieder sehr rasch ab, bis der Stromfluss bei ca. 20 ms keine signifikante Änderung mehr erfährt und sich die Ausgangsstromdichte einstellt [8, 9]. Vorteile dieser Messmethode sind keine unerwünschten, aus der direkten Einbringung des Kratzers erzeugten Unregelmäßigkeiten des Stromdichteverlaufs. Über die Federvorspannung des Werkzeuges kann die Kratztiefe und über die Ritzwegeinstellung die Geometrie des Kratzers eingestellt werden. Nachteilig ist der oftmalige Probenwechsel nach jedem Versuch, die aufwendige Herstellung des Messaufbaus und die elektrische Isolierung zwischen dem Werkzeug und der Probe.

## 2.2.3 Rotationsritz-Test

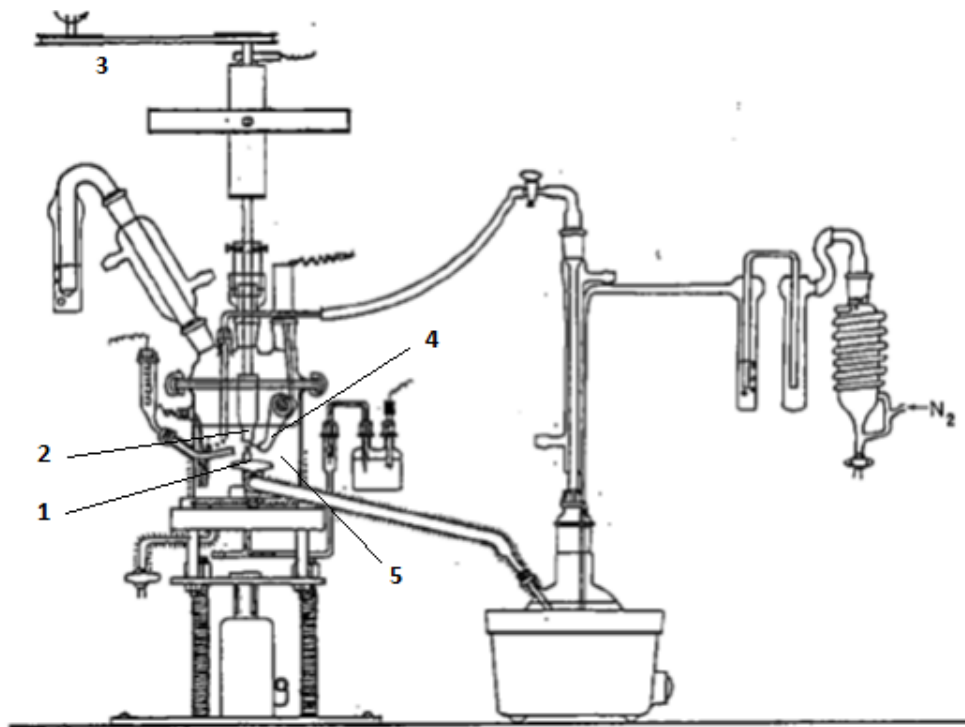


Abbildung 31: Aufbau des Rotationsritz-Tests: 1. Pt-Gegenelektrode, 2. Probe, 3. Rotationseinrichtung, 4. Kratzwerkzeug und 5. Lösung [40]

Eine weitere Möglichkeit, die Oberfläche mit einem Kratzer zu beschädigen ist, die Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit zu drehen. Dabei entsteht bei einem leichten Kontakt der statistischen Diamantspitze mit der rotierenden, scheibenförmigen und passivierten Probe eine frische, metallische Oberfläche. In Abbildung 31 ist der Messaufbau dargestellt. Über eine Schaltung bewegt sich der auf einem Arm installierte Diamant auf die Probe, wobei die Kontaktzeiten zwischen 0,2 -1,5 ms [41] bis zu 0,5 s [40] liegen. Als Kontaktzeit wird jene Zeit angegeben, die zwischen der ersten Stromänderung vom Passivstrom bis zum maximalen Stromauschlag gemessen wird. [19] Dabei werden die meisten Messungen bei Berührzeiten zwischen 0,1 und 0,3 ms (siehe Abbildung 32) durchgeführt. [41]

Diese Art von Messung der rotierenden Probe lässt sich gut mit den Ritz-Versuchen vergleichen. Der Unterschied liegt nur darin, dass man beim Rotationsversuch mit kurzer Kontaktzeit einen Kreisbogen bzw. einen Ring als Geometrie des Kratzers erhält und keine Gerade.

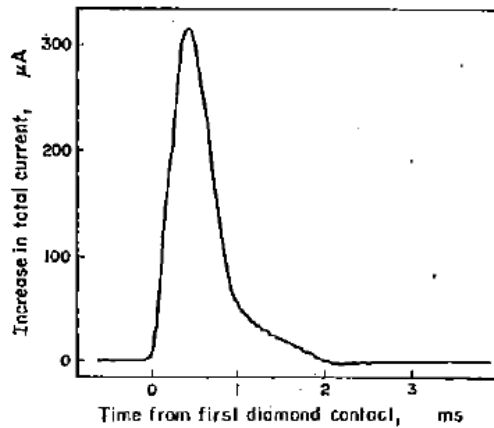


Abbildung 32: Typischer anodischer Stromübergangsverlauf einer rotierend gekratzten 70-30 Messing Elektrode. Kontaktzeit zwischen 0,1-0,5 ms. [41]

Rotationsversuche mit langer Berührzeit (0,5 s) zeigen einen Stromdichteverlauf, wie er in Abbildung 32 dargestellt ist. Dabei achtet man in der Regel darauf, dass die Rotationsgeschwindigkeit höher ist als die benötigte Nukleationszeit einer Oxidmonolage, d.h. man erhält während des Kratzens bei genügend hoher Rotationsgeschwindigkeit unterhalb der Diamantspitze eine blanke, metallische Oberfläche (Abbildung 33). Bei diesem Bereich handelt es sich um den „steady state“ (Bereich a). Ab einer kritischen Zeit, die eine Probe für eine Umdrehung braucht ( $\tau_{crit}$ ), fällt die Stromdichte nach dem Kratzen asymptotisch gegen die Stromdichte der unberührten Oberfläche ( $i_e$ ) ab (Bereich b). [40]

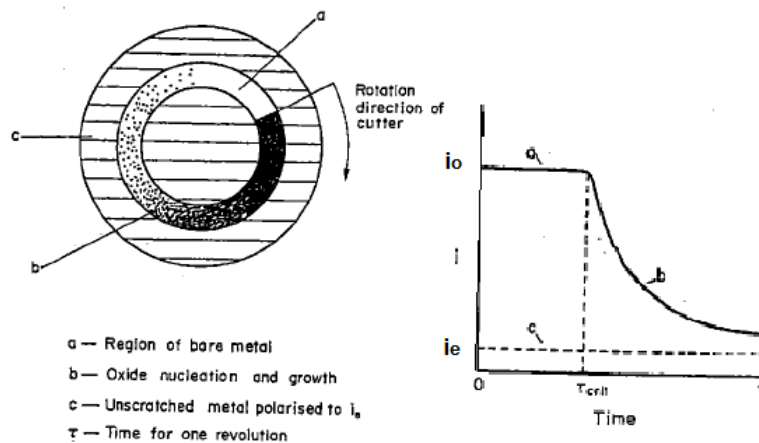


Abbildung 33: Rotationsprobe mit eingebrachtem ringförmigem Kratzer (links). Stromdichteverlauf in den verschiedenen Repassivierungsstadien (rechts) [40]

Der Vorteil des Rotationsversuches ist die ständige Durchmischung des Elektrolyten, dem damit verbundenen Materialtransport zu und vom ringförmigen Kratzer und die Möglichkeit, die Kratzgeschwindigkeit über die Umdrehungsgeschwindigkeit zu variieren. Wie beim Ritz-Test ist der Probenwechsel schwierig. Auch die gesamte Messapparatur ist aufwändig herzustellen.

## 2.2.4 Methode der langsamen Elektrodendehnung

Bei der Methode der langsamen Elektrodendehnung wird eine längliche Probe in einen mit Elektrolyt gefüllten Behälter gegeben und in eine Zugprüfmaschine eingespannt. Um eine definierte Passivschichtoberfläche zu erzeugen, wird die Probe in der Lösung polarisiert. Anschließend erfolgt eine Dehnung der Probe. Die auftretende Verformung zerstört die Passivschicht und ein Repassivierungsvorgang kann aufgezeichnet werden. Die Dehnraten bewegen sich zwischen  $0.0001 \text{ s}^{-1}$  und  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 19).

In Abbildung 34 ist der Strom- bzw. Lastverlauf über die Zeit dargestellt. Dabei erkennt man deutlich, dass die Passivschicht im elastischen Bereich stabil bleibt und kein Strom detektiert wird. Überschreitet die Belastung die Dehngrenze der Probe, entstehen erste Oberflächenrisse der Oxidschicht und der anodische Strom steigt sprunghaft an, so dass sich nach ca. 25 s ein Strommaximum einstellt. Danach scheint es, als würde eine weitere Plastifizierung der Probe durch zunehmende Abgleitung der Versetzungen durch die Oxidschicht keinen weiteren Stromanstieg zeigen und ein steady state Bereich entsteht. Erst nach der Überschreitung der Zugfestigkeit und der darauffolgenden geometrischen Entfestigung kommt es zu einer massiven neuen Oberflächengenerierung und der Strom steigt bis zum Versagen der Probe an. [12]

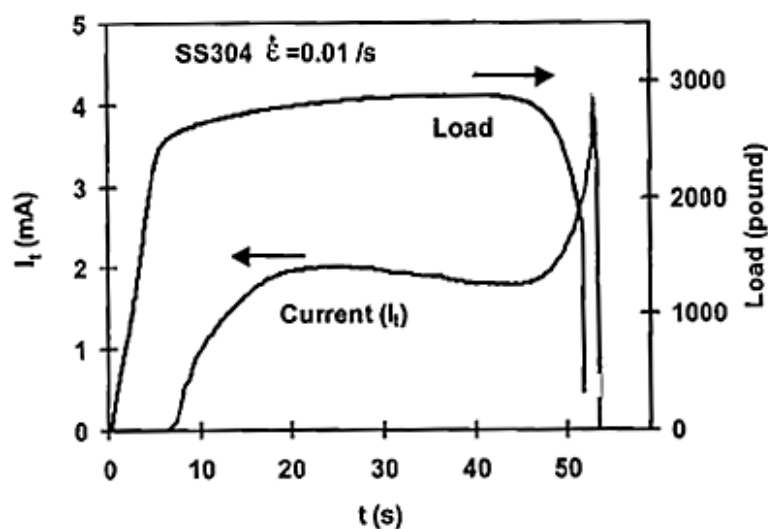


Abbildung 34: Repassivierungsstrom ( $I_t$ ) und Zugkraft über die Zeit ( $t$ ) für eine langsame Elektrodendehnungsprüfung mit einer Dehnrates von  $0.01 \text{ /s}$  in einer 4 M Natriumchlorid Lösung bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ : Werkstoff SS304 [12]

Der Vorteil dieser Messmethode ist der relativ einfache Versuchsaufbau, da für eine Versuchsdurchführung im Wesentlichen eine Zugprüfmaschine mit einem speziellen Glaszylinder, der auf die Proben abgestimmt werden muss, verwendet werden kann. Weiters ist die Dehnrates der Probe variierbar, womit geschwindigkeitsabhängige Repassivierungsversuche durchgeführt werden können. Dabei sind langsame gegenüber den schnellen Dehnratesversuchen vorzuziehen, da die schnelleren Dehnrates eine komplizierte Instrumentation aufgrund der sehr hohen Ströme ( $>1 \text{ A/m}^2$ ) und der kurzen Messdauer haben. Diese Messung der langsamen Elektrodendehnung ist zusätzlich eine günstige Form, um Vorhersagen über einen Werkstoff bezüglich Spannungsrisskorrosion zu treffen. Ein Nachteil könnte die Unregelmäßigkeit der Oberflächenschädigung sein, da nicht jede Probe gleich verformt. Auch eine Vergleichbarkeit mit anderen Versuchen könnte schwierig werden, da zu Beginn des Versuches die Linienschädigung dominiert, aber mit zunehmender Verformung in Flächenschädigung übergeht.

## 2.2.5 Mikro-Indentation

Der experimentelle Aufbau der Mikro-Indentation ist in Abbildung 35 dargestellt. Dabei lässt sich der Ablauf des Versuches mit einer Härteprüfung vergleichen. Eine harte Messspitze, z.B. ein Diamant-Indenter, drückt in einem mit Elektrolyt gefüllten Behälter auf eine passivierte Probenoberfläche, sodass diese plastisch verformt wird. Nach der Deformation der Oberfläche folgt die Entlastung der Probe. Während des gesamten Schädigungsprozesses der Probenoberfläche werden mehrere Messdaten, inklusive dem anodischen Strom, aufgezeichnet.

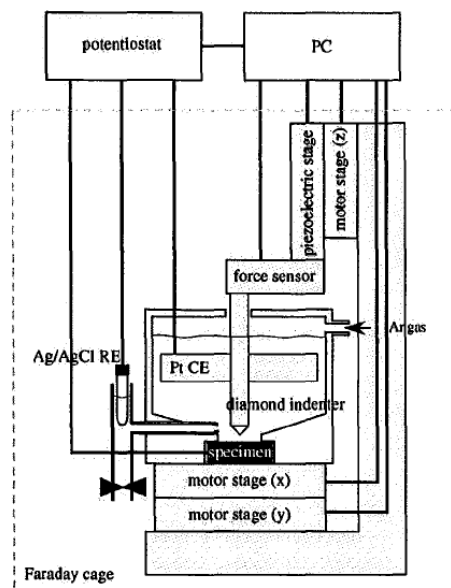


Abbildung 35: Aufbau der Mikro-Indenteranlage [35, 36]

Der Indentationsprozess beginnt damit, dass der Indenter die Probe berührt und die Last stetig gesteigert wird. Dabei treffen zuerst die Rauheitsspitzen von der Indenteroberfläche und der Eisenprobe aufeinander, gefolgt von einer elastischen Deformation. Weiters wird die passive Oberfläche plastisch verformt bzw. mechanisch überbeansprucht und so Risse eingebracht, wobei diese vom Haftungsverhalten des Films am Substrat abhängen. Risse in der Schicht werden auch dadurch begünstigt, dass der dünne Oberflächenfilm härter ist als das darunterliegende Substrat. Sind die ersten Passivschichtschädigungen entstanden und die Lösung dringt durch die Risse auf die ungeschützte Oberfläche, wird ein anodischer Strom detektiert. Mit zunehmender Eindringtiefe des Indenters vergrößert sich die Schädigung und der Strom steigt weiter an. Dabei stellt die eindringende Diamantspitze eine schützende Wirkung dar, weil sie auf der rissbehafteten Kontaktfläche

zwischen Spitze und Schicht den Lösungseintritt behindert. Daher wird beim Entlasten der Probe tendenziell ein höherer Stromauschlag gemessen als beim Belasten.

In der Literatur [36] werden zwei unterschiedliche Indentationsabläufe beschrieben: Indentation mit und ohne Halteperiode zwischen Be- und Entlastung.

- Mit Halteperiode zwischen Be- und Entlastung des Indenters: Die Diamantspitze dringt mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s in die Probe ein, bis eine Belastung von 0,25 N gemessen wird. Durch die rissaufweisende Oberflächenschicht und dem gleichzeitigen Zutritt der Lösung zur ungeschützten Oberfläche wird über die Dauer des Haltebereiches ständig ein Strom gemessen, der leicht abnimmt. Zu Beginn der Entlastung gibt die Probe elastisch nach und erst beim Abheben der Diamantspitze von der Oberfläche kommt es zu einem deutlichen Stromauschlag, bis die Repassivierung abgeschlossen ist und nur noch der geringe Passivstrom fließt. Die bei diesem Versuch ermittelten Messkurven sind in Abbildung 36 zu sehen.

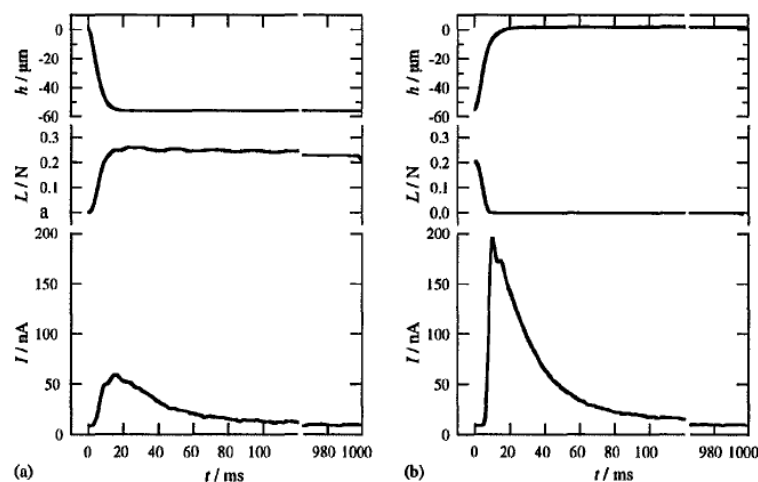


Abbildung 36: Eindringtiefe, Last und Stromverlauf über die Zeit. (a) zeigt den Eindringvorgang des Indenters mit dem darauffolgenden Halt bei einer Tiefe von ca. -60  $\mu\text{m}$ . (b) Entlastungsvorgang [33]

- Ohne Halteperiode zwischen Be- und Entlastung des Indenters: Abbildung 37 zeigt einen typischen Last/Zeit- (oben) bzw. Strom/Zeit-Verlauf (unten). Dabei wird die Last kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 10  $\mu\text{m/s}$  bis zu einem Maximum erhöht und anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit wieder erniedrigt. Im Stromverlauf sind deutlich zwei graphische Ausschläge zu erkennen, wobei der erste Peak das Eindringen des Indenters durch die Passivschicht aufzeigt. Der



zweite Ausschlag zeigt das Ende der Entlastung, bei dem der Indenter von der durch die plastische Verformung neu erzeugten Oberfläche abhebt. Dabei treten in der Lastkurve Resonanzphänomene des Piezoelements auf, die eine stark oszillierende Wirkung in dieser Art von Messaufbau zeigen [36].

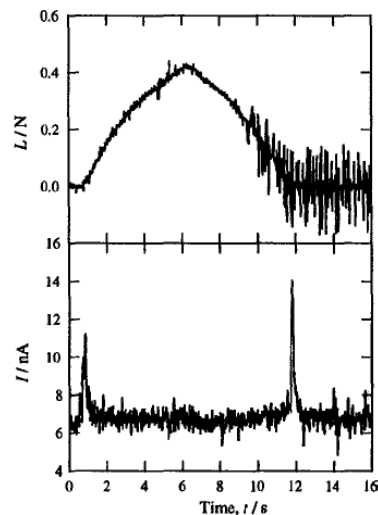


Abbildung 37: Strom- und Lastverlauf über die Zeit beim Be- und Entlasten ohne Halteperiode des Indenters [33]

Der Vorteil dieser Messmethode ist, dass sie direkt in eine Härteprüfmaschine integriert werden kann und dadurch der Messaufbau einfach herzustellen ist. Zusätzlich wäre es durch einen beweglichen Probentisch, wie er häufig bei Härteprüfanlagen vorzufinden ist, möglich, mit einer Probe mehrere Versuche durchzuführen. Das Auftreten der Stromspitzen bei beiden Messvarianten kann nicht auf einen einzelnen Mechanismus reduziert werden, was als Nachteil angesehen werden kann. Vielmehr besteht der Prozess aus einer Fülle von Ereignissen, die gleichzeitig auftreten: Indenterkontakt mit der passiven Oberfläche, Schicht- und Substratdeformationen, Schichtrissbildung und Rissfortschritt, Kontakt der Lösung mit dem Substrat und Schichterneuerung, um nur einige simultane Prozesse zu nennen. Jedes dieser Phänomene kann auch nicht nur einem chemischen, mechanischen oder elektrochemischen Vorgang zugeordnet werden, sie stehen vielmehr miteinander in Verbindung. Während der Indentation bewirkt die Verformung eine lokale wie auch um den direkten Eindruckbereich hinausreichende Veränderung der Oberfläche. Die Indenterspitze dringt bis zu 60  $\mu\text{m}$  in die Probe ein, hingegen werden in der Literatur die Passivschichtdicken mit nur einigen Nanometern angegeben. [5, 36] Dies soll die Größenordnungen zeigen, in denen sich die Eindringtiefen gegenüber der Oberflächenschicht bewegen.

## 2.2.6 Repassivierungsversuch mittels Lasers

Bei diesem berührungslosen Verfahren trifft ein Laserstrahl auf eine passive Oberfläche und zerstört sie lokal. Die Zerstörung der Passivschicht wird über die durch den Laser eingebrachte Strahlungsenergie auf die dünne Oxidschicht erreicht. Dabei entstehen thermoelastische Spannungen, die so groß sind, dass die Haftgrenze der Passivschicht auf dem Substrat überwunden wird und es zu einer Schädigung der Oxidschicht kommt.

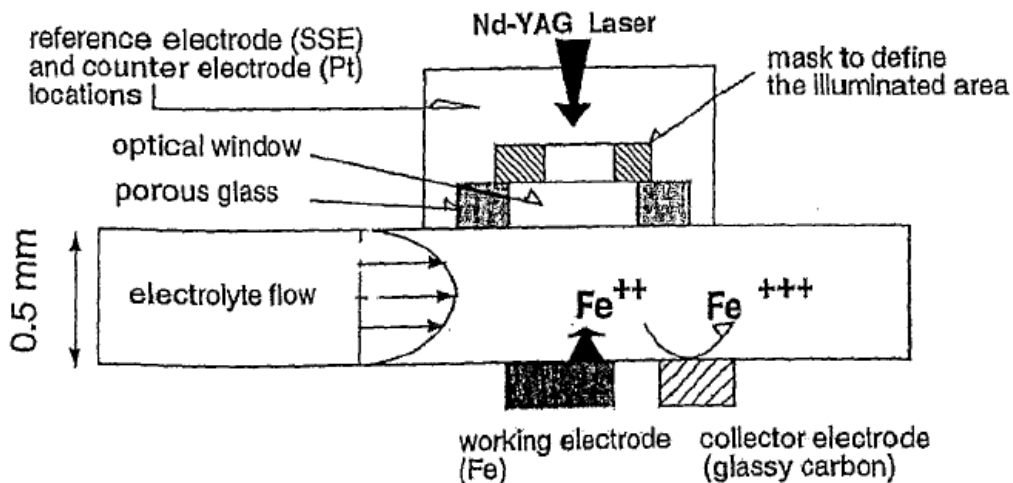


Abbildung 38: Schema eines CFDE-Zellenaufbaues [42]

Im Konkreten handelt es sich um das Channel Flow Double Electrode (CFDE) Verfahren, das als Beispiel für die Erklärung der Repassivierungsmessung mit Laserstrahlung herangezogen wird. Der schematische Aufbau dieser Messmethodik ist in Abbildung 38 dargestellt. Dabei strahlt ein Nd-YAG (Neodyn dotierter Yttrium Aluminium Granat) Laser [43] auf eine Probenoberfläche (working electrode). Dadurch wird die passive Oberfläche der Probe lokal zerstört. Normal zum Laserstrahl fließt der Elektrolyt. Dabei reagiert das reine Eisen mit der Lösung, sodass Fe<sup>2+</sup> aquatisiert wird. Über die Fließrichtung des Elektrolyten gelangen die Eisenkationen zur zweiten Elektrode. Dort geschieht eine weitere Oxidation der gelösten Eisenionen zu Fe<sup>3+</sup>. Diese aus Glaskohlenstoff<sup>1</sup> hergestellte zweite Elektrode bezeichnet man als Kollektorelektrode, weil sie die Fe<sup>2+</sup> sammelt; damit ergibt sich eine weitere Auswertungsmöglichkeit.

<sup>1</sup> Ist ein hochtechnologischer Werkstoff aus reinem Kohlenstoff, der glasartige und keramische Eigenschaften mit denen des Graphits vereint. Im Gegensatz zu Graphit besitzt Glaskohlenstoff eine fullerenartige Mikrostruktur. Dadurch ergibt sich eine große Vielfalt positiver Materialeigenschaften. [47]

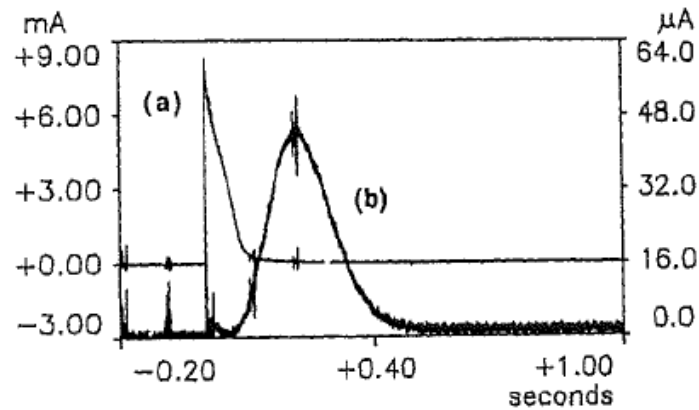


Abbildung 39: CFDE Stromübergangsverlauf für eine Laserenergie von 30 MW/cm<sup>2</sup>: (a) Emittierelektrode in mA; (b) Kollektorelektrode in µA [44]

Das CFDE-Verfahren ist ein hydrodynamisches Verfahren, das über den elektrolytischen Fluss durch die Leitungen der Zelle beeinflusst wird. Abbildung 39 zeigt einen Stromspannungsübergang nach der Einwirkung des Laserstrahls auf die Eisenoberfläche während eines Depassivierungs-/Repassivierungsvorganges. Der Stromverlauf (a) kennzeichnet einen rapiden Anstieg durch die Depassivierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche, gefolgt von einer durch langsameren Abfall des Stromes gekennzeichneten Passivierung. Etwas zeitversetzt misst die Kollektorelektrode den Strom, der vom Übergang der Fe<sup>2+</sup> in die Fe<sup>3+</sup> Ionen erzeugt wird. [42, 44, 45, 46]

Diese Methode ermöglicht es, schnelle, reproduzierbare Messungen unter berührungsloser Zerstörung der Oberfläche durchzuführen. Über die Laserstrahl-Fokussierung kann die abzutragende Fläche und über die Leistung die Tiefe eingestellt werden. Zusätzlich können auf einer Probe mehrere Messpunkte gewählt werden, was die Anzahl der Probenherstellung und laufende Probenwechsel verringert. Hingegen ist die Anschaffung des Lasers mit hohen Kosten verbunden. Auch die Bildung von Eigenspannungen aufgrund der thermischen Lasereinwirkung auf die metallische Oberfläche stellt keine praxisnahen Bedingungen der Repassivierung dar.

## 2.3 Literaturüberblick

Auf den nächsten Seiten werden tabellarisch Repassivierungsmessungen hinsichtlich Messmethodik, Werkstoff und Elektrolytzusammensetzung gegenübergestellt.

Tabelle 6: Literaturlauswertung der Prüfmethode und -bedingungen von Repassivierungsmessungen

Werkstoff		Medium	Temperatur	Defekt	Rissgeometrie		pH-Wert	Referenz	
Typ	Name		chem. Zusammensetzung		T [°C]	Breite[µm]			Länge [mm]
austenitische Stähle	AISI 304	X5CrNi18-10	deionisiertes Wasser mit 400ppm Borsäure und 2ppm Lithiumhydroxid	300	-	~150	~42	-	[13]
	UNS S30400	X5CrNi18-10	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	Indenter	37-110	-	6.7	[48]
	312L, 304, 316L	-	0.9mol/l NaCl	23	Micro-Indentation	-	-	5	[49]
	304L/316L	0.03C, 18.3Cr, 10.6Ni/0.03C, 16.8Cr, 12.4Ni, 2.4Mo (wt%) Fe bas	1.0M KOH (verschiedene Elektrolyten abhängig vom pH-Wert)	19(+/-2)	Rotationskratz-Test	~30	~1.5	0-14	[27]
	-	16% Cr, 16%Ni rest Fe/25%Cr, 25%Ni rest Fe	0.01M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 0.01MKCl	-		-	-	-	[50]
	304L	X5CrNi18-10	1.0M KOH	-		~20	~2	-	[22]
	304L	0.03C, 1.6Mn, 18.3Cr, 10.6Ni, 0.05Mo, (wt%) Fe bas.	1.0M HClO <sub>4</sub> (verschiedene Elektrolyten abhängig vom pH-Wert)	18(+/-2)		-	-	0-14	[19]
	304L	C 0.03, Mn 1.6, Cr 18.3, Ni 10.6, Mo 0.05, (wt%) Fe bas	0.25/0.5/1.0/2.5 M HClO <sub>4</sub>	-		~20	~2	0.60/0.30/0.00	[18]
	304, 316, 444, 2205	18.4Cr, 8.2Ni, 1.0Mn, 0.6Si/16.8Cr, 10.3Ni, 2.1Mo, 1.1Mn, 0.6Si/18.4Cr, 2.0Mo, 0.2Mn, 0.2Si/22.5Cr, 5.6Ni, 3.1Mo, 1.5Mn, 0.5Si, 0.17N (wt%) Fe bas.	4M NaCl	50	Ritztest	-	-	-	[16]

Fortsetzung auf nächster Seite

Typ	Werkstoff		Medium	Temperatur	Defekt	Rissgeometrie		pH-Wert	Referenz
	Name	chem. Zusammensetzung		T [°C]		Breite[µm]	Länge [mm]		
austenitische Stähle	-	23%Cr, 4%Ni,0,7-1%N,0-1%Mo rest Fe	1kmol/m³ NaCl+0,1kmol/m³ HCl	35	Ritztest	-	2	-	[11]
	304	Fe bas.,Cr 19.6%,Ni 8.3%, C 0.05%,Si 0.54%, Mn 1.51%, P 0.028%, S 0,001%;	4M NaCl	50		35	2	-	[10]
	304	19.6% Cr, 8.3% Ni, 0.06% C Fe bas.		-		14-20	~2	-	[14]
	304L/304L N	0.017C,0.40Si, 1.05Mn, 0.014P, 0.001S, 18.97Cr, 9.98Ni, 0.01N, Fe bas/ 0.011C,0.51Si, 1.05Mn, 0.014P, 0.001S, 18.94Cr, 10.00Ni, 0.1N, Fe bas (wt%)		25		~35	~2	-	[28]
austenitischer Stahl und C-Stahl	SS 304/1018 und 1045 CS	-		Leitungswasser Austenit und CS in Borat gepufferte Lösung	-	-	-	-	[51]
Rostfrei Stähle	444/4732/ 4733	Fe bas 18.5%Cr/Fe 17%Cr 3%W/Fe17%Cr6%W	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 0.1M HClO <sub>4</sub>	-	-	-	2	[15]	
Austenit/ Nicklbasislegierung	SS 304/ Alloy 22	X5CrNi18-11/NiCr21Mo14W	4M NaCl	60	Dehnungs- raten	-	-	-	[12]

Fortsetzung auf nächster Seite

		Werkstoff		Medium	Temperatur	Defekt	Rissgeometrie		pH-Wert	Referenz
Typ	Name	chem. Zusammensetzung			T [°C]		Breite[μm]	Länge [mm]		
ferritische Stähle	-	99.9% Fe		1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Punkt/Laser	0.08cm <sup>2</sup>		1.0-3.0	[42]
	-	Fe		HClO <sub>4</sub>	RT		-	-	1	[46]
	-	Fe		HClO <sub>4</sub>	-		-	-	1	[44]
	-	Fe		HClO <sub>4</sub> und Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-		0.08cm <sup>2</sup>		1	[45]
	Fe-Platte	99,99% Reinheit		Bor gepufferte Lösung	-	Indenter	-	-	8.4	[36]
	Fe-Platte	99,99% Reinheit		0.15mol/dm <sup>3</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +0.0375mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	-		-	-	8.4	[35]
	-	Fe bas, 0.006%C, 0.001%Si, 0.0066%S, 0.004%Al, 0.0017%O, 0.0016%Mn, 0.005%Mn		0.5M NaClO <sub>4</sub>	-	Rotationskratz-Test	~30	~1.5	9	[52]
	-	0.006%C, 0.001% Si, 0.0066% S, 0.004% Al, 0.0017% O, 0.0016% N, 0.005% Mn, rest Fe		verschiedene Lösungen: zB.: 1.00M KOH, 0.50M NaClO <sub>4</sub> , 0.50M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	-	Rotationskratz-Test	30	1.5	mehrere pH-Werte: 14/9.35/7.85	[20]
	-	unterschiedliche Zusammensetzungen Fe,Cr,Mo,W,Ni,Si,Nb		1M MgCl <sub>2</sub>	50	Ritztest	35	0.6	-	[8]

Fortsetzung auf nächster Seite

Werkstoff			Medium	Temperatur	Defekt	Rissgeometrie		pH-Wert	Referenz
Typ	Name	chem. Zusammensetzung		T [°C]		Breite[ $\mu\text{m}$ ]	Länge [mm]		
Duplex Stahl	2205	-	4M NaCl	90	Ritztest	-	-	-	[21]
Messing	Alpha-Messing	70.55%Cu-29.40% Zn	0.05M CuSO <sub>4</sub> 1M in total NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20-22	Rotationskratz-Test	-	-	4.75, 7.35, 8.9, 11.35	[40]
Kupfer/Messing	Cu/ $\alpha$ -Messing	99,99% Cu/70% Cu 30% Zn	0.5M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1.0M(NH <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	20	-	35-45	-	-	[41]
Al/Mg-Legierung	-	7.03%Mg, 0.001%Si, 0.001%Fe, 0.001%Cu, 0.004%Zn, 0.002%Ti, 0.001%Mn rest Al	1.0M HCl	21+/-3	Rotationskratz-Test	13	-	1.0-6.5	[53]
Al/Mg-Legierung	-	Al-7%Mg	1.0M HCl	-		-	-	-	[54]
Aluminium	-	99.999% Al	0.5M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /0.5M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	19+/-5	-	Ø1mm Draht		1.2/4.8/8.8/9.2	[39]
Aluminium	-	99.999% Al	0.5M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /0.5M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	19+/-5	-	Ø1mm Draht		6.9	[38]

RT steht für Raumtemperatur.

Wie in Tabelle 6 gezeigt ist, wurden in der Literatur verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Medien auf ihr Repassivierungsverhalten untersucht. Die Einbringung der Oberflächenschädigung in die Passivschichten reichen vom sehr häufig verwendeten Rotationskratz-Test und ebenfalls sehr oft angewendeten Ritztest bis zu den selteneren Anwendungen der Indentations-, Dehnraten- und Laser-Aktivierung.

Als austenitischer Werkstoff wurde überwiegend der Stahl X5CrNi18-10 verwendet, der in einer chloridhaltigen Lösung geprüft wurde. Die Temperaturen der Medien schwanken von 25 °C bis hinauf zu Prüftemperaturen von 300 °C. Diese hohen Temperaturen von über 100 °C waren nur in einem unter Druck stehenden Autoklaven möglich. Interessant ist, dass die angegebenen Rissgeometrien beinahe gleich sind, obwohl unterschiedliche Rissindizierungsverfahren verwendet wurden.

Als ferritischer Werkstoff wurde häufig Reineisen als Untersuchungsmaterial verwendet. Im Gegensatz zu den Austeniten werden bei den Ferriten neben Chloriden auch bor- und schwefelhaltige Lösungen herangezogen. Leider waren die Angaben der Lösungstemperatur sehr mangelhaft, wie die fast leere Spalte zeigt, dafür gibt es Informationen über die pH-Werte der Lösungen. Überwiegend wurde der Ferrit über punktförmige Oberflächenschädigungen von Laser und Indentation geprüft.

Nichteisenwerkstoffe, wie Messing oder Aluminium und Aluminiumlegierungen, wurden ebenfalls auf ihre Repassivierungseigenschaften überprüft, wobei die Cu-Legierungen in schwefelsäurehaltigen Lösungen und die Al-Legierungen in chloridhaltigen Lösungen untersucht wurden.



## 3. Praktischer Teil

### 3.1 Werkstoffe und Medien

#### Werkstoffe

Die chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Edelstähle A220, A975 und P560 wurden von der Firma "Böhler Edelstahl" zur Verfügung gestellt. Alle drei Werkstoffe haben ein austenitisches Gefüge und wurden sowohl in lösungsgeglühtem (LG) als auch in 27 % kaltverfestigtem (KV) Zustand untersucht. In weiterer Folge werden die Böhler-Bezeichnungen verwendet. Im Gegensatz dazu wird der Werkstoff 1.4000 mit seiner Werkstoffnummer bezeichnet und stellt mit 13 wt% Chrom einen Stahl dar, der gerade eine Passivitätsschicht ausbildet. Als einziger hat er ein ferritisches Gefüge und wurde nur in lösungsgeglühtem Zustand untersucht.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Stähle [wt%]

Bezeichnung Böhler	Werkstoff- nummer	C	Cr	Mn	Ni	Mo	N
A220	1.4441	<0.03	17.5	1.7	14.5	2.7	0.07
A975	-	<0.05	27.5	2.75	29.5	3.25	0.27
P560	-	<0.06	21.3	23.4	1.5	0.2	0.9
-	1.4000	<0.08	13	<1.0	-	-	-

#### Medien

Die Versuche wurden in zwei unterschiedlichen korrosiven Medien durchgeführt: in einer 3 wt% CaCl<sub>2</sub> und einer 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung. Als Lösungsmittel wurde in beiden Fällen deionisiertes Wasser verwendet.

## 3.2 Versuchsaufbau

Für die Repassivierungsversuche wurde ein Ritz-Prüfstand angefertigt (Abbildung 40). Die wichtigsten Bestandteile der Anlage sind eine Haltevorrichtung für die Probe und eine über eine vertikale Achse einstellbare Ritz-Werkzeughalterung, die über ein Federsystem gespannt und mechanisch wieder entspannt werden kann.

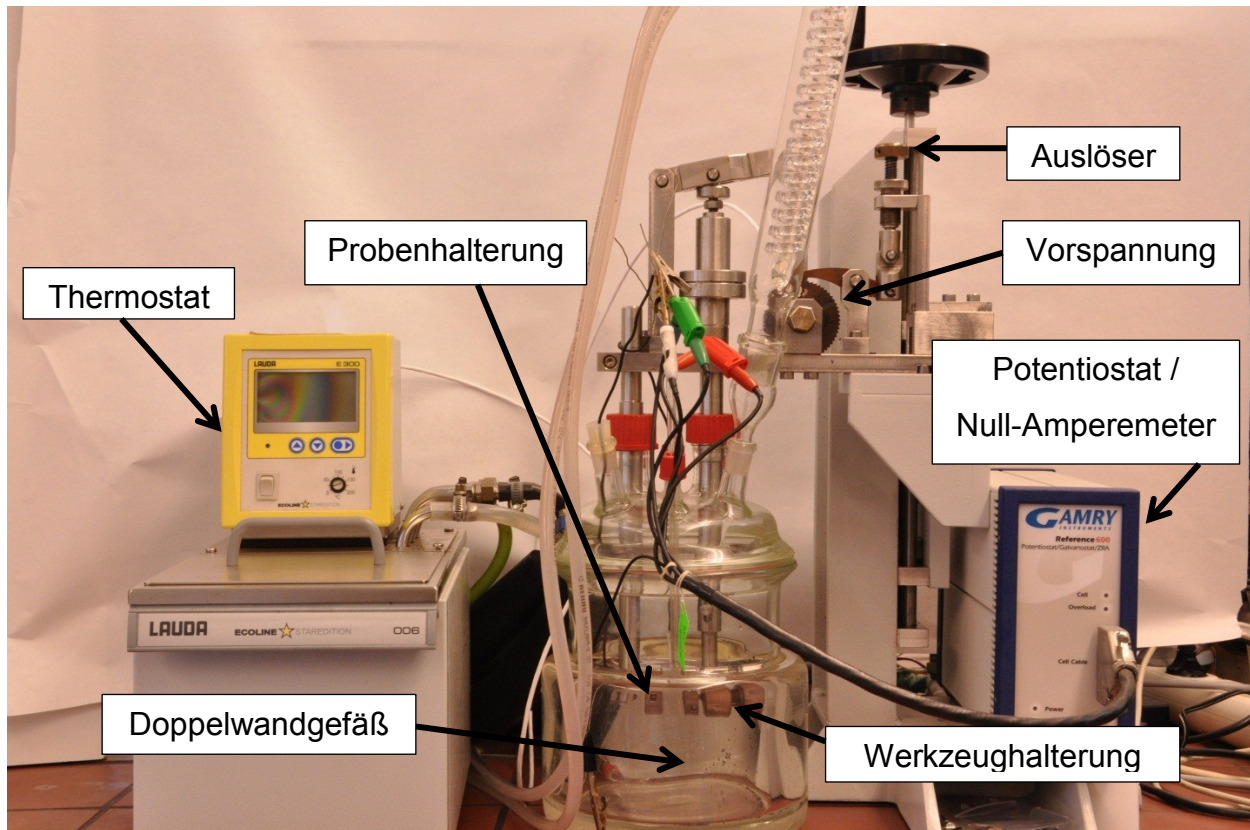


Abbildung 40: Repassivierungsprüfstand

Als Ritzwerkzeug wurde ein diamantbesetzter Gravierstift der Firma „Gravograph“ verwendet. Die Lösung wurde in einem gläsernen Doppelwandgefäß aufbewahrt, das ein Volumen von ca. drei Liter besitzt. Die Temperaturregelung der Lösung erfolgte über einen Thermostat „Lauda E300™“, wobei die Lösungstemperatur mit einem PT100 gemessen wurde.

Für die Messung von Strom und Spannung wurde ein „Gamry-Instruments Reference 600™“ verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, wobei die Ruhepotentiale von Arbeits- und Gegenelektrode, die aus dem gleichen Werkstoff bestanden, gegen die Ag/AgCl gemessen wurden. Die Datenauswertung erfolgte mittels PC.

### 3.3 Versuchsdurchführung

#### Probenfertigung

Die Proben wurden als Stangenmaterial mit einem Durchmesser von ca. 2,5 cm angeliefert. Daraus wurden die Proben mit einem Durchmesser von 5mm und einer Länge von 17 mm gefertigt. Um eine gleichmäßig glatte Oberfläche zu erhalten, wurden die einzelnen Proben bei unterschiedlicher Temperatur und für verschiedene Zeit elektropoliert. Durch das Elektropolieren wurden auch etwaige nichtmetallische Einschlüsse entfernt.

Tabelle 8: Herstellungsparameter der Probenfertigung

Werkstoff	Strom [A]	T [°C]	Dauer [min]
A220 LG	1	10	30
A220 27 %KV	1	10	30
A975 LG	1	10	30
A975 27 % KV	1	10	30
P560 LG	1	25	20
P560 27 %KV	1	25	20
1.4000	1	25	20

Hierzu wurde der Elektrolyt „Poligrat E268<sup>TM</sup>“ (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet. Nach dem Elektropolieren wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült und anschließend in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden die Proben im Trockenschrank bei 105 °C für ca. 5 Minuten getaucht. Die Proben wurden nach der Trocknung in dem Exsikkator aufbewahrt, wo sie über einige Wochen auslagerten und vollständig repassivieren konnten.

#### Repassivierungsmessungen

Es wurden Repassivierungsmessungen an unterschiedlichen Werkstoffen (A220, A975, P560 und 1.4000) bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 40 °C, 70 °C und 120 °C), verschiedenen Werkstoffzuständen (LG und KV) und in zwei verschiedenen Elektrolyten (3 wt% CaCl<sub>2</sub> und 43 wt% CaCl<sub>2</sub>) durchgeführt.

Zu Beginn jedes Versuches mussten die Proben (Arbeitselektrode) mit einem kunststoffisolierten Nickeldraht kontaktiert werden. Der nicht isolierte Bereich zwischen Probe und Nickeldraht wurde nach der Kontaktierung mit einem lufttrocknenden, chemisch-beständigen Abdecklack der Firma „Metallchemie“ überzogen. Somit war ein Lösungskontakt mit dem Nickeldraht ausgeschlossen. Bei den Messungen bei 120 °C wurde dieser Übergang mit PTFE-Band gegen den Elektrolyten und der Messapparatur isoliert. Selbiges Kontaktieren galt für die Herstellung der Gegenelektrode.

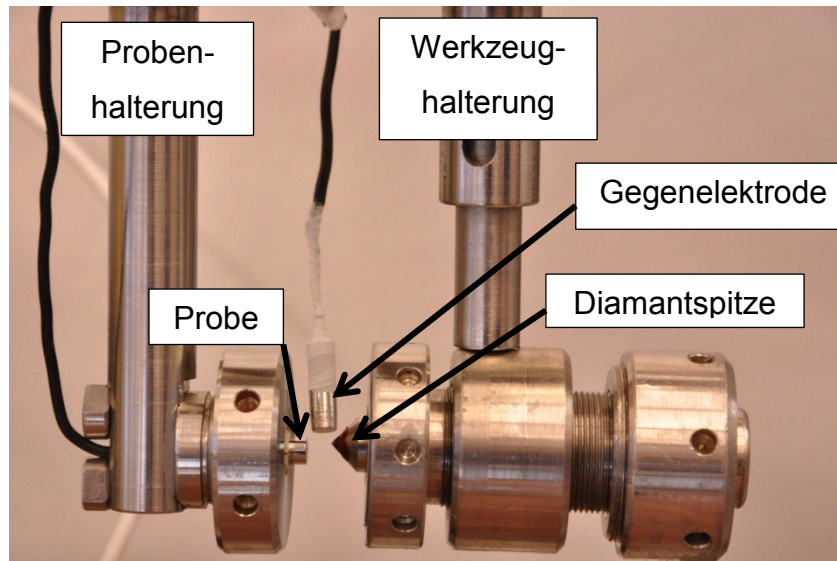


Abbildung 41: Probenhalterung mit Gegenelektrode und Ritzwerkzeug

Danach wurde die Probe in die Probenhalterung des Prüfstandes eingebaut (siehe Abbildung 41). Dabei wurde die Probe durch eine Isolierung aus PTFE-Material gesteckt und anschließend mit einer Schraube fixiert, sodass nach dem Einbau nur noch die Stirnfläche der Probe mit einem kleinen Teil der Mantelfläche der Probe herausragte und später mit der Lösung in Kontakt kam.

Das mit einer Diamantspitze bestückte Werkzeug musste danach am unteren Bereich der kreisrunden Stirnfläche der Probe positioniert werden. Dafür wurden zuerst die Plattfedern händisch mit einer Schraube vorgespannt. Nach dem Nivellieren der Werkzeugspitze mit der Unterseite der Probenstirnfläche wurde die Diamantspitze so lange an der Werkzeughalterung gedreht, bis die Diamantspitze und die Probenoberfläche sich berührten. Der Druck, den die harte Spitze auf die Probenoberfläche erzeugte, konnte ebenfalls mit einer Federvorspannung eingestellt

werden. Danach wurde die Probe mit der kontaktierten Werkzeugspitze mittels eines Handrades in das mit Lösung gefüllte Doppelwandgefäß getaucht.

Das Ruhepotenzial der Probe (Arbeitselektrode) und der Gegenelektrode wurde vor Beginn eines jeden Versuches mit einem Potentiostaten für >20 min gegen eine Referenzelektrode aus Ag/AgCl gemessen.

Für die Repassivierungsmessung wurde der Potentiostat als Null-Amperemeter geschaltet. Nach einem Kurzschluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, der kurzzeitig einen höheren Stromfluss erzeugte, wurde 90 s bis zum Abfall des Kurzschlussstroms gewartet und danach der Kratzer in die Probe eingebracht. Die Aktivierung der Oberfläche ließ den Strom kurzzeitig und sehr rasch ansteigen, gefolgt von einem Repassivierungsvorgang mit abnehmendem Strom. Der gesamte Versuch dauerte 250 s. Mit den aufgenommenen Daten wurde Strom- über Zeit-Verläufe aufgezeichnet, aus denen die Abbildungen  $\log I$  über die reziproken Ladungen ausgearbeitet wurden.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Repassivierungskurven

Die Beschreibung des Repassivierungsverhaltens mittels Darstellung logarithmischer Strom über reziproke Ladung ( $\log I$  über  $1/q$ -Verläufe) ist in der Literatur am weitesten verbreitet und wird auch zur Darstellung der Ergebnissen dieser Arbeit verwendet. Als Grundlage dienen die Strom-Zeit Kurven ( $I$ - $t$ -Verläufe). Diese Datensätze sind die direkt ermittelten Messwerte. Um eine Kurvenverlauf wie in Abbildung 42b zu erhalten, wird der Strom zum Zeitpunkt des Aktivierens der Probe auf Null Ampere gebracht. Dies ist notwendig, da im Ruhepotential zwischen Probe und Gegenelektrode ein sehr geringer Strom (10 bis 100 nA) fließt. Dieser wird durch Subtraktion oder Addition des letzten Strom-Wertes vor dem Kratzen ausgeglichen. Somit verschiebt sich die gesamte Kurve nach oben bzw. unten, je nachdem, ob ein positiver oder negativer Strom im Gleichgewicht floss. Abbildung 42a stellt eine „genullte“  $I$ - $t$  -Kurve dar. Auf Basis der streustrombereinigten  $I$ - $t$ -Kurve wird der Strom-Peak herausgesucht und alle Datenpunkte ab dem Strom-Peak mit dem Zeitintervall von 0.1 s, welches der zeitlichen Auflösungsrate der Messung entspricht, multipliziert. Das Produkt von Strom- und Zeitintervall wurde summiert, also ein Integral von Strom über die Zeit gebildet (siehe Formel 9). Das Ergebnis des Intergrals ist die Ladung  $q$  [C], die für die Auftragung  $\log I$  über  $1/q$  herangezogen wurde.

$$q(t) = \int_{t_1}^{t_2} I * dt \quad [\text{C}]$$

Formel 14

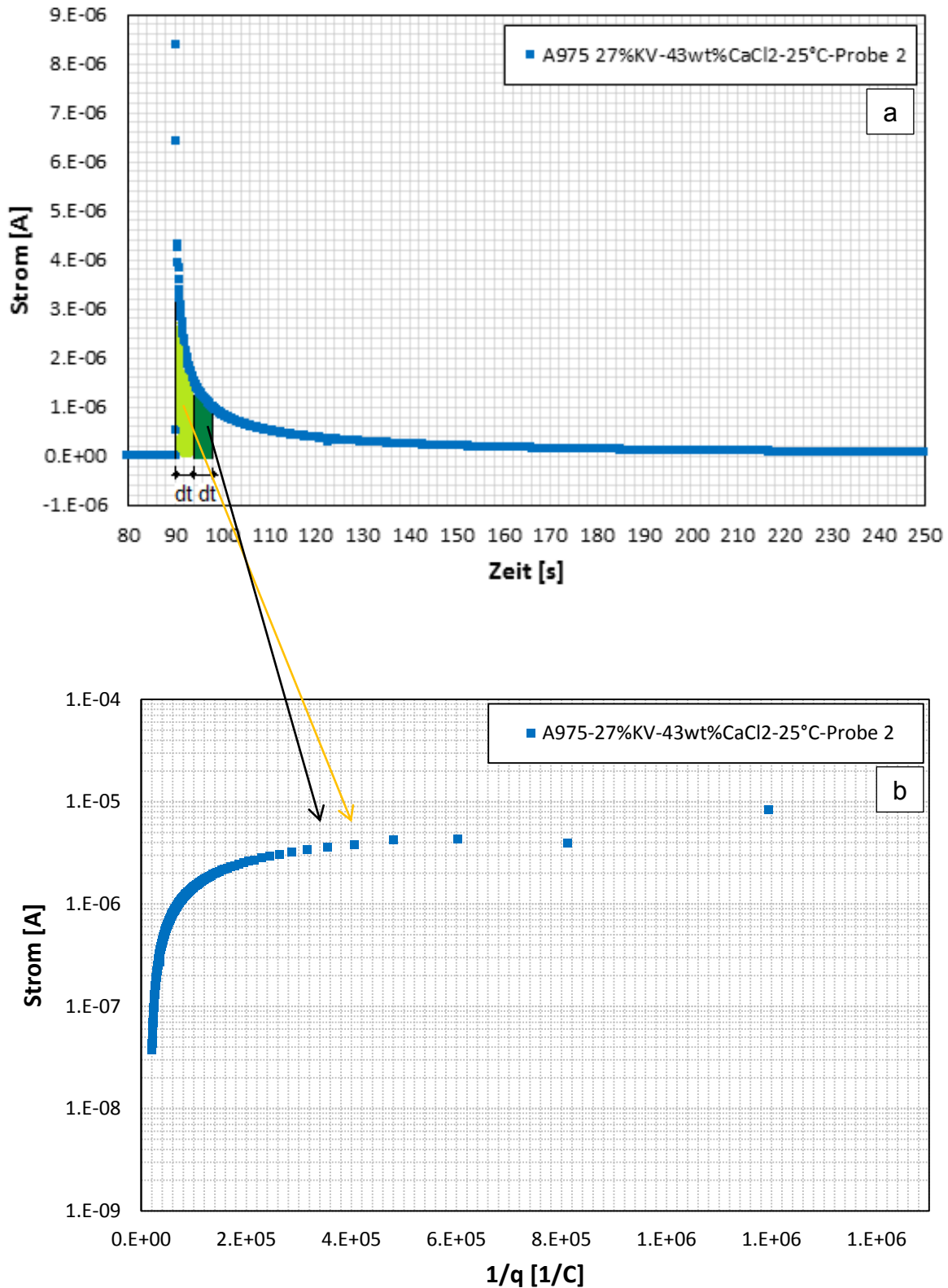


Abbildung 42: a) I - t-Kurve ,b) log I - 1/q-Kurve eines A975-27 %KV in 43 wt%CaCl<sub>2</sub> bei 25 °C

Mögliche Kurvenverläufe von I-t sowie log I-1/q-Darstellung sind in Abbildung 42 wiedergegeben. Sie sind wie folgt zu interpretieren:

Verlauf „Sehr gut“: Gelesen werden die Funktionen von rechts nach links. Dabei ist ganz rechts (der erste Wert) das Strommaximum ( $I_{\text{peak}}$ ) eingezeichnet. Wie am dunkelblauen Verlauf dargestellt, liegt  $I_{\text{peak}}$  ein wenig über  $1 \mu\text{A}$  und damit im Gegensatz zu der hellblauen und roten Kurve mit einer Stromspitze von ca.  $30 \mu\text{A}$  deutlich niedriger. Am Besten ist ein niedriger Stromausschlag, denn das bedeutet eine niedrige Aktivität des Materials bei Aktivierung. Hierbei hätte die grüne Kurve (Verlauf „Genügend“) den besten Strom-Startwert. Der weitere Verlauf der dunkelblauen Kurve zeigt zu Beginn (rechts) einen leicht veränderlichen Strom. Erst mit zunehmender Zeit bzw. steigender Ladung fällt der Strom immer steiler ab, bis die Kurve in einem fast vertikalen Verlauf endet. Grob werden diese Kurvenverläufe in drei Bereiche unterteilt (vergleiche Abbildung 5). Zu Beginn (Stage I) ergibt das reziproke Integral der Ladung noch deutliche Unterschiede, weil der Strom nach der Aktivierung sehr hoch ist. Am Ende (Stage III) herrscht nur noch ein sehr geringer Strom, das Integral verändert sich kaum mehr und steuert einem niedrigen  $1/q$ -Wert zu. Zum Schluss ist deshalb eine hohe Stromänderung dargestellt, weil über eine sehr großer Zeitdauer (250 s) gemessen wurde und gleichzeitig eine logarithmische Stromskalierung vorhanden ist. Demnach fließt bei der blauen Kurve zu Beginn (rechts) der ca. 1000-fach höhere Strom als am Ende (links). Eine für das Repassivierungsverhalten günstige Kurve sollte daher einen niedrigen Stromausschlag haben und nach dem raschen Abfall des Stromes sich asymptotisch einer niedrigen Ladungsdichte annähern. Die dunkelblaue Kurve zeigt von allen vier Kurven die besten Repassivierungseigenschaften. Sie verläuft sehr niedrig und endet bei einem kleinen  $1/q$ -Wert weit rechts.

Verlauf „Gut“: Im Gegensatz zur dunkelblauen Kurve startet die hellblaue Kurve mit einem mehr als 10-fach höheren Strom-Peak. Dieser hohe Strom ergibt zu Beginn sofort eine hohe Ladung. Die Kurve ist im Vergleich zur blauen Kurve nach oben und links verschoben. Ein rascher Abfall des hohen Stroms lässt nur ein geringes Anwachsen der Ladung zu. Die hellblaue Kurve nähert sich, wie die dunkelblaue Kurve, einem asymptotisch höheren Ladungswert an. Insgesamt ist der Verlauf im Vergleich zu den drei anderen Kurven hinsichtlich des Repassivierungsverhaltens sehr brauchbar und wird daher mit „Gut“ bezeichnet.



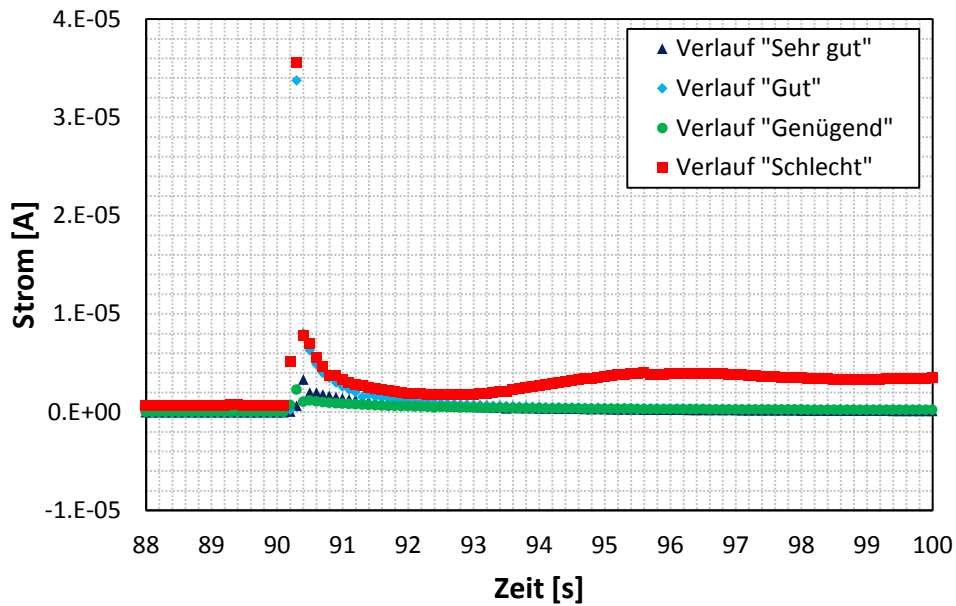


Abbildung 43: Unterschiedliche Repassivierungsströme in Abhängigkeit der Zeit

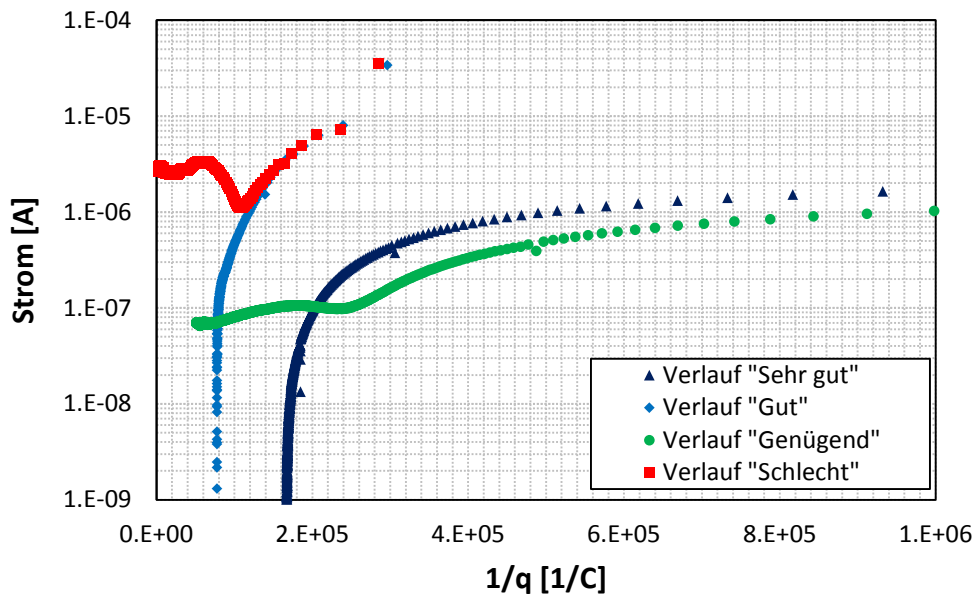


Abbildung 44: Unterschiedliches Repassivierungsverhalten dargestellt an Verläufen reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom

Verlauf „Genügend“: Wie in der Erklärung im Verlauf „Sehr gut“ angedeutet, ist der Strom-Peak in der grünen Kurve sehr niedrig, doch bleibt der Strom während des gesamten Versuches auf diesem Niveau. Dies stellt kein günstiges Repassivierungsverhalten dar. Während die Kurven hell-/dunkelblau gegen Ende der Messung nur noch Ströme von 1/1000 des Anfangswertes aufweisen, sinkt die

grüne Kurve nur um eine Zehnerpotenz ab. Daher wird der Verlauf nur mit „Genügend“ bezeichnet.

Verlauf „Schlecht“: Die rote Kurve startet mit einem ungünstig hohen Strom-Peak. Der Strom sinkt um ca. zwei Zehnerpotenzen, bis er nach Erreichen eines Minimums wieder ansteigt und schließlich auf einem hohen Niveau bleibt. Bis zum Wendepunkt der grünen Kurve sind der Verlauf „Gut“ und der Verlauf „Schlecht“ vom Repassivierungsverhalten ident. Nach dem Minimum verliert der Werkstoff der grünen Kurve sein anfangs gutes Repassivierungsverhalten und entpassiviert wieder.

### 4.1.1 Temperatureinfluss

In Abbildung 45 sind die Repassivierungsverläufe von Werkstoff A220 lösungsgeglüht (LG) in einer 43 wt% Kalziumchloridlösung bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Dabei zeigt der Werkstoff bei höheren Temperaturen ungünstigere Verläufe, weil die Ströme bei den 25 °C-Versuchen leicht niedriger sind als bei 40 °C. Die Ladungen sind bei 25 °C und 40 °C in etwa gleich. Die Versuche bei 120 °C zeigen hingegen einen geringeren Strom-Peak als bei niedrigeren Temperaturen und erreichen am Ende ihres Verlaufes geringere Ladungen als die Verläufe bei niedrigen Temperaturen.

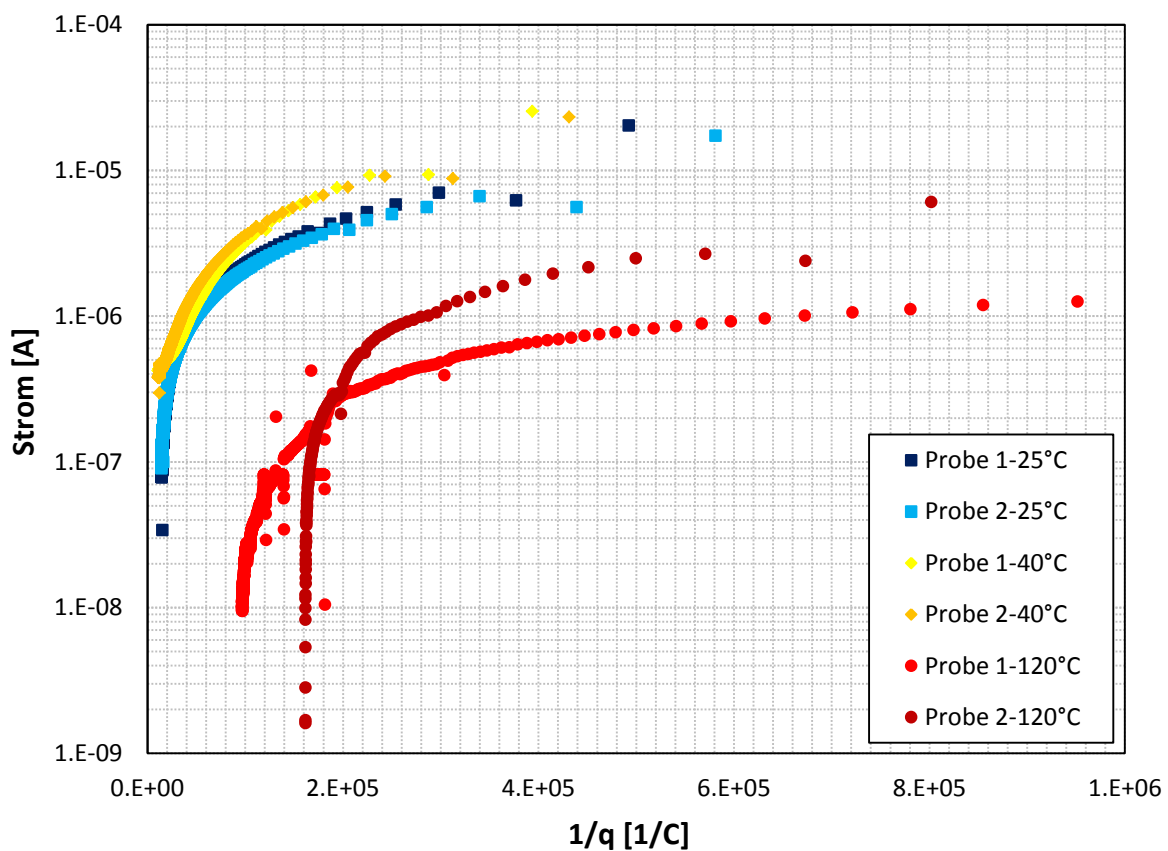


Abbildung 45: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt% CaCl<sub>2</sub> und lösungsgeglühtem A220

Um den Einfluss der Kaltverfestigung zu zeigen, werden die Werkstoffe und ihre zwei Zustände LG und 27 % kaltverfestigt (KV) direkt hintereinander abgebildet. Die Verläufe der kaltverfestigten Stähle A220 zeigen ein ähnliches Verhalten wie im lösungsgeglühten Zustand. Dabei sind die Unterschiede der Kurven bei 25 °C und 40 °C wieder sehr gering. Die Kurven bei 40 °C haben wie bei den LG geringfügig höhere Ströme als die 25 °C Kurven, liegen aber am Ende bei gleichen Ladungen. Die Verläufe bei 120 °C verlaufen tendenziell näher bei den Kurven niedriger Temperaturen, was im LG-Zustand nicht der Fall war.

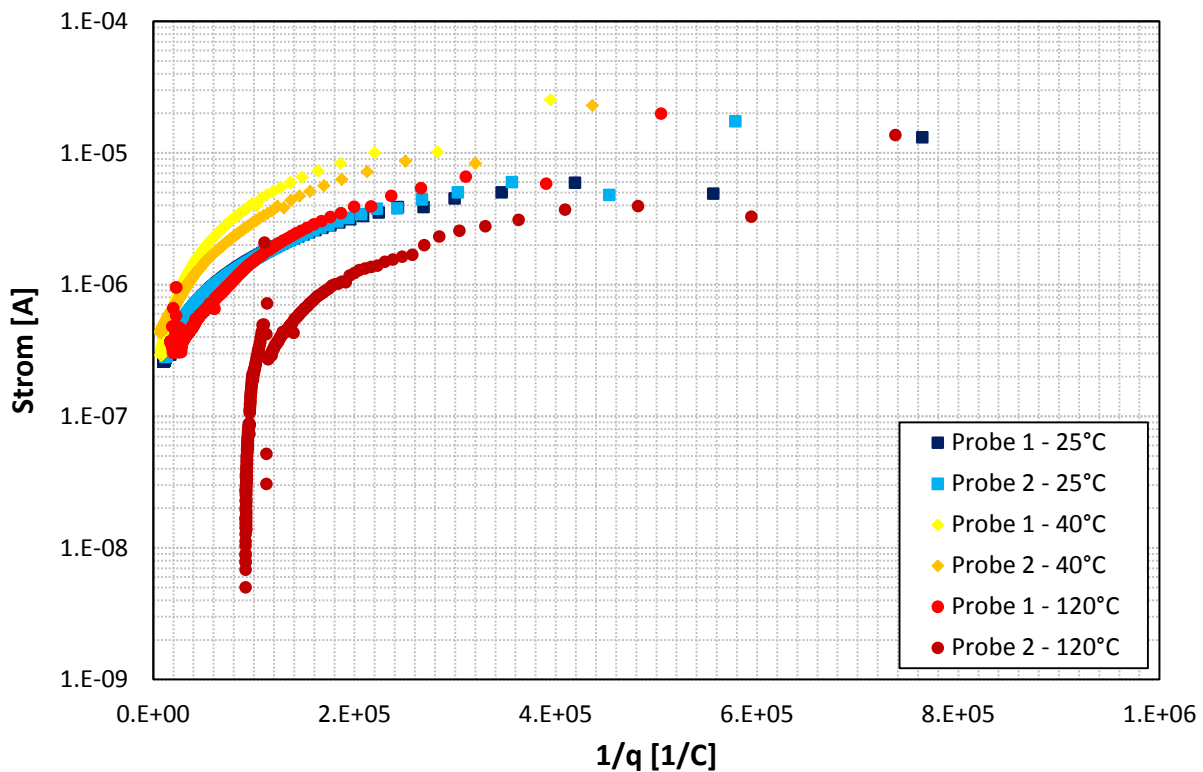


Abbildung 46: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt% CaCl<sub>2</sub> und 27 % kaltverfestigtem A220

Der kaltverfestigte Zustand verändert die Verläufe im Gegensatz zu den LG-Zuständen nur geringfügig. Die 120 °C Kurven zeigen einen ungünstigeren Trend in Richtung höherer Ladungen.

Der Chrom- und Nickelreichere A975 Stahl zeigt in Abbildung 47 im LG-Zustand den Einfluss der Temperatur. Dabei ist erkennbar, dass die orange Kurve als einzige Temperaturen ausreißt, auch deswegen, weil der Strom-Peak deutlich höher ist als bei den anderen Kurven. Allgemein kann man aber erkennen, dass die Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen sehr ähnlich aussehen und nur geringe Unterschiede in den Ladungen zu erkennen sind.

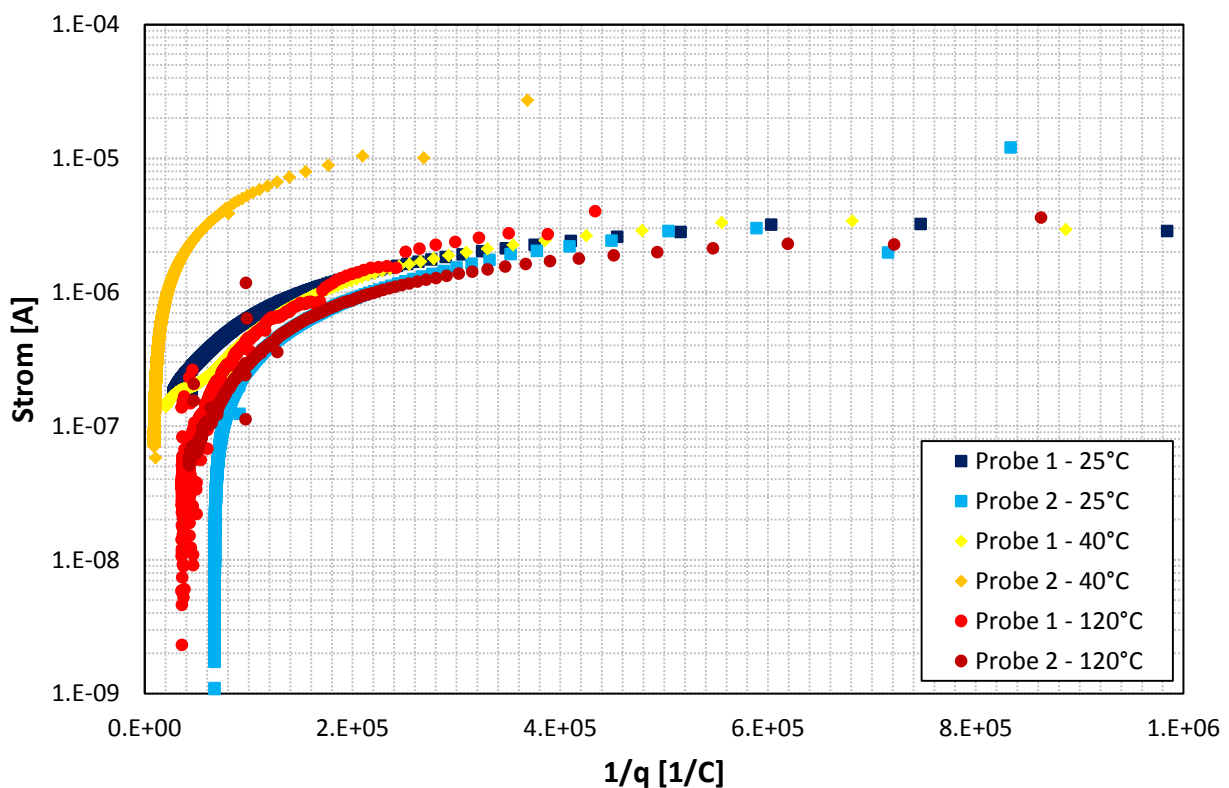


Abbildung 47: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenen Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt% CaCl<sub>2</sub> und lösungsgeglühtem A975

Im kaltverfestigten Zustand zeigt der A975-Werkstoff (Abbildung 48) bei vergrößerter Ordinate ein Verhalten, bei dem die Verläufe untereinander breiter gestreut sind als bei den LG-Werkstoffen. Im Vergleich zu Kurven bei 25 °C und 40 °C ist ein deutlicher Temperatureinfluss zu erkennen. Die Strom-Peaks und die Ladungen am Ende der Kurven sind bei den 40 °C höher als bei 25 °C. Bei 120 °C fällt der Strom der hellroten Probe 1 in wenigen Sekunden um mehr als vier Zehnerpotenzen auf eine im Vergleich zu den niedrigen Temperaturen kleine Ladung ab. Auch die zweite, dunkelrote Probe 2 bei 120 °C endet bei einer sehr niedrigen Ladung.

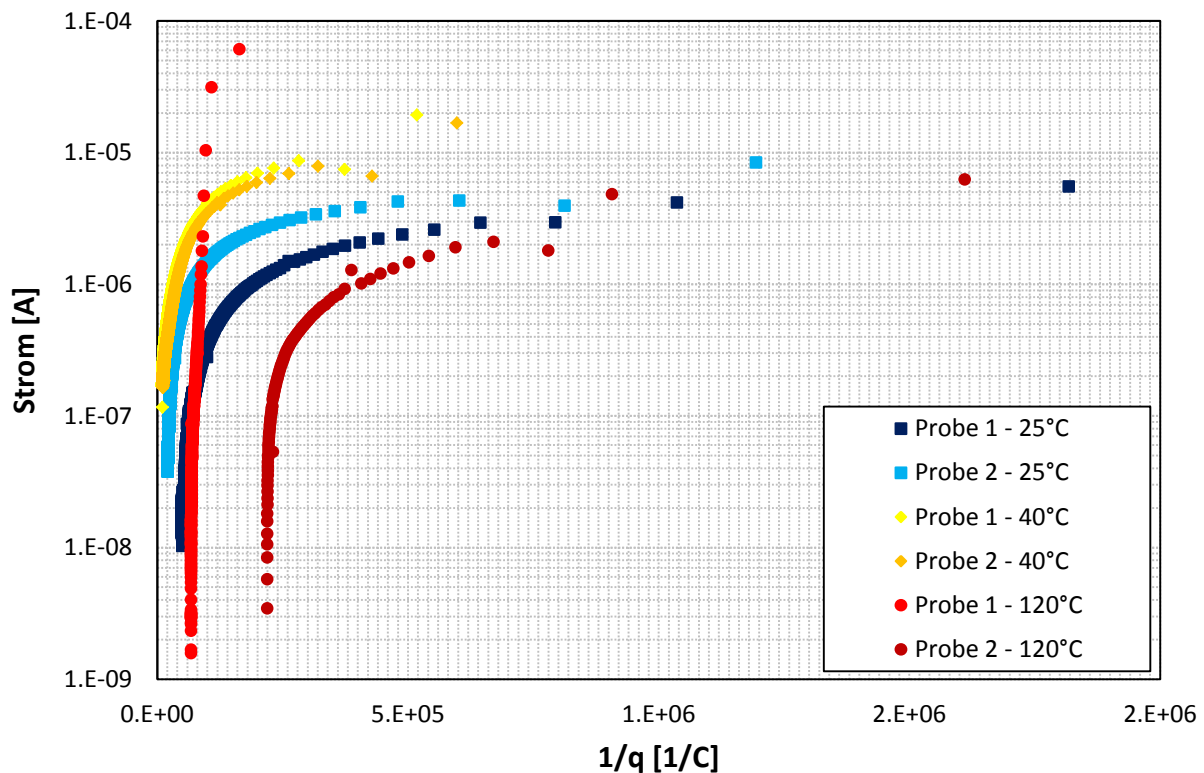


Abbildung 48: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt% CaCl<sub>2</sub> und 27 % kaltverfestigtem A975

Die Ergebnisse des Werkstoffes P560 43 wt% Kalziumchloridlösung bei 25 °C, 40 °C und 120 °C sind in Abbildung 49 abgebildet. Auffallend ist, dass bei zunehmender Temperatur das Stromniveau der einzelnen Kurven steigt. Gleiches gilt für die Ladungen am Ende der Versuche, sie steigen ebenfalls mit höherer Temperatur an. Ein weiteres Merkmal sind die Wendepunkte aller Kurven. Dabei sinken die Ströme nach dem Kratzen ab, bis sie ein Minimum des Stromes erreicht haben, wie z.B. bei der hellblauen (25 °C Probe 2), orangen (40 °C Probe 2) und dunkelroten (120 °C Probe 2) Kurve, um danach wieder weiter anzusteigen. Vor allem beim dunkelroten Verlauf ist ein sehr starker Stromanstieg nach dem Durchgang des Minimums zu sehen, der nicht annähernd wieder auf das niedrige Stromniveau abfällt. Hier kommt es zur lokalen Auflösung des Metalles und nicht zur Repassivierung.

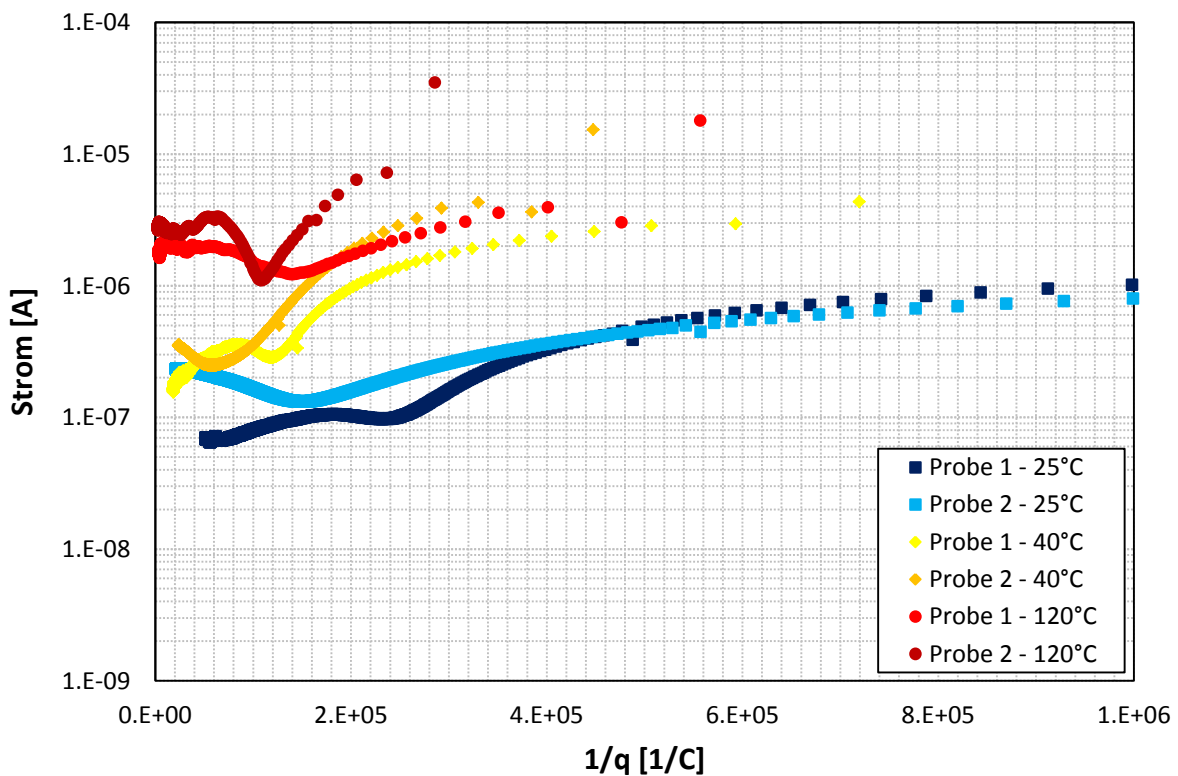


Abbildung 49: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt%  $\text{CaCl}_2$  und lösungsgeglühtem P560

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die KV-Proben des P560-Edelstahls, wie in Abbildung 50 dargestellt. Die Kurvenverläufe sind nicht so regelmäßig nach steigender Temperatur angeordnet wie bei den LG-Zuständen, trotzdem zeigen die Ströme am Ende der Kurven, dass mit zunehmender Temperatur das Stromniveau steigt. Ausnahme ist die orange Kurve bei 40 °C (Probe 2), die überraschend gut repassiviert. Hingegen zeigt der gelbe Verlauf, bei gleicher Temperatur wie die orange Kurve, einen massiven Anstieg des Stromes nach dem Minimum. Ein interessantes Verhalten zeigt auch die dunkelrote Kurve, die mit zwei Minima den labilen Zustand der Probe bei 120 °C in der 43 wt% CaCl<sub>2</sub> nach dem Aktivieren darstellt. Allgemein zeigen die KV-Proben eine höhere Tendenz der Wiederauflösung als die Proben im LG-Zustand, weil nach dem Überschreiten des Minimums die Ströme höher steigen, als es bei den LG-Werkstoffen der Fall ist.

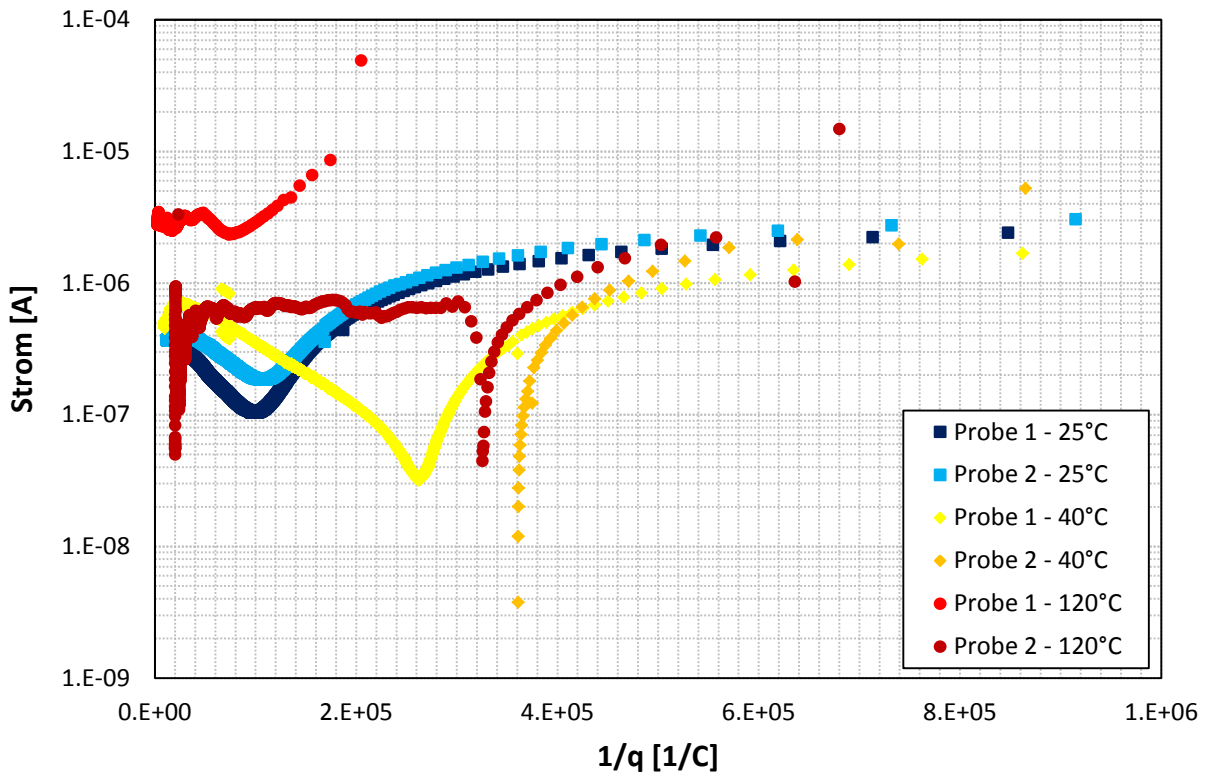


Abbildung 50: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt% CaCl<sub>2</sub> und 27 % kaltverfestigtem P560



Der Werkstoff 1.4000 hat als einziger ein ferritisches Gefüge und wurde nur im LG-Zustand geprüft. Wie in Abbildung 51 gezeigt, ist dabei wie bei den P560 LG (Abbildung 49) ein deutlicher Temperatureinfluss zu erkennen. Je höher die Temperatur, umso höher sind die Ströme. Nach der Aktivierung bleiben die Ströme den ganzen Versuch hindurch auf einem hohen Niveau und fallen nur sehr gering ab. Dies zeichnet ein schlechtes Repassivierungsverhalten aus. Hervorzuheben ist, dass die Versuche bei den einzelnen Temperaturen nahe beieinander liegen, was eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen darstellt.

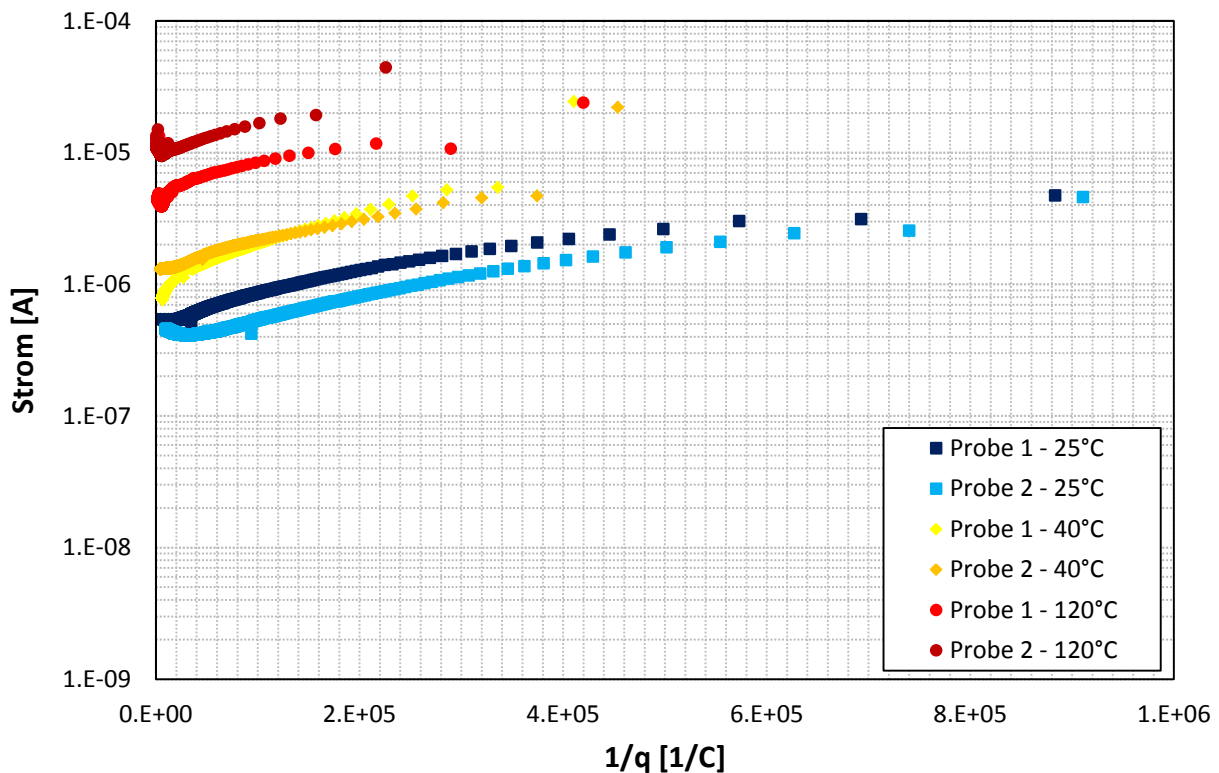


Abbildung 51: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 43 wt% CaCl<sub>2</sub> und lösungsgeglühtem 1.4000

Eine weitere Versuchsreihe wurde in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  mit den gleichen Werkstoffen und bei 25 °C, 40 °C und 70 °C durchgeführt. Die folgenden Abbildungen stellen, wie bei den Abbildung 45 bis Abbildung 51, den Einfluss der Temperatur dar. Das Repassivierungsverhalten des Edelstahl A220 LG ist in der Abbildung 52 gezeigt. Dabei steigen mit zunehmender Temperatur die Ströme wie auch die Ladungen an. Einen großen Unterschied gibt es zwischen den Kurven bei 25 °C im Vergleich zu den beiden anderen Kurvenscharen bei höherer Temperatur. Während der Werkstoff bei 25 °C nur geringe Aktivierungsströme in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  zeigt, steigen diese bei 40 °C und 70 °C deutlich an. Die Repassivierung erfolgt jedoch für alle 3 Temperaturen weitgehend gleich und führt zu vergleichbarem Korrosionsstrom.

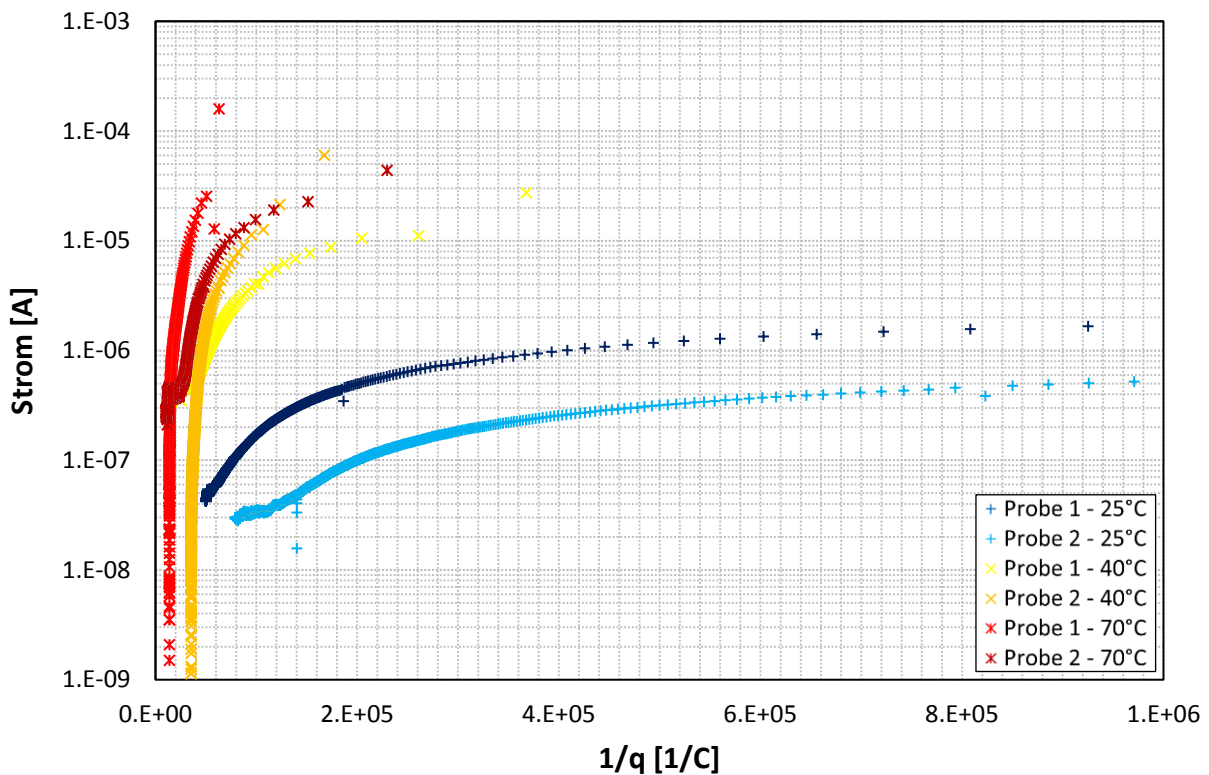


Abbildung 52: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  und lösungsgeglühtem A220

Die kaltverfestigten A220 Proben zeigen ein ähnliches Temperaturverhalten (Abbildung 53) wie die Proben in lösungsgeglühtem Zustand; die Strom-Peaks steigen mit höherer Temperatur. Nicht so eindeutig ist der Temperaturzusammenhang mit der Ladung, wobei ein tendenzieller Trend zu höheren Ladungen bei steigender Temperatur erkennbar ist. Sowohl LG- als auch KV-Zustände zeigen jeweils bei 25 °C am Ende der Versuche ein höheres Stromniveau.

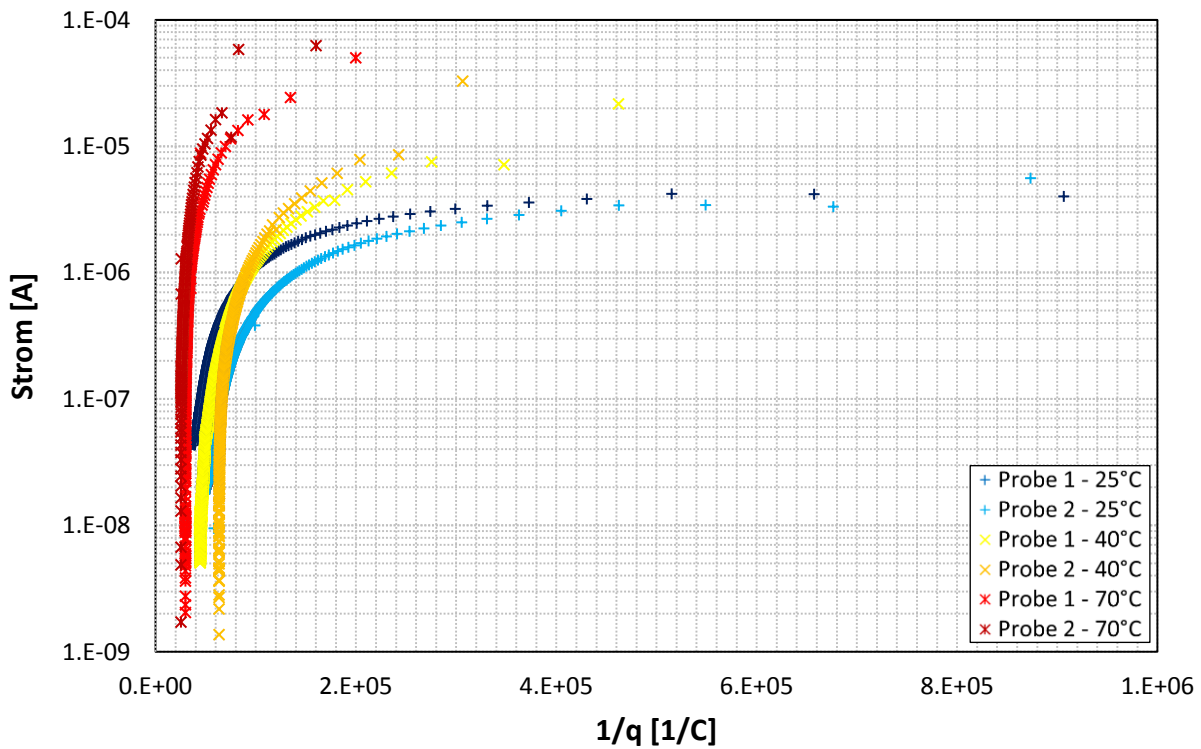


Abbildung 53: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt% CaCl<sub>2</sub> und 27 % kaltverfestigtem A220

Die Abbildung 54 zeigt die Repassivierungsverläufe des höher legierten A975 Stahles in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, wobei die Strom-Peaks bei 25 °C und 40 °C ident sind. Bei 70 °C wird ein wesentlich höherer Stromausschlag gemessen. Die Ladungen am Ende der Versuche lassen kein eindeutig temperaturabhängiges Repassivierungsverhalten erkennen, da die gelbe (40 °C Probe 1) und orange (40 °C Probe 2) Kurve sehr niedrige Ladungen, hingegen die blauen (25 °C) Kurven sehr hohe Ladungen am Ende der Versuche zeigen. Die Ladungen sind bei den Versuchen bei 25 °C so hoch, dass sie im Bereich von Kurven bei 70 °C liegen. Weiters ist erkennbar, dass bei allen Temperaturen die Ströme bis in den Nanoampere-Bereich abfallen.

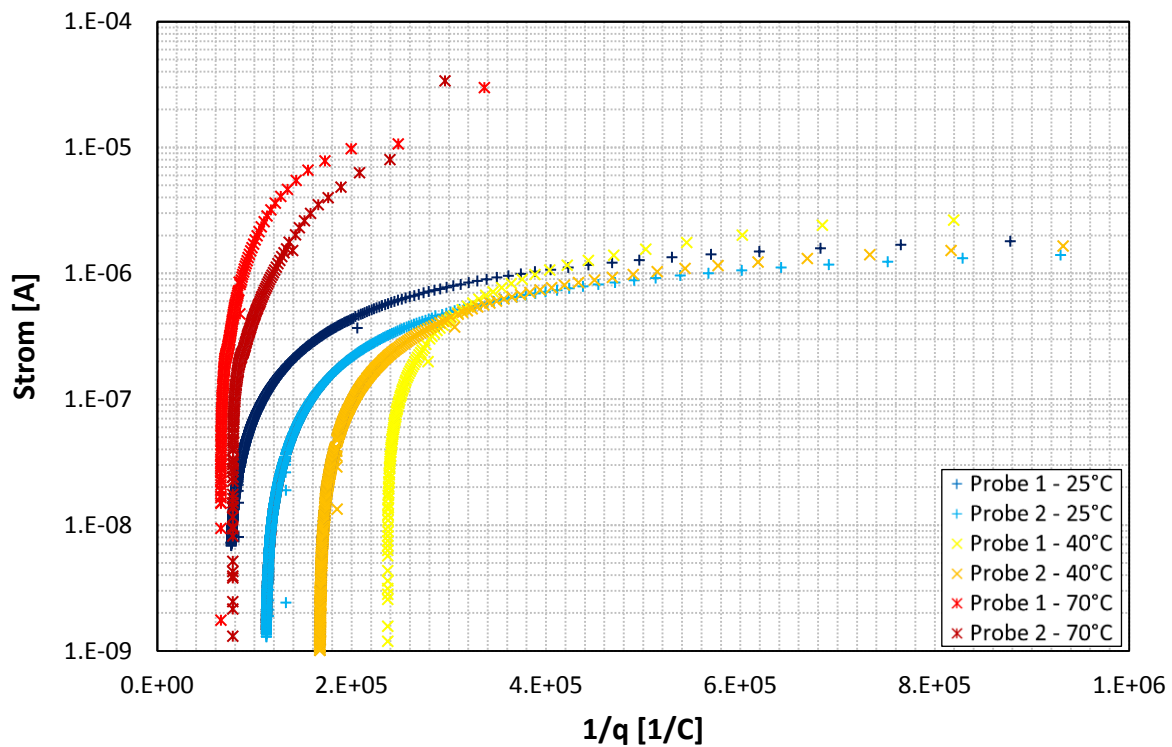


Abbildung 54: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  und lösungsgeglühtem A975

Gleiches gilt auch für die kaltverfestigten A975 Proben, die ebenfalls alle im Nanoampere-Bereich enden (siehe Abbildung 55). Dass bei steigender Temperatur die Ladungen höher sind, ist bei den KV-Zuständen eindeutiger zu sehen als bei den LG-Zuständen. Ausnahme ist die dunkelblaue Kurve. Sie hat einen viel höheren Strom-Peak als die Kurven bei 40 °C und hat daher schon zu Beginn eine höhere Ladung. Die hellblaue Kurve hat vergleichbare Anfangsströme wie die beiden Kurven bei 40 °C, fällt aber deutlich früher ab. Bei höheren Temperaturen hingegen fallen die Ströme wesentlich rascher ab, wie die roten Kurven zeigen.

Für eine übersichtliche Darstellung ist in Abbildung 55 Abszisse im Gegensatz zu den anderen Diagrammen auf den doppelten Wert skaliert.

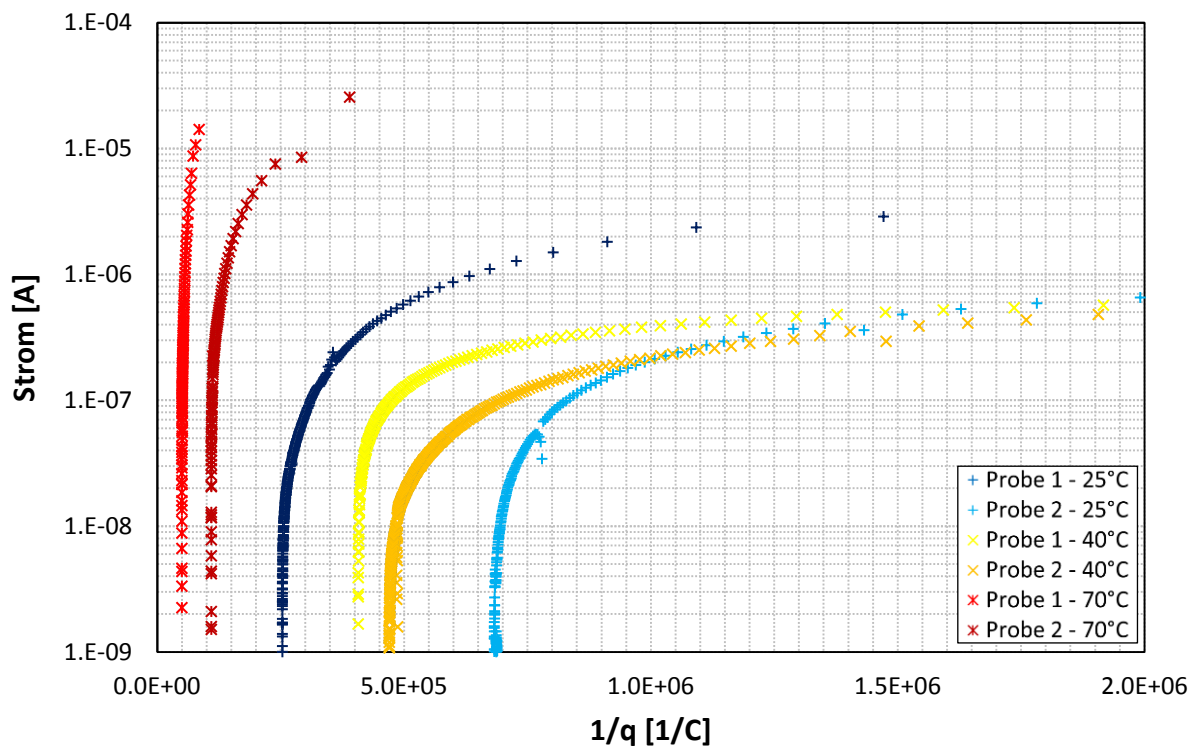


Abbildung 55: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt% CaCl<sub>2</sub> und 27 % kaltverfestigtem A975

In Abbildung 56 sind die lösungsgeglühten P560 Stähle und ihre Temperaturabhängigkeit in der 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung abgebildet. Dabei zeigen alle Kurven bis auf die 25 °C Kurven große Streuungen. Eine vollständige Repassivierung des Werkstoffes ist bei der hellblauen (25 °C Probe 2), orangen (40 °C Probe 2) und gelben (40 °C Probe 1) Kurve nicht zu erwarten, da die Kurven am Ende des Verlaufes sehr stark über den Stromauschlag streuen und gleichzeitig auf einem hohen Stromniveau bleiben. Hingegen fallen die Ströme bei den Kurven bei 70 °C bis in tiefe Lagen ab, was einer Repassivierung entspricht.

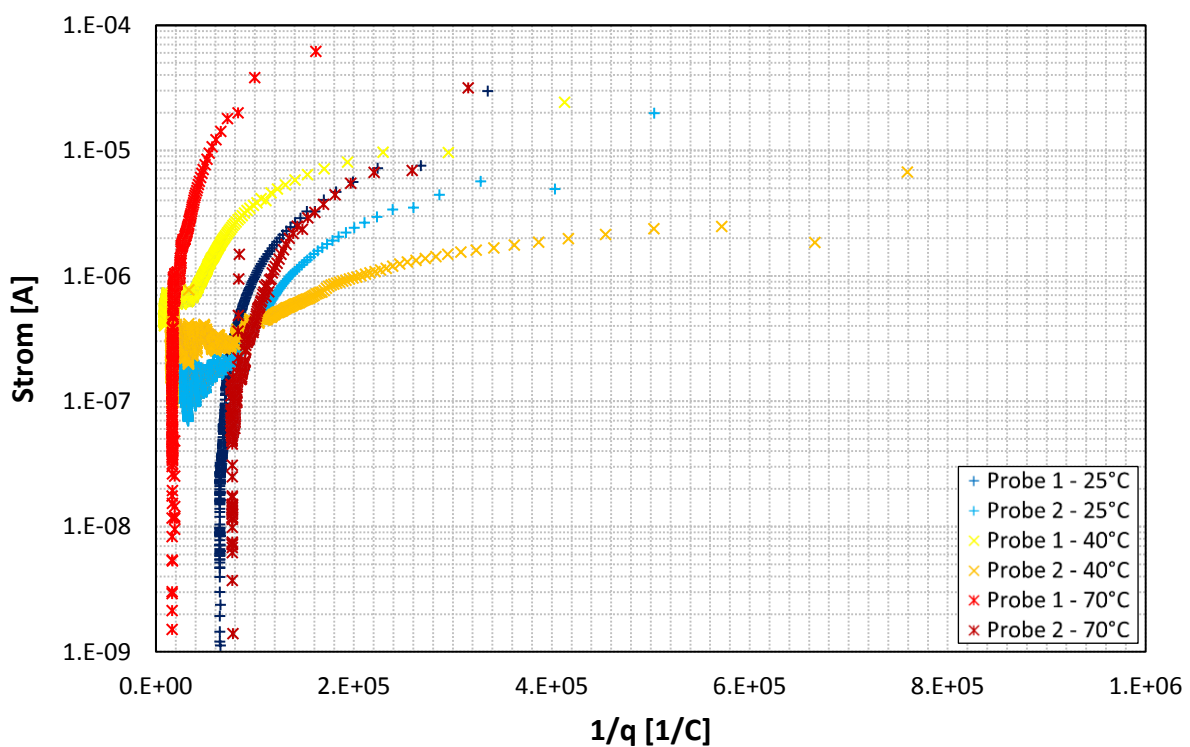


Abbildung 56: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  und lösungsgeglühtem P560

Das Verhalten der kaltverfestigten P560 Werkstoffe in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ist in Abbildung 57 dargestellt. Bei 25 °C und 70 °C ist erkennbar, dass nach einer anfänglich linearen Kurve in der Mitte des Verlaufes ein sehr streuungsintensiver Bereich folgt, der oftmals durch einen Wendepunkt beginnt, wie bei der hellblauen (25 °C Probe 2) oder hellroten (70 °C Probe 2) Kurve. Die beiden Kurven setzen ihre Repassivierung fort, gekennzeichnet durch einen tiefen Abfall des Stromes. Anders bei der dunkelblauen (25 °C Probe 1) und den Kurven bei 40 °C. Alle drei bleiben auf einem hohen Strom-Niveau und repassivieren nicht mehr vollständig.

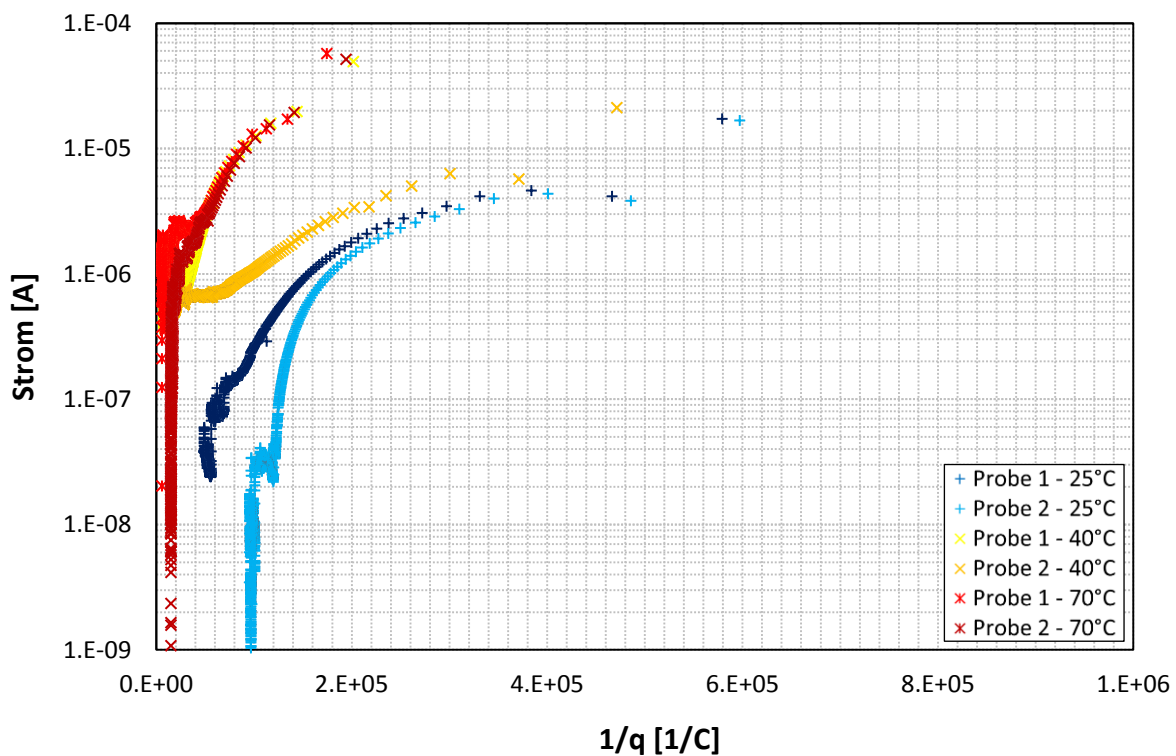


Abbildung 57: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  und 27 % kaltverfestigtem P560

Am ferritischen 1.4000 Stahl ist kaum ein Temperatureinfluss zu erkennen (Abbildung 58). Alle Temperaturen liegen in einem Stromband mit einer Zehnerpotenz Unterschied und das über den gesamten Versuch. Gleichzeitig fällt der Strom im Gegensatz zu allen anderen Werkstoffen praktisch nicht ab. Auch die Ladungsunterschiede der einzelnen Temperaturen sind vernachlässigbar.

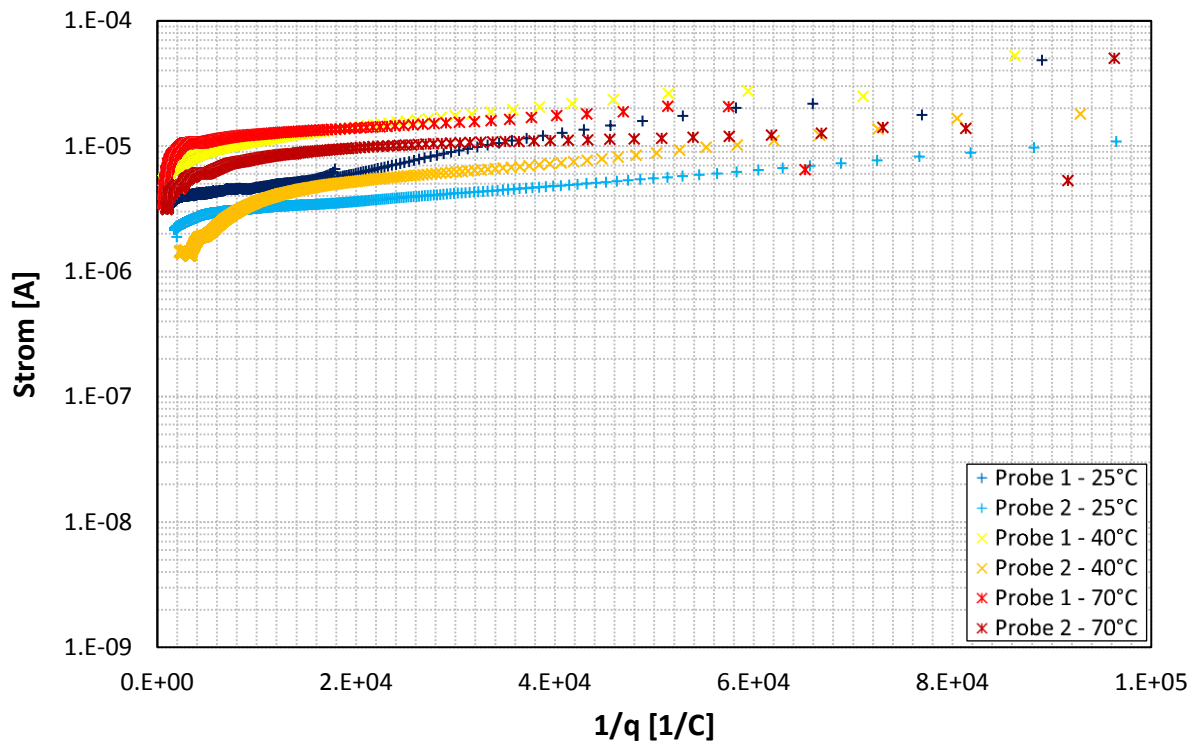


Abbildung 58: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur bei 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  und lösungsgeglühtem 1.4000

#### 4.1.2 Medieneinfluss

In den folgenden Diagrammen wird der Einfluss des Mediums ( $\text{Cl}^-$ -Gehalt der Elektrolytlösung) gezeigt. Verglichen werden repräsentative Kurven eines Werkstoffes bei unterschiedlichen Temperaturen und Medium. Nach dem, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, keine signifikanten Einflüsse der Kaltverfestigung festgestellt wurden, werden nur LG-Zustände verglichen.



In Abbildung 59 wurde die Ordinatenachse von  $100 \mu\text{A}$  auf  $1 \text{ mA}$  vergrößert. Es ist die Abhängigkeit des Werkstoffes A220 von der Chloridkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Dabei werden immer die gleichen Temperaturen mit den unterschiedlichen Lösungskonzentrationen verglichen. Die beiden Kurven bei  $25^\circ\text{C}$  ergeben bei zunehmender Konzentration des Lösungsmittels eine Erhöhung des Stromes und der Ladung, was ein ungünstigeres Verhalten bei der Repassivierung ausdrückt. Bei den Verläufen bei  $40^\circ\text{C}$  ist diese Eindeutigkeit nicht mehr gegeben, da zu Beginn die hoch konzentrierte Lösung einen niedrigen Strom hat und die niedrig konzentrierte Lösung einen hohen Strom zeigt. Am Ende der Kurven bei  $40^\circ\text{C}$  vertauschen sich die Stromniveaus und die hoch konzentrierte Lösung zeigt höhere Ströme und die niedrig konzentrierte niedrige Ströme. Die beiden Kurven dunkelgrün ( $70^\circ\text{C}$  3 %-Konzentration) und dunkelrot ( $120^\circ\text{C}$  43 %-Konzentration) sind schwierig zu vergleichen, da ein Temperaturunterschied von  $50^\circ\text{C}$  eine große Auswirkung auf die Messungen hat.

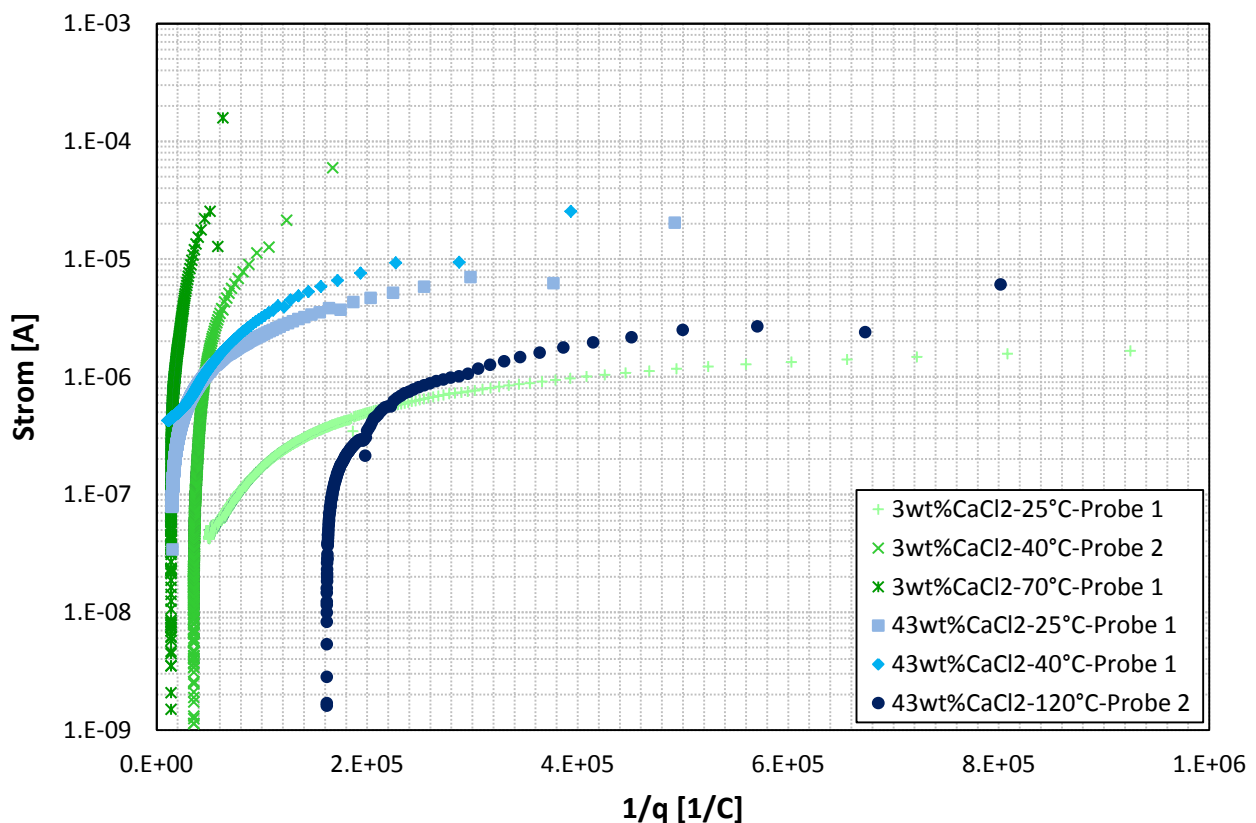


Abbildung 59: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur und des Lösungsmittels für einen lösungsgeglühten A220

Die Chloridionen-Konzentrationsabhängigkeit beim höherlegiertem A975 Edelstahl ist in Abbildung 60 gezeigt. Hierbei liegen die Kurven der niedrigkonzentrierten Lösungen allgemein bei niedrigeren Ladungen, wie der Vergleich zwischen blauer zu hellgrüner oder oranger zu grüner Kurve deutlich macht. Auch liegen die Ströme in der höheren Chloridkonzentration, bis auf die beiden höchsten Temperaturen, bei höheren Werten.

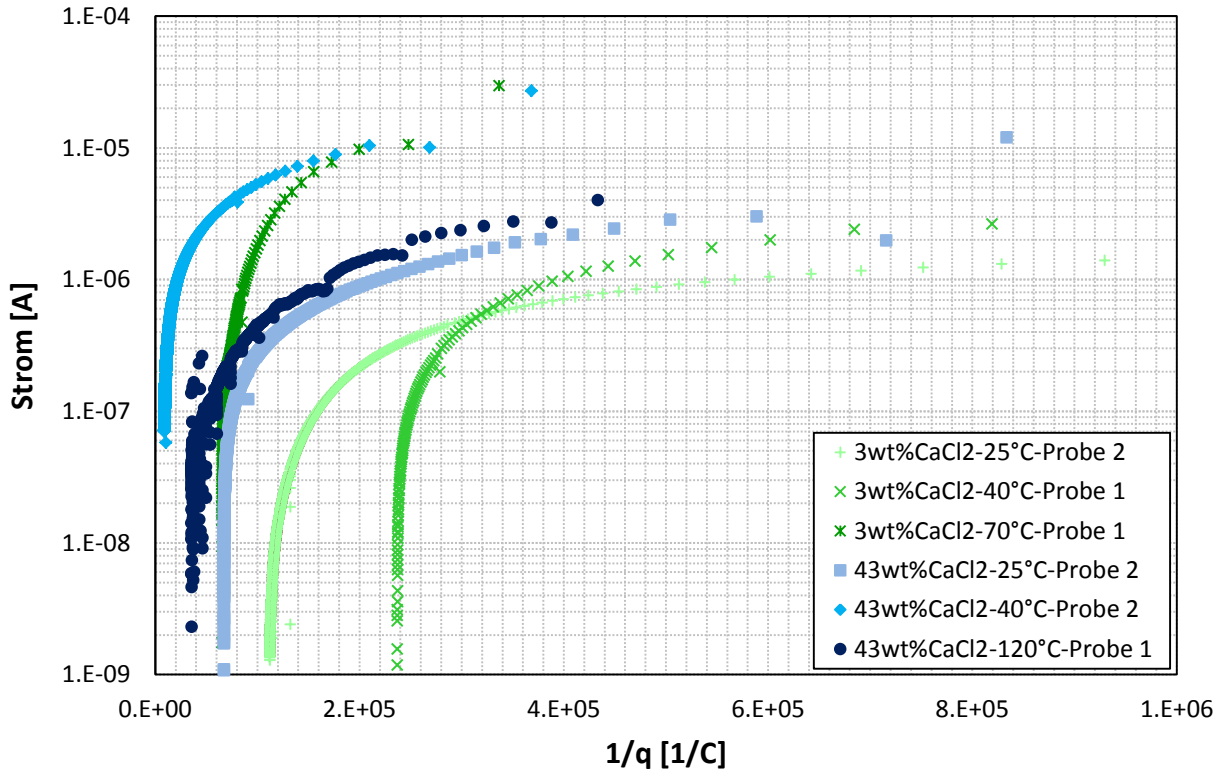


Abbildung 60: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur und des Lösungsmittels für einen lösungsgeglühten A975

Die CrMnN-Stähle und deren Abhängigkeit auf die Chloridkonzentration zeigt Abbildung 61. Dabei scheint es, als würden die 43 wt% CaCl<sub>2</sub> Kurven mit ihren sehr weit rechts liegenden Funktionen günstig liegen, doch bleiben bei allen drei Temperaturen die Ströme deutlich über den niedriger konzentrierten Kurven. Zusätzlich zeigen die 3 wt% CaCl<sub>2</sub>, bis auf eine leichte Unregelmäßigkeit in der grünen (40 °C) Kurve beim Stromabfall, keine Wendepunkte. Hingegen ist bei den Kurven mit hohem Chlorid-Gehalt ein Minimum in den Kurven zu sehen, was einen labilen Zustand der Repassivierung anzeigt.

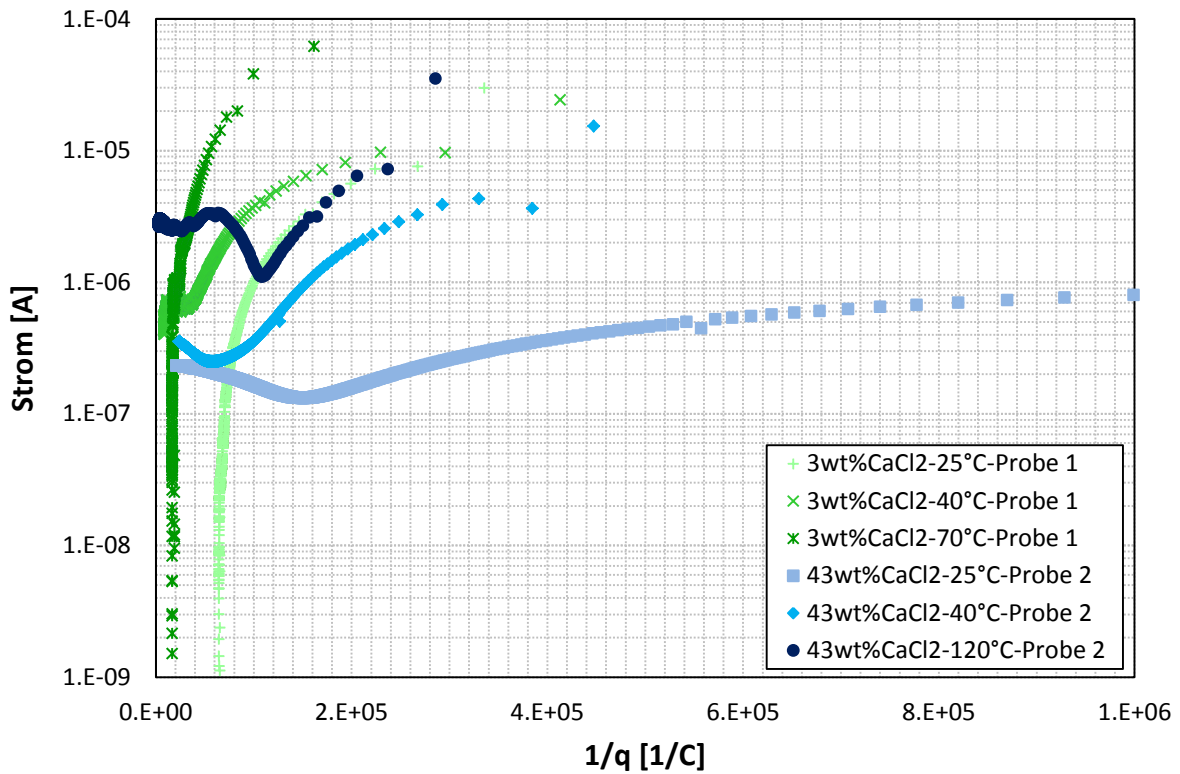


Abbildung 61: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur und des Lösungsmittels für einen lösungsgeglühten P560

In beiden Lösungen zeigt die ferritische Legierung 1.4000 schlechte Repassivierungseigenschaften, wie in Abbildung 62 dargestellt, da sowohl die Ströme am Ende der Kurve sehr hoch sind als auch die Ladungen. Die Kurve bei 25 °C in der 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung liegt relativ tief bei niedrigen Strömen, im Gegensatz zur 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung bei gleicher Temperatur. Die Ströme der Kurven bei 40 °C beider Konzentrationen sind zu Beginn noch sehr unterschiedlich, nähern sich jedoch mit zunehmender Ladung an, bis sich die Kurven am Ende des Versuchs bei gleichem Stromniveau treffen. Einzig die Kurven bei 120 °C zeigen bei höherem Chlorid-Gehalt einen am Schluss deutlich höheren Strom als im milderen Medium.

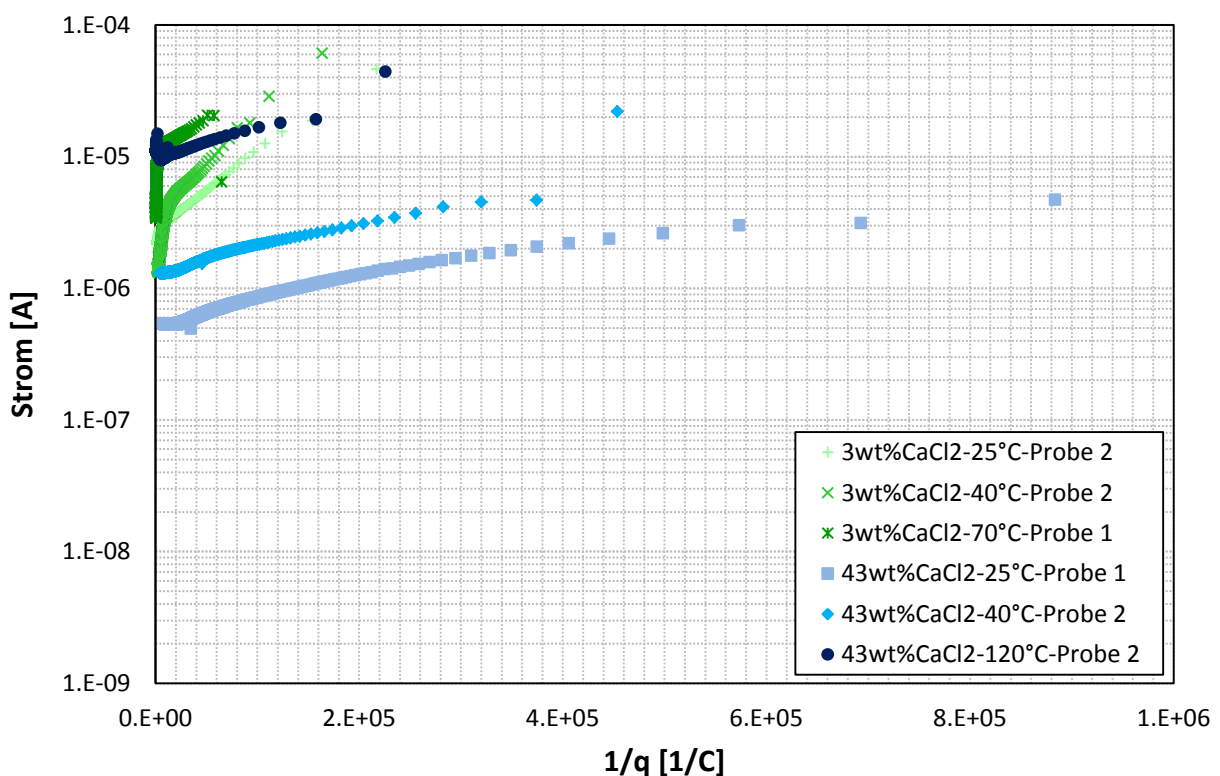


Abbildung 62: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit der Temperatur und des Lösungsmittels für einen lösungsgeglühten 1.4000

### 4.1.3 Werkstoffeinfluss

Im dritten und letzten Vergleich wird das Repassivierungsverhalten der verschiedenen Werkstoffe in gleicher Lösung, Temperatur und gleichem Werkstoffzustand (LG) gegenübergestellt. In Abbildung 63 sind die verschiedenen Werkstoffe bei 25 °C und in 43 wt%CaCl<sub>2</sub>-Lösung abgebildet. Dabei zeigen die CrNi-Austenite (A220, A975) trotz anfänglich hoher Strom-Peaks einen tiefen Abfall des Stromes. Der Stahl P560 durchläuft bei niedrigem Strom-Niveau ein Minimum und kann nicht mehr repassivieren. Der CrMnN-Werkstoff endet schließlich bei hohen Strömen. Gleiches gilt für den 1.4000 Ferrit, der bei noch höheren Strömen endet.

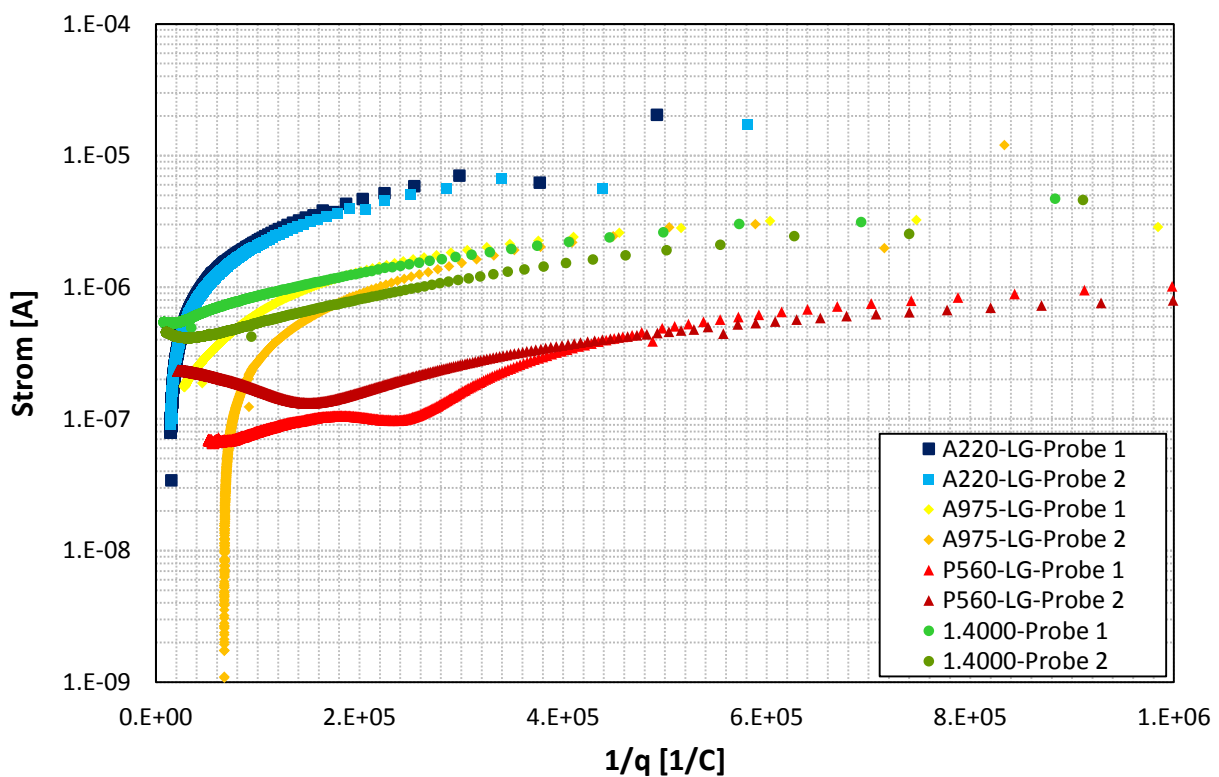


Abbildung 63: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit des Werkstoffes bei 25 °C und 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung

In Abbildung 64 (40 °C) liegen die Kurven enger zusammen als in Abbildung 63. Die CrNi-Austenite zeigen unter diesen Bedingungen deutliche Repassivierung. Eine Ausnahme bildet die orange (A975-Probe 2) Kurve, die den tiefsten Strom aller Kurven erreicht. Aber selbst dieser niedrige Strom ist nicht tief genug, um von ausgeprägter Repassivierung zu sprechen. Im rechten oberen Abbildungsbereich befindet sich ein konzentriertes Punktfeld mit sechs nebeneinander liegenden Punkten, die alle einen vergleichbaren Strom-Peak haben. Interessant dabei ist, dass die CrNi-Austenite sehr lange brauchen, bis sie in einem steileren Winkel den Stromabfall fortsetzen. Im Gegensatz dazu springen der P560 und 1.4000 Werkstoff sofort zu viel tieferen Strömen, wobei sich der P560 sehr rasch erholt und der 1.4000 langsam mit geringer Repassivierungsrate versucht, eine neue Passivschicht aufzubauen. Am Ende zeigen beide Legierungen (P560 und 1.4000) hohe Ströme, wobei bei beiden roten Kurven die Gefahr der Wiederauflösung, gekennzeichnet durch ein Minimum im Verlauf, gegeben ist.

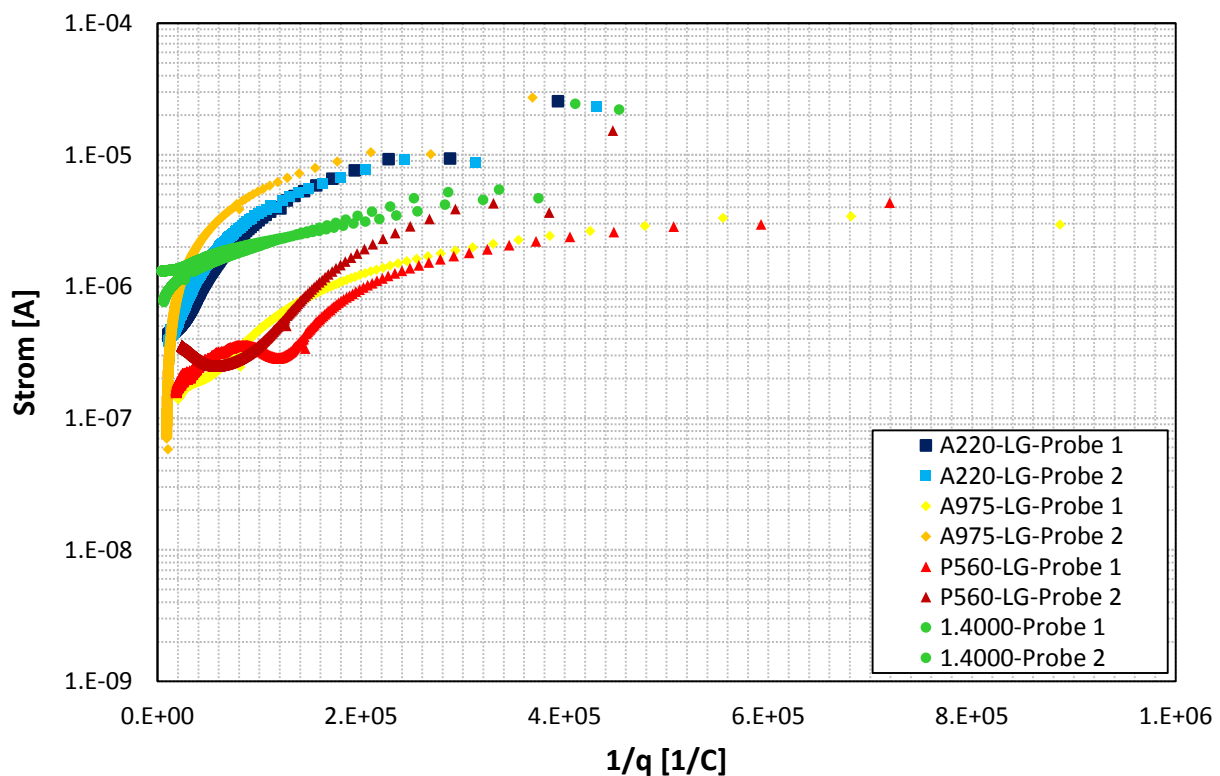


Abbildung 64: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit des Werkstoffes bei 40 °C und 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung

Die ungünstigsten Untersuchungsbedingungen (43 wt%  $\text{CaCl}_2$  bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) sind in Abbildung 65 gegenübergestellt. Es zeigen die CrNi-Austenite ein hervorragendes Repassivierungsverhalten (tiefe Ströme bei gleichzeitigen niedrigen Ladungen). Der Werkstoff P560 zeigt anfänglich ebenfalls ein sehr gutes Erholungsverhalten nach Aktivierung der Oberfläche, durchläuft aber etwa zur Hälfte des Versuches ein Minimum, welches anzeigt, dass er zu höheren Strömen zurückkehrt und sich mit einigen  $\mu\text{A}$  Lösungsstrom aufzulösen beginnt. Ähnliches gilt für den 1.4000 Ferrit, der sich nach der Schädigung kaum erholt und schließlich auf dem höchsten Stromniveau aller Werkstoffe endet.

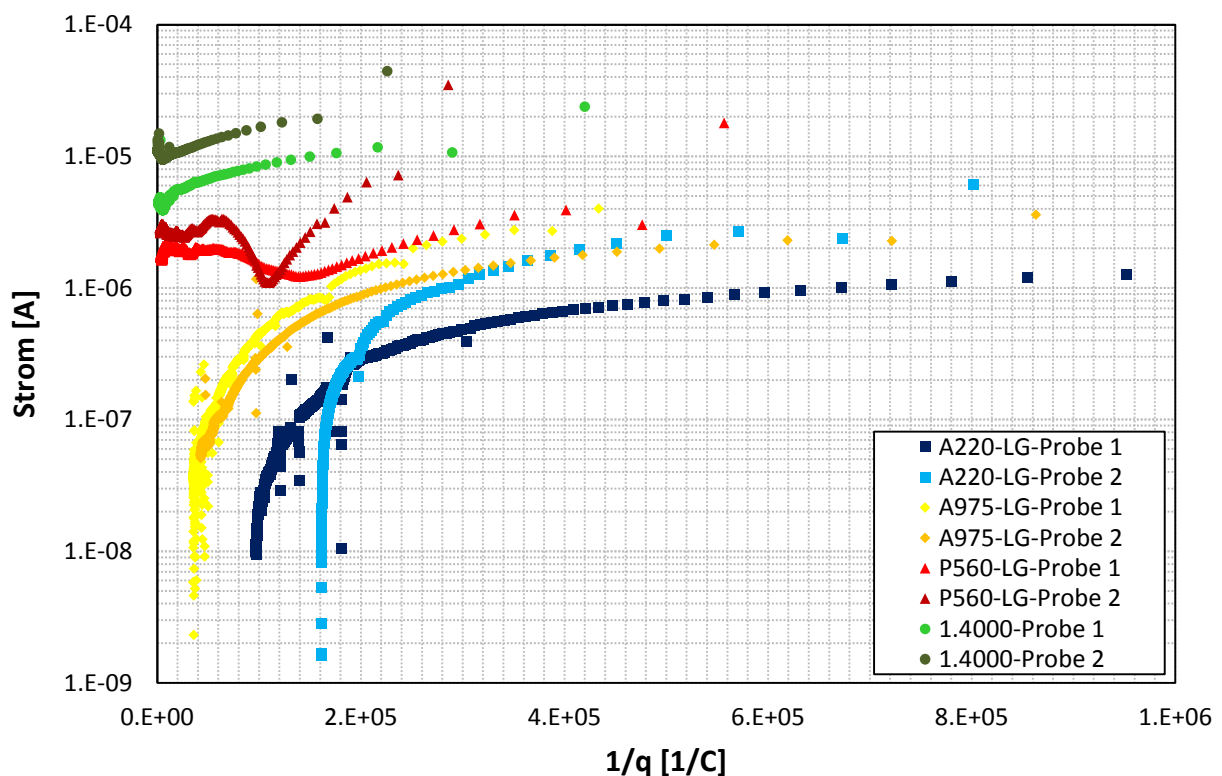


Abbildung 65: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit des Werkstoffes bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  und 43 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung

Abbildung 66 zeigt die untersuchten Werkstoffe bei gleicher Temperatur in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$  Lösung. Gut zu erkennen ist, dass die A975 Proben einen niedrigen Anfangsstrom-Peak haben und beide Proben am Ende geringe Ströme im Nanoampere-Bereich zeigen. Ähnliches gilt für den Werkstoff A220, jedoch fällt der Strom bei diesem nur in einem Bereich von mehreren 10 Nanoampere ab. Überraschend ist der dunkelrote Verlauf des P560 Stahls (Probe 2), der trotz hohem Strom-Peak ein sehr gutes Repassivierungsverhalten zeigt, auch wenn die hellrote Probe des gleichen Werkstoffes bei ca. 100 nA instabil wird und bei deutlich höheren Strömen bleibt als die dunkelrote Kurve (P560-Probe 1). Weit abgeschlagen und ein sehr schlechtes Repassivierungsverhalten zeigt der 1.4000 trotz der milden Versuchsbedingungen.

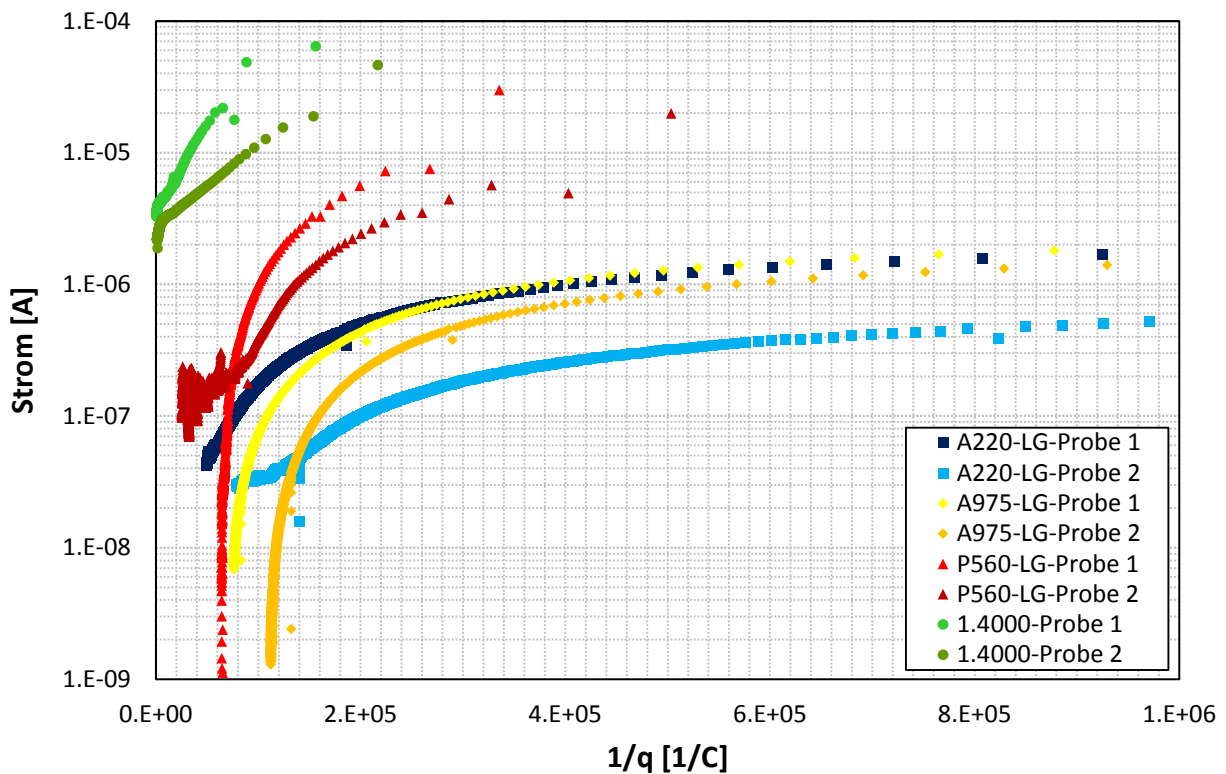


Abbildung 66: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit des Werkstoffes bei 25 °C und 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung



In Abbildung 67 sind die Versuche bei 40 °C in der niedrig konzentrierten Lösung den verschiedenen Werkstoffen gegenübergestellt. Dabei zeigen die A975-Werkstoffe, wie bei den Verläufen bei 25 °C, wieder das beste Repassivierungsverhalten von allen Werkstoffen. Auch wenn die A220-Legierung vergleichsweise sehr hohe Strom-Peaks zeigt, repassiviert vor allem die hellblaue Kurve (A220-Probe 2) überaus gut. Der Strom fällt um knapp fünf Zehnerpotenzen bis in den Nanoampere-Bereich ab. Die dunkelrot eingezeichnete Probe 2 des P-Werkstoffs zeigt zu Beginn den in etwa gleichen Strom-Verlauf wie die A975-Werkstoffe, doch bleibt er viel länger auf einem hohen Stromniveau, sodass auch die Ladung ständig weiterwächst. Schließlich wird er instabil und kann nur noch schwer, nach Erreichen sehr hoher Ladung, auf ein niedriges Strom-Level zurückkehren. Ähnliches gibt für die hellrote Kurve (P560-Probe 1), die zusätzlich mit hohem Strom-Peak startet und gleichfalls wie die dunkelrote Kurve bei hoher Ladung endet. Die 1.4000 Legierung zeigt wie bei 25 °C ein sehr schlechtes Repassivierungsverhalten.

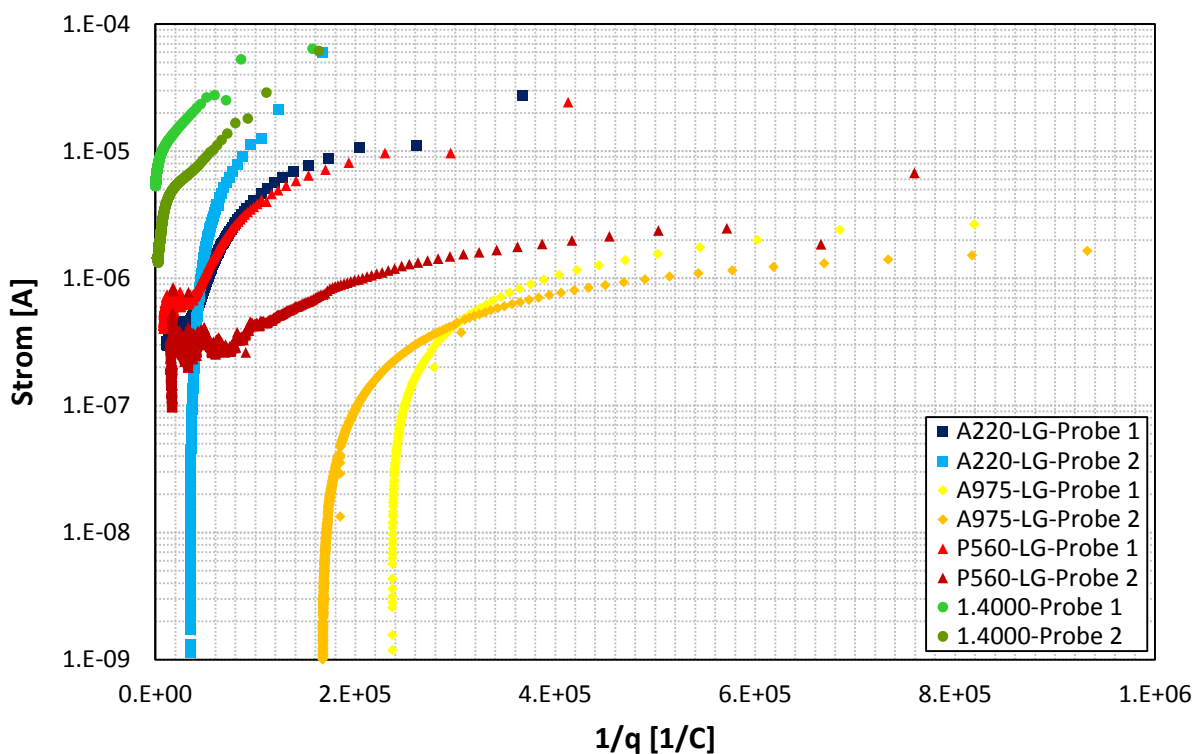


Abbildung 67: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit des Werkstoffes bei 40 °C und 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung

In Abbildung 68 werden die verschiedenen Werkstoffe bei 70 °C in der 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung verglichen. Aufgrund der hohen Strom-Peaks musste die Ordinate auf 1 mA vergrößert werden.

Alle Kurven liegen relativ konzentriert im linken Viertel der Abbildung, was hohe Strom-Peaks aller Kurven voraussetzt. Ein sehr homogenes und reproduzierbares Verhalten zeigen die A975 Werkstoffe, die trotz hoher Ströme zu Beginn niedrige Ladungen am Ende erreichen. Gleiches gilt für den Stahl A220, der jedoch noch höhere Stromwerte erreicht, aber trotzdem sehr gut repassiviert. Ein überraschend gutes Verhalten zeigt auch der CrMnN-Austenit, da er bei den höheren Temperaturen gleiche Ergebnisse liefert wie der CrNi-Austenit, jedoch mit höherer Streuung. Wie zu erwarten war, verhält sich der 1.4000 schlecht, da bei keiner Temperatur der Strom auf unter 1 µA absinkt.

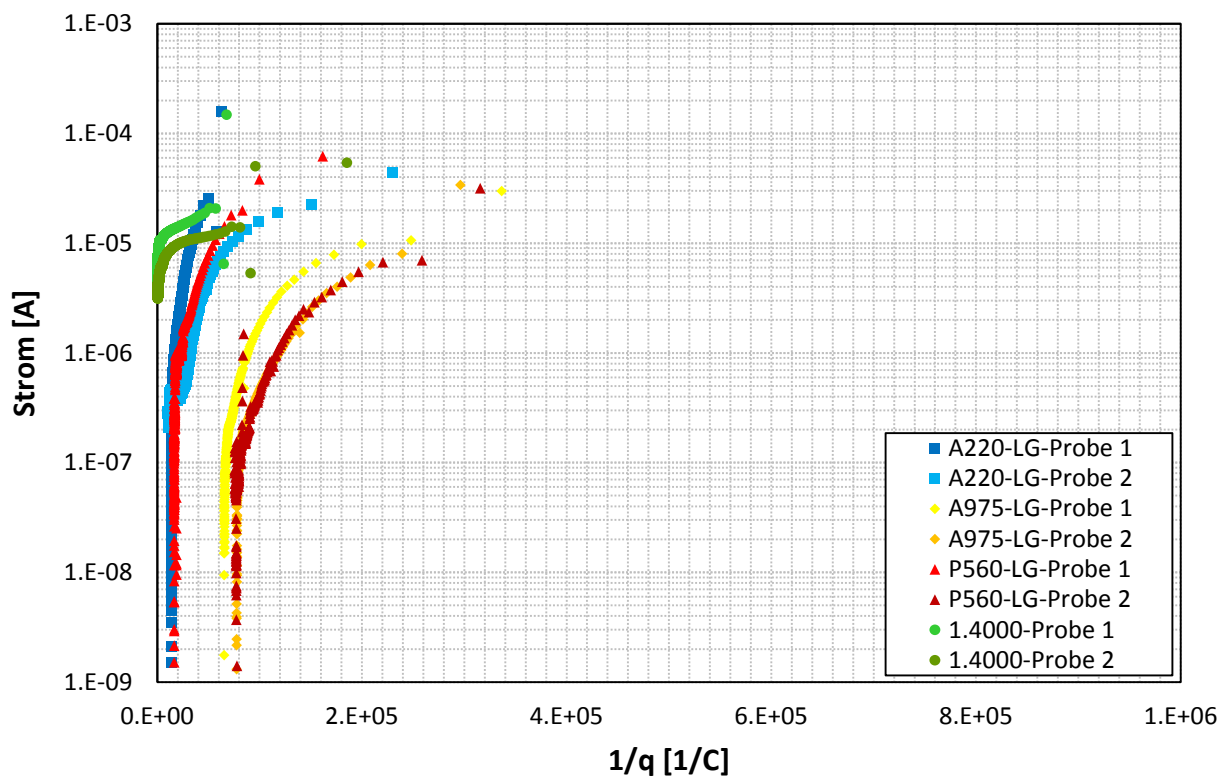


Abbildung 68: Reziproke Ladung über logarithmisch aufgetragenem Repassivierungsstrom in Abhängigkeit des Werkstoffes bei 70 °C und 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung

## 5. Diskussion

### 5.1 Messmethode

Eine wesentliche Aufgabe war es, die Probe (Arbeitselektrode) mit dem Potentiostaten über einen isolierten Nickeldraht zu verbinden. Dabei stellte sich die Verbindung zwischen Nickeldraht und Probe als besonders schwierig heraus. Der Nickeldraht sollte allein über die Reibungskraft in einem gebohrten Loch auf der Probenfläche abgewandten Seite fixiert werden. Aufgrund der fertigungsbedingten Abweichungen des Loches, vor allem bei den kaltverfestigten Werkstoffen, wurde die Kontaktierung erschwert. Weiters galt es, den Draht zwischen Probenloch und Kunststoffisolierung vor Kontakt mit dem Elektrolyten zu schützen, was durch eine Lackierung dieses Bereiches zu Beginn bewerkstelligt wurde. Mit zunehmender Lösungstemperatur stellte sich der Lack als nicht temperaturbeständig heraus, worauf es zur Lösung der Draht-Proben-Kontaktierung kam. Deswegen wurde bei höheren Temperaturen anstatt des Lackes ein PTFE-Isolierband, das mehrlagig um die unisolierte Drahtstelle gewickelt wurde, verwendet. Ein einwandfreier Kontakt konnte auch dadurch nicht immer gewährleistet werden. Der Probenkontakt wurde nach dem Einbauen in die Probenhalterung mit einem Multimeter kontrolliert. Dies war allerdings keine Garantie dafür, dass die Probe mit dem Draht durch das ruckartige Einbringen des Kratzers in Kontakt blieb.

Die Anpresskraft der Diamantspitze auf die Probe konnte über zwei Möglichkeiten variiert werden. Zum einen ist die Diamant-Halterung über eine Feder und eine Schraube vorspannbar, des weiteren wird händisch die Diamanthalterung über ein Gewinde in Richtung Probe gedreht, bis die Diamantspitze die Probe berührt. Nach Gefühl wird noch ein wenig weiter gedreht, um einen gewissen Druck auf die Probe aufzubringen. Daher ist nachweislich nicht jeder Versuch mit dem gleichem Anpressdruck des Diamanten auf die Probe durchgeführt worden. Die gekratzte Oberfläche hat bedeutende Auswirkungen auf das Repassivierungsverhalten. Vor allem sind mit zunehmender Anpresskraft höhere Strom-Peaks zu erwarten, weil dadurch eine größere Oberfläche produziert wird. Bei gleicher Aktivitätsdichte fließt mehr Strom als bei einer kleinen Fläche. Zusätzlich sollte nach jeder Versuchsreihe bei höheren Temperaturen die Feder für die Diamantvorspannung kontrolliert bzw. gegebenenfalls ausgetauscht werden, da ein Eintritt der aggressiven Lösung, trotz Dichtung, nicht ausgeschlossen werden kann. In

chloridhaltigen Lösungen sind besonders bei höheren Temperaturen Federstähle besonders anfällig auf Spannungsrisskorrosion. Bei gebrochener Feder kann der Anpressdruck des Diamanten nicht kontrolliert werden.

Der Strom-Peak darf nicht als absoluter Vergleichswert herangezogen werden. Nicht nur durch die variierenden Anpressdrücke auf die Probe können Schwankungen des Strom-Peaks erzeugt werden, auch die Datenaufnahme des Messgerätes kann einen Einfluss auf die Stromspitze haben. Alle Daten wurden mit einem Zeitintervall von 0.1 s aufgenommen. Nicht selten fallen die Ströme im ersten Intervall stark ab. Daher ist es denkbar, dass in diesem Zeitintervall nicht genau der Strom-Peak gemessen wird, sondern ein geringerer Wert. Bei einem kleinen Zeitintervall von 0.01 s kann die Software, welche zur Datenaufzeichnung verwendet wird, nicht mehr die gesamte Versuchsdauer von 250 s aufzeichnen.

Die Arbeits- und Gegenelektroden bestehen bei der gewählten Messmethode aus dem gleichen Material. Das ist deswegen erforderlich, weil der Strom, der zwischen den beiden Elektroden fließt, im Ruhepotential null Ampere ergeben soll. Grundsätzlich ist diese Annahme richtig, trotzdem kam es vor, dass Potenzialunterschiede zwischen den beiden Elektroden bis zu 100 mV gemessen wurden, dadurch floss ein Ruhestrom von einigen Mikroampere. Diese Stromschwankungen wurden dadurch ausgeglichen, dass bei der Auswertung der Strom über Zeitkurven (I-t-Kurven) der Strom kurz vor dem Aktivierungszeitpunkt auf null Ampere abgeglichen und somit die gesamte Kurve verschoben wurde. Damit haben die Stromschwankungen vor der Messung keinen Einfluss auf die Repassivierungsauswertungen.

In der ausgewerteten Literatur wird auf die Proben während des gesamten Versuches ein Potential im Passivbereich aufgeprägt. Damit wird sichergestellt, dass die Proben auch tatsächlich passiv sind [8, 9, 14, 15, 28]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurden hingegen die Messungen unter Ruhepotential durchgeführt. Es wurde bewusst eine Messmethodik gewählt, bei der die Probe nicht polarisiert wird, da unter praktischen Bedingungen selten ein Potential an Bauteilen aus Edelstahl anliegt. Eher muss sich der Werkstoff in der Praxis an seine Umgebungsbedingungen anpassen, als dass er angepasst wird.

Wie schon erwähnt, wurden in der Literatur die Proben meist durch ein bestimmtes angelegtes Potential in den passiven Zustand gebracht. Bei den gegenwärtigen

Messungen entstand die Passivschicht spontan durch Reaktion mit der Laborluft. Durch die Lagerung in einem Exsikkator von mindestens einer Woche nach dem Elektropolieren wurde der Passivschicht auch ausreichend Zeit zum Ausheilen gegeben. Da nicht immer die gleichen Proben bei identer Lagerungsdauer verwendet worden sind, könnten durch die Passivschichtausbildungsdauer gewisse Streuungen eingeflossen sein. Um die Streuungen der Versuche zu reduzieren, sollte man die Probenlagerung von passivierbaren Stählen in feuchter Atmosphäre und für gleiche Zeiten durchführen, da sich Passivschichten erst nach Lagerung über 1000 h in feuchter Umgebung voll ausheilen [55].

Eine Angabe über eine Definition der Repassivierungszeit wurde trotz intensiver Recherche in der Literatur nicht gefunden. Der Grund dafür, wie auch im Zuge der Auswertung dieser Arbeit erkannt wurde ist, dass eine Angabe der Repassivierungszeit keine Aussage über das Repassivierungsverhalten zulässt. Das Repassivierungsverhalten lässt sich sehr gut in der  $\log I$  über  $1/q$  Auftragung darstellen. Darin sind Informationen über Strom-Peak zu Beginn des Versuches, Strom am Ende des Versuches und der Weg zu diesem End-Strom über die Ladung enthalten. Dies ermöglicht eine Aussage über das Repassivierungs-Zeit-Verhalten. Jede Kurve in der  $\log I-1/q$  Auftragung ist ein Fingerprint des Werkstoffes im jeweiligen Medium.

Hinsichtlich sämtlicher Einflüsse auf die Messdurchführung, die zu Streuungen der Messergebnisse führen, ist es unumgänglich, mehrere Messungen für eine Versuchsbedingung ( $\geq 2$  Versuche/Versuchsbedingungen) durchzuführen.

## 5.2 Temperatureinfluss

Wie aus der Legierungszusammensetzung des A220 und aus bereits ermittelten Ergebnissen (Auslagerungstest, I-U-Kurven) zu erwarten war, zeigen die CrNi-Austenite sehr gute Repassivierungseigenschaften. Der Werkstoff A220 in 43 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (siehe Abbildung 45) zeigt schwachen bis keinen Temperatureinfluss, denn zwischen 25 °C und 40 °C liegen nur geringfügig höhere Anfangsströme vor, beide Kurven fallen am Ende in etwa gleich ab. Wesentlich niedrigere Anfangsströme weisen die Versuche bei 120 °C auf, woraus sich eine frühere Repassivierung ergibt. Zusätzlich wirkt die höhere Temperatur reaktionsfördernd, was wiederum eine schnellere Repassivierung begünstigen könnte. In 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Abbildung 52) hingegen ist der aus der

Literatur zu erwartende Temperatureinfluss deutlich zu sehen. Im kaltverfestigten Zustand in 43 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Abbildung 46) verschieben sich die Kurven geringfügig nach links oben zu ungünstigeren Repassivierungsverhalten, was auf die Kaltverformung zurückgeführt wird. Durch Kaltverformung steigt aus elektrochemischer Sicht die Aktivität eines Werkstoffes und sein Potential verschiebt sich zu unedleren Werten. Vergleichbare Strom-Peaks der einzelnen Temperaturen zeigen schwachen bis keinen Temperatureinfluss. In 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Abbildung 53) ist zu Beginn der Kurven ein Temperatureinfluss zu erkennen, da mit steigender Temperatur die Strom-Peaks immer größer werden. Am Ende der Kurven sind alle Ladungen in etwa gleich groß. Das bedeutet, dass trotz hoher Anfangsströme bei hohen Temperaturen durch höhere Reaktionsfähigkeit die gleichen Ladungen erreicht werden konnten wie bei niedrigen Temperaturen. Dieses Verhalten kann einem Temperatureinfluss zugeordnet werden.

Die Legierung A975 zeigt im lösungsgeglühten Zustand in 43 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Abbildung 47) keinen Temperatureinfluss aufgrund sehr ähnlicher Ströme zu Beginn und ebenfalls identer, tiefer Ladungen am Ende der Versuche. Offensichtlich dürfte der hohe Legierungsgehalt von ca. 30 wt%Cr, 30 wt%Ni und 0.3 wt%N einen wesentlichen Beitrag zu diesem ausgezeichneten Verhalten liefern. Schwieriger zu interpretieren sind die Messungen in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung des lösungsgeglühten A975 (Abbildung 54), hier fallen die Ströme der 40 °C Kurve sehr rasch im Gegensatz zu den Kurven bei 25 °C. Die roten Kurven bei 120 °C fallen trotz hohem Anfangsstrom-Peak ebenfalls rasch zu niedrigen Ladungen. Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Repassivierung begünstigt wird. Der kaltverfestigte A975 Stahl zeigt in 43 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Abbildung 48) einen deutlichen Temperatureinfluss. Bei den 120 °C und 25 °C sind die Anfangsstrom-Peaks annähernd gleich, jedoch sinkt bei 120 °C (dunkelrot-Probe 2) der Strom schneller als bei 25 °C. Ein ausgeprägtes Repassivierungsverhalten zeigt auch die Kurve bei 120 °C (hellrot-Probe 1). Von allen Versuchen weist diese den höchsten Strom-Peak auf und gleichzeitig aber die zweitniedrigste Ladung am Ende der Kurve. Es scheint, als würde sich das Repassivierungsverhalten von 25 °C auf 40 °C verschlechtern, aber bei ausreichend hoher Temperatur wieder verbessern. Für die in 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung geprüften kaltverfestigten Proben ist, mit Ausnahme der Kurve bei 25 °C (dunkelblauen-Probe 1) eine Temperaturabhängigkeit erkennbar. Die Kurve bei 25 °C (Probe 2) und die beiden Kurven bei 40 °C haben gleiche Strom-Peaks, doch fällt die Kurve bei niedriger Temperatur viel früher in Richtung niedrige Ladung ab. Bei den

Kurven bei 120 °C liegen Ströme und Ladungen im Vergleich zu den niedrigen Temperaturen wesentlich höher.

Bei den A-Werkstoff wirkt sich die Temperatur teilweise positiv auf das Repassivierungsverhalten aus, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur gesteigert wird.

Der CrMnN Werkstoff P560 zeigt in 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Abbildung 49), aufgrund der mit zunehmender Temperatur steigende Ströme am Ende der Kurve einen deutlichen Temperatureinfluss. Keine einzige Probe schafft eine deutliche Repassivierung auf niedrige Ströme, wie sie die CrNi-Austenite aufweisen. Unter diesen äußerst aggressiven Bedingungen wird der Stahl bei einer Verletzung der Passivschicht stark korrosiv angegriffen, deswegen ist dieser Werkstoff unter diesen Bedingungen unbrauchbar. Offensichtlich schadet dem Werkstoff der hohe Mangananteil. Hier ist ein enormer Unterschied zu den CrNi-Austenite vorhanden, denn selbst in 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Abbildung 56) können nur 50 % der Proben auf tiefe Ströme repassivieren. Trotz großer Streuung der Messwerte ist eine Temperaturabhängigkeit erkennbar. Auch im kaltverfestigten Zustand in 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Abbildung 50) setzt sich das schlechte Repassivierungsverhalten fort. Überraschend schafft eine Probe bei 40°C eine Repassivierung auf tiefe Ströme, doch bei allen anderen gemessenen Proben ist ein Auflösungseffekt erkennbar, der durch Minima in der Kurve gekennzeichnet ist. Die Verläufe täuschen somit eine gute Repassivierung bis zu dem Erreichen der Minima vor und zeigen erst danach, dass ihre bis dahin aufgebaute Passivschicht instabil gegen den Chlorid-Angriff ist. Ein Trend eines Temperatureffektes ist aufgrund der Ströme am Ende der Kurven erkennbar. Einen deutlicheren Temperatureffekt zeigt der kaltverfestigte P560 in 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Abbildung 57).

Auch der Werkstoff 1.4000 weist einen deutlichen Temperatureinfluss mit reproduzierbaren Ergebnissen in 43 wt% Kalziumchlorid Lösung (Abbildung 51) auf. Dabei steigen sowohl Anfangsstrom-Peaks als auch die Endströme eindeutig mit der Temperatur. Der Werkstoff zeigt unter keinen Versuchsbedingungen ein Repassivierungsverhalten, da die Differenz zwischen Anfangs- und End-Strom in etwa über alle Bedingungen relativ klein bleibt. Obwohl Stähle ab 12 wt% Chrom als passivierbar gelten, reichen offensichtlich 13 wt%Cr nicht aus, um nach einer Oberflächenschädigung in hoch chloridhaltigen Medien den Werkstoff zu schützen, auch

nicht bei der geringeren untersuchten Chloridkonzentration (Abbildung 58). Die Ströme enden alle auf einem Stromniveau, das in etwa gleich hoch ist. Auch sonst sind die Kurven sehr eng beieinander, was eine gute Reproduzierbarkeit der Messung beweist. Ein Temperatureinfluss ist kaum vorhanden.

### 5.3 Medieneinfluss

Das Repassivierungsverhalten des Werkstoffes A220 beim Vergleich unterschiedlicher Lösungskonzentrationen zeigt den tendenziellen Trend, dass bei höherer Konzentration ein schlechteres Repassivierungsverhalten erhalten wird. Ausgedrückt wird dies durch die am Ende der Kurven höheren Ladungen bei höherer Konzentration. Ausnahmen sind die Kurven bei 70 °C und 120 °C, wobei hier die Temperaturdifferenz 50 °C beträgt und die Messungen somit nicht direkt vergleichbar sind.

Einen deutlicheren Konzentrationseinfluss zeigt die Legierung A975 (Abbildung 60). Dabei liegen die Kurven bei 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung im Vergleich zur höheren Konzentration bei gleichen Temperaturen immer bei niedrigen Ladungen. Selbst die Kurve bei 120 °C in 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung zeigt höhere Ladungen, als die Kurve bei 70 °C bei niedrigerer Konzentration. Eine mögliche Erklärung für die Wirkung des Chlorids wäre, dass nach dem Kratzen eine blanke Oberfläche erzeugt wird, die mit der Lösung in direkten Kontakt kommt. Dabei werden unedle Metalle, die nicht für die Passivschichtbildung in Frage kommen, aus der Matrix gelöst. Solche, die Passivschicht bildend sind, kommen mit dem Sauerstoffion in Kontakt und bilden ein Oxid. Gleichzeitig dringen aber die Cl<sup>-</sup>-Ionen weiter in die Matrix ein, um noch mehr Eisen anzugreifen. Dabei werden wiederum mehr Cr-Atome freigesetzt, die oxidieren können und somit eine Passivschicht ausbilden. Durch die Oxidation der Chromionen zum Chromoxid wird das Volumen pro Atom Chrom wesentlich größer. Dadurch wird der Zutritt für die Cl<sup>-</sup>-Ionen immer schwieriger, bis nach einer bestimmten Zeit die Passivschicht so dick und dicht geworden ist, dass keine Cl<sup>-</sup>-Ionen mehr in Kontakt mit dem blanken Metall treten kann. Wenn nun in der Lösung mehr Cl<sup>-</sup>-Ionen vorhanden sind, wird der Aufbau einer dichten Passivschicht erschwert, und es dauert länger, bis die Repassivierung abgeschlossen ist. Zusätzlich wirken beim A975 Legierungselemente, wie Stickstoff und Molybdän stabilisierend bei der Herstellung einer dichten Passivschicht.



Die CrMnN Stähle sind sehr sensibel auf den Chlorid-Gehalt, denn keine in 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung gemessene Probe konnte repassivieren, hingegen erreichten in 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung zwei von drei Proben bei unterschiedlicher Temperatur einen Strom auf Repassivierungsniveau. Einen interessanten Verlauf zeigt vor allem die Kurve bei 25 °C bei hoher Cl<sup>-</sup> Konzentration, denn dort fällt der Strom nach der Aktivierung kaum ab. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei niedriger Temperatur und hoher Konzentration der Lösung eine geringe Konvektion stattfindet und dadurch der Transport von Sauerstoff, der für die Chromoxidbildung benötigt wird, nicht in ausreichender Menge vorhanden ist. Gleichzeitig bauen sich die Cl<sup>-</sup>-Ionen in die Passivschicht ein und schädigen diese lokal. Dies geschieht so lange, bis die Ionen nach einer gewissen Zeit durch die aufbauende Schicht diffundieren und eine weitere Auflösung, begleitet mit entsprechendem Stromanstieg, stattfindet. Aufgrund der hohen Ströme am Ende der Messungen bei hohen Cl<sup>-</sup>-Gehalten konnte auch beim CrMnN-Stahl ein deutlicher Lösungseinfluss gezeigt werden.

Der ferritische 1.4000 zeigt ähnlich wie der P560 bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen träges Reaktionsverhalten, aber auch bei 120 °C verändert sich das Reaktionsverhalten erst bei sehr hohen Ladungen. Je höher die Temperaturen, desto deutlicher sind die Unterschiede der Ladungen am Ende der Kurven beim Vergleich der beiden Konzentrationen, daher ist ein schwacher Konzentrationseinfluss erkennbar. Nachdem bei diesen Werkstoffen auch bei tiefen Temperaturen und geringen Cl<sup>-</sup>-Gehalten keine Repassivierung festgestellt wurde, ist es nicht verwunderlich, dass bei hohen Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen auch keine Repassivierung eintritt.

## 5.4 Werkstoffeinfluss

Sowohl die 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Abbildung 63) als auch die 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung (Abbildung 66) zeigen bei 25 °C ein sehr gutes Repassivierungsverhalten und die Dominanz des Werkstoffes A975. Die hoch legierten CrNiMo-Stähle zeigen zwar bei den Abbildungen nicht die niedrigsten Strom-Peaks zu Beginn der Messung, doch repassivieren sie bis tief in den Nanoampere-Bereich bei niedrigen Ladungen. Diese exzellenten Eigenschaften sind auch bei höheren Temperaturen und Lösungskonzentrationen zu erkennen. Der Werkstoff A220 zeigt bei 25 °C ebenfalls sehr gute Eigenschaften, auch wenn in 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung am Ende noch relativ hoch

Ströme gemessen wurden, zeigen die Kurven steile Tangenten in Richtung tieferen Strömen. Sowohl bei höheren Temperaturen als auch bei höheren Chloridionenkonzentration sind diese Werkstoffe sehr gut repassivierungsfähig. Wie schon erwähnt, repassivieren der P560 Stähle und der 1.4000 bei allen Temperaturen in 43 wt%-CaCl<sub>2</sub>-Lösung nicht. Selbst bei niedriger Cl<sup>-</sup>-Konzentration repassiviert nur eine von zwei Proben, und bei 40 °C gar keine Proben (Abbildung 67). Umso überraschender ist, dass der CrMnN-Stahl gerade in 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung bei 70 °C jedes Mal hervorragend repassiviert. Bei diesen Bedingungen ist das Repassivierungsverhalten von P560 mit den beiden A-Werkstoffen vergleichbar. Möglicherweise war die Anpresskraft des Diamanten bei diesen Messungen auf die Probe so gering, dass nur ein sehr feiner Kratzer in die Oberfläche eingebracht wurde und die geringe Schädigung, zusammen mit der hohen Temperatur, eine ausreichend dichte Oxidschicht bilden konnte, um einen neuerlichen korrosiven Angriff zu verhindern (Abbildung 68).

## 6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei unterschiedlich legierte austenitische Edelstähle (Böhler Güten A220, A975 und P560) und ein 13 % Cr-Stahl mit ferritischem Gefüge (1.4000) auf ihr Repassivierungsverhalten in chloridhaltigen Lösungen untersucht. Die Austenite wurden in lösungsgeglühtem (LG) und 27 % kaltverfestigtem (KV) Zustand untersucht. Als Lösungen wurde eine niedrig konzentrierte 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ - und eine hochkonzentrierte 43 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung verwendet. Zusätzlich wurden auch die Temperaturen variiert. In der 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung lagen die Temperaturen bei 25 °C, 40 °C und 70 °C, bei der hochkonzentrierten Lösung bei 25 °C, 70 °C und 120 °C.

Alle Repassivierungsuntersuchungen wurden auf einem eigens angefertigten Repassivierungsprüfstand durchgeführt. Dieser hatte die Aufgabe, einen Kratzer an der passivierten Oberfläche mit einer Diamantspitze zu erzeugen. Aus den aufgezeichneten Strom- und Zeit-Verläufen wurden aussagekräftige Abbildungen erstellt, die eine Aussage über das Repassivierungsverhalten der Werkstoffe untereinander ermöglichten.

Die CrNiMo-Werkstoffe (A220, A975) weisen keinen signifikanten Unterschied in Abhängigkeit des Kaltverfestigungsgrades in beiden Medien auf. Die CrMnN-Legierung (P560) hingegen zeigt bei der niedrigen Chloridkonzentration einen geringen Verformungseinfluss und in der hoch konzentrierten Lösung einen deutlichen Einfluss der Kaltverfestigung auf das Repassivierungsverhalten.

Der Einfluss des Elektrolyten aufgrund unterschiedlicher Chloridkonzentrationen, wobei bei steigender Chloridkonzentration die Repassivierung verschlechtert wird, konnte bei den Werkstoffen A975 und P560 gezeigt werden. Der Stahl A220 hat nicht so sensibel auf die unterschiedlichen Lösungen reagiert und daher nur einen geringen Einfluss gezeigt. Beim Ferrit 1.4000 stellte sich erst bei höheren Temperaturen ein Konzentrationseinfluss der Lösung zu noch schlechterem Repassivierungsverhalten ein.

Die Untersuchungen bei unterschiedlicher Temperatur haben gezeigt, dass bei zunehmender Temperatur ein schlechteres Repassivierungsverhalten bei den Werkstoffen P560 und 1.4000 festgestellt wurde. Der Stahl A220 zeigte einen leichten Temperatureinfluss, hingegen ist das Repassivierungsverhalten des Werkstoffes A975 von der Temperatur unabhängig.

Insgesamt stellte sich heraus, dass der am höchst legierte CrNiMo-Werkstoff (A975) die besten Repassivierungseigenschaften unter allen gewählten Bedingungen gezeigt hat, gefolgt von dem Werkstoff A220, der etwas geringer an CrNi legiert ist. Der CrMnN-Werkstoff zeigt in der 43 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung bei allen Temperaturen ein sehr schlechtes Repassivierungsverhalten. In der 3 wt% CaCl<sub>2</sub>-Lösung wird bei 25 °C und 40°C keine zufriedenstellende Repassivierungstendenz gefunden. Überraschend zeigt dieser Werkstoff aber bei 70 °C sehr gute Repassivierungseigenschaften. Der ferritische Stahl 1.4000 Werkstoff zeigt unter den gewählten Prüfbedingungen kein zufriedenstellendes Repassivierungsverhalten.

## 7. Ausblick

Konstante Prüfbedingungen durch das Aufbringen des gleichen Prüfdrucks des Diamanten auf die Probe würde die Aussagekraft bei der Auswertung deutlich verbessern, da nicht nur die Kurvenform in der Auftragung  $\log i$  über  $1/q$  Auskunft über das Repassivierungsverhalten eines Werkstoffes gibt, sondern auch die Höhe des Strom-Peaks, wie in der Literatur angegeben [11, 20]. Des Weiteren ist bei einer reproduzierbaren drucksensitiven Diamantspitzeinstellung bzw. Ausmessung der gekratzten Probenfläche ein Rückschluss auf Spannungsrisskorrosion möglich [9].

Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu erhöhen, ist eine definierte Passivierung unter feuchter Atmosphäre für zukünftige Messungen anzudenken. [55]

Deutlichere Unterschiede der Ergebnisse könnte eine breitere Werkstoffpalette bieten. Ein Vergleich des Repassivierungsverhaltens zwischen den CrNi-Stählen (A220 und A975) ist schwieriger als zwischen dem 13 wt%Cr-Stahl mit den CrNi-Stahl.

Eine Abstufung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration in Richtung niedrigere  $\text{Cl}^-$ -Gehalte ist ebenfalls interessant, um ein breiteres Spektrum von Legierungen prüfen zu können, da für einige Legierungen die 3 wt%  $\text{CaCl}_2$ -Lösung zu aggressiv war und sie daher kein Repassivierungsverhalten zeigten.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] **Mannesmannröhren-Werke**, Lexikon der Korrosion, Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf, 1970
- [2] **E. Hornbogen, H. Warlimont**, Metalle - Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 2006
- [3] **N. Perez**, Electrochemistry and Corrosion-Science, Kluwer Academic Publishers, 2004
- [4] **E. Kunze**, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1-6, Wiley-VCH Verlag, 2001
- [5] **J.W. Schultze, M.M. Lohrengel**, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2499-2513
- [6] **C.O.A. Olsson, D. Landolt**, Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093-1104
- [7] **P. R. Roberge**, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 2000
- [8] **E.A. Cho, et al**, Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1933-1942
- [9] **H.S. Kwon, K.A. Yeom, E.A.Cho**, Prediction of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels based on repassivation kinetics, *Corrosion* 56 (2000) 32-40
- [10] **H. Baba, Y. Katada**, Effect of nitrogen on crevice corrosion and repassivation behavior of austenitic stainless steel, *Materials Transactions* 49 (2008) 579-586
- [11] **C.J. Park, H.S. Kwon**, Comparison of repassivation kinetics of stainless steels in chloride solution, *Metals and Materials International* 11 (2005) 309-312
- [12] **F.M. Song, K.S. Raja, D.A. Jones**, A film repassivation kinetic model for potential controlled slower electrode straining, *Corrosion Science* 48 (2006) 285-307
- [13] **R.W. Bosch, B. Schepers, M. Vankeerberghen**, Development of a scratch test in an autoclave for the measurement of repassivation kinetics of stainless steel in high temperature high pressure water, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3029-3038
- [14] **K.A. Yeom, et al**, Predicting SCC susceptibility of austenitic stainless steels by rapid scratching electrode technique, *Materials Science Forum* 289-292 (1998) 969-978

- [15] **F.J. Graham, H.C. Brookes, J.W. Bayles**, Nucleation and growth of anodic films on stainless steel alloys, *Journal of applied Electrochemistry* 20 (1990) 45-53
- [16] **N. Cabrera, N.F. Mott**, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.* 12 (1948) 163-184
- [17] **G.T. Burstein, P.I. Marshall**, The coupled kinetics of film growth and dissolution of stainless steel repassivating in acid solutions, *Corrosion Science* 24 (1984) 449-462
- [18] **P.I. Marshall, G.T. Burstein**, The effects of pH on the passivation of 304L stainless steel, *Corrosion Science* 23 (1983) 1219-1228
- [19] **G.T. Burstein, G.W. Ashley**, Kinetics of repassivation of scratch scars generated on iron in aqueous solutions, *Corrosion* 40 (1984) 110-115
- [20] **F. Bernard, V.S. Rao, H.S. Kwon**, A study on the repassivation kinetics and SCC behavior of duplex stainless steel in chloride solution, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) 415-420
- [21] **G.T. Burstein, P.I. Marshall**, Growth of passivating films on scratched 304L stainless steel in alkaline solution, *Corrosion Science* 23 (1983) 125-137
- [22] **R. Sonnleitner**, Zur Schwingrisskorrosion hochfester austenitischer Stähle, Dissertation, Montanuniversität, Leoben, 2009, 1-114
- [23] **Y. S. Ahn, J. M. Kim, B. H. Jeong**, Effect of aging treatments and microstructural evolution on corrosion resistance of tungsten substituted 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Technology* 18 (2002) 383-388
- [24] **S.T. Kim, et al**, Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds, *Corrosion Science* 53 (2011) 1939-1974
- [25] **H.L. Bargel, G. Schulze**, *Werkstoffkunde*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2008
- [26] **C.O.A. Olsson**, The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS, *Corrosion Science* 37(1995) 467-479
- [27] **P.I Marshall, G.T. Burstein**, Effects of alloyed molybdenum on the kinetics of repassivation on austenitic stainless steels, *Corrosion Science* 24 (1984) 463-478
- [28] **J.W. Park, V.S. Rao, H.S. Kwon**, Effects of nitrogen on the repassivation behavior of type 304L stainless steel in chloride solution, *Corrosion* 60 (2004) 1099-1103

- [29] **M. K. Ahn, H. S. Kwon, H. M. Lee**, Quantitative comparison of the influences of Tungsten and Molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels, *Corrosion Science* 40 (1998) 307-322
- [30] **I. Olefjord, L. Wegrelius**, Surface analysis of passive state, *Corrosion Science* 31 (1990) 89-98
- [31] **S. Jin, A. Atrens**, ESCA-studies of the structure and composition of the passive film formed on stainless steels by various immersion temperatures in 0.1 M NaCl solution, *Applied Physics A*. 45 (1988) 83-91
- [32] **S. Mischler, et al**, The chemical composition of the passive film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo studied by AES, XPS and SIMS, *Corrosion Science* 32 (1991) 925-944
- [33] **M. Pourbaix**, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE, USA, 1974, 312f
- [34] **C. Vichytil, et al**, Cracking behavior under cyclic loading of austenitic stainless steels with different alloying concepts, in: 18th International Corrosion Congress 2011, 20.-24.11.2011, Perth, Australia, ICC, paper 127
- [35] **K. Fushimi, et al**, A numerical model for current transients during micro-indentation of passive iron surface, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6901-6910
- [36] **K. Fushimi, et al**, Current transients of passive iron observes during micro-indentation in pH 8.4 borate buffer solution, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1255-1263
- [37] **J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, D. Ross**, Nucleation and growth of anodic oxide films, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 973-984
- [38] **G.T. Burstein, R.J. Cinderey**, The potential of freshly generated metal surfaces determined from the guillotined electrode-a new technique, *Corrosion Science* 32 (1991) 1195-1211
- [39] **G.T. Burstein, R.J. Cinderey**, Evolution of the corrosion potential of repassivating aluminium surfaces, *Corrosion Science* 33 (1992) 475-492
- [40] **D.J. Lees, T.P. Hoar**, Use of the scratching electrode technique to interpret the stress corrosion cracking behavior of alpha brass in ammoniacal copper sulphate solutions, *Corrosion Science*, 20 (1980) 761-780



- [41] **R.C Newman, G.T. Burstein**, The anodic behavior of freshly generated alpha brass surfaces, *Corrosion Science*, 21 (1981) 119-128
- [42] **M. Itagaki, R. Oltra, B. Vuillemin**, Quantitative analysis of iron dissolution during repassivation of freshly generated metallic surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 64-72
- [43] <http://de.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG-Laser>, 23. Juni 2011
- [44] **R. Oltra, et al**, Laser depassivation of a channel flow double-electrode: A new technique in repassivation studies, *Corrosion Science* 35 (1993) 827-832
- [45] **I. Efimov, et al**, Advanced electrochemical techniques for studying repassivation kinetics, *Materials Science Forum* 192-194 (1995) 805-812
- [46] **R. Oltra, G.M. Indrianjafy, J.P. Boquillon**, Pulsed Laser depassivation of metallic electrodes in aqueous corrosive media, *Journal de Physique III* 1 (1991) C7 769-774
- [47] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff#Glaskohlenstoff>, 23. Juni 2011
- [48] **T.A. Adler, R.P. Walters**, Repassivation of 304 stainless steel investigated with a single scratch test, *Corrosion-NACE* 49 (1993) 399-408
- [49] **T. Yamamoto, et al**, Depassivation-repassivation behavior of type-321L stainless steel in NaCl solution investigated by the micro-indentation, *Corrosion Science* 51 (2009) 1545-1553
- [50] **S.K. Varma, et al**, The effect of electrolyte strength and grain size on the transient current response in Fe-Cr-Ni alloys during a scratch test, *Wear* 178 (1994) 101-108
- [51] **B.T. Lu, et al**, Correlation between repassivation kinetics and corrosion rate over a passive surface in flowing slurry, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7022-7031
- [52] **G.T. Burstein, G.W. Ashley**, Early steps in the anodic oxidation of iron in aqueous solution, *Corrosion-NACE* 39 (1983) 241-247
- [53] **F.P. Ford, et al**, Bare surface reaction rates and their relation to environment controlled of aluminium alloys, *Journal of the electrochemical society* (1980) 1325-1331
- [54] **F.P. Ford**, Quantitative examination of slip-dissolution and hydrogen-embrittlement theories of crack in aluminium alloys, *Metal Science* (1978) 326-334

- [55] **J. Göllner, et al**, Untersuchungen zur Stabilität von Passivschichten, in: 3-Länder-Korrosionstagung 2008, 24.-25. April 2008, Wien, Österreich, TU-Wien, Wien, 36-45