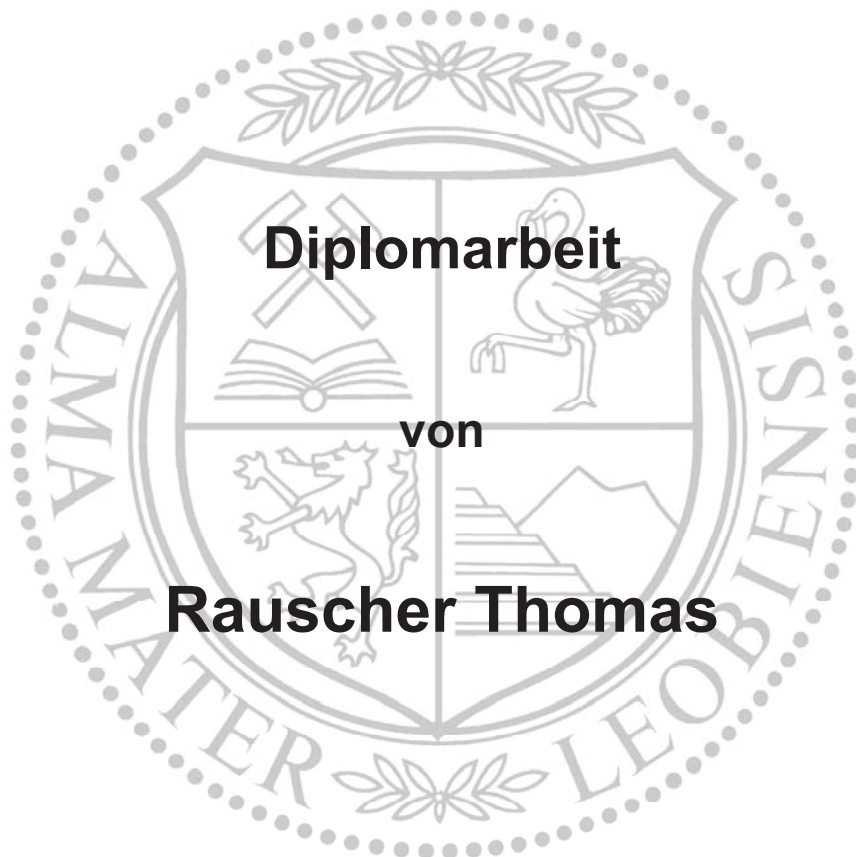


Montanuniversität Leoben

**Wasserstoffeinfluss auf die
chloridinduzierte
Spannungsrisskorrosion
austenitischer Stähle**



Leoben, Februar 2011

Die vorliegende Arbeit wurde am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG durchgeführt.

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

Leoben, Februar 2011

Rauscher Thomas

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all jenen zu bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori für seine großartige Betreuung, die fachlichen Gespräche und für seine konstruktiven Ideen.

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

Mein Dank gilt der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG für die anteilmäßige Übernahme der Kosten an dieser Arbeit. Für die Durchführung und Unterstützung bei den Wasserstoffanalysen möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Karl Lang von der Firma Böhler Edelstahl, Kapfenberg bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bei allen MitarbeiterInnen des CD-Labors für Örtliche Korrosion und des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima bedanken.

Zu größtem Dank verpflichtet bin ich meinen Eltern und meiner gesamten Familie, die mir meine Ausbildung überhaupt erst ermöglichten und mich dabei immer unterstützt haben. Weiters möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Freunden und Studienkollegen für deren Zusammenarbeit und Unterstützung im Laufe meines Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1. Einleitung.....	1
2. Literaturlausarbeitung.....	2
2.1 Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion	2
2.2 Wasserstoffeinfluss auf die SRK	9
2.2.1 Wasserstoffangebot	9
2.2.2 Wasserstoffaufnahme	11
2.2.3 Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Metall	12
2.2.3.1 Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity	13
2.2.3.2 Hydrogen-Enhanced Decohesion Modell	15
2.2.3.3 Adsorption-Induced Dislocation Emission Modell.....	16
2.3 Einfluss des Mediums auf die SRK	17
2.3.1 pH-Wert.....	17
2.3.2 Chloridkonzentration	18
2.3.3 Temperatur.....	18
2.3.4 Potential	19
2.3.5 Promotorkonzentration	21
2.4 Einfluss der Belastung auf die SRK	22
2.5 Einfluss des Werkstoffes auf die SRK	23
2.5.1 Chrom	24
2.5.2 Mangan	24
2.5.3 Nickel	25
2.5.4 Molybdän.....	27
2.5.5 Stickstoff:.....	27
3. Experimentelle Arbeiten.....	29
3.1 Charakterisierung des geprüften Werkstoffes	29
3.1.1 Herstellungsroutel	29
3.1.2 Chemische Zusammensetzung.....	30
3.1.3 Mechanische Eigenschaften.....	30

3.1.4	<i>Gefügeuntersuchungen</i>	31
3.2	Medienauswahl	31
3.3	Probenherstellung	33
3.3.1	<i>Zugversuchsproben</i>	33
3.3.2	<i>Spannungsrisskorrosionsproben</i>	34
3.4	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	35
3.4.1	<i>4-Punkt Biegeversuch</i>	35
3.4.2	<i>Spannungsrisskorrosionsversuche</i>	38
4.	Ergebnisse	41
4.1	4-Punkt Biegeversuch	41
4.2	Spannungsrisskorrosionsversuche	43
4.2.1	<i>SRK Versuche in CaCl₂</i>	43
4.2.2	<i>SRK Versuche in CaCl₂ + NaOH</i>	48
4.2.3	<i>SRK Versuche in CaCl₂ + H₂SO₄</i>	51
4.2.3.1	<i>Gleichförmige Korrosion durch H₂SO₄ – Zugabe</i>	52
4.2.3.2	<i>Spannungsrisskorrosion durch H₂SO₄ – Zugabe</i>	54
4.2.4	<i>SRK Versuche in CaCl₂ + As₂O₃</i>	56
4.2.5	<i>SRK Versuche mit 60 Minuten Versuchsdauer</i>	60
4.2.6	<i>Stromdichte – Potential - Kurve</i>	65
4.2.7	<i>SRK Versuche in CaCl₂ + anodische Polarisation</i>	66
4.2.7.1	<i>Anodisch Potentiostatische Polarisation</i>	66
4.2.7.2	<i>Anodisch Galvanostatische Polarisation</i>	68
4.2.8	<i>SRK Versuche in CaCl₂ + kathodische Polarisation</i>	71
4.2.8.1	<i>Kathodisch Potentiostatische Polarisation</i>	71
4.2.8.2	<i>Kathodisch Galvanostatische Polarisation</i>	73
5.	Diskussion	76
6.	Zusammenfassung	82
7.	Ausblick	83
8.	Literaturverzeichnis	84

1. Einleitung

Werkstoffschädigung und –versagen infolge von Spannungsrisskorrosion (SRK) stellt in mehrerlei Hinsicht ein schwerwiegendes technisches Problem dar. Einerseits wird dieser Versagensmechanismus durch seine verformungsarme Bruchcharakteristik auch bei Bauteilinspektionen nicht, oder nur schwerlich wahrgenommen, andererseits kann es durch hohe Rissausbreitungsgeschwindigkeiten zu einem plötzlichen und somit katastrophalen Bauteilversagen kommen. Weiters können durch den korrosiven Angriff duktile Metalle auch bei unkritischer mechanischer Belastung scheinbar spröde versagen.

Trotz des erheblichen Forschungsaufwandes und den bisher erzielten Fortschritten auf diesem Gebiet, ist es bislang noch nicht gelungen eine umfassende Theorie aufzustellen, mit der sich all die unterschiedlichen Korrosionserscheinungsformen die hierbei auftreten, erklären lassen. Auch die verschiedenen Einflussfaktoren werden in der Literatur kontrovers diskutiert.

Im Zuge dieser Arbeit soll nun untersucht werden, welchen Einfluss der Wasserstoff in wässrigen chloridhaltigen Medien, auf die SRK austenitischer Stählen hat. Zusätzlich wurde auch der Einfluss des pH-Wertes, des Potentials und der Einfluss von Korrosionspromotoren (As_2O_3) untersucht.

Die Untersuchungen wurden an einem austenitischen CrMnN - Stahl, der von der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co. KG großtechnisch hergestellt wurde, durchgeführt. Dazu wurden 4-Punkt-Biegeversuche unter konstanter Belastung in 50% Wt. CaCl_2 – Lösungen durchgeführt. Um den Einfluss des pH-Wertes abzuklären wurde diesem Elektrolyten noch vereinzelt NaOH, H_2SO_4 , oder As_2O_3 zugesetzt. Zur Abklärung der Potentialabhängigkeit wurden zusätzlich noch Proben sowohl kathodisch als auch anodisch beladen.

2. Literaturlausarbeitung

Unter Spannungsrisskorrosion versteht man die „Rissbildung mit inter- oder transkristallinem Verlauf in Metallen unter Einwirkung bestimmter Korrosionsmedien bei rein statischen oder mit überlagerten niederfrequenten schwellenden Zugbeanspruchungen. Kennzeichnend ist eine verformungsarme Trennung oft ohne Bildung sichtbarer Korrosionsprodukte“ [1].

Ein gleichzeitig auftretender gleichförmiger Korrosionsangriff ist in der Regel vernachlässigbar gering, da Spannungsrisskorrosion meist an Metallen mit Passivschichtbildung auftritt [2]. Besonders gefährdet sind nichtrostende Stähle in wässrigen chloridhaltigen Medien, wässrigen schwefelwasserstoffhaltigen Medien und starken Laugen [3].

Grundsätzlich muss man zwischen anodischer und kathodischer Spannungsrisskorrosion unterscheiden. Auch wenn der exakte Mechanismus bisher noch nicht restlos geklärt wurde, ist man der Ansicht, dass anodische Spannungsrisskorrosion durch rasche anodische Metallaufösung längs eines bevorzugten Weges („active path corrosion“) hervorgerufen wird [4].

Diese erfolgt nach folgender Reaktion:



Im Unterschied dazu ist im Fall der kathodischen SRK die Reduktion von H^{+} -Ionen unter Bildung von Wasserstoff ausschlaggebend. Wenn in weiterer Folge von Spannungsrisskorrosion gesprochen wird, ist dabei stets die anodische SRK gemeint, wie dies auch in einer Vielzahl der Literatur der Fall ist.

2.1 Chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion

Nur die gleichzeitige Anwesenheit einer Spannung, eines empfindlichen Werkstoffzustandes und eines angreifenden Mediums führt zur Spannungsrisskorrosion (engl. Stress Corrosion Cracking, kurz SCC). Jede dieser Bedingungen hängt wiederum von einer Vielzahl von Einflussgrößen ab, wie aus **Abb. 2.1** hervorgeht. Daneben haben auch die Temperatur und Bauteilgeometrie einen erheblichen Einfluss auf die Intensität und Geschwindigkeit der SRK [5]. Ein Merkmal der SRK besteht darin, dass es keine Werkstoffe gibt, die grundsätzlich

anfällig gegenüber SRK sind und auch keine Medien die, generell SRK hervorrufen. Vielmehr erleidet eine bestimmte Kombination aus Werkstoff und Medium unter bestimmten kritischen Beanspruchungsbedingungen SRK [6].

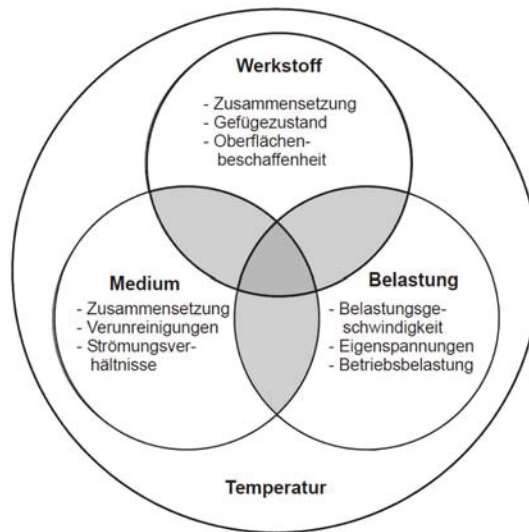


Abb. 2.1: Einflussfaktoren auf die Korrosion [7]

Bei kritischen Werkstoff/Korrosionsmedium – Systemen tritt Spannungsrissskorrosion auf, wenn [8]:

- Die Zugspannungen einen kritischen Wert (Grenzspannung) überschreiten
- die Dehnrage in einem kritischen Bereich liegt
- bestimmte Systemparameter gegeben sind, wie etwa kritische Werte für Potential, Temperatur, Konzentration des angreifenden Mediums

Grundsätzlich setzt sich Spannungsrissskorrosion aus folgenden Phasen zusammen, die nacheinander ablaufen:

- Rissinitiierungsphase, in der sich wachstumsfähige Riskeime bilden
- Rissausbreitungsphase, in der sich Risse durch unterkritisches Wachstum verlängern
- Gewaltbruch, der zu dem eigentlichen Bauteilversagen führt

Dabei ist eine exakte Differenzierung der beiden ersten Phasen oftmals nicht oder nur schwer möglich [2, 9-10].

Der Bruchverlauf kann dabei je nach Legierung und einwirkendem Medium entweder interkristallin (I-SRK) oder transkristallin (T-SRK) erfolgen, oder er kann sich auch während des Bruchvorganges ändern, wie in **Abb. 2.2** schematisch dargestellt ist.

Der Riss beginnt in diesem Fall transkristallin zu wachsen und wechselt während des Rissfortschrittes zu einem interkristallinen Verlauf. Der verbleibende Restquerschnitt versagt dabei infolge mechanischer Überbelastung und zeigt einen duktilen Bruchverlauf [11].

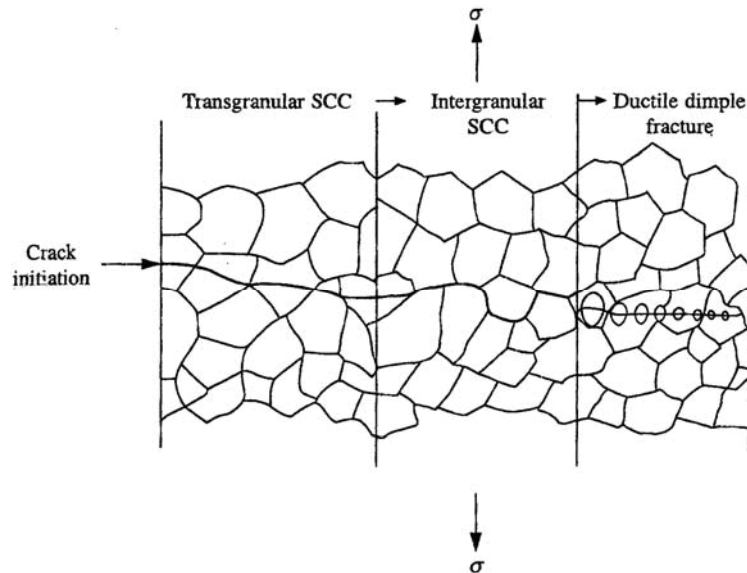


Abb. 2.2: Änderung des Bruchverlaufes während des Rissfortschrittes [11]

Im Allgemeinen ist die Rissinitiationsphase der geschwindigkeitsbestimmende Prozess und somit auch ausschlaggebend für die Standzeit von Bauteilen [2, 10]. Für die Rissinitiation ist eine lokale Schädigung der Passivschicht erforderlich, welche durch unterschiedlichste Ursachen hervorgerufen werden kann, wobei einige in **Abb. 2.3 (a)** aufgelistet sind.

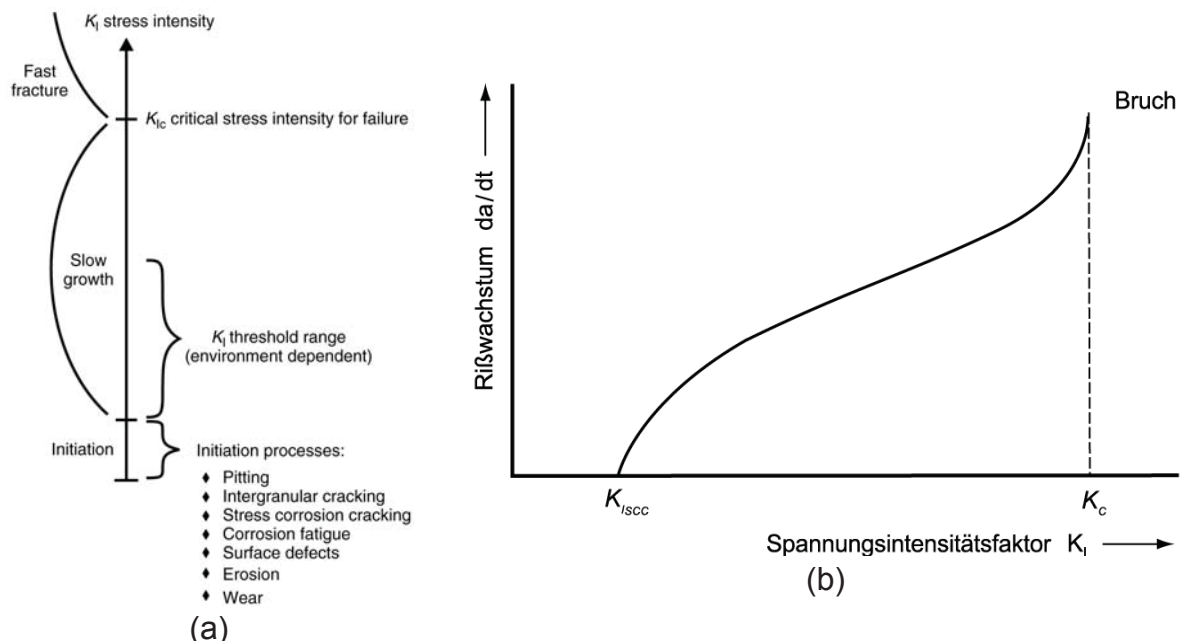


Abb. 2.3: (a) Schematische Größendarstellung und Übergang von K_I , [12]
(b) Schematisches Risswachstum bei SRK [13]

Zur Ausbildung von wachstumsfähigen Rissen kommt es, wenn der Spannungsintensitätsfaktor (K_I), höher als der Spannungsintensitätsfaktor für SRK (K_{ISCC}) ist. Sobald K_I den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} (Bruchzähigkeit) erreicht, kommt es zur unkontrollierten Rissausbreitung (Bruch), wie in **Abb. 2.3 (b)** ersichtlich [2, 9, 11, 13-14].

K_{IC} ist dabei wie folgt definiert:

$$K_{IC} = Y * \sigma_m \sqrt{\pi a} \quad (2.2)$$

K_{IC}	...	kritischer Spannungsintensitätsfaktor [$N * mm^{-\frac{3}{2}}$]
Y	...	Geometriefaktor
σ_m	...	Zugspannung [$\frac{N}{mm^2}$]
a	...	Risslänge [mm]

Das Bauteilveragen tritt dabei in korrosiven Medien meist bei erheblich niedrigeren Spannungswerten auf, als dies in nicht korrosiven Umgebungen der Fall wäre. Rissinitiiierung und –wachstum erfolgt meist im rechten Winkel zur anliegenden Hauptzugspannung [2, 12, 15].

Trotz des erheblichen Forschungsaufwandes ist der genaue Mechanismus der chloridinduzierte Spannungsrissskorrosion an austenitischen Stählen bisher noch nicht vollständig geklärt. Dies hat zu der Entwicklung zahlreicher Modellvorstellungen geführt, von denen das Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungsmodell das gängigste ist. Im Folgenden soll nun auf dieses Modell näher eingegangen werden.

Andere Modelle der anodischen SRK, wie das Film-Induced Cleavage-Modell, das Tunnelmodell usw. werden nun nicht weiter behandelt, da sie den Umfang dieser Arbeit überschreiten würden. Eine recht gute Übersicht liefert in diesem Zusammenhang die Dissertation von *Holzleitner* S. [16].

Slip Step Dissolution

Bei dem Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungsmodell erfolgt die Rissinitiierung an der Werkstoffoberfläche, wobei eine lokale Verletzung der schützenden Passivschicht zu einem aktiven Rissgrund führt. Dabei fungiert die Passivschicht des Metalls als Kathode und die lokal freigelegten depassivierten Metallbereiche übernehmen die Funktion der Anode [2-3].

Die Ausbildung eines derartigen Lokalelementes kann sowohl durch chemische als auch mechanische Einwirkung erfolgen. Der chemisch Angriff kann durch eine hohe Chloridionenkonzentration erfolgen, indem die Passivschicht bereits bei niedrigen Spannungen lokal durch Chloridionen geschädigt wird, ähnlich dem Mechanismus der Lochkorrosion [17].

Wenn keine äußere Zerstörung der Deckschicht stattgefunden hat, kann durch das Vorhandensein von Zugspannungen, welche die Fließgrenze des Werkstoffes nicht überschreiten müssen, in einzelnen Körnern plastische Deformation ausgelöst werden. Dadurch können sich im Werkstoff Gleitbänder ausbilden, welche aus der Oberfläche herauswandern und somit die Passivschicht durch die Bildung von Gleitstufen (Extrusionen und Intrusionen) lokal zerstören, siehe **Abb. 2.4**.

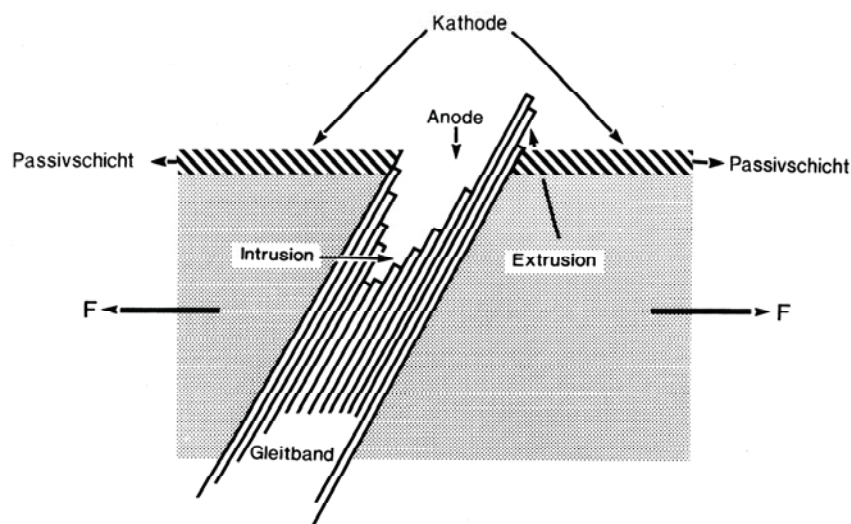


Abb. 2.4: Entstehung eines Lokalelementes am Durchstoßpunkt eines Gleitbandes [2]

Besonders austenitische Stähle mit niedriger Stapelfehlerenergie (SFE) neigen zur Bildung von großen Gleitstufen, an welchen die anodische Metallauflösung bevorzugt stattfindet [18-20]. Im Gegenzug dazu bilden sich an Werkstoffen mit hoher SFE kleinere Gleitstufen aus, welche oftmals zu gering sind, um die Passivschicht lokal zu zerstören, siehe **Abb. 2.5**.

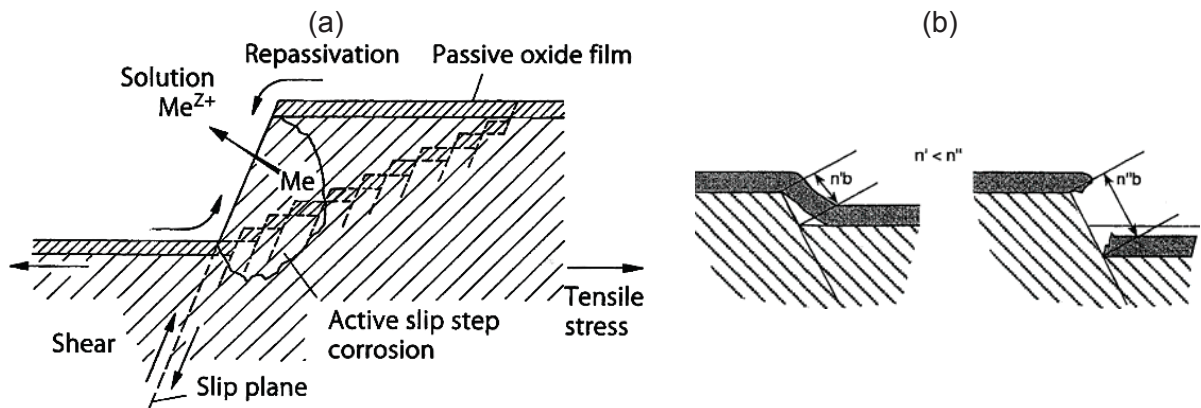


Abb. 2.5: (a) Modell der lokalen Metallauflösung an einer plastisch gebildeten Gleitstufe durch Grobgleitung oder Feingleitung (gestrichelt) [18]
 (b) Bruch der Passivschicht durch Gleitbewegung an einer kleinen Gleitstufe in Werkstoffen mit hoher SFE und an einer großen Gleitstufe in Werkstoffen mit niedriger SFE [19].

An einem durch örtliche Zerstörung der Passivschicht entstandenen Lokalelement kommt es durch hohe Potentialunterschiede zwischen der kathodischen Deckschicht und der nun freiliegenden blanken Metalloberfläche zur anodischen Metallauflösung der Risspitze, siehe **Abb. 2.6**.

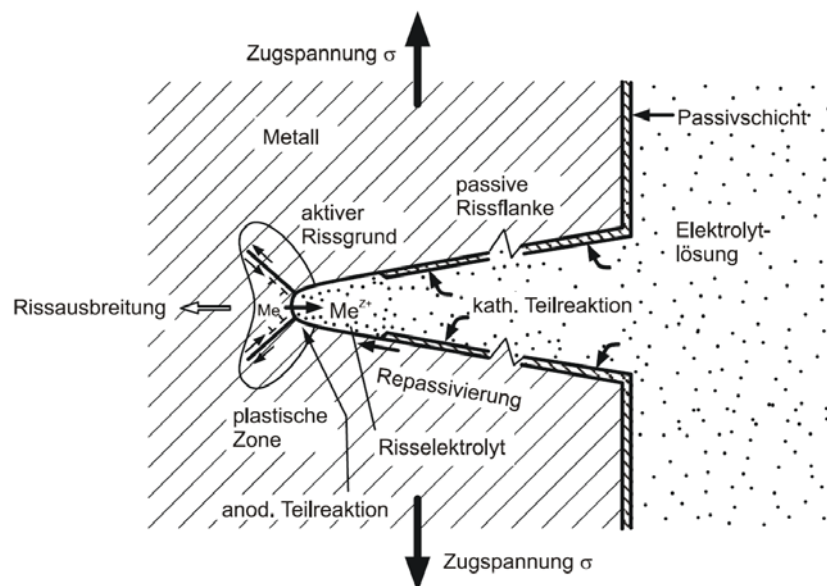


Abb. 2.6: Elektrochemisches Modell der SRK durch anodische Metallauflösung aus der plastischen Zone vor der Risspitze [7]

Unter nicht zu aggressiven Bedingungen kann durch Repassivierung oder durch die Ausbildung einer Deckschicht (Oxidschicht, Adsorptionsschicht) die lokal zerstörte Passivschicht wieder ausheilen. Durch weitere Gleitbewegung kann diese Deckschicht erneut aufreißen und somit wieder aktiviert werden [8, 15].

Dabei erfolgt die Rissinitiierung bevorzugt entlang der $\{111\}$ Ebenen, wo aufgrund der plastischen Zone ein 3-achsiger Spannungszustand vorliegt, die Rissausbreitung aber häufig an $\{001\}$ und $\{011\}$ Ebenen stattfindet [9].

In **Abb. 2.7** ist dieser diskontinuierliche Rissbildungsprozess schematische dargestellt, wobei der Einfluss des Wasserstoffes noch nicht restlos geklärt wurde.

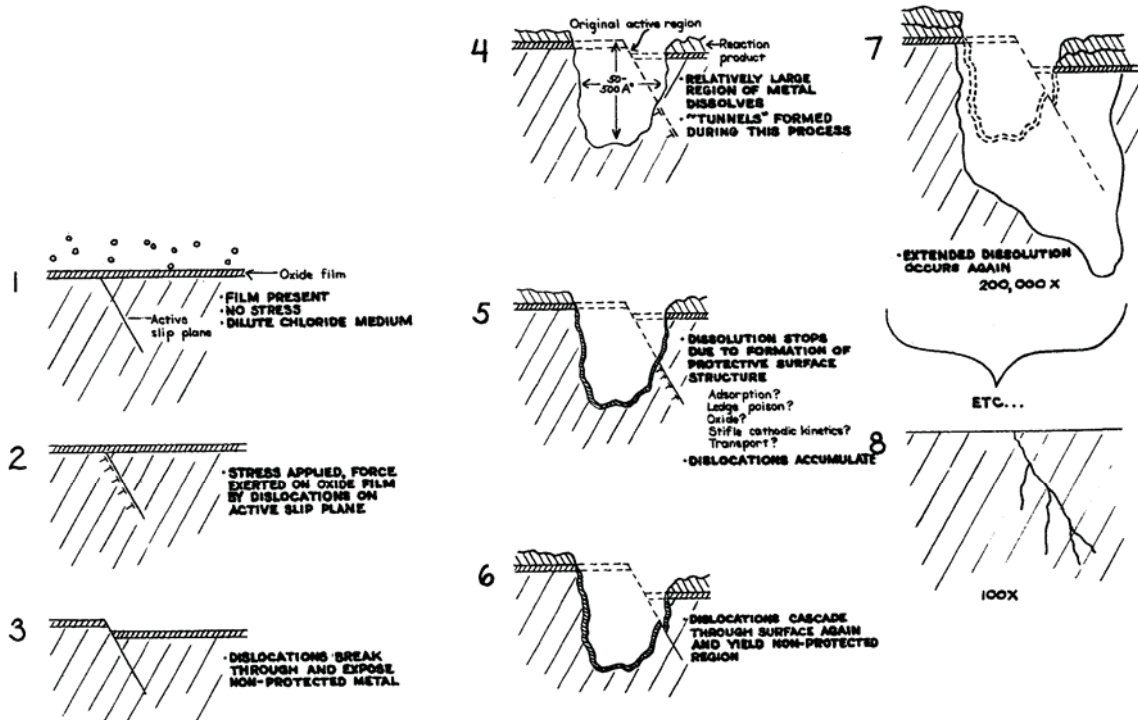


Abb. 2.7: Schematischer Ablauf des Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungsmodell [20]

2.2 **Wasserstoffeinfluss auf die SRK**

Durch die Wechselwirkungen von gasförmigem oder elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff mit metallischen Werkstoffen kann es zu einer erheblichen Beeinträchtigung des Werkstoffverhaltens kommen. Diese Werkstoffschädigung kann sich in einer Reihe unterschiedlichster Erscheinungsformen äußern, welche auch durch unterschiedliche Mechanismen hervorgerufen werden können.

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun ausschließlich mit Werkstoffschäden, welche durch umgebungsbedingten Wasserstoff verursacht werden. Dabei wird ein zunächst einigermaßen wasserstofffreies Ausgangsmaterial in wasserstoffhaltigen Medien mechanisch belastet, wodurch es zur Aufnahme von Wasserstoff in das Metallgitter kommen kann. Voraussetzung für diese Art von Schäden ist ein ausreichendes Wasserstoffangebot, Wasserstoffaufnahme (Absorption) und die Wechselwirkung des absorbierten Wasserstoffes mit dem Metallgitter [21-22].

Zur besseren Veranschaulichung dieses komplexen Prozesses ist es sinnvoll, die einzelnen Teilschritte getrennt zu betrachten.

2.2.1 Wasserstoffangebot

Mögliche Quellen für Wasserstoff sind [23]:

- Einwirkung von molekularem, gasförmigem Wasserstoff (H_2) unter Druck
- Der bei Korrosionsprozessen direkt an der Metalloberfläche entstehende atomare Wasserstoff
- Durch kathodische Belastung entstehender atomarer Wasserstoff z.B. bei der elektrolytischen Metallabscheidung und beim kathodischen Schutz

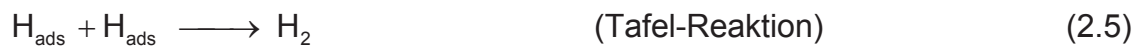
Im Zuge dieser Arbeit wird nun nur auf wässrige Elektrolyten weiter eingegangen, in denen Wasserstoff in ausreichenden Mengen vorhanden ist und unter gewissen Voraussetzungen von dem Metall absorbiert werden kann. Es kommt dabei durch elektrochemische Korrosionsvorgänge zur Dissoziation von gebundenem Wasserstoff zu atomaren Wasserstoff, welcher von der Metalloberfläche adsorbiert wird und in weiterer Folge von dem Metall absorbiert werden kann.

Dieser Vorgang erfolgt über eine Reihe von Teilschritten, auf die im Folgenden eingegangen wird [22-26].

Die Dissoziation kann über die Volmer-Reaktionen ablaufen:



Die an der Metalloberfläche adsorbierten H-Atome (H_{ads}) können nun wieder nach einer der folgenden Reaktionen rekombinieren:



Die so gebildeten H_2 -Moleküle können als Gas entweichen und haben somit keinen weiteren schädigenden Einfluss auf den Werkstoff, da nur atomarer Wasserstoff in Metallen diffusionsfähig ist. Diese Vorgänge sind in **Abb. 2.8** schematisch dargestellt.

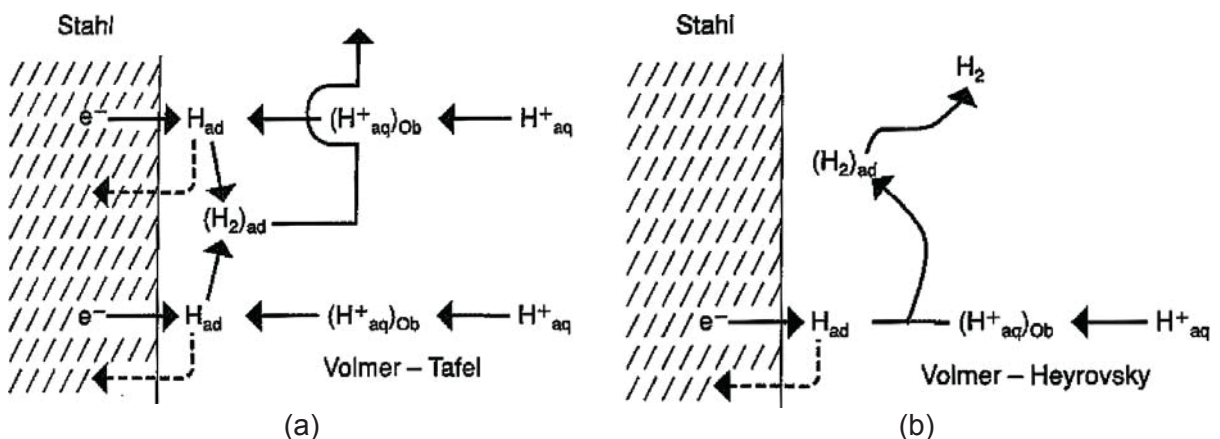


Abb. 2.8: Reaktionsschritte bei der Reduktion von Wasserstoff an der Phasengrenzfläche Stahl/Elektrolyt (a) nach dem Volmer-Tafel und (b) Volmer-Heyrovsky Mechanismus [24]

In Gegenwart von Sauerstoff (O_2), kann der adsorbierte Wasserstoff (H_{ads}) auch gemäß folgender Reaktion zu Wasser reagieren, wodurch die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche ebenfalls erniedrigt wird:



2.2.2 Wasserstoffaufnahme

Für eine Wasserstoffaufnahme und nachfolgende Werkstoffschädigung müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [24]:

- Vorliegen von Phasengrenzreaktionen, die atomaren Wasserstoff liefern
- Vorhandensein einer treibenden Kraft, welche die Aufnahme von Wasserstoff in den Werkstoff begünstigt
- Anfälligkeit des metallischen Werkstoffes für eine wasserstoffinduzierte Korrosion

Wegen ihrer geringen Größe besitzen Wasserstoffatome die Fähigkeit, sich in Metallen zu lösen. Neben der Rekombination der H-Atome stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen den an der Metalloberfläche adsorbierten H-Atomen (H_{ads}) und der vom Metall absorbierten H-Atome (H_{abs}) ein.



Diese Reaktion ist in **Abb. 2.8** durch die gestrichelten Pfeile dargestellt.

Im Normalfall verläuft die Rekombination zu molekularem Wasserstoff (H_2) schneller als die Produktion von atomarem Wasserstoff, wodurch keine kritische Wasserstoffkonzentration im Metall zu erwarten ist, sofern die Wasserstoffaktivität des adsorbierten Wasserstoffes gering ist. Allerdings führt jede Erhöhung der adsorbierten H-Atommenge auch zu einer Erhöhung der vom Werkstoff aufgenommenen Wasserstoffmenge. Wird zusätzlich noch die schnelle Rekombination durch Inhibitoren oder Promotoren beeinflusst, kommt es zu einer erhöhten Konzentration der H_{ads} - Atome an der Metalloberfläche, wodurch auch die Gefahr der Werkstoffschädigung ansteigt [22-24].

Korrosionspromotoren

Promotoren sind Substanzen, welche die Rekombination von molekularem Wasserstoff (H_{ads}) zu atomarem Wasserstoff (H_2) hemmen, wodurch der Bedeckungsgrad mit adsorbiertem Wasserstoff erhöht wird und somit die Wasserstoffaufnahme des Werkstoffes gefördert wird. Besonders gefährlich sind hierbei Elemente der V-A und VI-A Gruppe des Periodensystems wie P, As, Sb, S, Se, Te [8, 27-28].

2.2.3 Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Metall

Der vom Werkstoff aufgenommene Wasserstoff (H_{abs}) kann nun entlang von Korngrenzen oder durch das Metallgitter ins Innere diffundieren und liegt in gelöster Form im Wirtsgitter vor. Kubisch raumzentrierte Werkstoffe (krz) besitzen hierbei eine geringere Löslichkeit als kubisch flächenzentrierte Werkstoffe (kfz) [29].

Der geringe Atomdurchmesser, die hohe Beweglichkeit von Protonen und die interstitielle Lage des Wasserstoffes führen zu einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit im Gitter. Der eingelagerte Wasserstoff führt zu Verspannungen des Wirtsgitters, wodurch es zu Wechselwirkungen mit den im Werkstoff vorherrschenden Spannungsfeldern kommt und die Wasserstoffatome bevorzugt in Bereiche hoher Zugspannungen diffundieren. Aus energetischen Gründen lagern sich die H-Atome bevorzugt in diesen Bereichen, oder an Gitterfehler an und können dort in Wechselwirkung mit Versetzungen oder anderen gelösten H-Atomen treten [22, 24, 29]. Durch die Absorption von Wasserstoff kann die Verformungsfähigkeit eines Stahls drastisch verringert werden. In **Abb. 2.9** ist der Einfluss des Wasserstoffes auf die Bruchdehnung dargestellt. Es zeigt sich, dass diese mit zunehmendem H-Gehalt verringert wird. Dieser Einfluss ist umso höher, je höher die Festigkeit und die Härte eines Stahls sind.

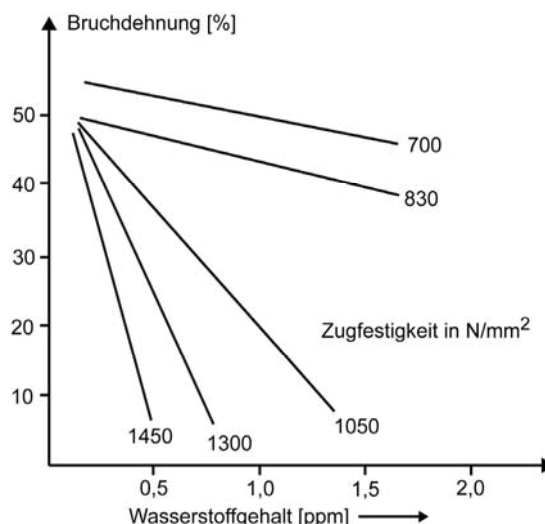


Abb. 2.9: Einfluss des Wasserstoffes und der Zugfestigkeit auf die Bruchdehnung eines legierten Vergütungsstahls [29]

Die Wechselwirkungen des Wasserstoffes mit dem Metallgitter sind äußerst komplex und äußern sich auch in unterschiedlichsten Formen. Dies hat zur Entwicklung zahlreicher Modellvorstellungen geführt, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.

2.2.3.1 Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity

Der *Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity* (HELP) – Mechanismus beruht auf einer lokal erhöhten Plastizität vor der Risspitze. Dieser Effekt wird durch interstitiell gelösten Wasserstoff an mobilen Versetzungen und Versetzungshindernissen hervorgerufen. Dabei minimiert der Wasserstoff das elastische Spannungsfeld der Versetzungen und führt so zu einer Minimierung der elastischen Gesamtenergie, wodurch die Versetzungsbewegung drastisch erhöht wird. Durch die extrem lokalisierte plastische Verformung können in diesem Bereich Risse mit hoher Rissfortschrittsgeschwindigkeit entstehen, wodurch der Bruch makroskopisch spröde erscheint [30-33]. In **Abb. 2.10** ist der HELP Mechanismus nach dem Modell von *Delafosse* und *Magnin* [30] schematisch dargestellt.

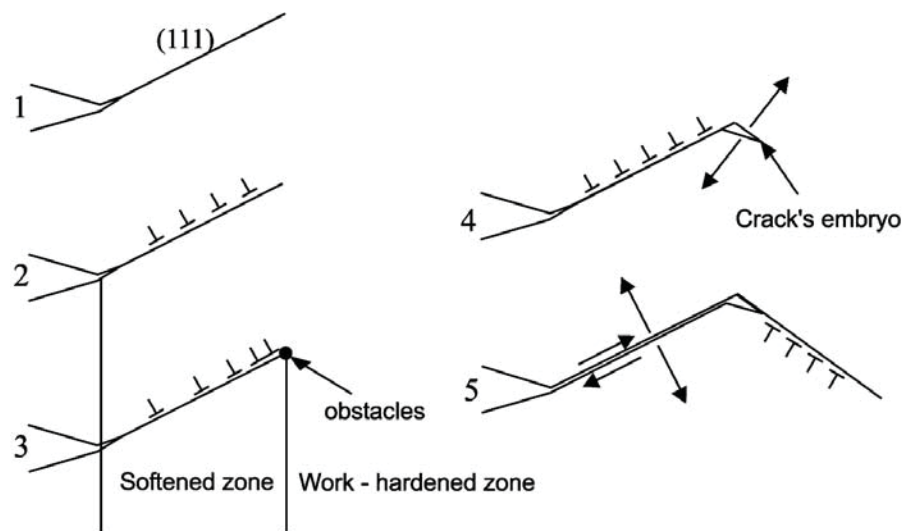


Abb. 2.10: Schematische Rissbildung nach dem HELP-Mechanismus [30]

Der Prozess läuft dabei in folgenden Schritten ab [30]:

- (1) Gleitebenen aktivieren das Metall an der Risspitze, wodurch es dort zur Depassivierung und anodischen Metallauflösung entlang der $\{111\}$ Ebenen kommt.
- (2) Durch den korrosiven Angriff kommt es auf Grund von Leerstellenbildung (anodische Metallauflösung) und Absorption von Wasserstoff zu einer lokal erhöhten plastischen Verformung an den $\{111\}$ Ebenen. Dabei ist der Einfluss der Korrosion zwar wesentlich aber nur indirekt, durch die Lokalisierung und Erhöhung der Versetzungsbewegung vor der Risspitze.

- (3) In einiger Entfernung zur Risspitze kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den emittierten Versetzungen und Hindernissen, welche durch mechanische Spannungen gebildet wurden. Entlang der Gleitebene können zwei Zonen als möglich erachtet werden: Eine Diffusionszone (erhöhte Plastizität) nahe der Oberfläche und ein im Vorfeld verfestigter Bereich. Die Grenze zwischen diesen beiden Zonen kann als mobiles Hindernis betrachtet werden, an dem es zur Aufstauung von Versetzungen und somit zu lokal erhöhten Spannungen kommt.
- (4) Durch Erreichen des kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} , welcher durch die Absorption von Wasserstoff entlang der Gleitebenen verringert ist, kann sich ein Risskeim nach einem von Stroh [34] vorgeschlagenem Mechanismus ausbilden.
- (5) Wasserstoff kann die Kohäsionsenergie auf den $\{111\}$ Mikrofacetten soweit senken, dass die Normalspannungen ausreichen um den Riss entlang dieser Gleitebenen zu öffnen. Versetzungen werden an der symmetrischen Gleitebene emittiert und schirmen die neue Risspitze ab.
- (6) Es wird angenommen, dass es durch diesen Prozess zu einem periodischen Wechsel der Rissebenen kommen kann, wodurch eine Zick-Zack-förmige Mikrorissbildung entlang der $\{111\}$ Ebenen auftreten kann.

2.2.3.2 Hydrogen-Enhanced Decohesion Modell

Der *Hydrogen-Enhanced Decohesion* (HEDE) – Mechanismus basiert auf einer Schwächung der Metallbindungen in der Nähe der Risssspitze. Diese Schwächung wird durch eine hohe lokale Konzentration von Wasserstoff verursacht, wodurch es zu einer durch Normalspannung hervorgerufenen Trennung der Bindungen (Dekohäsion) anstelle von Gleitvorgängen kommt. Wasserstoff akkumuliert sich dabei besonders in Bereichen kurz vor der Risssspitze, wo aufgrund des dort vorherrschenden dreiaxigen Spannungszustandes eine erhöhte Verspannung der Matrix vorliegt [31-33]. **Abb. 2.11 (a)** zeigt die Adsorption von Wasserstoff an der Rissoberfläche und die Diffusion von absorbiertem Wasserstoff in Bereiche mit erhöhter Spannung. In **Abb. 2.11 (b)** ist der HEDE – Mechanismus schematisch dargestellt. Der Prozess gliedert sich dabei in folgende Schritte:

- (i) Wasserstoff im Metallgitter
- (ii) Adsorbierter Wasserstoff an der Risssspitze
- (iii) Wasserstoff an der Grenzfläche Einschluss – Matrix

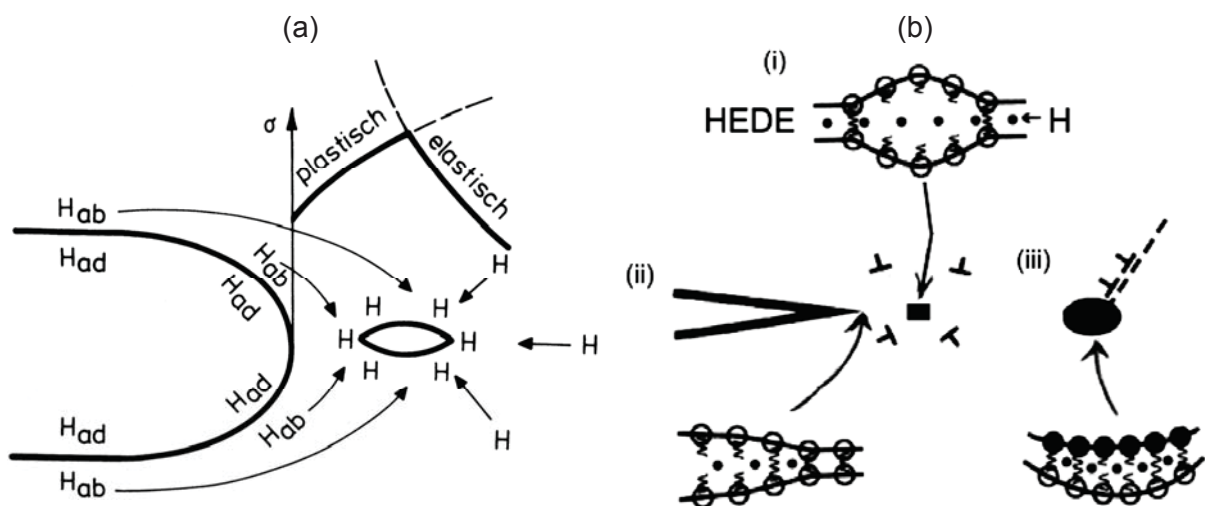


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des HEDE Mechanismus (a) Wasserstoffdiffusion in Bereiche mit erhöhter Spannung [22] (b) Dekohäsion durch Schwächung der Atombindungen [32]

2.2.3.3 Adsorption-Induced Dislocation Emission Modell

Der *Adsorption-Induced Dislocation Emission* (AIDE) – Mechanismus basiert auf einer wasserstoffinduzierten Schwächung der Atombindungen (wie beim HEDE-Mechanismus), aber das Risswachstum findet aufgrund von lokalen Gleitvorgängen (wie beim HELP-Mechanismus) statt. Der adsorbierte Wasserstoff führt dabei zu einer Schwächung der Atombindungen an der Rissspitze, wodurch es zu einer erhöhten Emission von Versetzungen ausgehend von der Rissspitze kommt. Durch die erhöhte Versetzungsbewegung kommt es bevorzugt zur Bildung von Mikroporen an Ausscheidungen oder an Überschneidungen von Gleitbändern vor der Rissspitze. Diese Art der Porenbildung ist verantwortlich für die Ausbildung von Rissen mit kleinen Rissspitzenradien und kleinen Rissöffnungswinkeln. Durch alternierendes Abgleiten auf beiden Seiten des Risses wird die rücktreibende Spannung von zuvor emittierten Versetzungen verringert und es erfolgt ein transgranularer Rissfortschritt, wie in **Abb. 2.12 (a)** schematisch dargestellt ist [31-33].

Im Gegensatz dazu läuft die Rissbildung von duktilen Werkstoffen in inerten Medien nach einem anderen Mechanismus ab. Versetzungen werden dabei vor der Rissspitze in der plastischen Zone gebildet und dringen an der Rissspitze aus, wodurch es zur Bildung von Mikroporen in der plastischen Zone kommt. Nur ein kleiner Anteil der Versetzungen wechselwirkt dabei mit der Rissspitze und ist somit auch für den Rissfortschritt verantwortlich. Der Hauptanteil führt zum Rissabstumpfen und zur Ausbildung der plastischen Zone. Somit ist eine hohe Belastung für die Bildung von großen und kleineren Mikroporen notwendig, welche in weiterer Folge mit dem Riss zusammen wachsen, wie in **Abb. 2.12 (b)** ersichtlich ist [32].

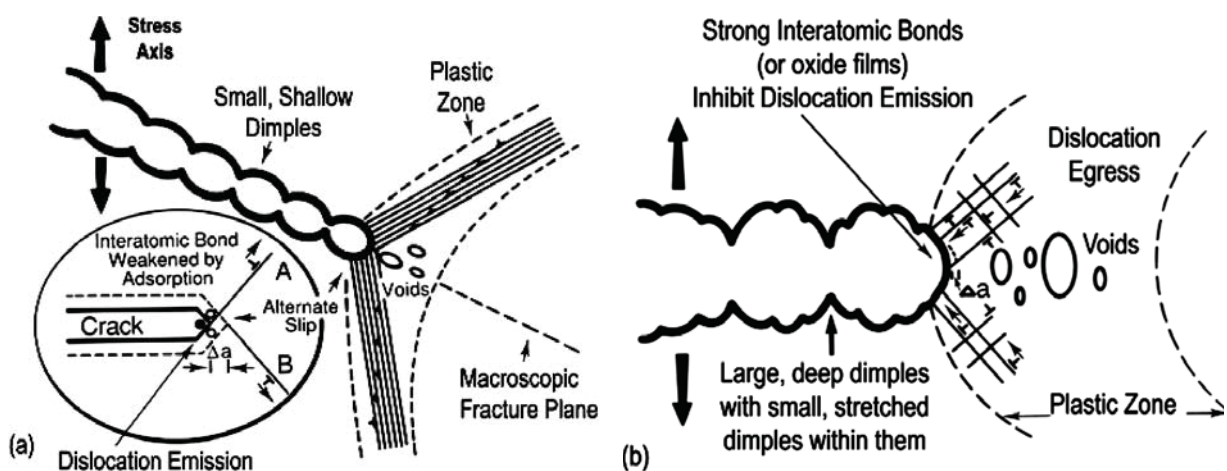


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des (a) AIDE – Mechanismus für transgranulares Risswachstum (b) duktilen Risswachstums in inerten Medien [32]

2.3 Einfluss des Mediums auf die SRK

Die stark unterschiedliche Aggressivität verschiedener chloridhaltiger Medien hat einen wesentlichen Einfluss auf das SRK-Verhalten, wie in **Abb. 2.13** ersichtlich ist.

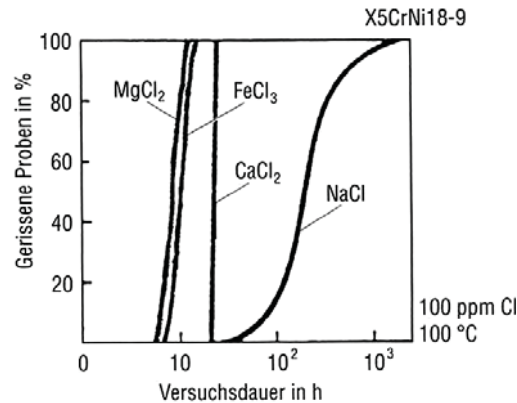


Abb. 2.13: Einfluss des Korrosionsmediums auf das SRK-Verhalten eines X5CrNi18-9-Stahls [2]

Dabei wird in neutralen NaCl- Lösungen SRK vor allem in Verbindung mit Loch- und Spaltkorrosion beobachtet, während in sauren MgCl₂- Lösungen Risse direkt entstehen können [2]. Auf die wichtigsten Einflussgrößen des Mediums soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

2.3.1 pH-Wert

Der pH-Wert ist die wichtigste Einflussgröße des Korrosionsmediums auf SRK. Mit sinkendem pH-Wert wird die Anfälligkeit von austenitischen Stählen gegenüber SRK erhöht und mit steigendem pH-Wert vermindert [35]. Dies wurde auch durch Untersuchungen von Pöpperling et al. [36] bestätigt, siehe **Abb. 2.14**.

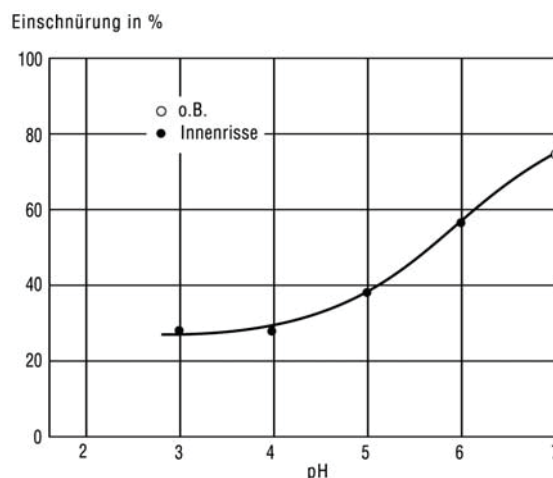


Abb. 2.14: Einfluss des pH-Wertes auf die Einschnürung von einem St 37 Stahl beim langsam- Zugversuch in Pufferlösungen bei Ruhepotential, 25°C, $\epsilon = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [36]

2.3.2 Chloridkonzentration

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Anfälligkeit gegenüber SRK mit zunehmendem Chloridgehalt steigt. Allerdings ist der Einfluss relativ komplex, so wurde auch bei geringsten Konzentrationen (ca. 0,02 ppm) schon SRK festgestellt, da es zu einer Anreicherung in Spalten und Löchern kommen kann. Andererseits kann auch bei extrem hohen Konzentrationen (ca. 10000 ppm) SRK nicht auftreten wenn die Temperatur nicht ausreichend hoch ist, oder der Werkstoff kathodisch geschützt wird. In **Abb. 2.15** ist der Einfluss der Chloridkonzentration auf die Standzeit von AISI 304 – Proben dargestellt.

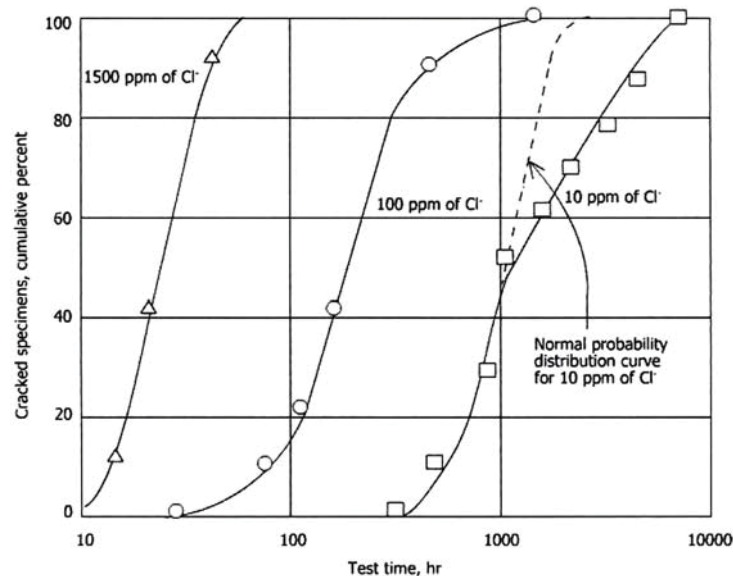


Abb. 2.15: Einfluss der Chloridkonzentration auf die Standzeit von AISI 304 Stählen in 100°C H₂O mit verschiedenen Cl⁻-Konzentrationen [37]

2.3.3 Temperatur

Die Temperatur ist eine wesentliche Einflussgröße auf die Spannungsrisskorrosion, wobei mit zunehmender Temperatur auch das Risiko der Spannungsrisskorrosion steigt. Zahlreiche Untersuchungen zeigten, dass es anscheinend eine kritische Temperatur gibt, unter welcher SRK nicht oder nur unter extremen Bedingungen auftritt. Diese kritische Temperatur liegt bei ca. 45-60°C, abhängig von den vorherrschenden Bedingungen [38-39].

In **Abb. 2.16** ist der Einfluss der Temperatur auf die Standzeit von AISI 304 – Proben dargestellt. Dabei versagten die Proben bei 100°C schon nach einem Tag, während es bei 60°C ca. 6 Monate dauerte, unterhalb dieser Temperatur wurde keine SRK beobachtet.

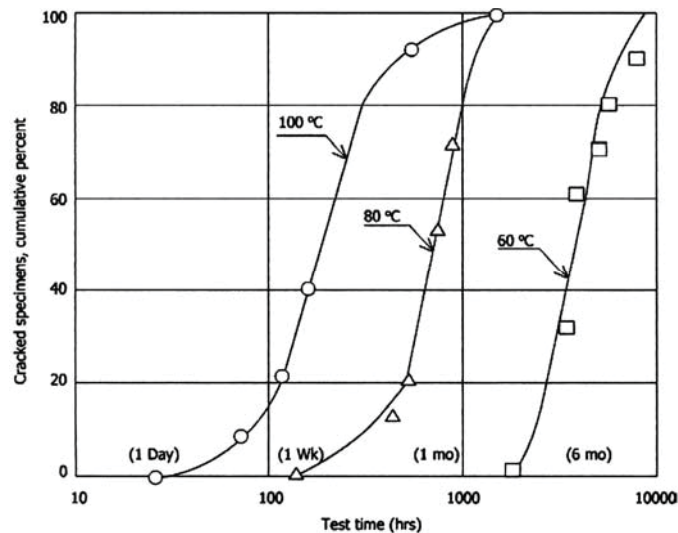


Abb. 2.16: Einfluss der Temperatur auf die Standzeit eines AISI 304 Stahls in H_2O mit 100ppm Chlorid [40]

In **Abb. 2.17** ist der Einfluss der Temperatur auf die Risswachstumsgeschwindigkeit dargestellt. Unter diesen Versuchsbedingungen konnte SRK im sensibilisierten Werkstoffzustand sogar bis zur Raumtemperatur beobachtet werden.

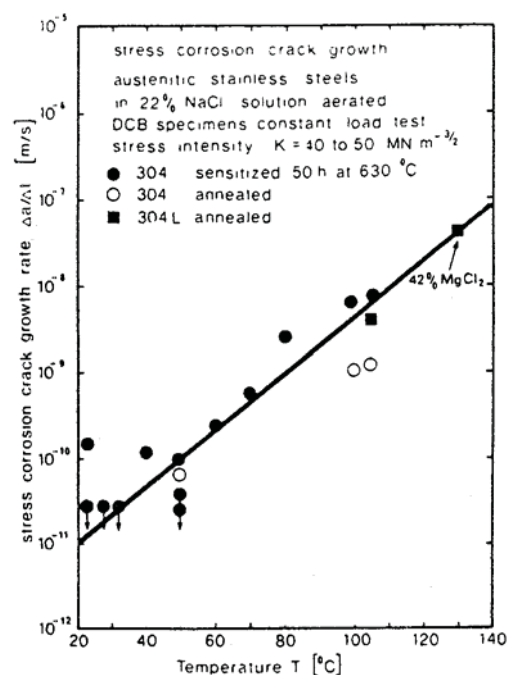


Abb. 2.17: Temperatureinfluss auf die Risswachstumsgeschwindigkeit von AISI 304 und AISI 304L in 22% NaCl Lösung [39]

2.3.4 Potential

Brauns und Ternes [41] führten Untersuchungen an X5CrNi18-10 – Zugproben in siedender 42%-iger $MgCl_2$ -Lösung durch und fanden heraus, dass ein kritisches kathodisches Grenzpotential besteht, welches überschritten werden muss, damit es

zum Auftreten von SRK kommt. Dieses Grenzpotential hängt von der Zugspannung ab und wird mit abnehmender Zugspannung zu positiveren Potentialen verschoben.

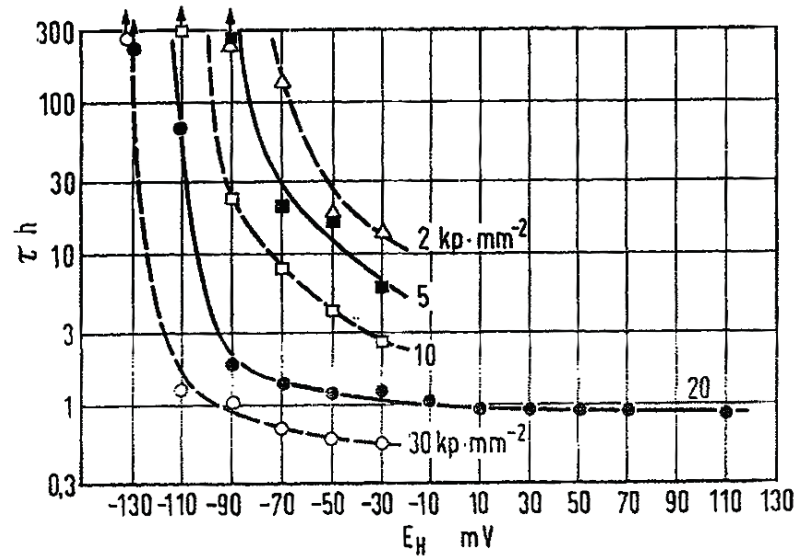


Abb. 2.18: Einfluss des Elektrodenpotentials und der –Zugspannung auf die Standzeit von X5CrNi18-10- Proben in 42% MgCl₂ Lösung [41]

Pöpperling et al. [36] untersuchten einen St 37 – Stahl im Langsamzugversuch in 3M NaOH – Lösung und zeigten, dass die Brucheinschnürung, welche als Maß für die Duktilität herangezogen wurde, mit zunehmend negativerem Potential bei Raumtemperatur stark abnimmt, siehe **Abb. 2.19**.

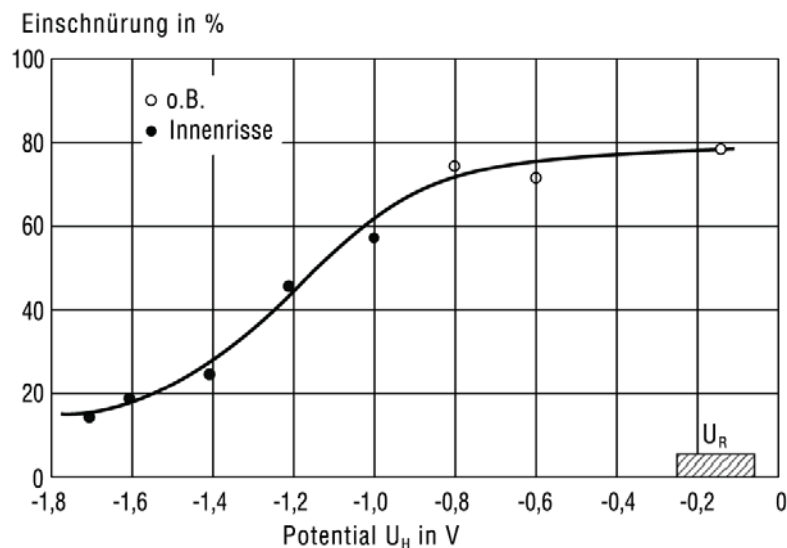


Abb. 2.19: Einfluss des Potentials auf die Einschnürung eines St 37 – Stahls beim langsam- Zugversuch in 3M NaOH- Lösung bei 25°C, $\epsilon = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [36]

Lin et al. [42] beobachteten das sich mit zunehmend positiverem Potential auch der Versagensmechanismus ändern kann, wie dies in **Abb. 2.20** in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist.

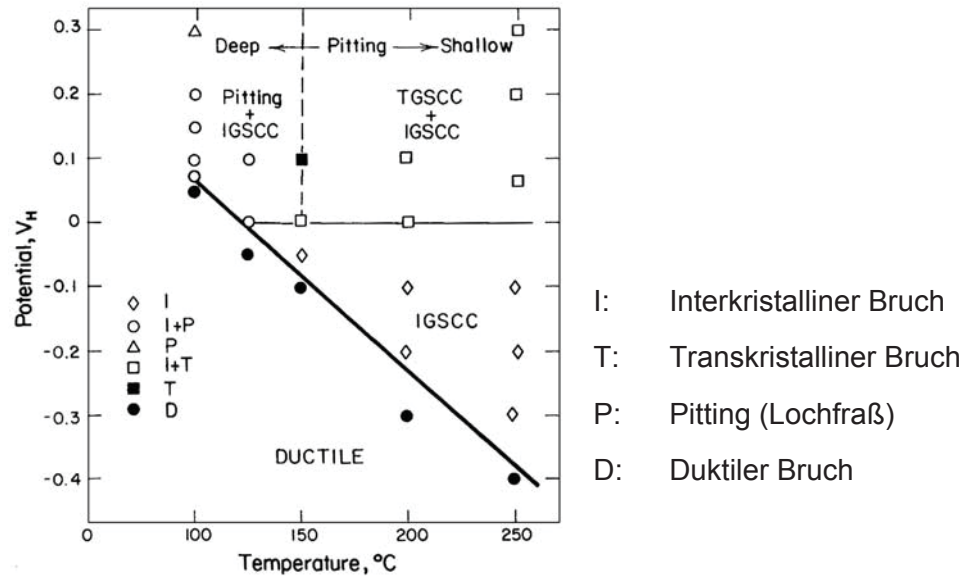


Abb. 2.20: Änderung des Versagensmechanismus eines AISI 304 – Stahls in 0,01M NaCl Lösung in Abhängigkeit von Potential und Temperatur [42]

2.3.5 Promotorkonzentration

Zakroczymski *et al.* [43] konnten zeigen, dass die Wasserstoffaufnahme mit steigender Promotorkonzentration zunimmt und ein Maximum erreichen kann und bei Überschreitung auch wieder sinken kann, siehe **Abb. 2.21**.

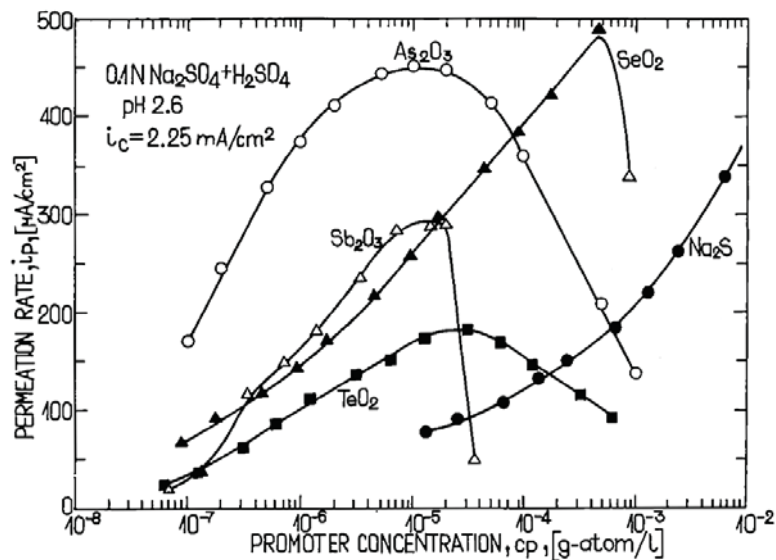


Abb. 2.21: Einfluss der Promotorkonzentration auf die Wasserstoff-Permeationsrate [43]

Wie man sieht zeigen all die Kurven ein Maximum, mit Ausnahme von Na₂S, wo ein kontinuierlicher Anstieg beobachtet werden kann. Man geht davon aus, dass es zu Bildung von Ablagerungen der Elemente As, Sb, Se oder Te kommt, welche die Metalloberfläche blockieren und so vor weiterer H-Aufnahme schützen und dieser Effekt bei Na₂S nicht auftritt [28, 43].

In **Abb. 2.22** ist der Einfluss der As-Konzentration auf die H-Aufnahme bei zwei unterschiedlichen pH-Werten und verschiedenen Korrosionsströmen dargestellt.

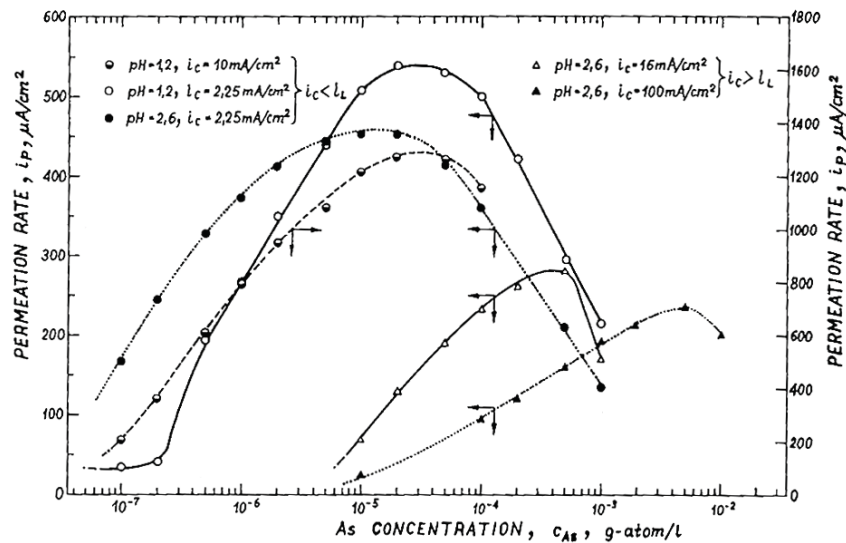


Abb. 2.22: Einfluss der As-Konzentration auf die Wasserstoff-Permeationsrate [27]

2.4 Einfluss der Belastung auf die SRK

Zahlreiche Untersuchungen zeigten, dass mit zunehmender mechanischer Belastung auch die Anfälligkeit gegenüber SRK steigt. Weiters kamen *Spähn und Steinhoff* [44] zu dem Ergebnis, dass eine kritische Grenzspannung existiert, unter welcher SRK nicht, oder nur nach extrem langen Zeiten, auftritt. In **Abb. 2.23** ist dieser Einfluss auf die Standzeit dargestellt. Diese kritische Grenzspannung tritt aber nur dann auf, wenn die von der Probenherstellung eingebrachten Eigenspannungen gering sind.

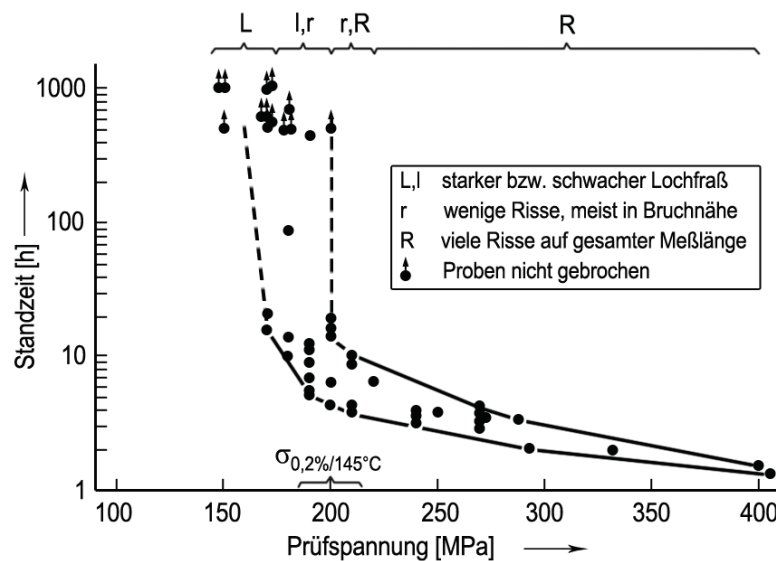


Abb. 2.23: Prüfspannung und Standzeit bei außenstromloser Spannungsrissskorrosion von X10CrNiNb18-9 (W.Nr. 1.4550) Proben in 145°C 42-Gew %-MgCl₂ [44]

2.5 Einfluss des Werkstoffes auf die SRK

In der Vergangenheit beschäftigten sich zahlreiche Untersuchungen mit dem Einfluss der Legierungselemente auf die Auswirkungen der Spannungsrissskorrosion. Allerdings ist eine Aussage bezüglich der Wirkung oftmals recht schwierig, da in der Praxis sehr unterschiedliche Bedingungen vorherrschen und somit der Einfluss stets situationsbedingt differenziert betrachtet werden muss.

In **Abb. 2.24** ist ein Ausschnitt aus dem Periodensystem dargestellt, indem der erwartete Einfluss einzelner Legierungselemente auf die Spannungsrissskorrosion austenitischer Stähle in chloridhaltigen Lösungen ersichtlich ist. Dabei ist aber zu beachten, dass der Einfluss jedes Elementes stets auch von der gesamten Werkstoffzusammensetzung sowie vom Prüfmedium abhängig ist und somit auch von dieser Darstellung abweichen kann.

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

Abb. 2.24: Einfluss ausgewählter Legierungselemente auf die SRK-Beständigkeit austenitischer Stähle in chloridhaltigen Lösungen [45]

In dem folgenden Kapitel soll nun auf die wichtigsten Legierungselemente austenitischer CrMnN-Stähle näher eingegangen werden.

2.5.1 Chrom

Für eine allgemeine Korrosionsbeständigkeit von Stählen ist ein Chromgehalt von mindestens 12% erforderlich. Dadurch wird sichergestellt, dass genügend Chrom im Metallgitter gelöst ist, damit es nicht ausschließlich von Legierungselementen wie zum Beispiel Kohlenstoff gebunden wird. Durch die Zugabe von Chrom erlangen Stähle die Fähigkeit in oxidierenden Atmosphären zu passivieren. Weiters ist Chrom ein starker Ferritbildner [3, 13].

Untersuchungen von *Goykhenberg* [46] an austenitischen CrMnN – Stählen zeigten, dass mit einer Erhöhung des Cr-Gehaltes auf ca. 15-20% auch die Beständigkeit gegenüber SRK steigt, siehe **Abb. 2.25**.

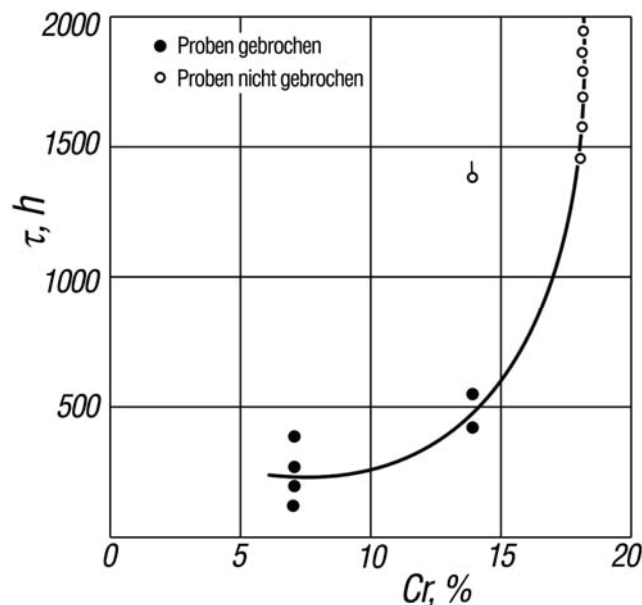


Abb. 2.25: Einfluss der Cr-Konzentration auf die SRK-Beständigkeit austenitischer Stähle mit 18-19% Mn und 0,2-0,7% N ohne C [46]

Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch *Rondelli und Vicentini* [47], welche Untersuchungen an austenitischen CrNi – Stählen in 30 wt.-% NaOH Lösung durchführten.

2.5.2 Mangan

Der Einfluss von Mangan auf die Spannungsrissskorrosion ist sehr unterschiedlich und dürfte auch recht stark von den Versuchsbedingungen abhängen.

So beobachtete *Denhard* [48], dass mit zunehmenden Mangangehalt die Anfälligkeit gegenüber SRK steigt, wobei der Einfluss seiner Meinung nach aber relativ gering ist. Dem hingegen stehen aber Versuch von *Prause und Engell* [49], sowie *Rädiker*

und Mishra [50] die zeigen konnten, dass eine Erhöhung des Mn – Gehaltes auch zu einer erhöhten SRK Beständigkeit führt, siehe **Abb. 2.26**.

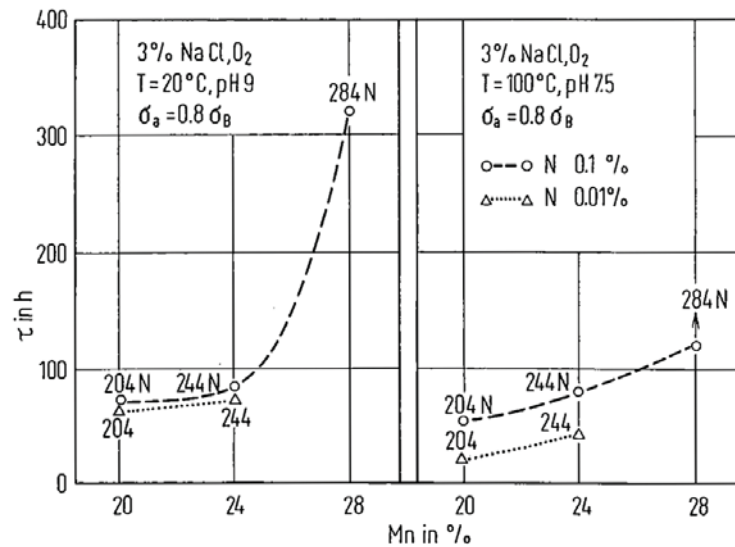


Abb. 2.26: Einfluss des Mn-Gehaltes auf die Standzeiten von Mn-Cr – Stählen mit 4% Cr in 3% NaCl-Lösung [49]

2.5.3 Nickel

Ni ist ein Austenitbildner, der den Austenitbereich je nach Legierungsgehalt bis unter die Raumtemperatur erweitern kann. Weiters erhöht Nickel die Warmfestigkeit, die Temperaturwechselbeständigkeit und die Zeitstandfestigkeit.

Besonders anfällig für SRK sind nichtrostende austenitische CrNi-Stähle mit einem Nickelgehalt von ca. 8-10%. Stähle mit niedrigerem oder höherem Ni-Gehalt zeigen eine höhere Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion. In **Abb. 2.27** ist diese Abhängigkeit, welche von Copson H. R. gefunden wurde, dargestellt.

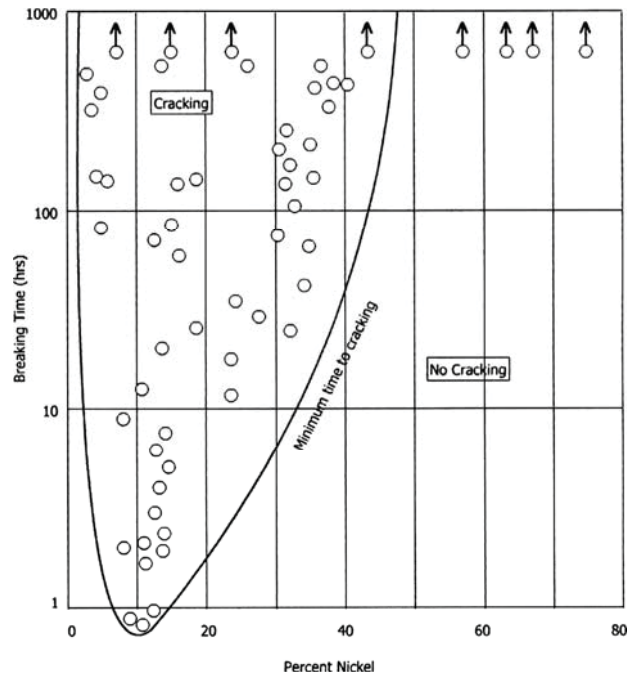


Abb. 2.27: Einfluss des Nickelgehaltes auf die Standzeiten von austenitischen CrNi-Stählen in siedender 45% $MgCl_2$ -Lösung (Copson-Kurve) [51]

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Kohl [52], sowie Brücken und Rockel [53], welche zeigen konnten, dass mit zunehmenden Ni-Gehalt die Beständigkeit gegenüber SRK zunimmt und ab 42% Ni keine Schäden durch SRK initiiert werden. Stähle mit Ni-Gehalten unter ca. 10% zeigen kein vollständig ausgeprägtes austenitisches Gefüge, wodurch sich die erhöhte SRK-Beständigkeit bei niedrigen Ni-Gehalten erklären lässt.

Weiters ist in chloridhaltigen Lösungen die Grenzspannung zur Auslösung von SRK mit steigenden Nickelgehalten zu höheren Werten verschoben, siehe **Abb. 2.28**.

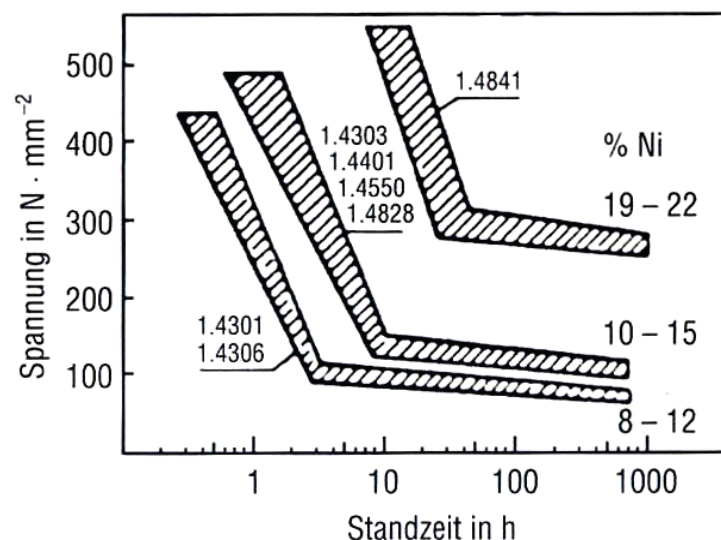


Abb. 2.28: Einfluss des Ni-Gehaltes verschiedener Stähle auf die SRK-Lebensdauer und die Grenzspannung in siedender 42% $MgCl_2$ -Lösung [2]

2.5.4 Molybdän

Der Einfluss von Molybdän dürfte sehr stark von den Testbedingungen und den anderen Legierungselementen abhängig sein.

Brücken und Rockel [53] führten Untersuchungen an hochlegierten Sonderstählen (W.Nr. 1.4529 und 1.4539) durch und kamen zu dem Ergebnis, dass mit zunehmendem Mo-Gehalt die SRK-Beständigkeit verbessert wird.

Ähnliches konnte auch *Speidel* [54] zeigen, welcher Untersuchungen an diversen austenitischen Stählen durchführte und zu dem Ergebnis kam, dass mit zunehmenden Nickel- und Molybdängehalten die SRK-Rate sinkt und sich diese bei relativ hohen Gehalten fast nicht mehr ändert, siehe **Abb. 2.29**.

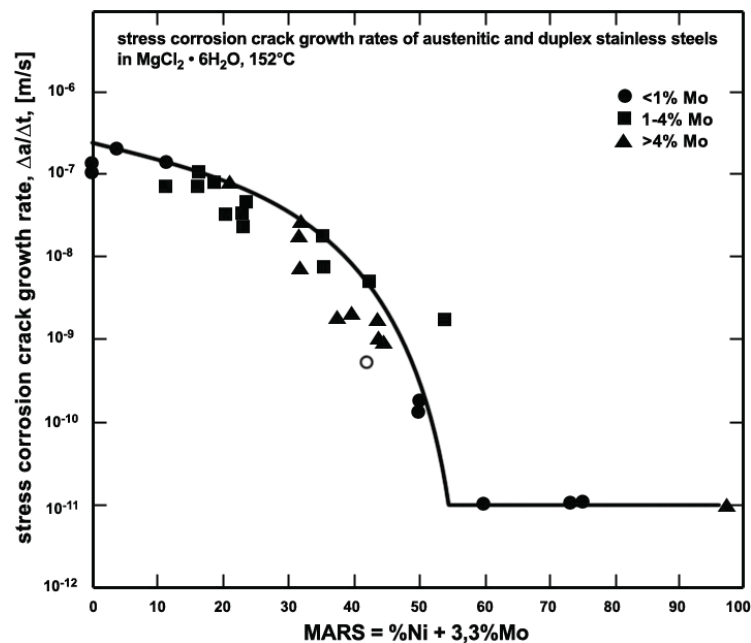


Abb. 2.29: Einfluss von Ni und Mo auf die SRK-Rate austenitischer Stähle [54]

Dem gegenüber stehen aber Berichte, die dem Molybdän einen negativen Einfluss auf die SRK – Beständigkeit in chloridhaltigen Lösungen zuschreiben [55-57].

2.5.5 Stickstoff:

Stickstoff erweitert das γ -Gebiet, stabilisiert das austenitische Gefüge und steigert die Festigkeit und die Streckgrenze von austenitischen Stählen.

Der Einfluss des Stickstoffes auf die SRK – Beständigkeit austenitischer Stähle wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Zahlreiche Autoren [48, 55, 58-59] sind der Auffassung, dass N die Beständigkeit gegenüber chloridinduzierter transkristalliner

SRK verringert. Dem gegenüber stehen Untersuchungen an höher legierten austenitischen CrNiMo – Stählen, die dem Stickstoff eine positive Wirkung in Bezug auf die SRK – Beständigkeit bescheinigen [60].

3. Experimentelle Arbeiten

3.1 Charakterisierung des geprüften Werkstoffes

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an einem korrosionsbeständigen austenitischen CrMnN – Stahl durchgeführt. Im Folgenden wird die Herstellung des Werkstoffes kurz beschrieben und eine Charakterisierung hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, mechanischer Eigenschaften und Gefüge vorgenommen.

3.1.1 Herstellungsrout

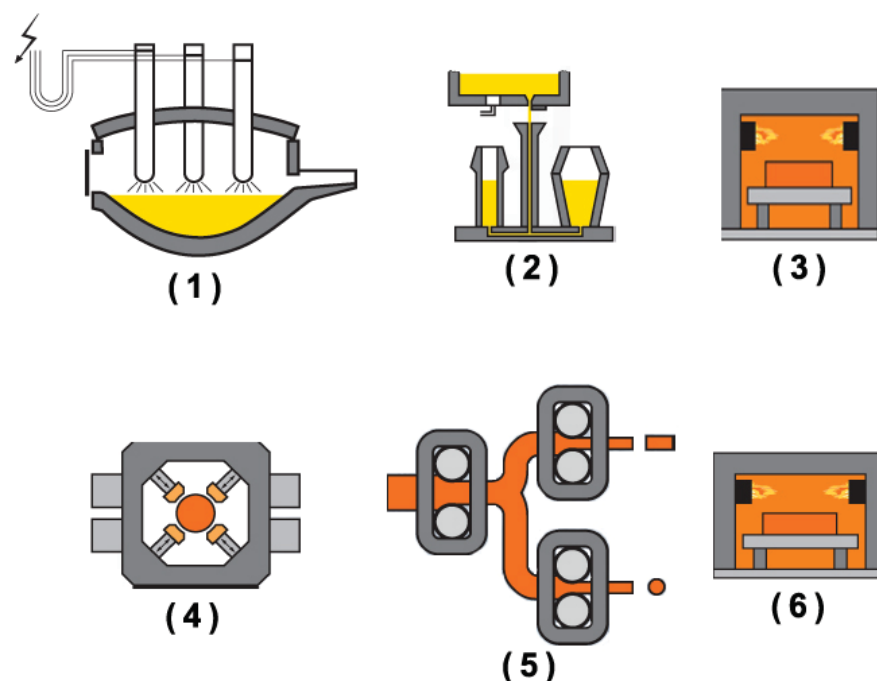


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Werkstoffherstellung [61]

Der Stahl wurde großtechnisch unter Atmosphärendruck in einem Elektrolichtbogenofen von der Firma Böhler Edelstahl GmbH erschmolzen (1) und danach zu Kokillen von ca. 1000 kg abgegossen (2). Danach wurden die Stähle zur Homogenisierung des Materials geglüht (3). Im Anschluss wurden die Blöcke mit einer Langschmiedemaschine zu Halbzeug geschmiedet (4). Das Warmwalzen erfolgte im Mehrlinienwalzwerk zu Stabstahl mit einer anschließenden raschen Wasserabkühlung aus der Walzhitze, um Ausscheidungen zu vermeiden (5). Anschließend wurde der Stahl im gasbeheizten Durchlaufofen lösungsgeglüht, wobei anhand der Lösungsglühparameter die Einstellung der Korngröße erfolgte (6).

Im Anschluss wurde das Stabmaterial noch geschält, um eine vernünftige Oberfläche zu erhalten. Der Durchmesser betrug danach 31,5 mm.

Im nächsten Fertigungsschritt wurde bei der Firma Böhler-Ybbstal Profil GmbH ein Kaltverfestigungsgrad von 27 % durch zweifaches Kaltziehen eingestellt. Durch diesen Prozess verringerte sich der Enddurchmesser des Prüfmateri als auf 27,0 mm und wurde in Form von Stäben mit einer Länge von 2,0 m angeliefert.

3.1.2 Chemische Zusammensetzung

Bei dem getesteten Werkstoff handelt es sich um einen austenitischen CrMnN – Stahl, dessen chemische Zusammensetzung in **Tab. 3.1** ersichtlich ist.

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffes P556 in Gewichtsprozent [62]

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N
0,05	0,18	21,30	18,55	0,55	1,65	0,67

3.1.3 Mechanische Eigenschaften

Für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuche an einer 50 kN – Langsamzugprüfmaschine (MESSPHYSIK BETA 50) durchgeführt. Die Zugproben wurden elektroliert und in einem mit Glycerin gefüllten Doppelwandgefäß aus Glas bei 25°C und 120°C bis zum Versagen belastet. Die Temperierung erfolgte mittels eines Umwälzthermostates (LAUDA Ecoline 306E) und einer externen Temperaturregelung (Pt100). Aufgrund der flüssigkeitsgefüllten und temperierten Reaktionszelle war eine Feindehnungsmessung an der Probe leider nicht möglich. Somit wurde die Dehnung der Probe nur über den Weg des Querhauptes gemessen. Die Querhauptgeschwindigkeit betrug dabei 0,25 mm/min [62].

Die so ermittelten Kennwerte sind in **Tab. 3.2** zusammengefasst.

Tab. 3.2: Mechanische Eigenschaften des 27 % kaltverfestigten Werkstoffes P556 [62]

Temperatur [°C]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung [%]
25,0	1080,0	1220,0	26,0
120,0	990,0	1080,0	20,0

3.1.4 Gefügeuntersuchungen

Zur Beurteilung des Gefügestandes wurden sowohl vom lösungsgeglühten, als auch vom 27 % kaltverfestigten Zustand, metallographische Schliffe hergestellt und mit Diamantpaste poliert. Die Ätzung erfolgte mit ca. 80°C heißer V2A – Lösung. Das Gefüge wurde am Lichtmikroskop (ZEISS Axio Imager.M1m) hinsichtlich Korngröße und Ausscheidungen untersucht. Die Schlibfbilder sind in **Abb. 3.2** ersichtlich.

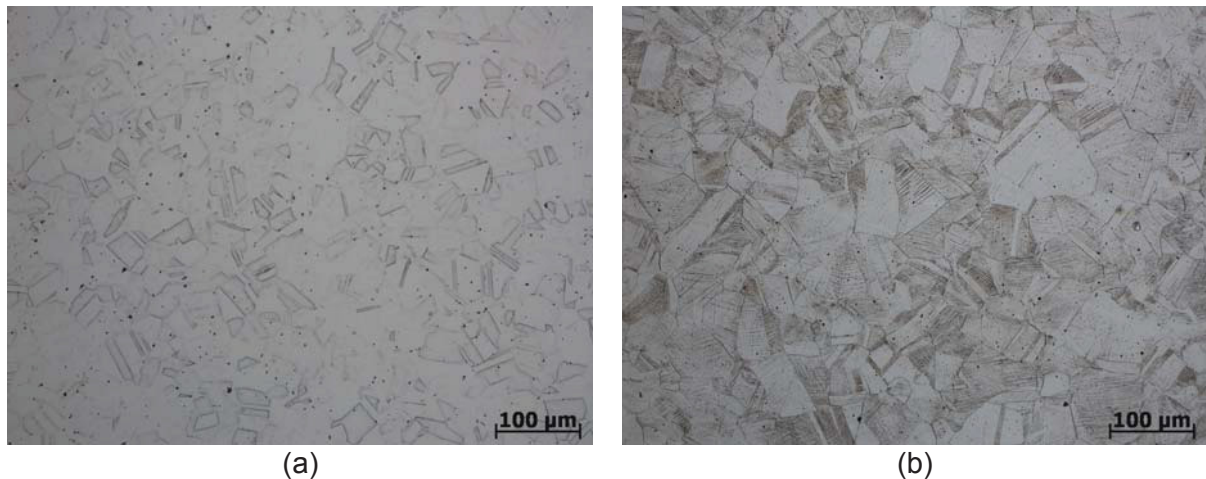


Abb. 3.2: Gefügebilder des Werkstoffes P556 im (a) lösungsgeglühten und (b) 27 % kaltverfestigten Zustand [62]

Die Schlibfbilder zeigen dabei ein rein austenitisches Gefüge. Es wurden keine Ausscheidungen oder verformungsinduzierter Martensit gefunden. Die Korngröße des lösungsgeglühten Ausgangsmaterials liegt bei ca. $35 \pm 15 \mu\text{m}$ [62].

3.2 **Medienauswahl**

In der Literatur ist eine Vielzahl von Medien bekannt, welche SRK an korrosionsbeständigen austenitischen Stählen hervorrufen. Die gebräuchlichsten sind hierbei Kalziumchlorid (CaCl_2) und Magnesiumchlorid (MgCl_2).

Wesentlich für die hier vorliegende Arbeit war es, Prüfbedingungen zu generieren, unter denen SRK an dem untersuchten Werkstoff in adäquater Zeit ausgelöst wird. Da die verwendete 4 – Punkt – Biegeversuchseinrichtung keine extremen Belastungen zulässt, mussten die mediumsseitigen Prüfbedingungen verschärft werden, um diese Anforderung zu erfüllen.

Dazu wurde als Ausgangslösung eine 50 wt% CaCl_2 Lösung gewählt, anstelle der häufig verwendeten 43 wt% CaCl_2 Lösung. Um den Einfluss des pH – Wertes zu ermitteln, wurde diesem Elektrolyt wahlweise Natriumhydroxid (NaOH) oder

Schwefelsäure (H_2SO_4) zugesetzt. Die Konzentrationen der Zusätze ergaben sich durch die Forderung, dass sich die Standzeiten merklich verändern, um auszuschließen, dass die so ermittelten Werte nicht in den Schwankungsbereich der Ausgangslösung fallen. Um die Vergleichbarkeit der beiden Zusätze zu gewährleisten wurde der pH – Wert der Elektrolyten mit der Selben Differenz (2,5) zur Ausgangslösung eingestellt, was besonders für die Schwefelsäurezusätze extrem aggressive Bedingungen zur Folge hat. Aus diesem Grund wurde noch weitere Versuche mit H_2SO_4 – Zusatz mit etwas moderateren Konzentrationen durchgeführt. Die Prüfbedingungen sind in **Tab. 3.3** zusammengefasst. Als Korrosionspromotor wurde dem CaCl_2 wahlweise As_2O_3 zugesetzt um die Rekombination von molekularem Wasserstoff (H_{ads}) zu atomarem Wasserstoff (H_2) zu hemmen und somit die Wasserstoffaufnahme des Werkstoffes zu erhöhen. Hierbei reichten geringste Mengen bereits zur Sättigung aus.

Tab. 3.3: Übersicht der ausgewählten Prüfbedingungen

Bezeichnung	Zusammensetzung	pH-Wert	Prüftemperatur [°C]
CaCl_2	50 wt% CaCl_2	3,5	120,0
$\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$	50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,25\% \text{NaOH}$	6,0	120,0
$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,01\% \text{H}_2\text{SO}_4$	2,5	120,0
$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,3\% \text{H}_2\text{SO}_4$	1,0	120,0
$\text{CaCl}_2 + \text{As}_2\text{O}_3$	50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,1\% \text{As}_2\text{O}_3$	3,5	120,0

Weiters sollten mediumsseitige Einflussfaktoren soweit wie möglich verringert werden. So wurde eine Blasenbildung vermieden, indem die Prüftemperatur (120°C) etwas unterhalb der Siedetemperatur (ca. 129°C) der verwendeten CaCl_2 - Ausgangslösung liegt. Auch ein lokales Erstarren der Elektrolyten wurde unter diesen Bedingungen vermieden.

3.3 Probenherstellung

3.3.1 Zugversuchsproben

Die Proben, welche für die Zugversuche verwendet wurden, fertigte das Österreichische Gießerei Institut (ÖGI) nach der Werkstattzeichnung in **Abb. 3.3** durch CNC-Drehen an. Zur Verringerung der Kaltverfestigung und der Eigenspannungen durfte der Materialabtrag der letzten beiden Späne in Summe den Wert von 0,05 mm nicht überschreiten.

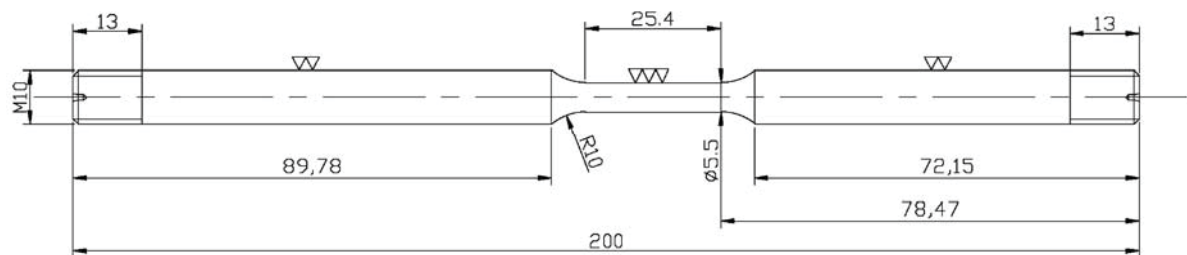


Abb. 3.3: Werkstattzeichnung der verwendeten SSRT-Proben [62]

Die durch die Herstellung unvermeidbar eingebrachten Eigenspannungen und Kaltverfestigung in der Randschicht wurden durch elektrolytisches Abtragen von 0,2 mm des Durchmessers entfernt. Das Elektropolieren der gereinigten Proben erfolgte mit einem Gemisch aus H_3PO_4 und H_2SO_4 („Polygrat E268TM“) der Firma POLIGRAT GmbH. Die Proben des CrMnN-Stahls P556 wurden bei 25°C und einer Stromdichte von 240 mA/cm^2 für 30 Minuten elektropoliert. Nach einer abermaligen Reinigung mit destilliertem Wasser und Alkohol wurden die Proben für mindestens eine Woche im Exsikkator zur Repassivierung ausgelagert [62].

3.3.2 Spannungsrissskorrosionsproben

Für die SRK Versuche wurden flache rechteckförmige Stahlplättchen mit folgenden Endabmessungen verwendet:

Tab. 3.4: Abmessungen der 4 – Punkt - Biegeversuchsproben

Länge [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
68,8 ± 0,20	9,2 ± 0,20	1,00 ± 0,10

Die Probenherstellung erfolgte dabei wie folgt. Die Proben wurden am Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft (ESI) mit einer Bandsäge aus dem angelieferten Stabmaterial herausgeschnitten und danach auf eine Größe von 70,0*10,0*3,0 mm geschliffen. Danach wurden die Probenplättchen am Institut für Nichteisenmetallurgie auf eine Dicke von 1,5 mm gefräst. Im Anschluss wurden die Proben allseitig auf einer Nassschleifmaschine mit SiC – Papier bis zu einer 1200 grit. Körnung geschliffen und vermessen. Das anschließende Elektropolieren erfolgte wieder in dem Elektrolyt Polygrat E268TM, allerdings bei einer Stromdichte von 315 mA/cm² und einer Temperatur von 5°C. Die Polierdauer betrug dabei ca. 50 min. Nach einer Reinigung mit destilliertem Wasser und Alkohol wurden die Proben abermals vermessen und falls erforderlich noch kurz nachpoliert, um die geforderten Endabmessungen wie in **Tab. 3.4** ersichtlich zu erreichen. Im Zuge des Elektropolierens erfolgte ein Materialabtrag von mindestens 0,2 mm, um einerseits die bei der Probenherstellung eingebrachte Kaltverfestigungen abzutragen und andererseits oberflächliche oder oberflächennahe unedle Bereiche herauszulösen. Nach der Reinigung wurden die Proben für mindestens 48 Stunden im Exsikkator zur Repassivierung gelagert bevor sie für die weiteren Versuche verwendet wurden.

3.4 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

3.4.1 4-Punkt Biegeversuch

Ziel der Untersuchung

Um für die weiteren SRK – Versuche eine optimale Probenverformung zu ermitteln, wurden Kraft – Durchbiegungsdiagramme aufgenommen und daraus die plastische Verformung der Proben bestimmt. Zusätzlich diente die aufgenommenen Kurve zur groben Abschätzung der angelegten Spannung.

Versuchsdurchführung

Die Aufnahme des Kraft – Durchbiegungsdiagramms erfolgte an einer 50 kN – Langsamzugprüfmaschine (MESSPHYSIK BETA 50). Dazu wurden die elektropolierten SRK – Proben an Luft in der in **Abb. 3.4** dargestellten Einspannvorrichtung belastet. Die Durchbiegung der Probe wurde über den Verfahrweg des Querhauptes gemessen. Die Querhauptgeschwindigkeit, mit welcher die Kraft aufgebracht wurde, betrug 0,25 mm/min.

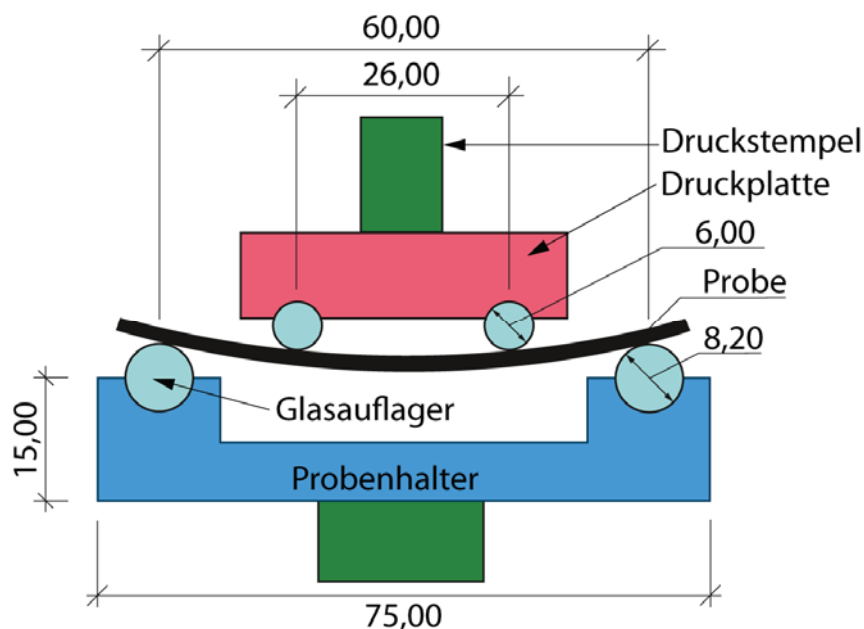


Abb. 3.4: Einspannvorrichtung für den 4 - Punkt – Biegeversuch

Die Probe wurde während des Versuchs bis zu einer Durchbiegung von ca. 7,00 mm verformt und wieder entlastet. Während des Versuches wurde das Kraft – Durchbiegungsdiagramm aufgezeichnet. In **Abb. 3.5** ist dieser Versuchsaufbau dargestellt.

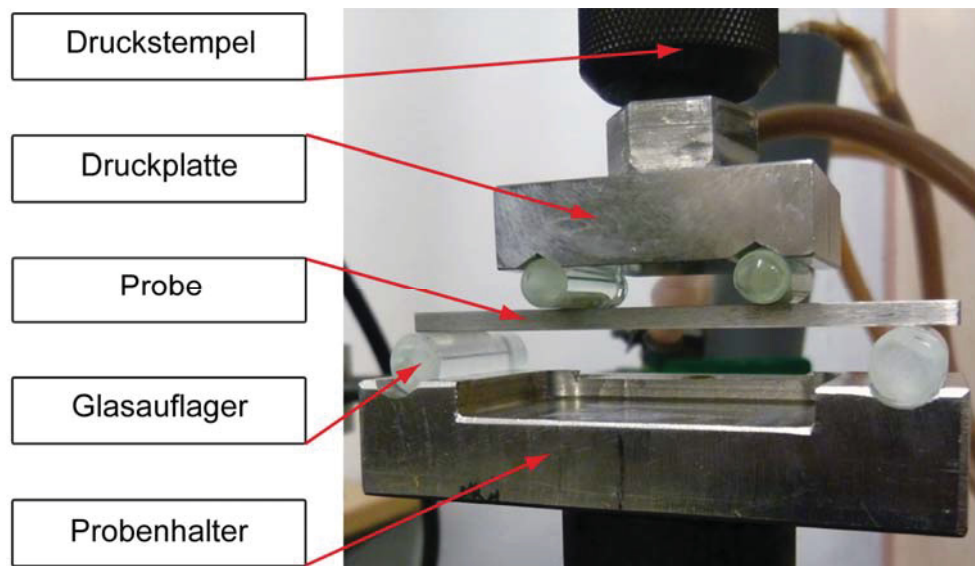


Abb. 3.5: Biegeversuchsaufbau

Einige Proben wurden nach dem Versuch im Exsikkator gelagert und für weitere lichtmikroskopische Untersuchungen verwendet. Die restlichen Proben wurden nach dem Versuch mit einem Bolzenschneider mittig getrennt, in Ethanol gereinigt und in flüssigem Stickstoff bis zur Wasserstoffanalyse gelagert.

Versuchsauswertung

Das aufgezeichnete Kraft – Durchbiegungsdiagramm wurde mit dem Programm OriginPro ausgewertet und die daraus ermittelte plastische Verformung als Richtwert für die nachfolgenden Versuche herangezogen. Jene Proben die im Exsikkator gelagert wurden, sind im Lichtmikroskop (ZEISS Axio Imager.M1m) auf Risse und sonstige Schädigungen untersucht worden. Von den restlichen Probenhälfte, die nach dem Versuch sofort in flüssigen Stickstoff gelagert wurde, ist in einem Heißauslagerungs- Wasserstoffanalysator (ELTRA H – 500) der Wasserstoffgehalt bestimmt worden. Die Ofentemperatur betrug dabei stets 970°C. Der Wasserstoffgehalt wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ ppm H oder $\pm 2,5\%$ des Messwertes ermittelt [63]. In **Abb. 3.6** ist das Messprinzip dargestellt.

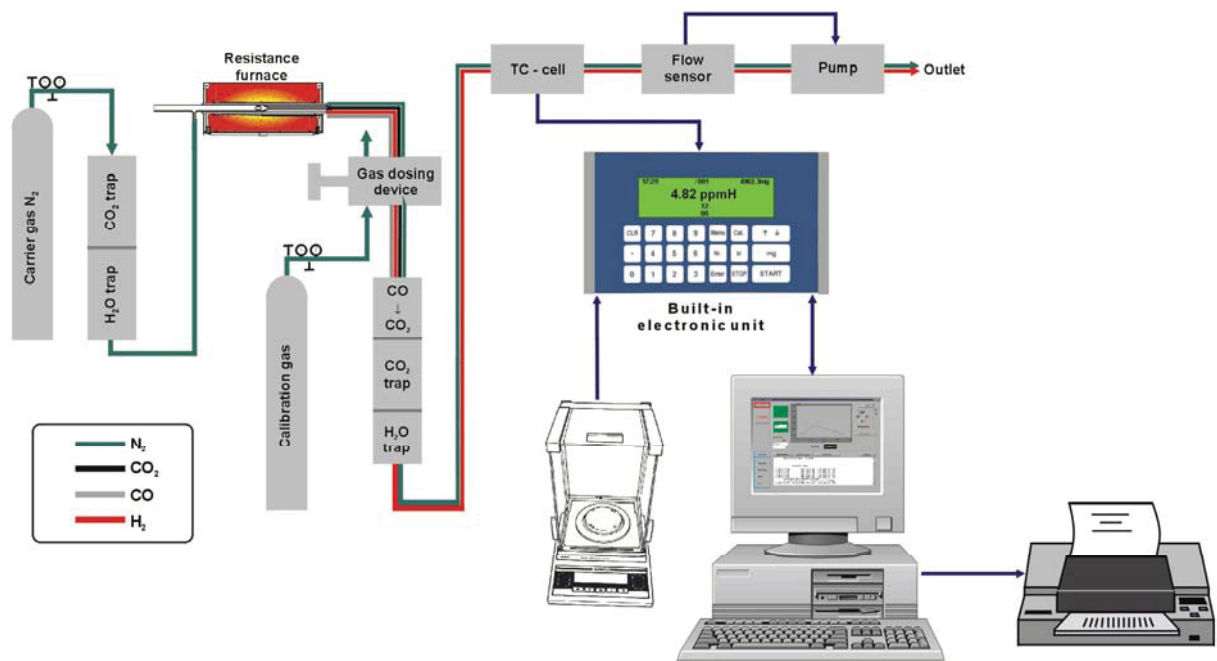


Abb. 3.6: Flussschema ELTRA H - 500 Wasserstoffanalysator [63]

Um die Zuverlässigkeit des Wasserstoffanalysators zu gewährleisten, wurden vor Versuchsbeginn stets eine Gaskalibrierung und eine Messung anhand von Standardpins durchgeführt.

3.4.2 Spannungsrissskorrosionsversuche

Ziel der Untersuchung

Durch diese Versuche sollen die Einflussfaktoren bestimmter Elektrolyten auf die Standzeit der Proben sowie deren Wasserstoffgehalt ermittelt werden. Weiters sollte versucht werden, den Rissbeginn mittels Potential – Zeit – Messung zu detektieren.

Versuchsdurchführung

Für die SRK Versuche wurde ein 4 – Punkt – Biegeversuchsaufbau mit konstanter Verformung gewählt. Die verwendete Einspannvorrichtung ist in **Abb. 3.7** dargestellt.

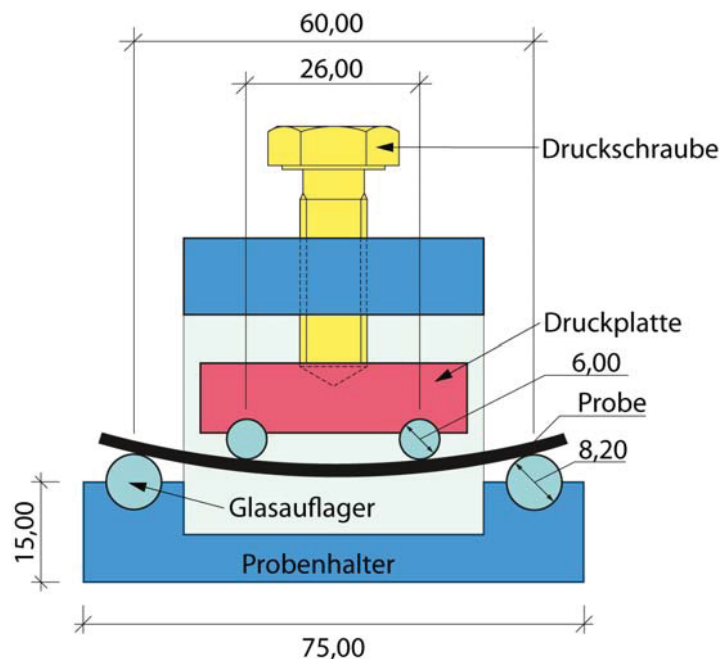


Abb. 3.7: 4 - Punkt – Biegeversuchseinspannung für die SRK - Versuche

Die verwendeten Proben wurden vor Versuchsbeginn mit einer Schiebelehre genau vermessen und daraus die Probenoberfläche bestimmt, welche vor allem für die elektrischen Polarisationsversuche benötigt wurde. Bei der Vermessung wurde besonders darauf geachtet, dass es zu keiner Schädigung der Probe kommt, da jeglicher Kratzer das Ergebnis verfälschen könnte. Danach wurden die Proben für die durchgeführte Potentialmessung an einem Ende mit einem Platindraht kontaktiert, welcher mit einem Punktschweißgerät an der Probe fixiert wurde. Da die verwendete Einspannvorrichtung keine Ermittlung der aufgetragenen mechanischen Spannung ermöglichte, wurden die Proben stets mit der Selben Verformung eingebaut. Dabei betrug die gemessene Durchbiegung stets $4,50 \pm 0,2$ mm. Durch diese gewählte Verformung wurde einerseits gesichert, dass es zu keiner Schädigung der

Glasaufleger kommt, andererseits wurde dadurch gewährleistet, dass die Proben plastisch verformt wurden. Eine exaktere Einstellung der Durchbiegung war leider aufgrund des Grobgewindes der Einspannvorrichtung nicht möglich. Durch die Verwendung von Glasauflagern wurde eine elektrisch leitende Verbindung zwischen Probe und Einspannvorrichtung verhindert. Beim Einbau der Proben und der Messung der aufgetragenen Durchbiegung wurde darauf geachtet, dass es zu keiner Schädigung der Proben kam und auch die aufgetragene Spannung nicht mehr reduziert wurde, um Verfälschungen der Ergebnisse zu vermeiden.

Die Versuche erfolgten bei 120°C in den in **Tab. 3.3** aufgelisteten Elektrolyten. Als Reaktionszelle diente eine mittels Umwälzthermostat (Lauda Ecoline E300) temperierte doppelwandige Glaszelle (Fa. Bartelt, Graz) mit Dimroth-Durchlaufkühler. Das Umwälzthermostat wurde mit Silikonöl (Lauda Therm 180) betrieben und mittels externer Temperaturregelung (Pt100) gesteuert. Für alle Versuche wurde stets die selbe Elektrolytmenge von 600 ml verwendet. Die Potentialmessung erfolgte mittels Potentiostat (Jaisle IMP 83 PC) zwischen der Probe und einer Referenzelektrode. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl – Elektrode mit einem Potential von $-290^{\pm 10}$ mV gegen die gesättigte Standard – Kalomel – Elektrode, das entspricht $-40^{\pm 10}$ mV gegen die Standard – Wasserstoffelektrode. Um den Einfluss des Potentials auf die SRK abzuklären wurden einige Proben elektrisch beladen. Als Gegenelektrode wurde hierfür eine Platinelektrode (65*10*1 mm) verwendet. Die Referenz- und die Gegenelektrode wurden vor jeder Messung in konzentrierter HCl – Säure gereinigt und ausgeglüht. Um Fehler während der elektrischen Beladung der Proben zu vermeiden, wurde die automatische Strombereichsumstellung des Potentiostaten deaktiviert und der Strombereich vor jeder Messung manuell auf 1 mA eingestellt. Die Versuchsanordnung ist in **Abb. 3.8** ersichtlich.

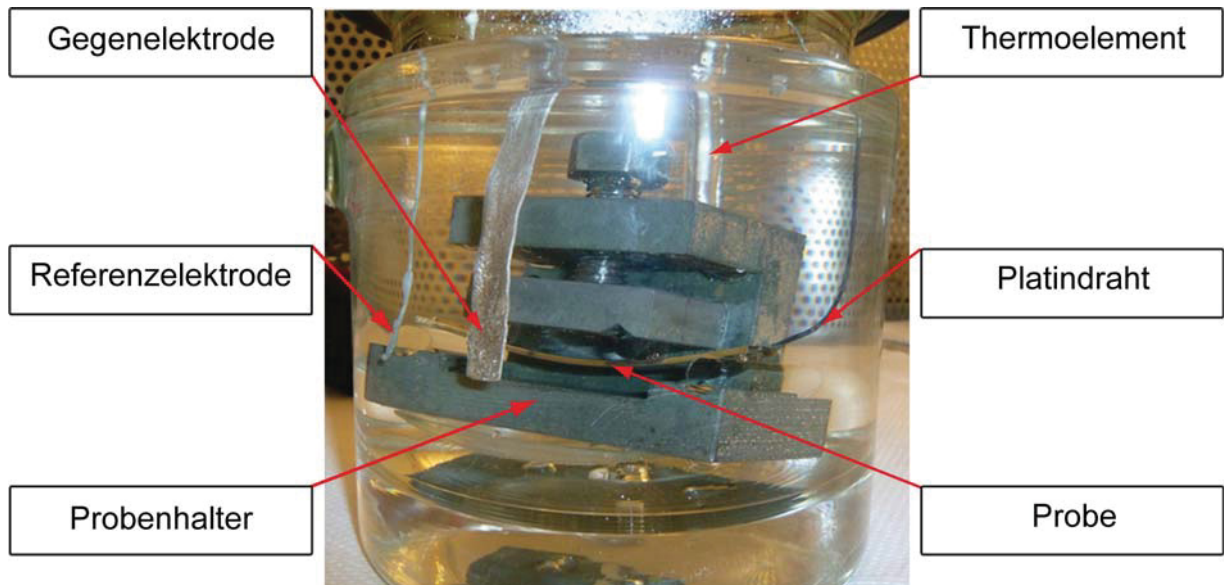


Abb. 3.8: SRK Versuchszelle

Nach dem vollständigen Bruch der Proben wurden diese sofort entnommen, kurz in destilliertem Wasser und Alkohol gereinigt und jene Probenhälfte welche nicht kontaktiert wurde, sofort in flüssigem Stickstoff bis zur Wasserstoffanalyse gelagert. Um den Wasserstoffgehalt der Proben so wenig wie nur möglich zu verfälschen wurde darauf geachtet, dass dieser Vorgang nicht länger als eine Minute dauerte. Die zweite Probenhälfte wurde für die folgenden Untersuchungen im Exsikkator gelagert. Jene Proben, welche während der Versuche nicht vollständig gebrochen sind, wurden sofort in flüssigem Stickstoff gelagert und erst direkt vor der Wasserstoffanalyse mit einem Bolzenschneider getrennt. Auch in diesem Fall wurde nur jene Probenhälfte welche nicht kontaktiert wurde, zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes herangezogen.

Versuchsauswertung

Die während des Versuchs aufgezeichneten Potential – Zeitkurven wurden mit dem Programm OriginPro ausgewertet. Jene Probenhälfte die im Exsikkator gelagert wurden, sind mittels Lichtmikroskop untersucht worden. Die Bruchflächen ausgewählter Proben wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (ZEISS EVO 50) mit LaB₆ – Kathode und EDS Detektor untersucht. Die im flüssigen Stickstoff gelagerten Probenhälften wurden wie schon unter **3.4.1** beschrieben, zur Wasserstoffanalyse herangezogen.

4. Ergebnisse

4.1 4-Punkt Biegeversuch

Abb. 4.1 zeigt ein Kraft – Durchbiegungsdiagramm des Werkstoffes P556 mit einer Kaltverfestigung von 27%.

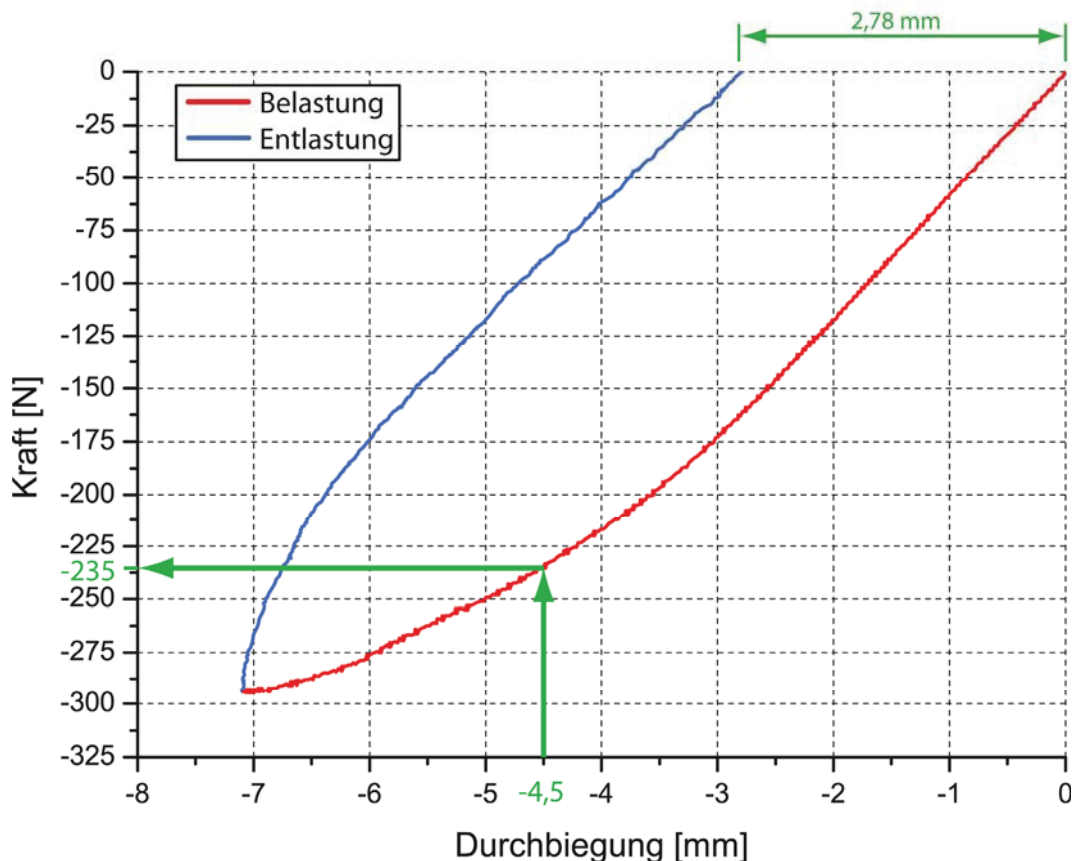


Abb. 4.1: Kraft - Durchbiegungsdiagramm P556 27% kaltverfestigt; an Luft bei Raumtemperatur

Aus dem Diagramm wurde eine bleibende plastische Verformung von 2,78 mm ermittelt. Dieser Wert diente zur Wahl einer geeigneten Durchbiegung in den nachfolgenden Versuchen, welche wie schon erwähnt mit $4,50 \pm 0,2$ mm gewählt wurde. Ebenso konnte aus dem Diagramm eine Abschätzung der bei dieser Durchbiegung anliegenden Kraft vorgenommen werden. Diese dürfte bei ca. -235 N liegen, wobei dies nur ein grober Richtwert ist und für die weiteren Untersuchungen keine signifikante Rolle spielt.

Zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes wurde nach dem Biegeversuch eine Wasserstoffanalyse aller Proben durchgeführt. Zusätzlich wurden auch Proben, welche nur elektroliert wurden untersucht.

Tab. 4.1: Wasserstoffgehalt von Proben vor und nach dem Biegeversuch, P556, 27% kaltverfestigt

Proben nur elektroliert		Proben nach Biegeversuch	
#	H-Gehalt [ppm]	#	H-Gehalt [ppm]
1	1,55	4	2,21
2	2,48	5	1,99
Mittelwert:	2,02	Mittelwert:	2,10
Standardabweichung:	0,66	Standardabweichung:	0,16
Mittelwert aller Proben:		2,06	
Standardabweichung aller Proben:		0,39	

Wie aus **Tab. 4.1** hervorgeht, zeigen die Biegeversuchsproben keinen merklichen Unterschied im Vergleich zu Proben an denen kein Versuch durchgeführt wurde. Dies liegt daran, dass die Prüfdauer der Biegeversuche zu gering ist und der Werkstoff somit nicht ausreichend Zeit hat, um eine signifikante Wasserstoffmenge aus der Luftfeuchtigkeit aufzunehmen. Somit können all diese Proben einheitlich betrachtet werden und der ermittelte Wasserstoffgehalt aller Proben als Vergleichswert für alle nachfolgenden Messungen herangezogen werden.

4.2 Spannungsrisskorrosionsversuche

4.2.1 SRK Versuche in CaCl_2

In **Abb. 4.2** sind die Potential – Zeit – Kurven einiger Proben in 50 wt% CaCl_2 bei 120°C dargestellt. Dieser Elektrolyt wurde als Ausgangslösung für die weiteren Versuche verwendet und die hier ermittelten Daten dienen als Vergleichswert.

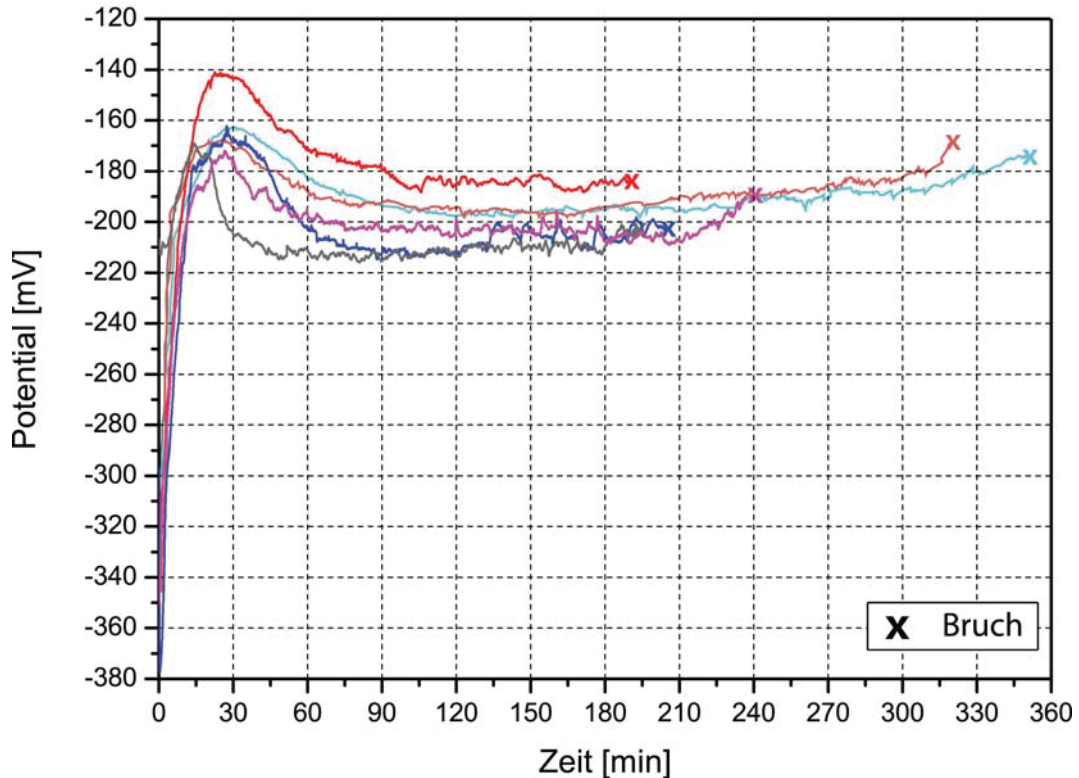


Abb. 4.2: Potential - Zeit - Kurven P556, 27% kaltverfestigt; 50 wt% CaCl_2 , 120°C

Hierbei sind alle Proben vollständig gebrochen. Die Kurvenverläufe sind dabei stets sehr ähnlich und zeigen kaum signifikante Unterschiede. Sie beginnen bei ca. -380 mV bis -290 mV und steigen in den ersten 10 – 15 min stark an, durchlaufen nach ca. 30 min ein Maximum und erreichen dann ein Ruhepotential im Bereich von ca. -220 mV bis -180 mV , welches dann bis zum Bruch der Proben nur relativ geringe Schwankungen aufweist und erst kurz vor dem vollständigen Bruch leicht ansteigt. Eine zuverlässige Detektierung des Rissbeginns ist aber aufgrund dieser Kurvenverläufe nicht möglich, da die Schwankungen zu gering sind.

Zusätzlich zu diesen Versuchen, wurden auch Probenplättchen für unterschiedliche Zeiten ohne das Aufbringen einer Verformung in CaCl_2 gelagert und im Anschluss eine Wasserstoffanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tab. 4.2** dargestellt.

Abb. 4.3 zeigt eine Biegeversuchsprobe in 50 wt% CaCl_2 zu unterschiedlichen Zeiten. Wie man gut erkennen kann, kommt es zu einer Zunahme der Wasserstoffbläschen vor allem an der Unterseite der Probe mit zunehmender Versuchsdauer.

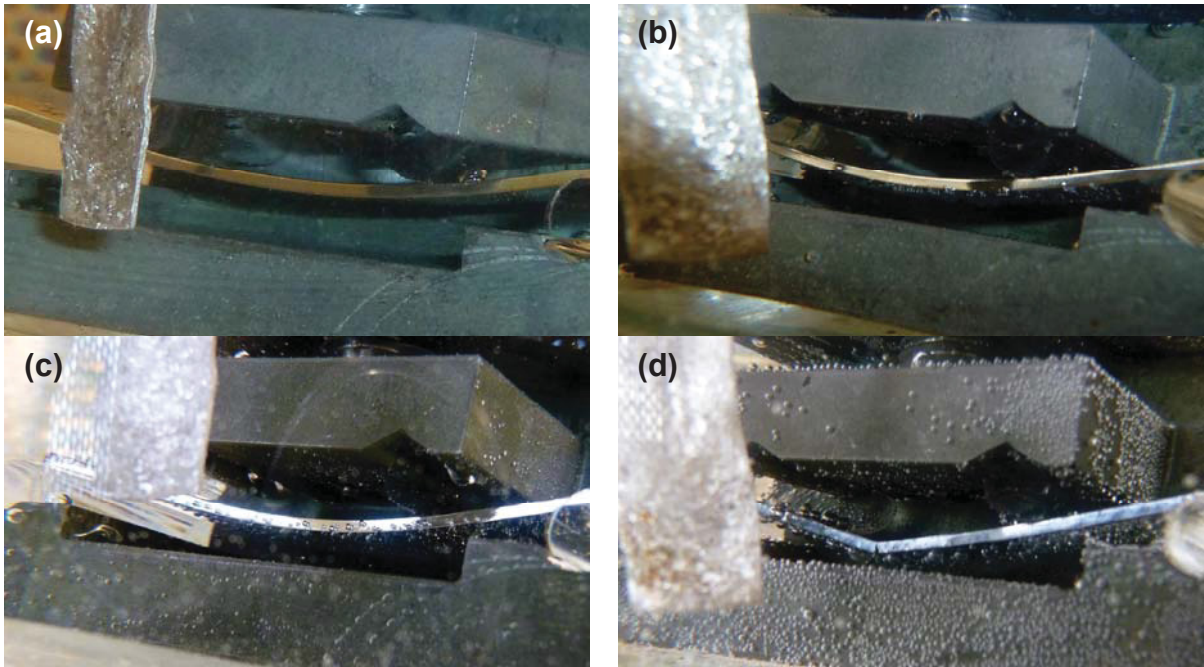


Abb. 4.3: Biegeversuchsprobe eines P556 mit 27% Kaltverfestigung in 50 wt% CaCl_2 bei 120°C (a) 1 Minute nach Versuchsbeginn (b) 30 Minuten nach Versuchsbeginn (c) 60 Minuten nach Versuchsbeginn (d) 205 Minuten nach Versuchsbeginn Probe vollständig gebrochen

Wie man in **Abb. 4.3 (a)** sehen kann sind zu Versuchsbeginn noch keine Wasserstoffblasen erkennbar. Diese bilden sich erst mit zunehmender Versuchsdauer, wobei sie zuerst vor allem im höchstbelasteten Bereich auftreten **Abb. 4.3 (b)**, sich danach langsam über die Probenunterseite ausbreiten **Abb. 4.3 (c)** und diese bis zum Versagen der Probe fast vollflächig bedecken, wie in **Abb. 4.3 (d)** ersichtlich ist. Weiters bilden sich diese Wasserstoffblasen zu Versuchende hin auch an der Druckseite der Probe (Probenoberseite).

In **Abb. 4.4** sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer signifikanten, gebrochenen Probe dargestellt. Die übrigen Versuche unter diesen Bedingungen lieferten sehr ähnliche Ergebnisse.

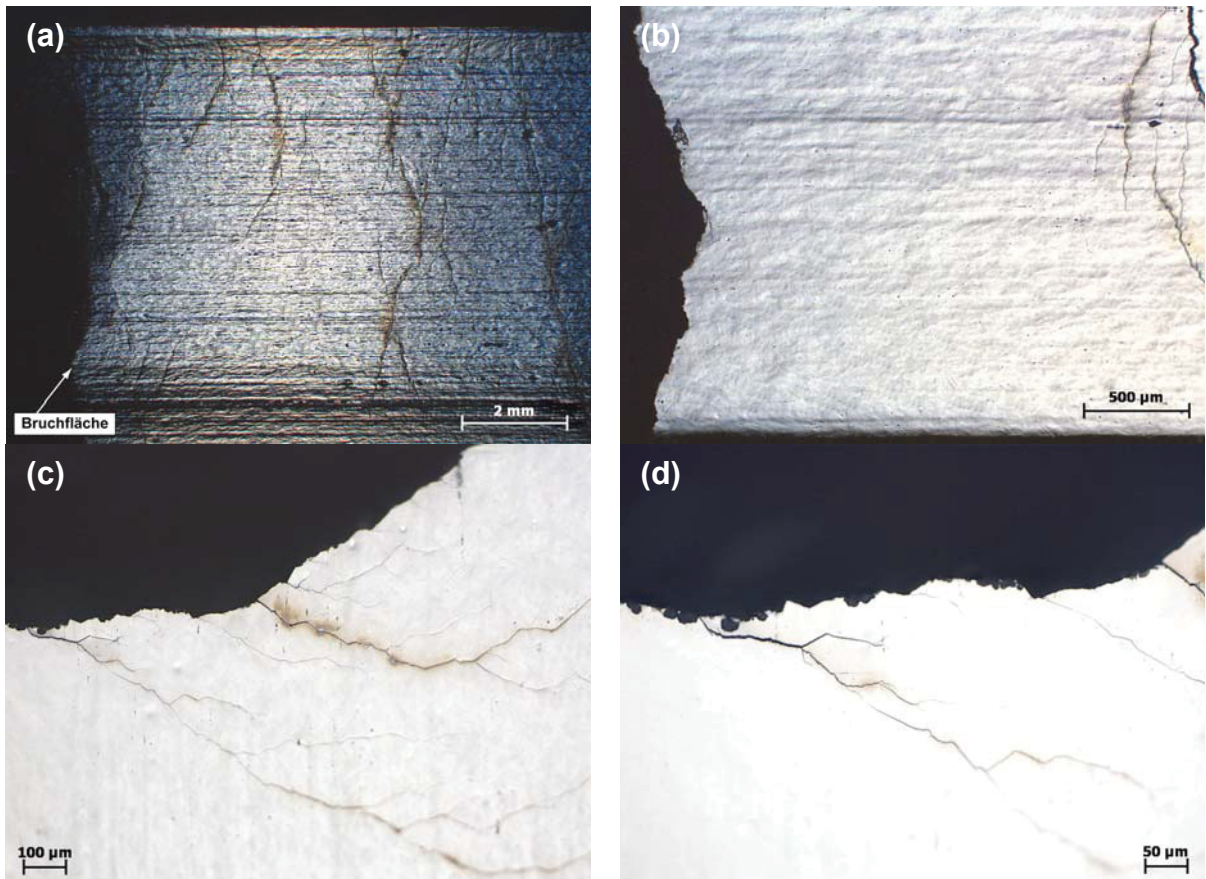


Abb. 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 , 120°C, nach 240 min vollständig gebrochen (a) Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich (b) Bruchausgang (c) Vergrößerung Bruchausgang (d) Detail Bruchausgang

Wie man in **Abb. 4.4 (a)** erkennen kann, zeigen die Proben in der Nähe der Bruchfläche ein ausgeprägtes Rissbild mit leichten Korrosionsprodukten an den Rissen. Dabei verlaufen die Risse parallel zur Bruchfläche und erstrecken sich teilweise über die gesamte Probenbreite. Ausgehend von der Bruchfläche konnten die letzten Risse in einem Abstand von ca. 15 mm gefunden werden, was sich in etwa mit dem höchstbelasteten Bereich der Probe deckt. **Abb. 4.4 (b)** zeigt eine Vergrößerung der Rissflanke im Randbereich, wobei hier eine scharfe Bruchkante zu erkennen ist. **Abb. 4.4 (c)** und **(d)** zeigen Detailaufnahmen von Rissen, welche von der Rissflanke in der Probenmitte ausgehen. Hierbei handelt es sich offensichtlich um den Bruchausgang der Probe.

In **Abb. 4.5** sind repräsentative REM – Aufnahmen einer nach 240 min gebrochenen Probe dargestellt.

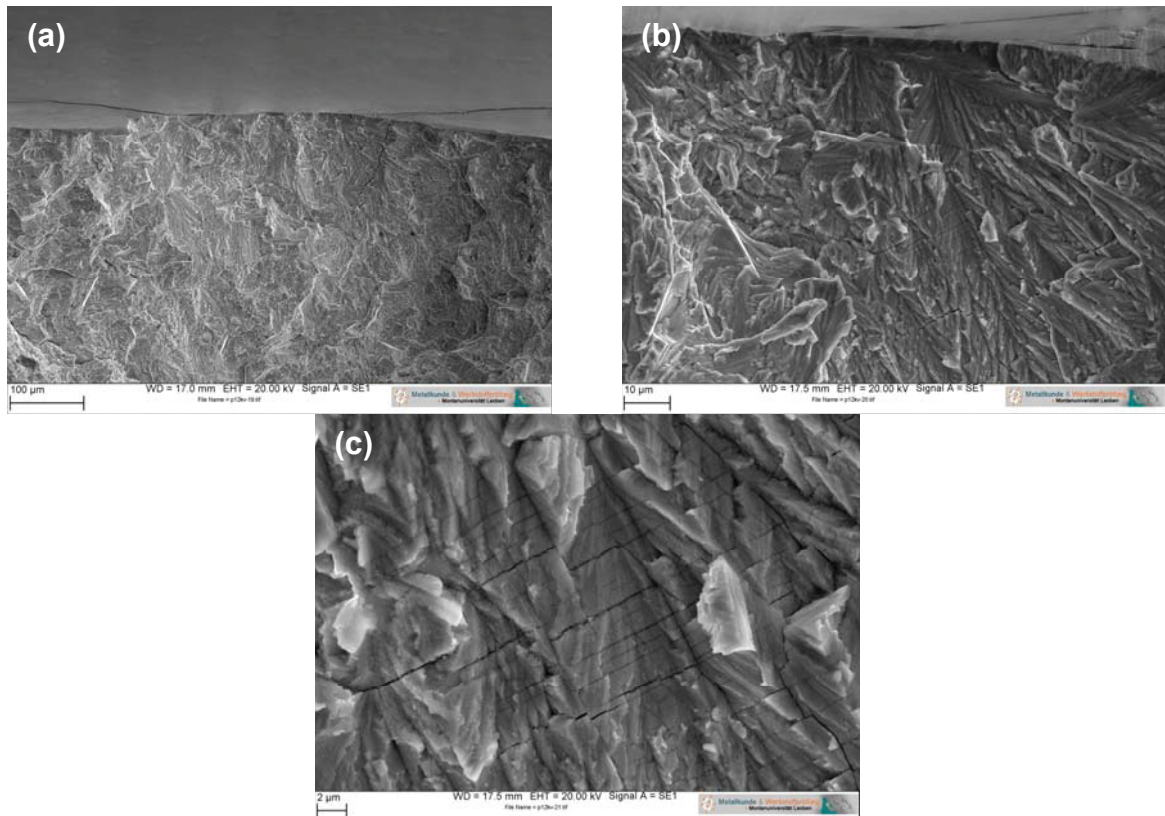


Abb. 4.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, nach 240 min vollständig gebrochen
(a) Bruchausgang **(b)** Vergrößerung Bruchausgang **(c)** Detail Bruchfläche

In **Abb. 4.5 (a)** ist eine Übersichtsaufnahme des Bruchausganges und der transkristallinen Bruchfläche wiedergegeben. **Abb. 4.5 (b)** zeigt eine Detailaufnahme des Bruchausganges. Weiters kann man darin einige parallel zueinander verlaufende Risse in der Bruchfläche erkennen. Diese sind in **Abb. 4.5 (c)** vergrößert dargestellt. In **Tab. 4.2** sind die Standzeiten und die Wasserstoffgehalte von Proben mit und ohne aufgebrachtener Verformung dargestellt. Da die Proben ohne angelegte mechanische Spannung nicht gebrochen sind, wurde in **Tab. 4.2 (b)** die Versuchszeit angegeben. Diese wurde frei gewählt, wodurch eine Bestimmung von Mittelwert und Standardabweichung in diesem Fall nicht sinnvoll wäre.

Tab. 4.2: Standzeiten und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, **(a)** mit angelegter mechanischer Spannung und **(b)** ohne angelegter mechanischer Spannung in 50 wt% CaCl₂, 120°C

(a)

#	Standzeit [min]	H-Gehalt [ppm]
1	185,0	5,52
2	195,0	6,571
3	205,0	5,56
4	240,0	6,18
5	320,0	6,48
6	350,0	5,84
Mittelwert:	249,2	6,03
Standard-abweichung:	69,7	0,45

(b)

#	Versuchszeit [min]	H-Gehalt [ppm]
1	60,0	3,53
2	240,0	3,98
3	370,0	4,11
4	620,0	4,29

4.2.2 SRK Versuche in $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$

Zur Abklärung welchen Einfluss eine pH – Wert Erhöhung auf die SRK hat, wurde dem 50 wt% CaCl_2 – Elektrolyt noch 0,25% NaOH zugesetzt. Diese Potential – Zeit – Kurven sind in **Abb. 4.6** bei 120°C dargestellt.

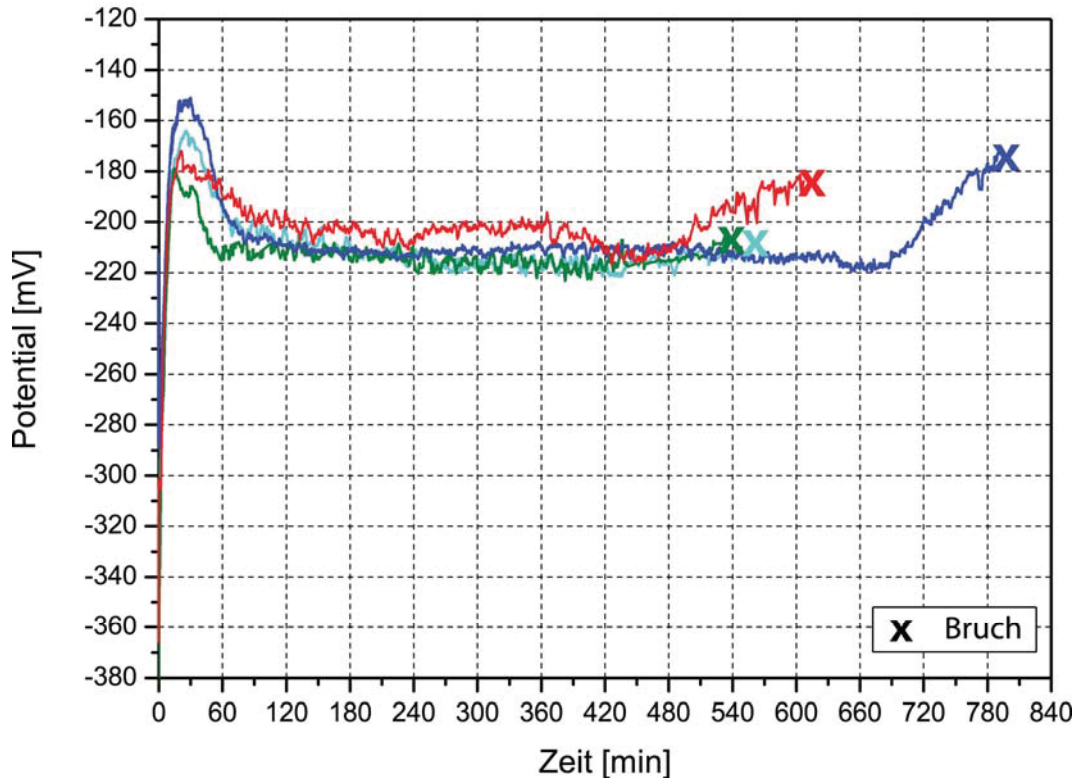


Abb. 4.6: Potential - Zeit - Kurven P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,25\%$ NaOH, 120°C

Der Übersicht halber sind hier nur vier Kurven dargestellt, deren Verlauf wieder recht ähnlich ist. Die Kurven unterscheiden sich auch nicht merklich von den Potential – Zeit – Verläufen in reinem CaCl_2 , außer dass die Kurven in Elektrolyten mit NaOH - Zusätzen etwas stärkere Schwankungen aufweisen.

In **Abb. 4.7** sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer signifikanten, gebrochenen Probe dargestellt. Die übrigen Versuche unter diesen Bedingungen lieferten sehr ähnliche Ergebnisse.

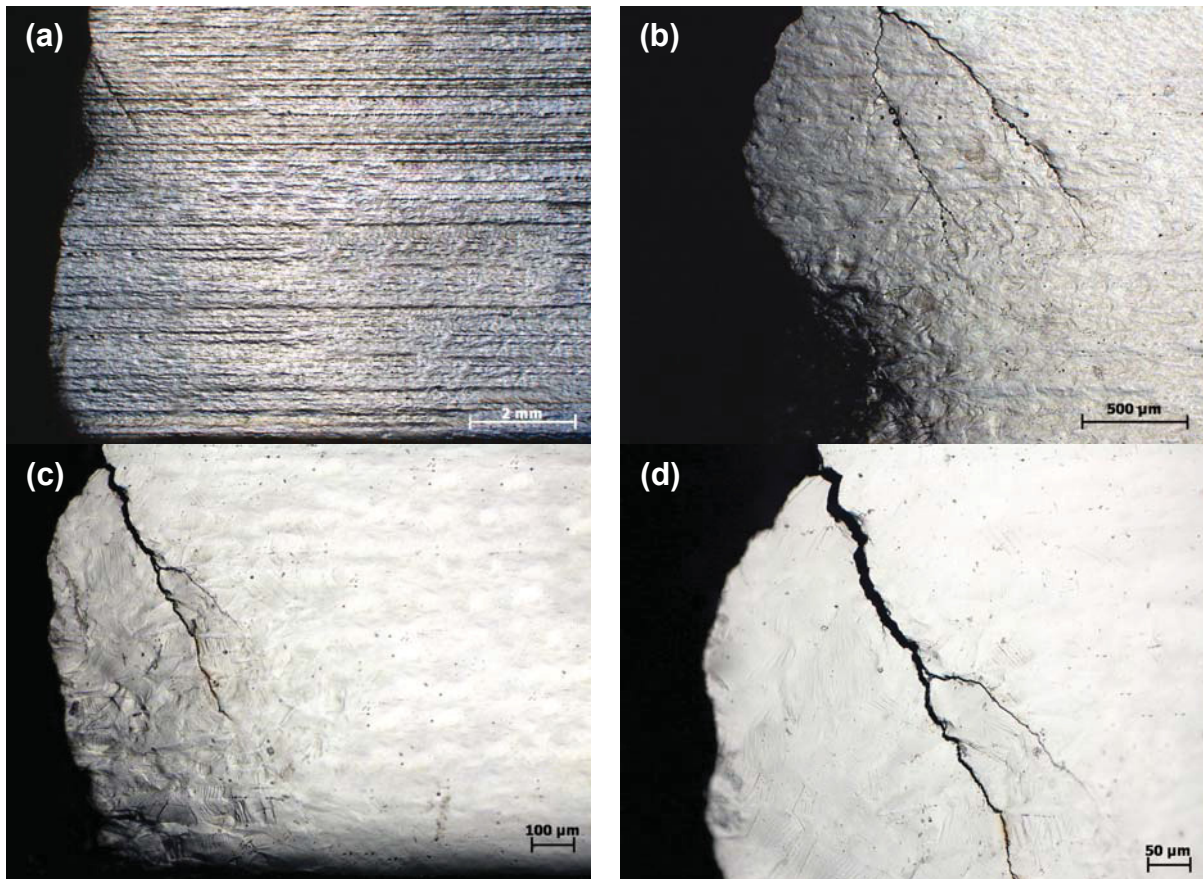


Abb. 4.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,25% NaOH, 120°C, nach 790 min vollständig gebrochen
(a) Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich (b) Bruchkante (c) Bruchausgang
(d) Detail Bruchausgang

Auffällig ist hierbei, dass die Proben fast keine Risse neben der Bruchfläche aufweisen, wie in **Abb. 4.7 (a)** ersichtlich ist. **Abb. 4.7 (b)** zeigt die Vergrößerung der Rissflanke, wobei es an der Bruchfläche zur Bildung von Zwillingen gekommen ist. Diese sind auch in weiteren Vergrößerungen in den **Abb. 4.7 (c)** und **(d)** gut ersichtlich.

In **Abb. 4.8** sind repräsentative REM – Aufnahmen einer nach 790 min gebrochenen Probe dargestellt.

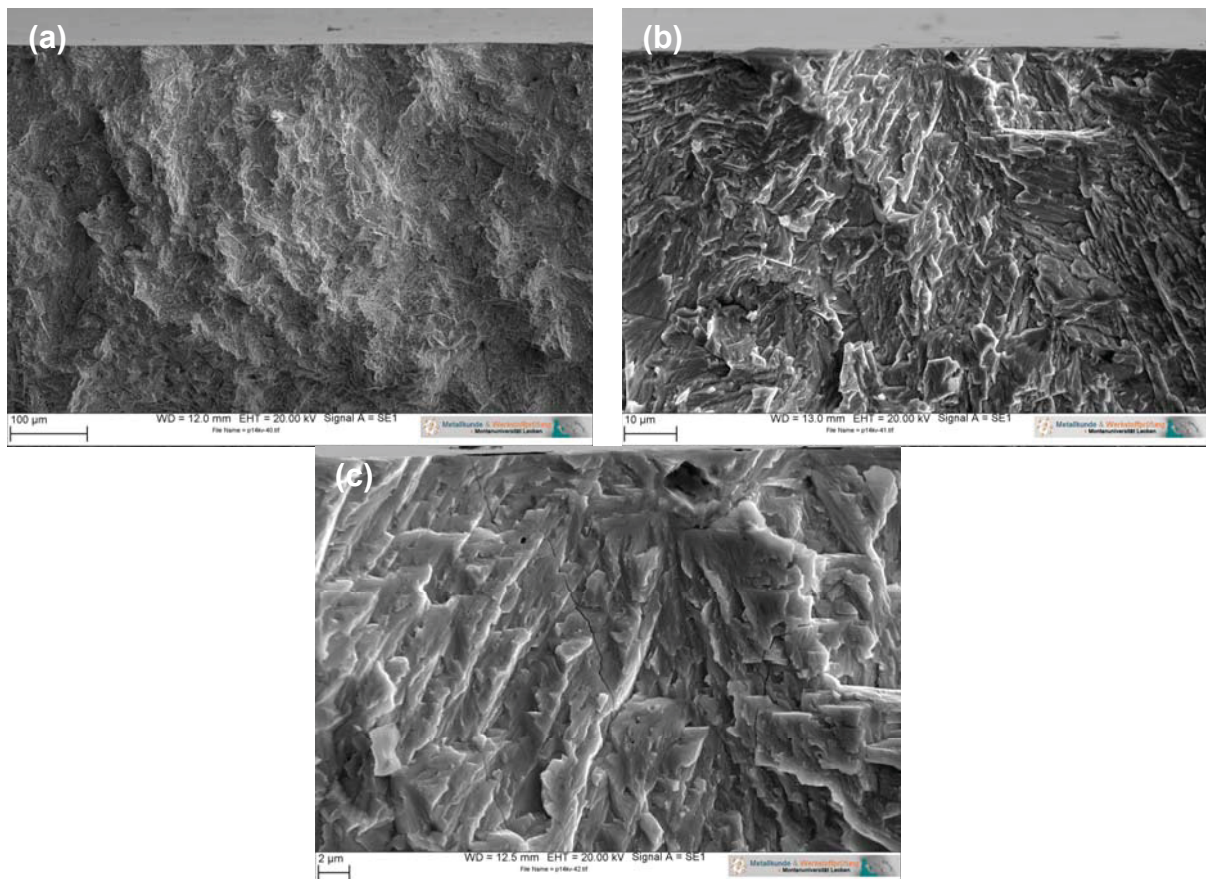


Abb. 4.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,25% NaOH, 120°C, nach 790 min vollständig gebrochen (a) Übersicht Bruchkante (b) Detail Bruchkante (c) Detail Bruchfläche

In **Abb. 4.8 (a)** ist eine Übersichtsaufnahme der Bruchkante und der transkristallinen Bruchfläche wiedergegeben, wobei der Bruchausgang nicht erkennbar war. **Abb. 4.8 (b)** zeigt eine Detailaufnahme der Bruchfläche, wobei diese mit leichten Korrosionsprodukten bedeckt ist, was auf die höhere Verweildauer im Elektrolyten zurückzuführen sein kann. Dadurch wurden auch fast keine parallel zueinander verlaufenden Risse in der Bruchfläche gefunden, wie dies in reinem CaCl_2 der Fall war. **Abb. 4.8 (c)** zeigt eine Detailaufnahme eines repräsentativen Bereiches der Bruchfläche.

In **Tab. 4.3** sind die Standzeiten und die ermittelten Wasserstoffgehalte der einzelnen Versuche aufgelistet. Hierbei ist zu erkennen, dass die Standzeiten im Vergleich zu Versuchen in reinem CaCl_2 drastisch erhöht wurden, während der von den Proben aufgenommene Wasserstoff reduziert wurde.

Tab. 4.3: Standzeiten und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂ + 0,25% NaOH, 120°C

#	Standzeit [min]	H-Gehalt [ppm]
1	540,0	4,04
2	560,0	4,24
3	610,0	4,35
4	620,0	4,32
5	680,0	4,39
6	790,0	4,71
Mittelwert:	633,3	4,34
Standard-abweichung:	91,1	0,22

4.2.3 SRK Versuche in CaCl₂ + H₂SO₄

Der Einfluss einer pH – Wert Erniedrigung sollte durch die Zugabe von H₂SO₄ abgeklärt werden. Um die Vergleichbarkeit der NaOH – Versuche mit den H₂SO₄ – Versuchen zu gewähren wurde, wie schon in 3.2 erwähnt, in beiden Fällen die selbe pH – Wert Differenz bezüglich der CaCl₂ – Ausgangslösung eingestellt. Dies führte aber in diesem Fall zu sehr aggressiven Bedingungen, wodurch sich auch der Korrosionsmechanismus änderte und keine SRK mehr auftrat. Stattdessen erfolgte ein gleichförmiger Angriff der Proben. Dies wurde in diesem Fall aber in Kauf genommen, da vor allem dem vom Werkstoff aufgenommenem Wasserstoff die Aufmerksamkeit gegolten hat. Zusätzlich wurde auch ein zweiter Elektrolyt mit einem geringeren H₂SO₄ – Zusatz verwendet, um eine Veränderung des Korrosionsmechanismus zu vermeiden. Die Ergebnisse für diese beiden Versuche sind im Folgenden dargestellt.

4.2.3.1 Gleichförmige Korrosion durch H_2SO_4 – Zugabe

Die zugehörigen Potential – Zeit – Kurven sind in **Abb. 4.9** dargestellt.

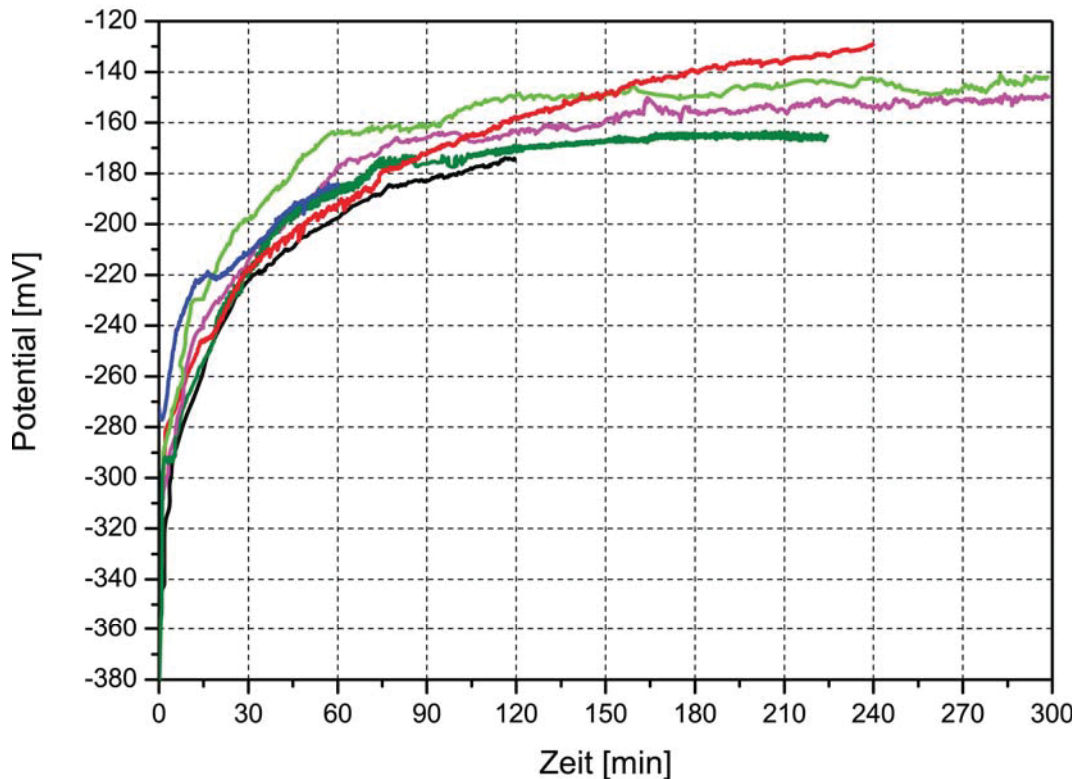


Abb. 4.9: Potential - Zeit - Kurven P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% $CaCl_2$ + 0,30% H_2SO_4 , 120°C, Versuche ohne Bruch der Proben beendet

Durch die Änderung des Korrosionsmechanismus ist auch ein Vergleich dieser Versuche mit den übrigen nur beschränkt möglich, was auch durch die auffällig veränderten Potential – Zeit – Kurven in **Abb. 4.9** hervorgeht. Hierbei lieferten die einzelnen Potentialkurven, welche in H_2SO_4 -hältigen Elektrolyten aufgezeichnet wurden, sehr ähnliche Ergebnisse untereinander, die sich aber drastisch von den Versuchen in reinem $CaCl_2$ unterscheiden. Die hier ermittelten Verläufe zeigen dabei stets eine Potentialerhöhung in positive Richtung, ohne das ein Versagen der Proben auftrat. Dagegen erreichen die Kurven in reinem $CaCl_2$ meist nach 60 min ein relativ konstantes Ruhepotential das sich bis zum Versagen der Proben nicht mehr drastisch änderte.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen einen massiven gleichförmigen Angriff der Proben der besonders im höchstbelasteten Bereich massiv ausgebildet ist, wie in **Abb. 4.10 (a)** und **(b)** ersichtlich ist.

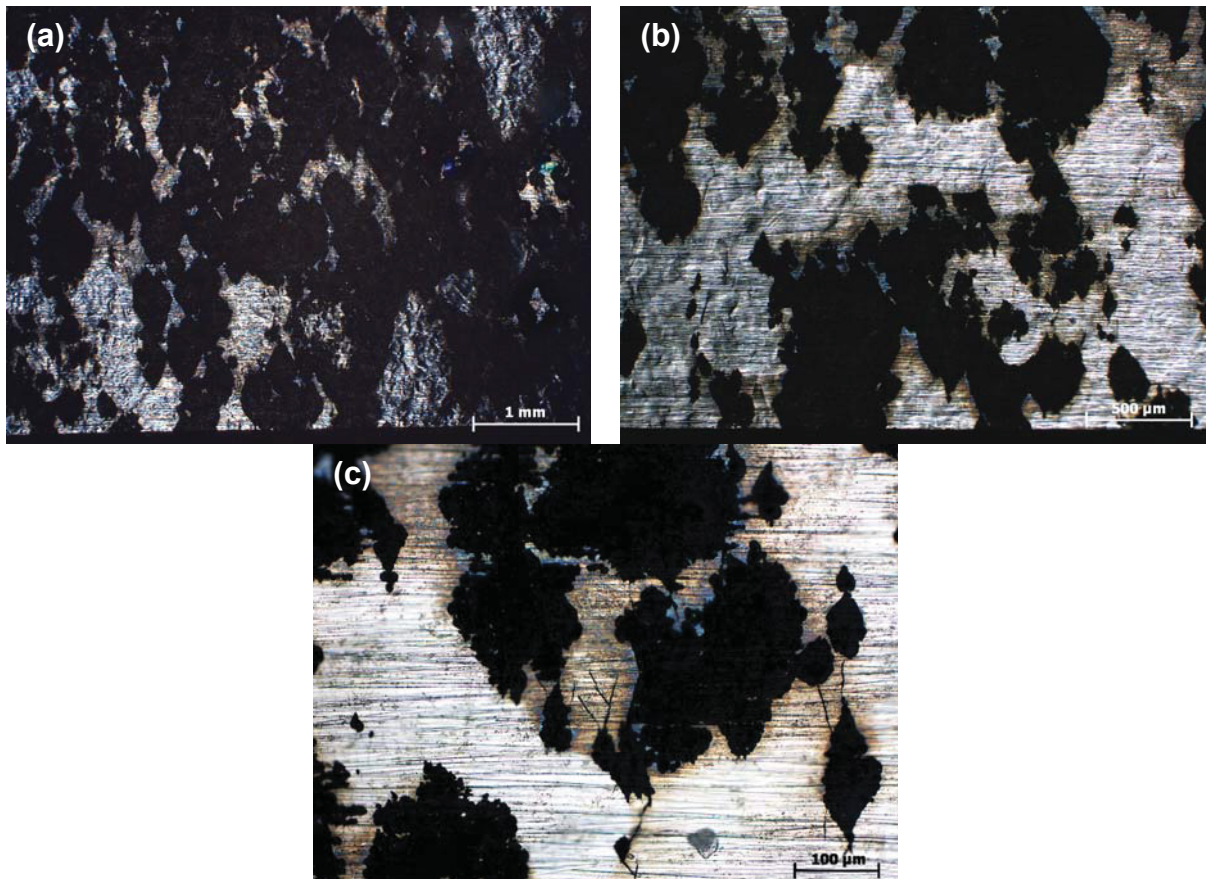


Abb. 4.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,30\% \text{H}_2\text{SO}_4$, 120°C , Probe nach 300 min nicht gebrochen
 (a) höchstbelasteter Bereich an der Zugseite der Probe (b) Vergrößerung des höchstbelasteten Bereiches (c) Detail an der Probenzugseite mit kleinsten Rissen

Abb. 4.10 (c) zeigt zusätzlich noch vereinzelt aufgetretene Risse mit stark korrosivem Angriff. In **Tab. 4.4** ist ersichtlich, dass sich der Wasserstoffgehalt der Proben abhängig von der Verweildauer im Elektrolyten merklich änderte und auch relativ großen Schwankungen unterworfen ist.

Tab. 4.4: Versuchsdauer und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,30\% \text{H}_2\text{SO}_4$, 120°C

#	Versuchsdauer [min]	H-Gehalt [ppm]
1	60,0	9,29
2	120,0	16,22
3	225,0	15,84
4	240,0	14,92
5	300,0	18,45
6	400,0	17,81

4.2.3.2 Spannungsrissskorrosion durch H_2SO_4 – Zugabe

In weiterer Folge wurden auch Versuche mit geringeren H_2SO_4 - Zusätzen durchgeführt, um SRK bei niedrigeren pH – Werten als in reinem $CaCl_2$ hervorzurufen. Die zugehörigen Potentialkurven sind in **Abb. 4.11** dargestellt.

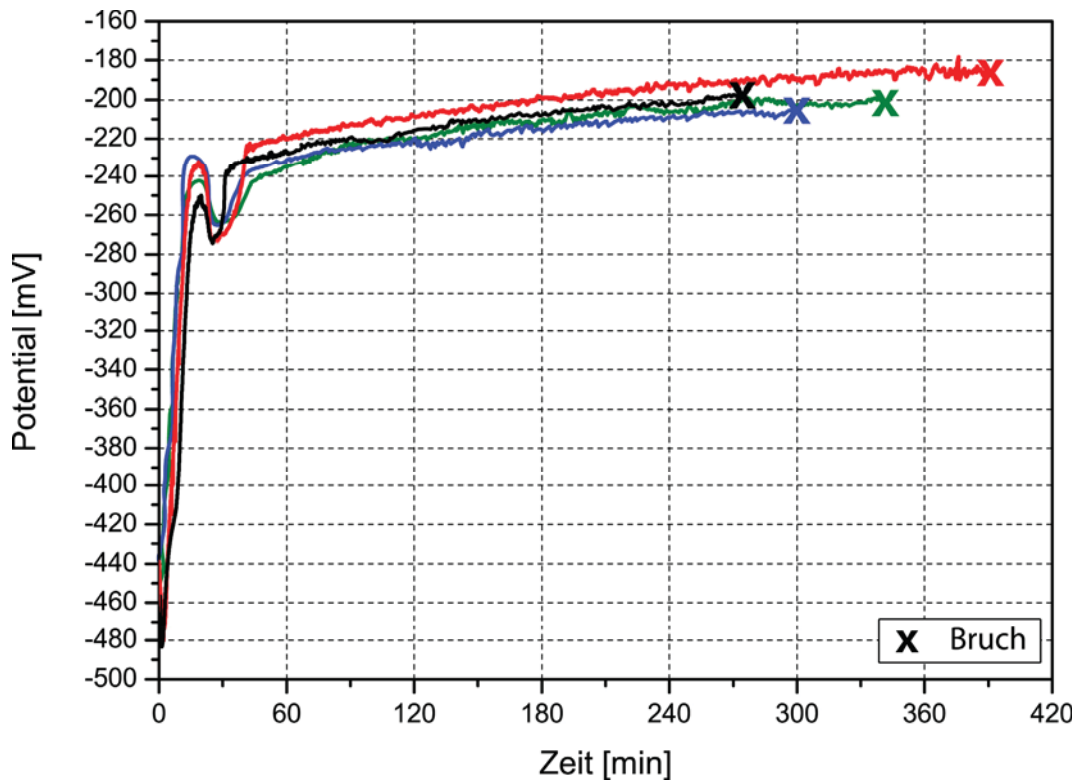


Abb. 4.11: Potential - Zeit - Kurven P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% $CaCl_2$ + 0,01% H_2SO_4 , 120°C

Wie in **Abb. 4.11** ersichtlich ist, unterscheiden sich die einzelnen Potential – Zeit – Verläufe nicht wesentlich. Sie erreichen meist nach 20 – 30 min ein Maximum, fallen danach auf ein Minimum bei ca. -260mV ab und steigen von da wieder relativ konstant an. Im Gegensatz dazu erreichen die Verläufe in reinem $CaCl_2$ nach dem durchlaufen des Maximums einen relativ konstanten Wert von ca. -200mV, der sich bis zum Versagen der Probe nicht mehr merklich ändert. Zusätzlich verschieben sich die Potential – Zeit – Verläufe durch die Zugabe von geringen Mengen H_2SO_4 zu etwas niedrigeren Werten.

In **Abb. 4.12** sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer signifikanten Probe dargestellt. Der Vergleich von **Abb. 4.4** mit **Abb. 4.12** zeigt, dass durch die Zugabe von geringen Mengen H_2SO_4 die Probenschädigung deutlich gesteigert wurde.

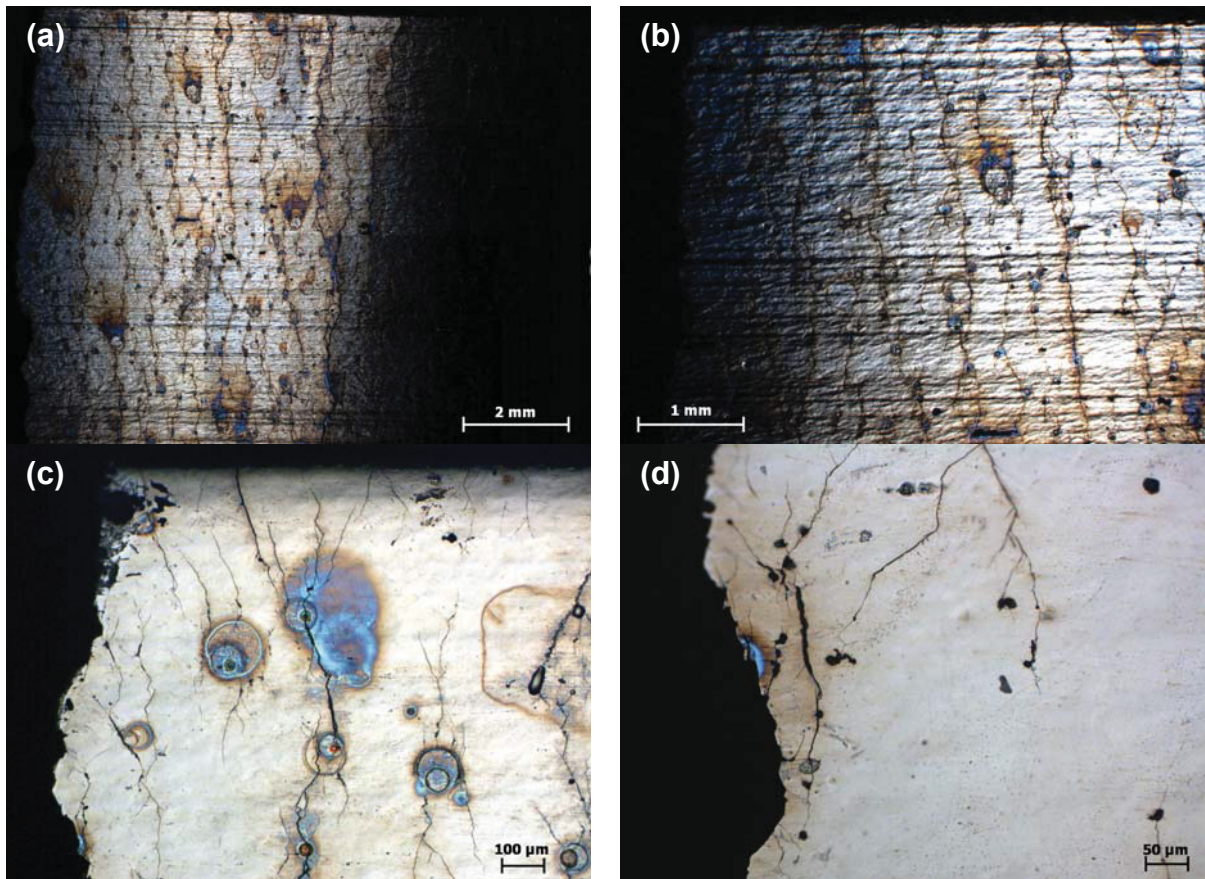


Abb. 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,01% H_2SO_4 , 120°C, Probe nach 390 min vollständig gebrochen (a) höchstbelasteter Probenbereich (b) Vergrößerung des höchstbelasteten Bereiches (c) Bruchkante (d) Bruchausgang

Die auftretenden Risse erstrecken sich dabei fast über die gesamte Probenbreite und über den gesamten höchstbelasteten Bereich, wie aus **Abb. 4.12 (a)** und **(b)** hervorgeht. Zusätzlich trat ein massiver korrosiver Angriff an den Risse auf wie in **Abb. 4.12 (c)** ersichtlich ist. **Abb. 4.12 (d)** zeigt den vermutlichen Bruchausgang der Probe. In **Tab. 4.5** sind die Standzeiten und die ermittelten Wasserstoffgehalte der einzelnen Versuche aufgelistet.

Tab. 4.5: Standzeit und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,01% H_2SO_4 , 120°C

#	Standzeiten [min]	H-Gehalt [ppm]
1	270,0	7,85
2	300,0	7,61
3	340,0	6,98
4	390,0	7,44
Mittelwert:	325,0	7,47
Standardabweichung:	52,0	0,37

4.2.4 SRK Versuche in $\text{CaCl}_2 + \text{As}_2\text{O}_3$

Um die Rekombination von molekularem Wasserstoff (H_{ads}) zu atomarem Wasserstoff (H_2) zu hemmen und somit die Wasserstoffaufnahme des Werkstoffes zu erhöhen wurde dem CaCl_2 -Elektrolyt As_2O_3 als Korrosionspromotor zugesetzt.

In **Abb. 4.13** sind die Potential – Zeit – Kurven einiger Proben in 50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,10\%$ As_2O_3 bei 120°C dargestellt.

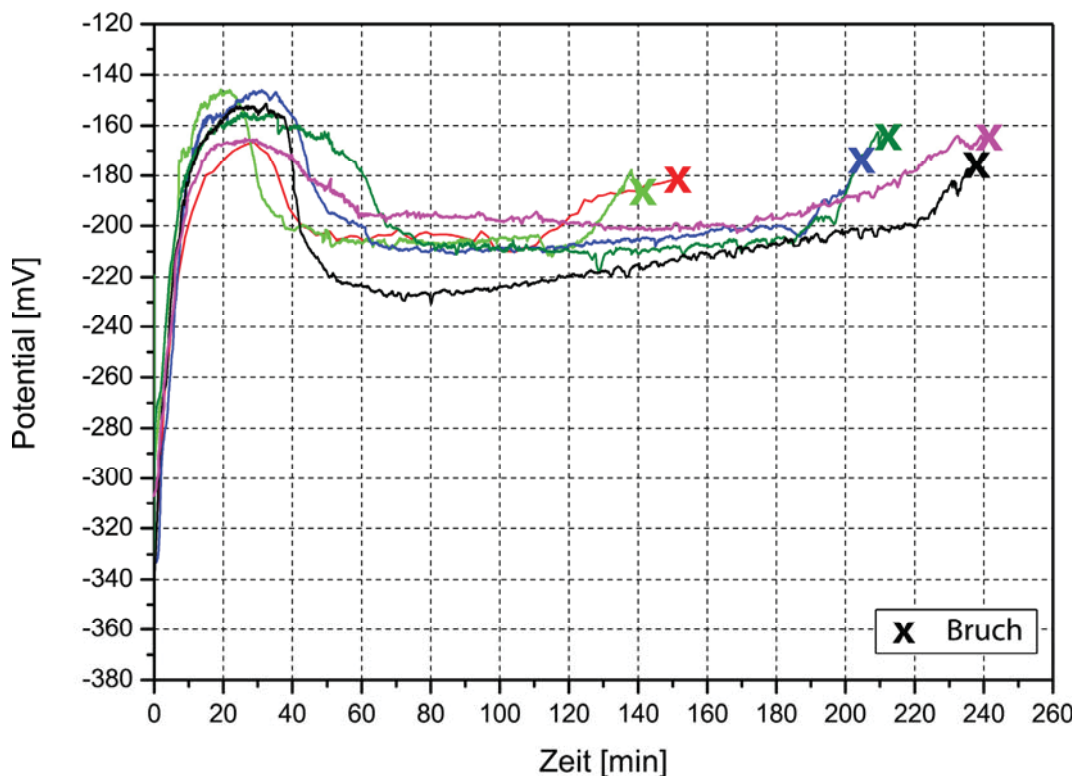


Abb. 4.13: Potential – Zeit – Kurve P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% $\text{CaCl}_2 + 0,1\%$ As_2O_3 , 120°C

Auch diese Verläufe sind wieder sehr ähnlich und sie unterscheiden sich auch nicht merklich von den Potential – Zeit – Verläufen in reinem CaCl_2 . Weder der Potentialverlauf noch die Potentiallage unterscheiden sich hier signifikant von den Ergebnissen in reinem CaCl_2 . Einzig die Standzeiten wurden geringfügig verringert, obwohl es sich unter diesen Bedingungen um keine drastische Veränderung handelte.

Abb. 4.14 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen einer signifikant gebrochenen Probe. Die restlichen Versuche unter diesen Bedingungen lieferten sehr ähnliche Ergebnisse.

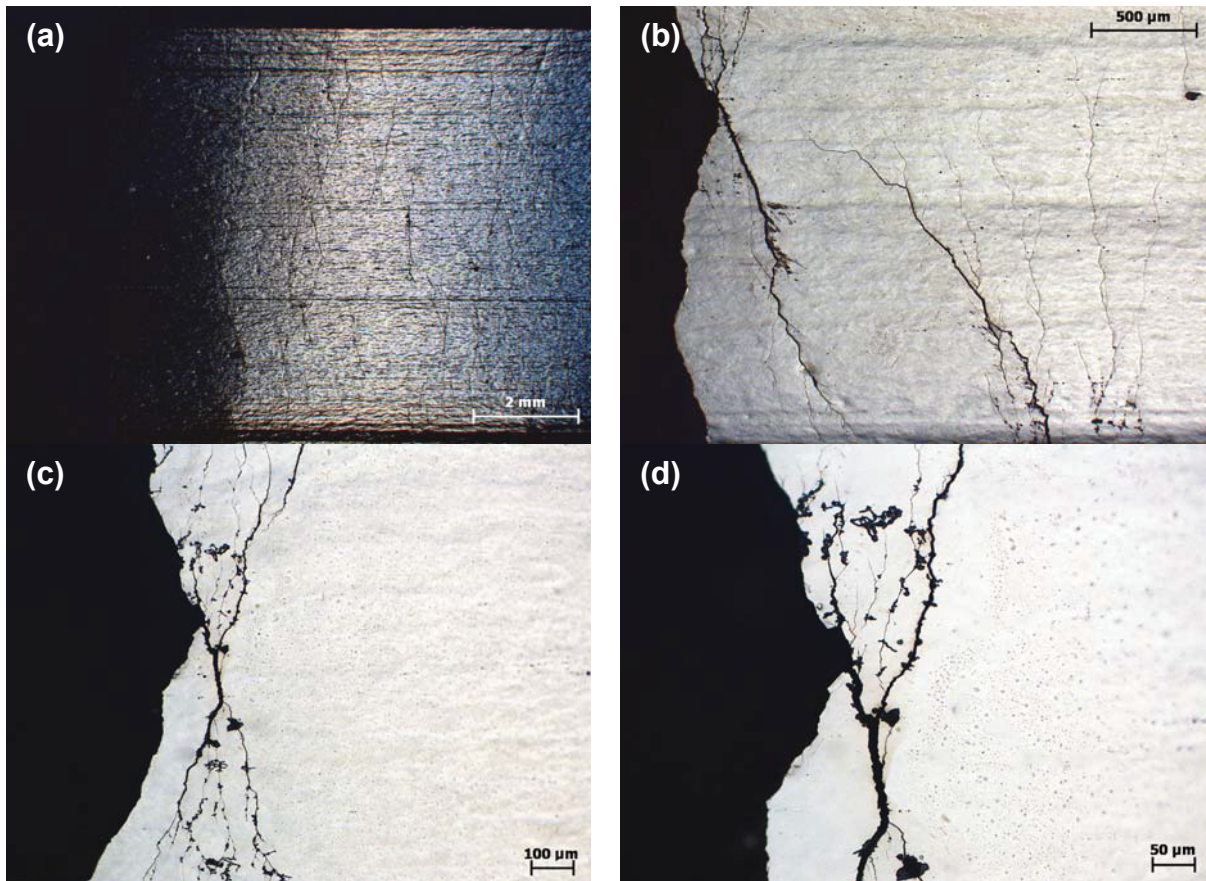


Abb. 4.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,10% As_2O_3 , 120°C, nach 210 min vollständig gebrochen (a) Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich (b) Bruchkante (c) Bruchausgang (d) Detail Bruchausgang

Wie in **Abb. 4.14 (a)** ersichtlich ist, zeigen die Proben in der Nähe der Bruchfläche ein noch stärker ausgeprägtes Rissbild als in reinem CaCl_2 , auch wenn dies aufgrund der fehlenden Korrosionsprodukte an den Rissen in diesem Fall etwas schwerer zu erkennen ist. Ähnlich wie in reinem CaCl_2 konnten die letzten Risse in einem Abstand von ca. 15 mm von der Bruchfläche gefunden werden, was wieder in etwa dem höchstbelasteten Bereich der Proben entspricht. Auch hier verlaufen die Risse wieder in etwa parallel zur Bruchfläche und erstrecken sich zum Teil wieder über die gesamte Probenbreite. Auffällig ist hierbei, dass die Risse eine stärkere Verzweigung aufweisen und die einzelnen Risse dichter nebeneinander liegen als in reinem CaCl_2 . Dies ist auch in **Abb. 4.14 (b)** ersichtlich. In **Abb. 4.14 (c)** und **(d)** ist der Bruchausgang der Probe dargestellt.

Abb. 4.15 zeigt REM – Aufnahmen der Bruchfläche einer nach 210 min gebrochenen Probe.

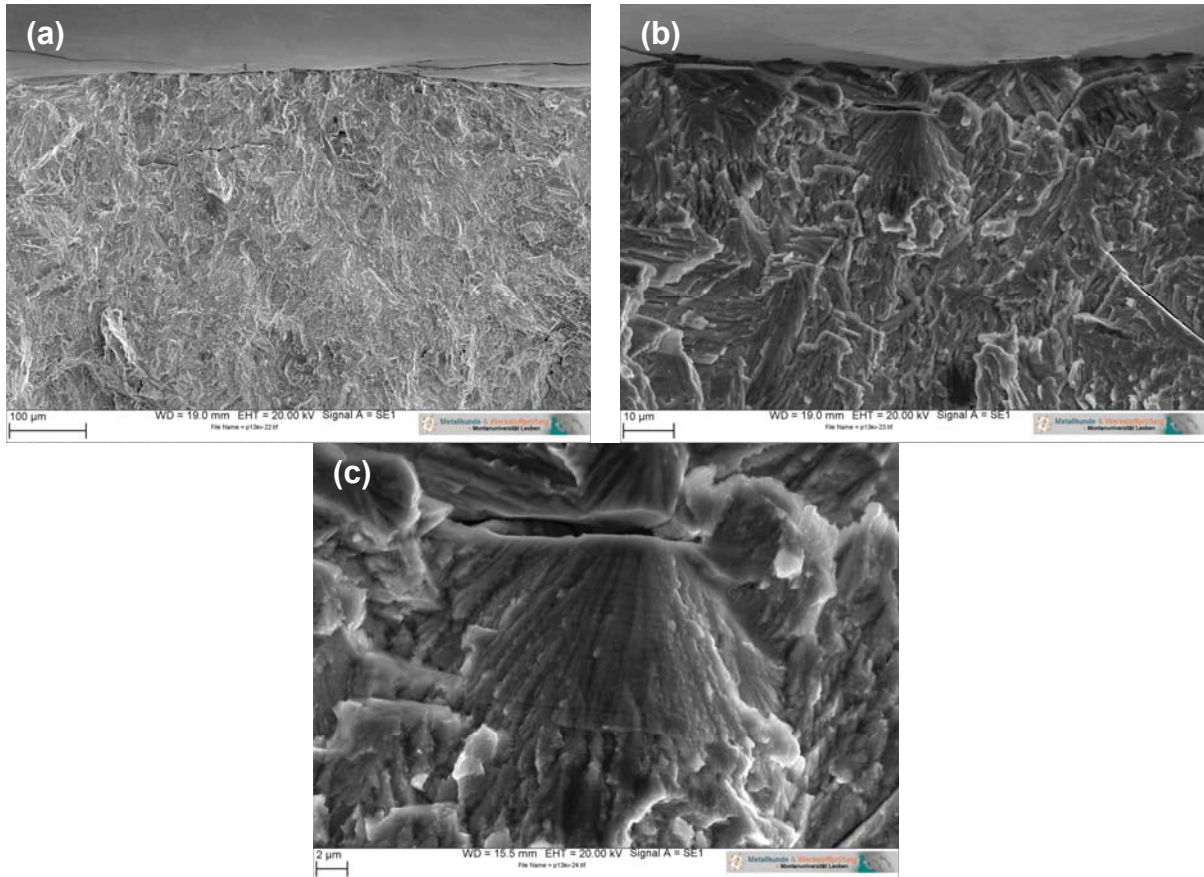


Abb. 4.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,10% As_2O_3 , 120°C, nach 210 min vollständig gebrochen (a) Übersicht Bruchkante (b) Detail Bruchkante (c) Detail Bruchfläche

In **Abb. 4.15 (a)** ist eine Übersichtsaufnahme des Bruchausganges und der transkristallinen Bruchfläche wiedergegeben. **Abb. 4.15 (b)** zeigt eine Detailaufnahme des Bruchausganges. Weiters kann man darin einige parallel zueinander verlaufende Risse in der Bruchfläche erkennen. Allerdings sind es etwas weniger als in reinem CaCl_2 . Diese sind in **Abb. 4.15 (c)** vergrößert dargestellt. Ansonsten sind keine signifikanten Unterschiede zu der Probe in reinem CaCl_2 feststellbar.

In **Tab. 4.6** sind die Standzeiten und die ermittelten Wasserstoffgehalte der einzelnen Versuche aufgelistet. Hierbei ist zu erkennen, dass die Standzeiten im Vergleich zu Versuchen in reinem CaCl_2 im Mittel geringfügig verringert wurden, während der von den Proben aufgenommene Wasserstoff drastisch erhöht wurde.

Tab. 4.6: Standzeiten und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,10% As_2O_3 , 120°C

#	Standzeit [min]	H-Gehalt [ppm]
1	140,0	9,24
2	150,0	9,61
3	205,0	8,06
4	210,0	8,93
5	235,0	7,61
6	240,0	9,79
Mittelwert:	196,7	8,87
Standard-abweichung:	42,4	0,87

4.2.5 SRK Versuche mit 60 Minuten Versuchsdauer

Da die bisherigen Versuche keine exakte Detektierung des Rissbeginns ermöglichten, wurden nun Versuche mit der Selben Verweildauer im Elektrolyten durchgeführt, wobei die Versuchsdauer so gewählt wurde, dass es in keinem der Elektrolyten zu einem Bruch der Proben kommt.

In **Abb. 4.16** sind die Potential – Zeit – Verläufe in den unterschiedlichen Elektrolyten dargestellt. Alle Versuche wurden nach 60 min ohne Bruch der Proben beendet.

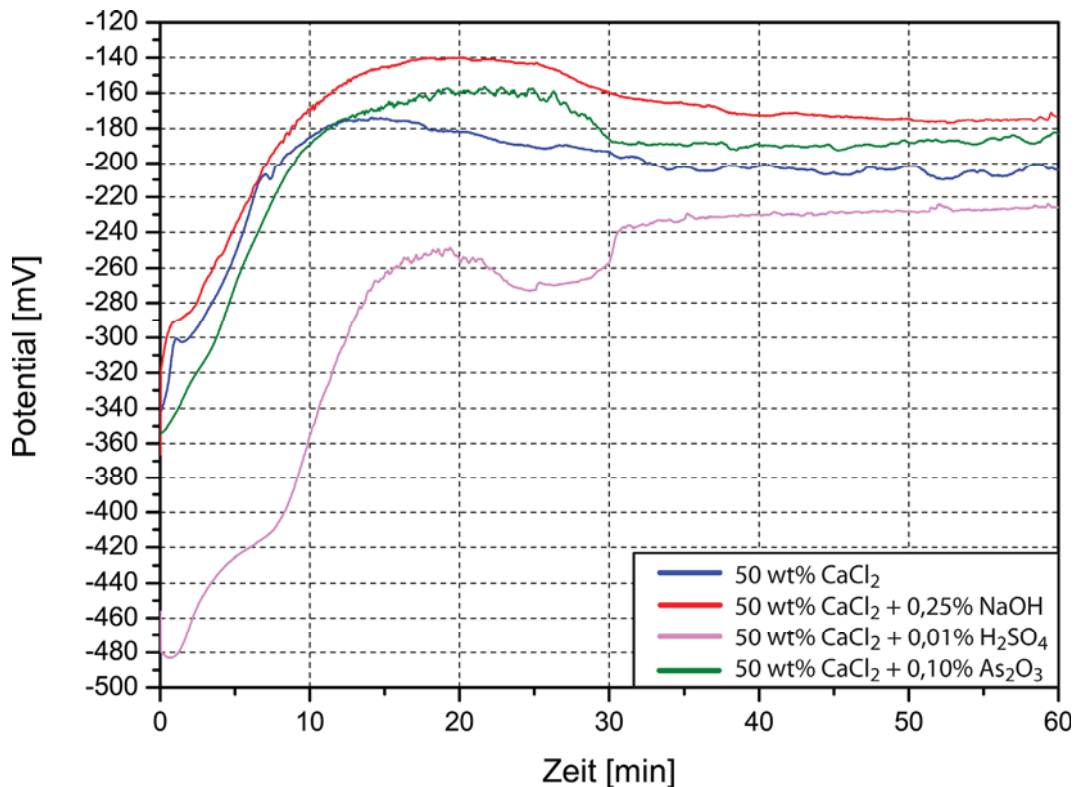


Abb. 4.16: Potential - Zeit - Kurven P556, 27% kaltverfestigt; Versuche nach 60 min ohne Bruch beendet, 120°C

In **Abb. 4.16** ist ersichtlich, dass die Verläufe in reinem CaCl₂ und mit den Zusätzen NaOH und As₂O₃ sehr ähnlich aussehen. Einzig der Verlauf mit 0,01% H₂SO₄ – Zusatz unterscheidet sich merklich, dieser startet bei einem geringeren Potential und nähert sich erst nach ca. 30 min dem Ruhepotential der anderen Kurven an.

Die **Abb. 4.17 - Abb. 4.20** zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der einzelnen Proben. Die Versuche wurden nach 60 min beendet und die Proben mittels Bolzenschneider getrennt. Diese Trennfläche ist in den Abbildungen eingezeichnet.

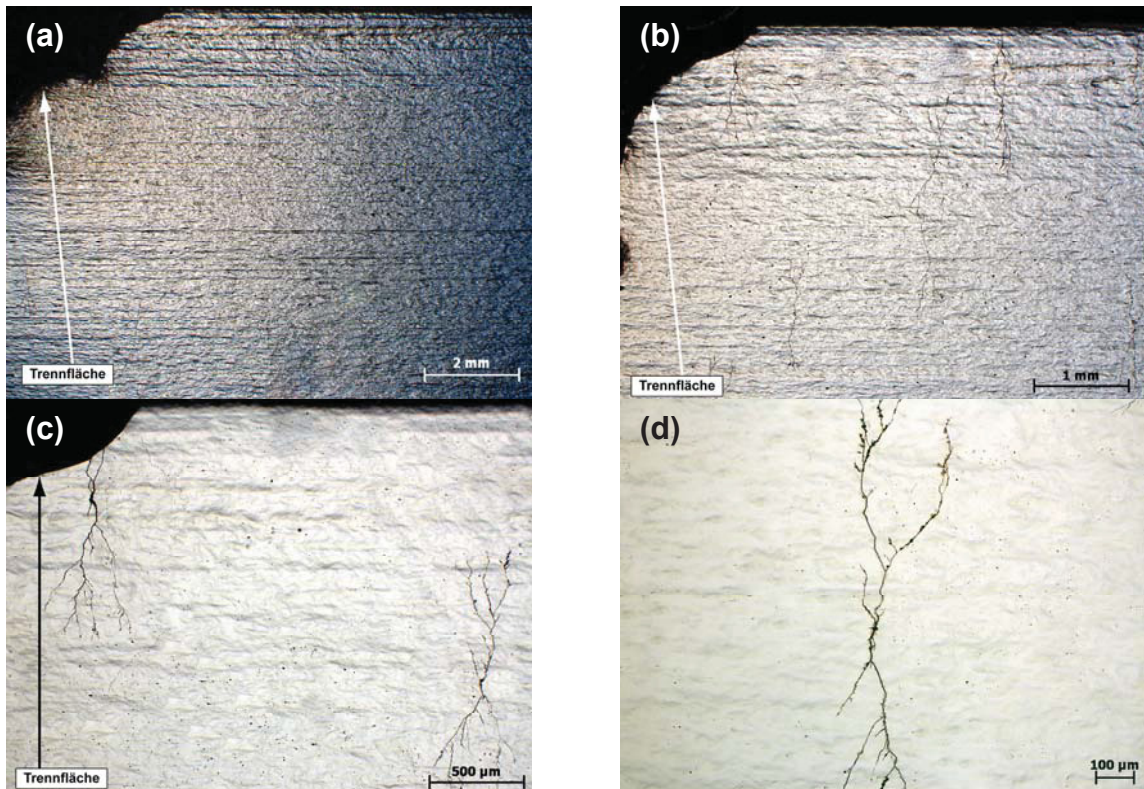


Abb. 4.17: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, Versuch nach 60 min ohne Bruch beendet
 (a) höchstbelasteter Bereich (b) Vergrößerung des höchstbelasteten Bereiches
 (c) Vergrößerung der Trennkante (d) Riss im höchstbelasteten Bereich

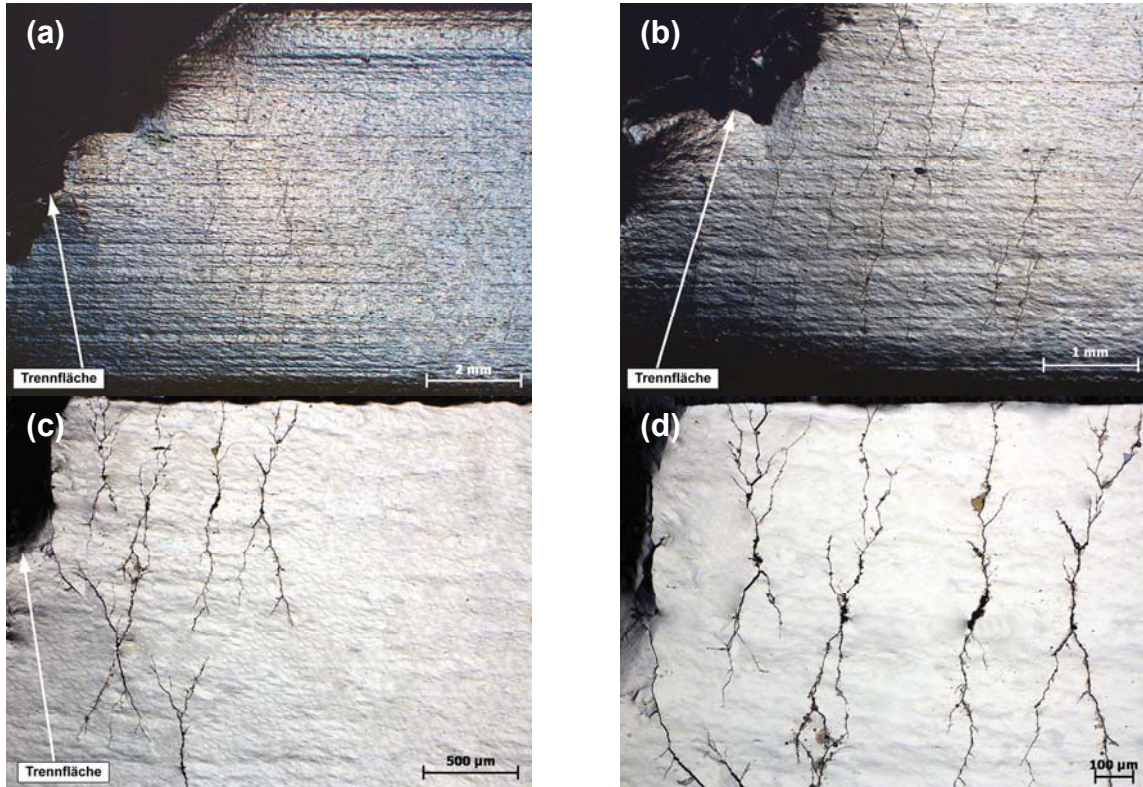


Abb. 4.18: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂ + 0,10% As₂O₃, 120°C, Versuch nach 60 min ohne Bruch beendet
 (a) höchstbelasteter Bereich (b) Vergrößerung des höchstbelasteten Bereiches
 (c) Vergrößerung der Trennkante (d) Risse im Randbereich

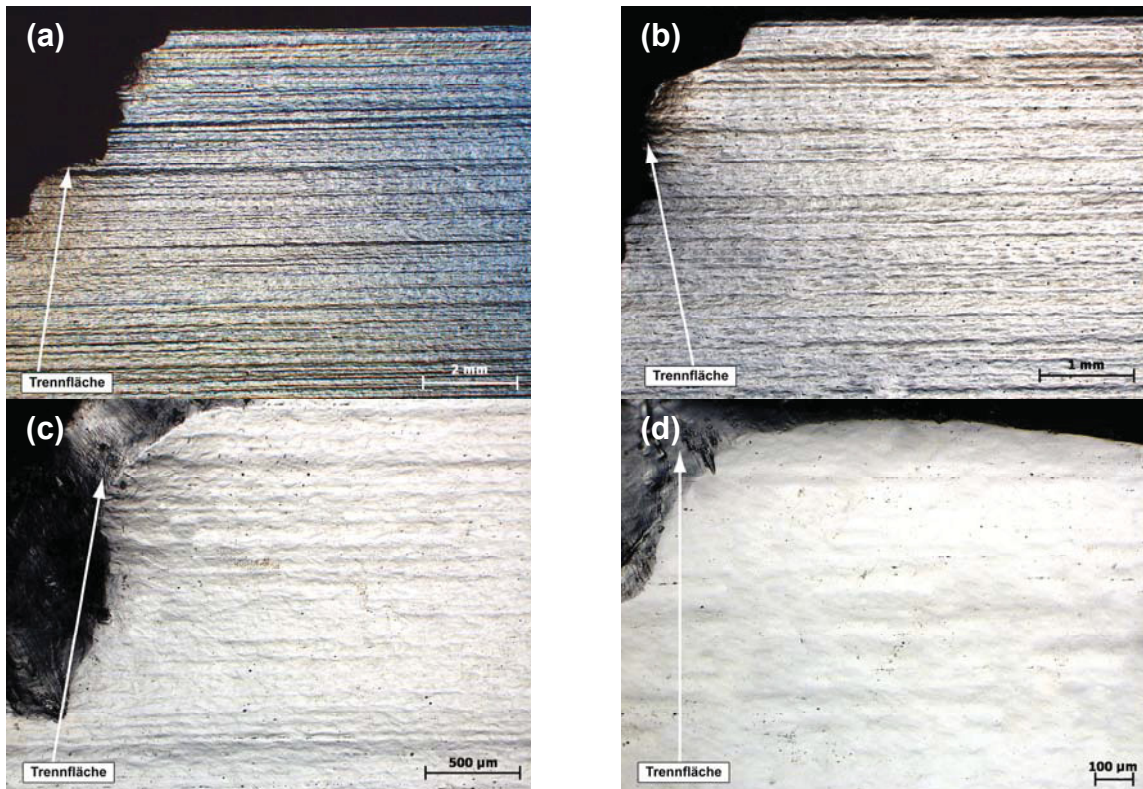


Abb. 4.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,25% NaOH , 120°C, Versuch nach 60 min ohne Bruch beendet (a) höchstbelasteter Bereich (b) Vergrößerung des höchstbelasteten Bereiches (c) Vergrößerung der Trennkante (d) Detail Trennkante

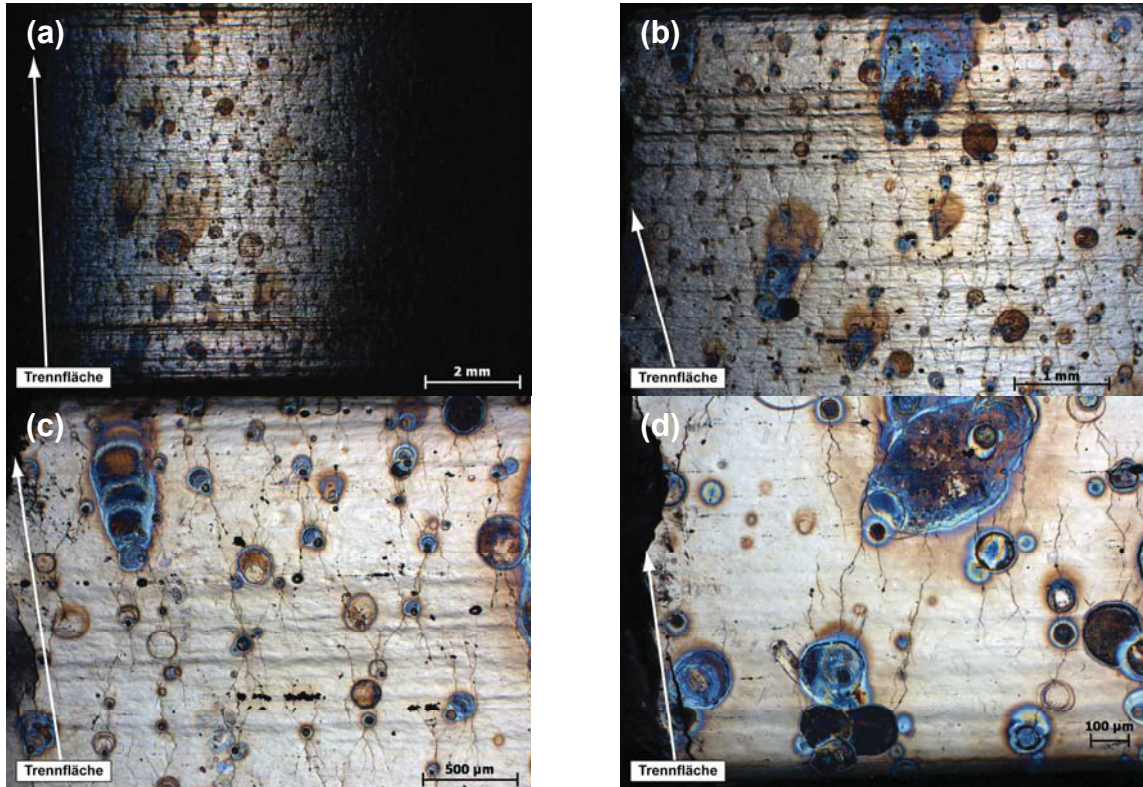


Abb. 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 + 0,01% H_2SO_4 , 120°C, Versuch nach 60 min ohne Bruch beendet (a) höchstbelasteter Bereich (b) Vergrößerung des höchstbelasteten Bereiches (c) Vergrößerung der Trennkante (d) Detail Trennkante

Obwohl die Potential – Zeit – Kurven in reinem CaCl_2 und mit den Zusätzen NaOH und As_2O_3 sehr ähnlich aussehen, unterscheiden sich die lichtmikroskopischen Aufnahmen doch grundlegend voneinander. So sind in reinem CaCl_2 nach 60 min Versuchsdauer bereits einige Risse vorhanden, wie in **Abb. 4.17** ersichtlich ist, wohingegen die Versuche mit As_2O_3 – Zusätzen zu einer merklichen Probenschädigung führen. Wie **Abb. 4.18** zeigt, haben sich in diesem Fall bereits extrem viele und lange Risse gebildet.

Jene Versuche, bei denen dem Elektrolyten NaOH zugesetzt wurde, zeigen im Gegensatz dazu keine bzw. fast keine Risse, wie in **Abb. 4.19** ersichtlich ist. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von geringen Mengen H_2SO_4 zu einer merklichen Probenschädigung, wie aus **Abb. 4.20** hervorgeht. Es bilden sich unter diesen Versuchsbedingungen extrem viele Risse, die sich fast über die gesamte Probenbreite erstrecken. Zusätzlich kommt es zum Auftreten von massiven Korrosionsprodukten an den Risspitzen.

Tab. 4.7: Wasserstoffgehalt eines P556 mit 27% Kaltverfestigung in verschiedenen Elektrolyten nach 60 min ohne Bruch beendet, 120°C

Elektrolyt	pH - Wert	H-Gehalt [ppm]
50 wt% CaCl_2	3,5	4,42
50 wt% CaCl_2 + 0,10% As_2O_3	3,5	6,04
50 wt% CaCl_2 + 0,25% NaOH	6,0	3,71
50 wt% CaCl_2 + 0,01% H_2SO_4	1,0	6,35

In **Tab. 4.7** ist ersichtlich, dass durch die Zugabe von NaOH die Wasserstoffaufnahme des Werkstoffes im Vergleich zu Versuchen in reinem CaCl_2 erniedrigt wird, während die Zugabe von H_2SO_4 oder As_2O_3 zu einer Erhöhung der Wasserstoffaufnahme führen.

Zusätzlich wurden noch REM – Aufnahmen von einer in 50 wt% CaCl₂ eingesetzten Probe erstellt. Auch jener Versuch wurde nach 60 min beendet, allerdings wurde die Probe im Anschluss nicht getrennt, sondern bis zur Untersuchung im Exsikkator gelagert. Die Probe wurde im Rasterelektronenmikroskop liegend gemessen um die Risse an der Zugseite der Probe zu detektieren. Die Aufnahmen sind in **Abb. 4.21** dargestellt.

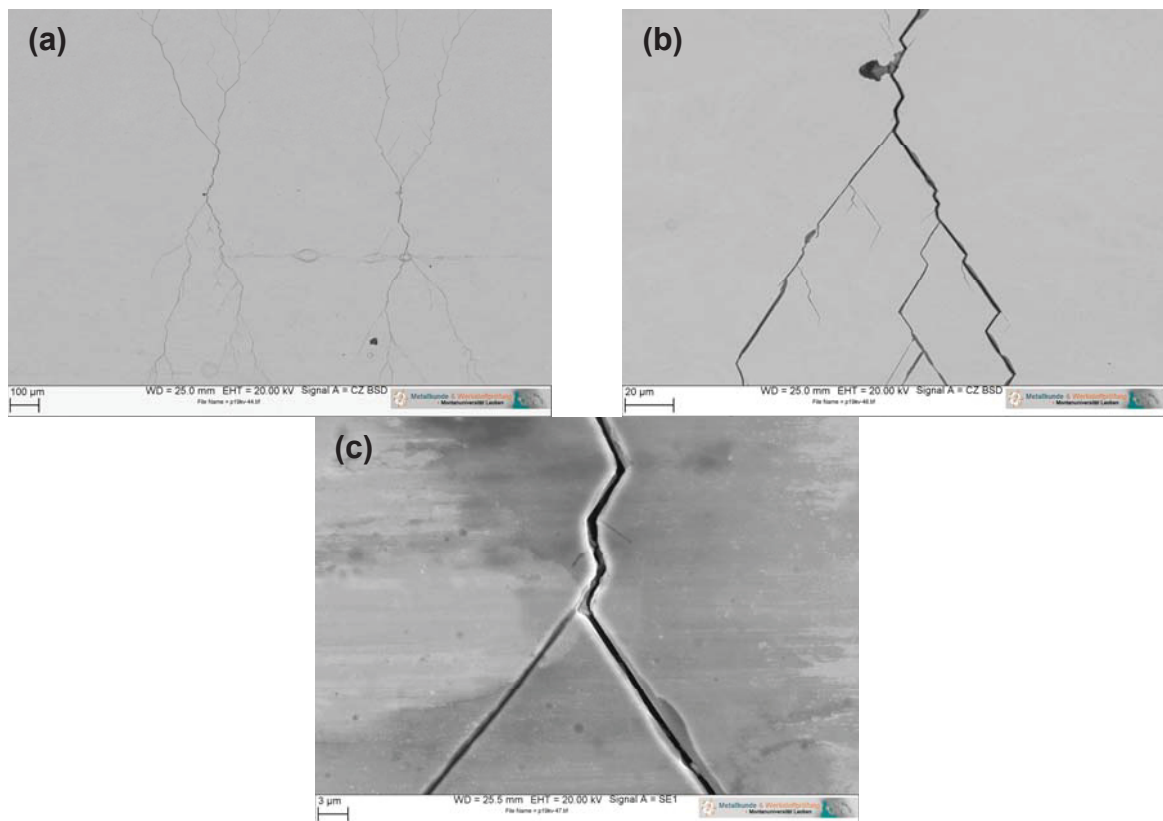


Abb. 4.21: REM – Aufnahmen der Zugseite eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, Versuch nach 60 min ohne Bruch beendet (a) höchstbelasteter Bereich (b) Vergrößerung eines Risses (c) Detail eines Risses

Hierbei erkennt man besonders in **Abb. 4.21 (b)** den extrem scharfkantigen Verlauf der Risse und die nahezu parallele Orientierung der einzelnen Risstufen. Zusätzlich kann man bereits hier leichte Korrosionsprodukte an den Risskanten erkennen.

4.2.6 Stromdichte – Potential - Kurve

In **Abb. 4.22** ist eine Stromdichte – Potential – Kurve in 50 wt% CaCl₂ dargestellt. Die Versuchsdurchführung erfolgte hierbei wieder an einer eingespannten Probe mit einer Durchbiegung von 4,5 mm. Es wurde zuerst das Ruhepotential über eine Dauer von 60 min gemessen, danach das Potential sprunghaft auf -500mV erniedrigt und nun mit einem Potentialvorschub von 150 mV/h gesteigert.

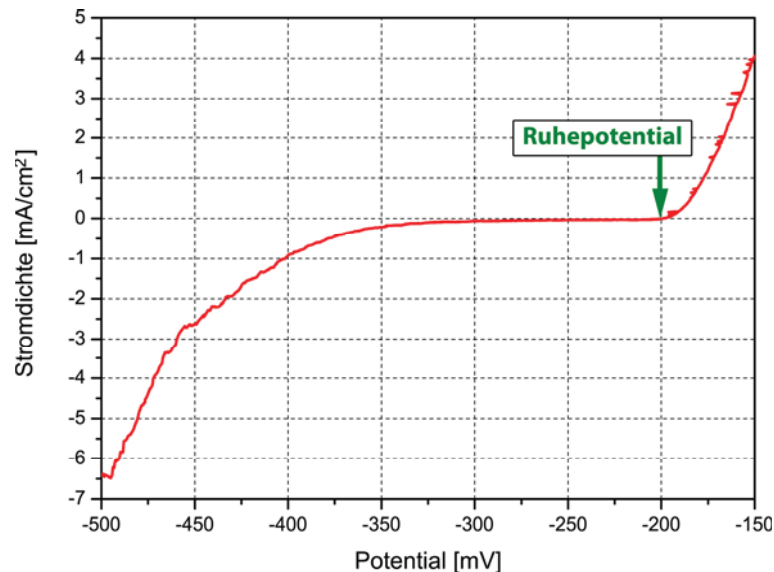


Abb. 4.22: Stromdichte - Potential - Kurve P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, 4,50 mm Durchbiegung, Potentialvorschub 150 mV/h

Auffällig ist hierbei, dass sich die Stromdichte unterhalb des Ruhepotentials über einen relativ großen Bereich fast nicht ändert und erst ab ca. -350mV stark absinkt. Oberhalb des Ruhepotentials steigt die Stromdichte dagegen sofort sehr stark an. In diesem Bereich kommt es bereits bei relativ geringer Potentialveränderung zu einer starken anodischen Metallauflösung. Um diesen Einfluss relativ gering zu halten, wurde für die nachfolgende anodisch potentiostatische Polarisierung nur eine relativ geringe Potentialdifferenz von +20mV bezüglich des Ruhepotentials gewählt.

4.2.7 SRK Versuche in CaCl_2 + anodische Polarisation

4.2.7.1 Anodisch Potentiostatische Polarisation

In **Abb. 4.23** ist das Potential, der Strom sowie die Stromdichte über die Zeit aufgetragen. Dabei wurde die Probe nach 60 min um eine Potentialdifferenz von +20mV bezüglich des Ruhepotentials polarisiert.

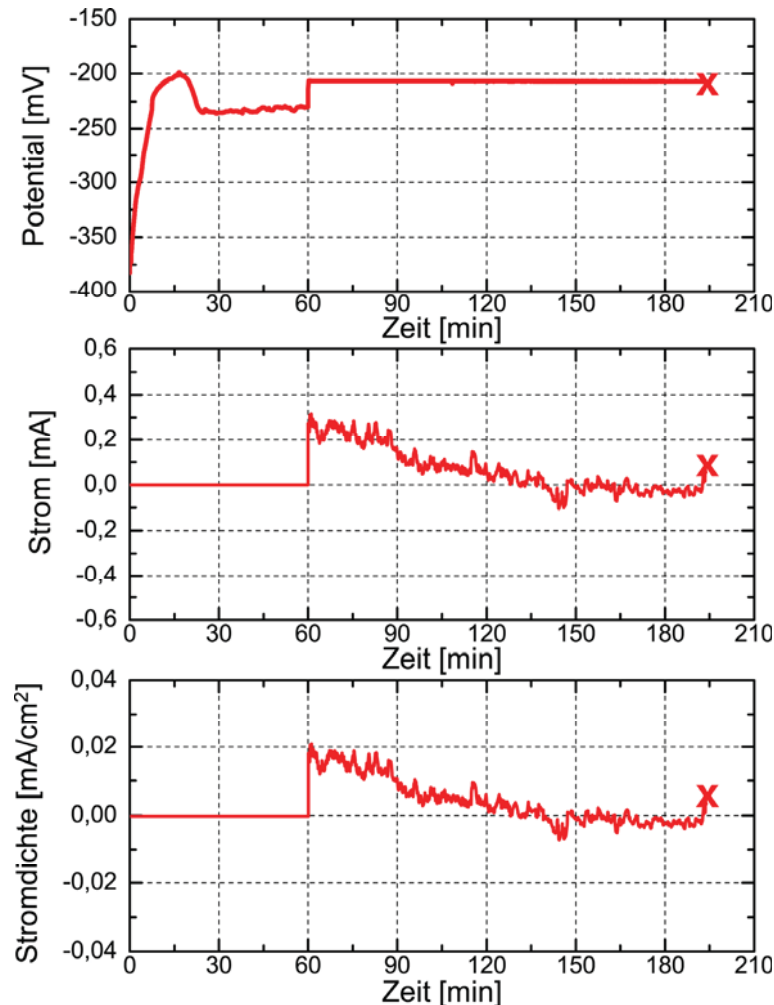


Abb. 4.23: Anodisch potentiostatische Polarisation nach 60 min auf +20mV bezüglich Ruhepotential, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 , 120°C

Wie schon zuvor erwähnt wurde hier eine relativ geringe Polarisation von +20mV gewählt wurde, um den Einfluss der anodischen Metallauflösung gering zu halten. Allerdings bestand dadurch das Problem, dass es trotz anodischer Polarisation bezüglich des Ruhepotentials zu einer zeitweiligen kathodischen Polarisation der Proben gekommen ist, wie aus der Strom – Zeit – Kurve hervorgeht, wo der Strom kurzzeitig negativ wird. Die Ursache dafür liegt in der Potentialänderung der Probe während des Versuches. Um diesen Einfluss zu vermeiden und die

Versuchsdurchführung trotzdem nur mit relativ geringer elektrischer Beladung durchzuführen wurden die weiteren Proben anodisch galvanostatisch beladen.

Abb. 4.24 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen einer anodisch potentiostatisch polarisierten Probe, welche nach 60 min auf +20mV bezüglich des Ruhepotentials polarisiert wurde.

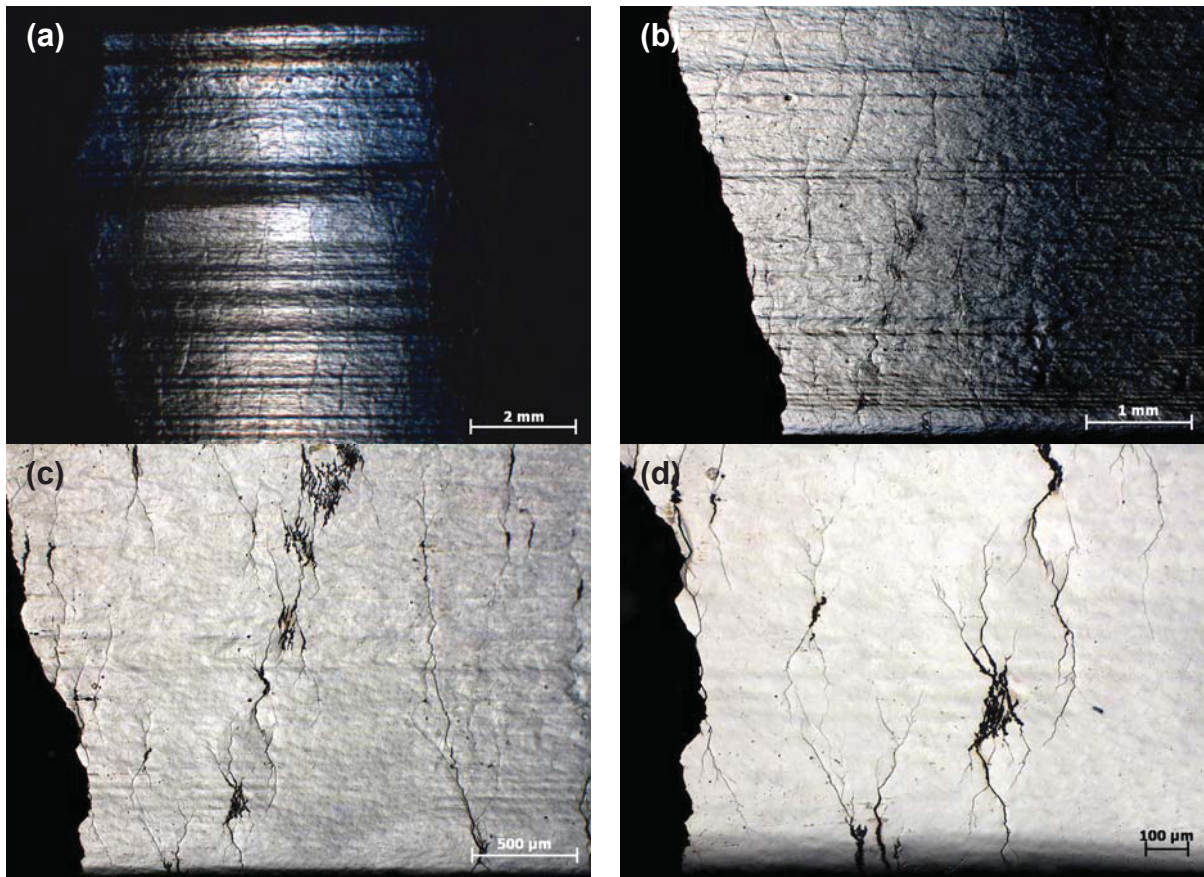


Abb. 4.24: Lichtmikroskopische Aufnahmen, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, Anodisch potentiostatische Polarisation nach 60 min auf +20mV bezüglich Ruhepotential, Probe nach 190 min vollständig gebrochen
(a) Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich (b) Bruchkante (c) Vergrößerung der Bruchkante (d) Detail Bruchkante

Vergleicht man die Aufnahmen in **Abb. 4.24** mit jenen in **Abb. 4.4**, so zeigen die Proben mit anodisch potentiostatischer Polarisation ein merklich stärker ausgeprägtes Rissbild als ohne Polarisation. Auffällig ist auch noch die anodische Metallauflösung im Bereich der Risse, wie aus **Abb. 4.24 (c)** und **(d)** hervorgeht.

4.2.7.2 Anodisch Galvanostatische Polarisation

Wegen der zuvor erwähnten Gründe wurde nun eine anodisch galvanostatische Polarisation der Proben durchgeführt. In **Abb. 4.25** sind für verschiedene Proben das Potential, der Strom und die Stromdichte über die Zeit aufgetragen. Diese wurden nach 60 min auf $+0,02\text{mA/cm}^2$ polarisiert.

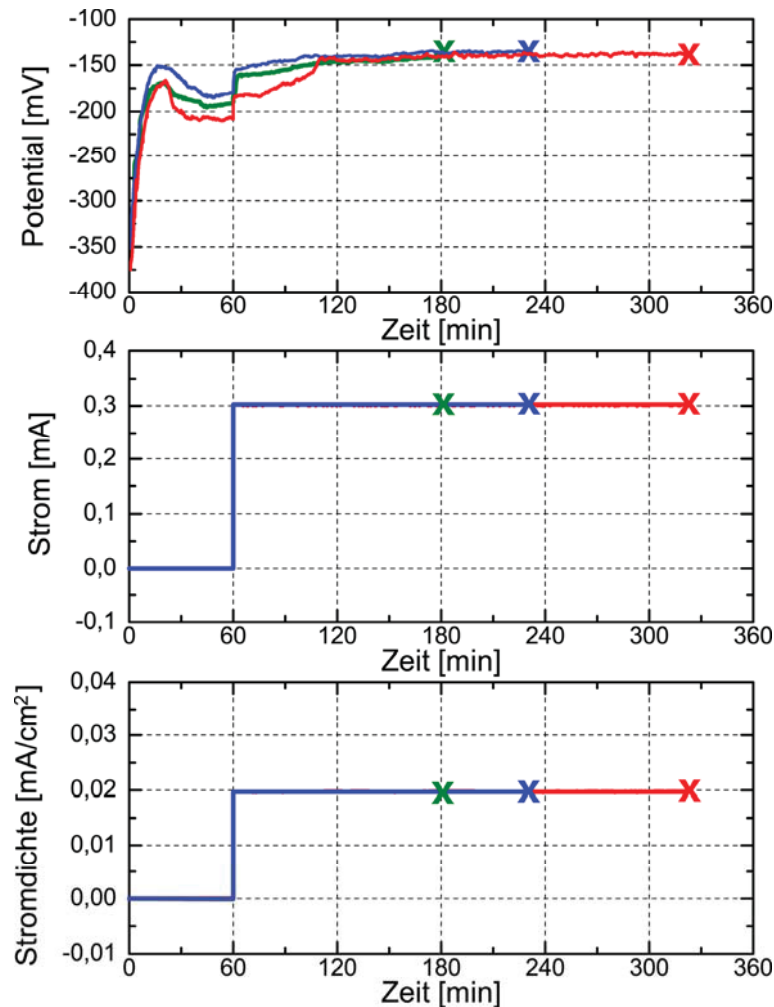


Abb. 4.25: Anodisch galvanostatische Polarisation nach 60 min auf $+0,02\text{mA/cm}^2$ bezüglich Ruhepotential, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 , 120°C

Die einzelnen Verläufe zeigen dabei kaum signifikante Unterschiede, einzig die Standzeit der Proben unterliegt leichten Schwankungen.

In **Abb. 4.26** sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer nach 60 min anodisch galvanostatisch polarisierten Probe dargestellt.

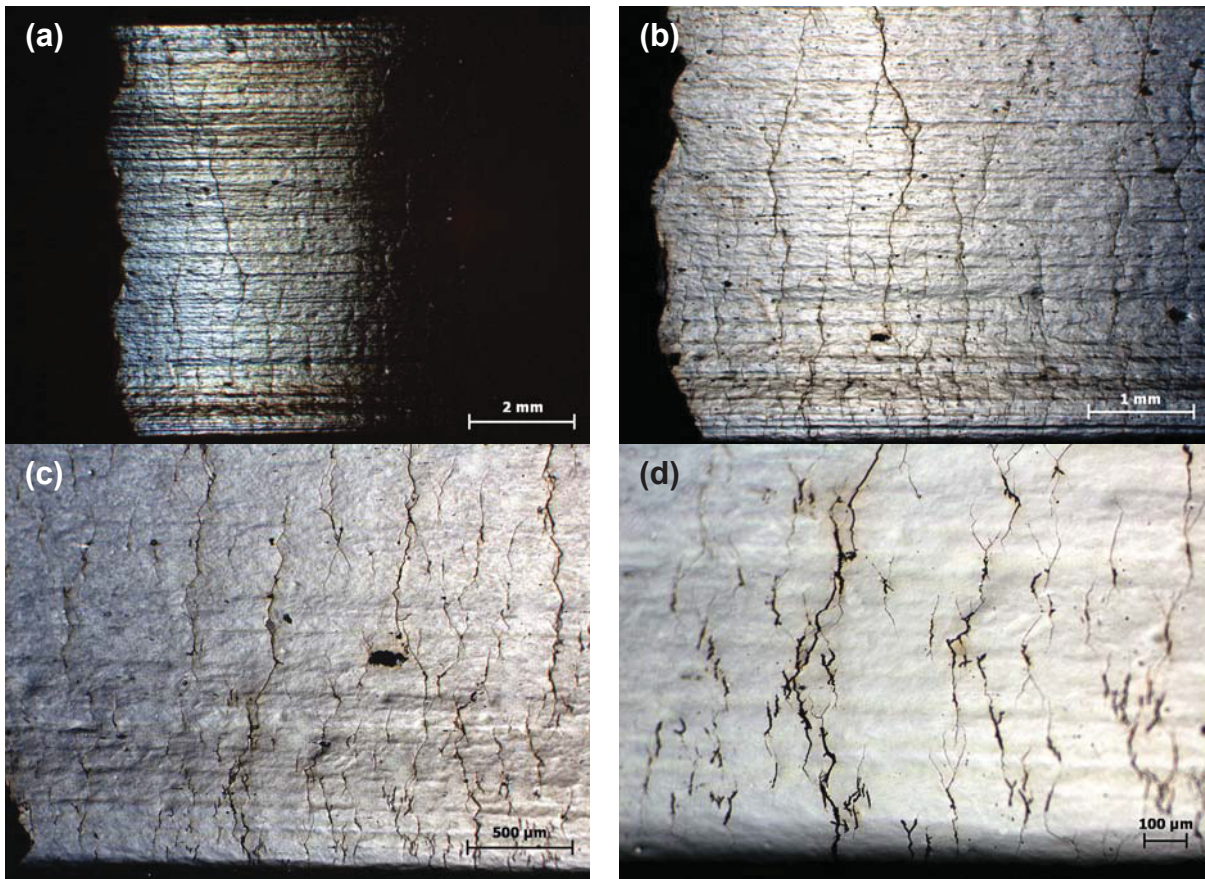


Abb. 4.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, Anodisch galvanostatische Polarisation nach 60 min auf +0,02mA/cm² bezüglich Ruhepotential, Probe nach 235 min vollständig gebrochen
(a) Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich **(b)** Bruchkante **(c)** Vergrößerung des Randbereiches **(d)** Detail des Randbereiches

Durch die anodisch galvanostatische Polarisation der Proben, weisen diese extrem viele Risse mit zusätzlicher anodischer Metallauflösung auf, was einen signifikanten Unterschied zu Proben ohne Beladung darstellt. Selbst jene Proben, welche anodisch potentiostatisch polarisiert wurden, weisen eine geringere Rissdichte auf, wie der Vergleich mit **Abb. 4.24** zeigt.

In **Tab. 4.8** sind die Standzeiten und die ermittelten Wasserstoffgehalte der einzelnen Versuche mit anodischer Polarisation dargestellt.

Tab. 4.8: Standzeiten und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, anodische Polarisation

#	Polarisation	Standzeit [min]	H-Gehalt [ppm]
Potentiostatisch			
1	+20 mV	190,0	5,60
Galvanostatisch			
2	+0,02 mA/cm ²	180,0	7,85
3	+0,02 mA/cm ²	235,0	7,70
4	+0,02 mA/cm ²	320,0	8,20
Mittelwert:		245,0	7,92
Standardabweichung:		70,5	0,26

Ein Vergleich von **Tab. 4.8** mit **Tab. 4.2** zeigt, dass es durch eine anodisch potentiostatische Polarisation zu keinen signifikanten Unterschieden der Standzeiten und des Wasserstoffgehaltes gekommen ist, obwohl wie schon zuvor erwähnt die Werkstoffschädigung merklich gesteigert wurde.

Durch die anodisch galvanostatische Polarisation wurde die Standzeit der Proben auch nicht merklich beeinflusst, aber der von den Proben aufgenommene Wasserstoff wurde geringfügig erhöht. Zusätzlich wurde auch eine erheblich größere Werkstoffschädigung hervorgerufen.

4.2.8 SRK Versuche in CaCl_2 + kathodische Polarisation

4.2.8.1 Kathodisch Potentiostatische Polarisation

In **Abb. 4.27** ist das Potential, der Strom sowie die Stromdichte über die Zeit aufgetragen. Dabei wurde die Probe nach 60 min um eine Potentialdifferenz von -20mV bezüglich des Ruhepotentials polarisiert um die Vergleichbarkeit mit der anodisch potentiostatischen Polarisation zu gewährleisten.

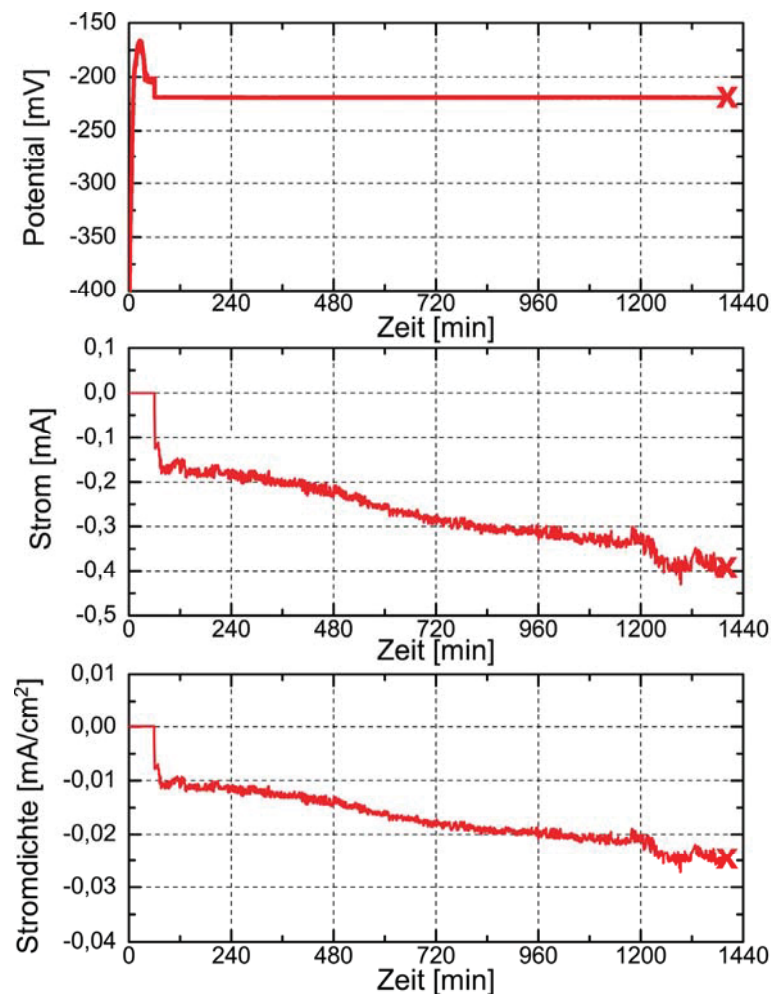


Abb. 4.27: Kathodisch potentiostatische Polarisation nach 60 min auf -20mV bezüglich Ruhepotential, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 , 120°C

In **Abb. 4.27** ist ersichtlich, dass es während des Versuches zu einem Stromanstieg kommt, der beim Polarisationsbeginn bei ca. -0,2mA startet und sich bis zum Versuchende fast verdoppelt und einen Wert von ca. -0,4mA erreicht.

Abb. 4.28 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen einer kathodisch potentiostatisch polarisierten Probe, welche nach 60 min auf -20mV bezüglich des Ruhepotentials polarisiert wurde.

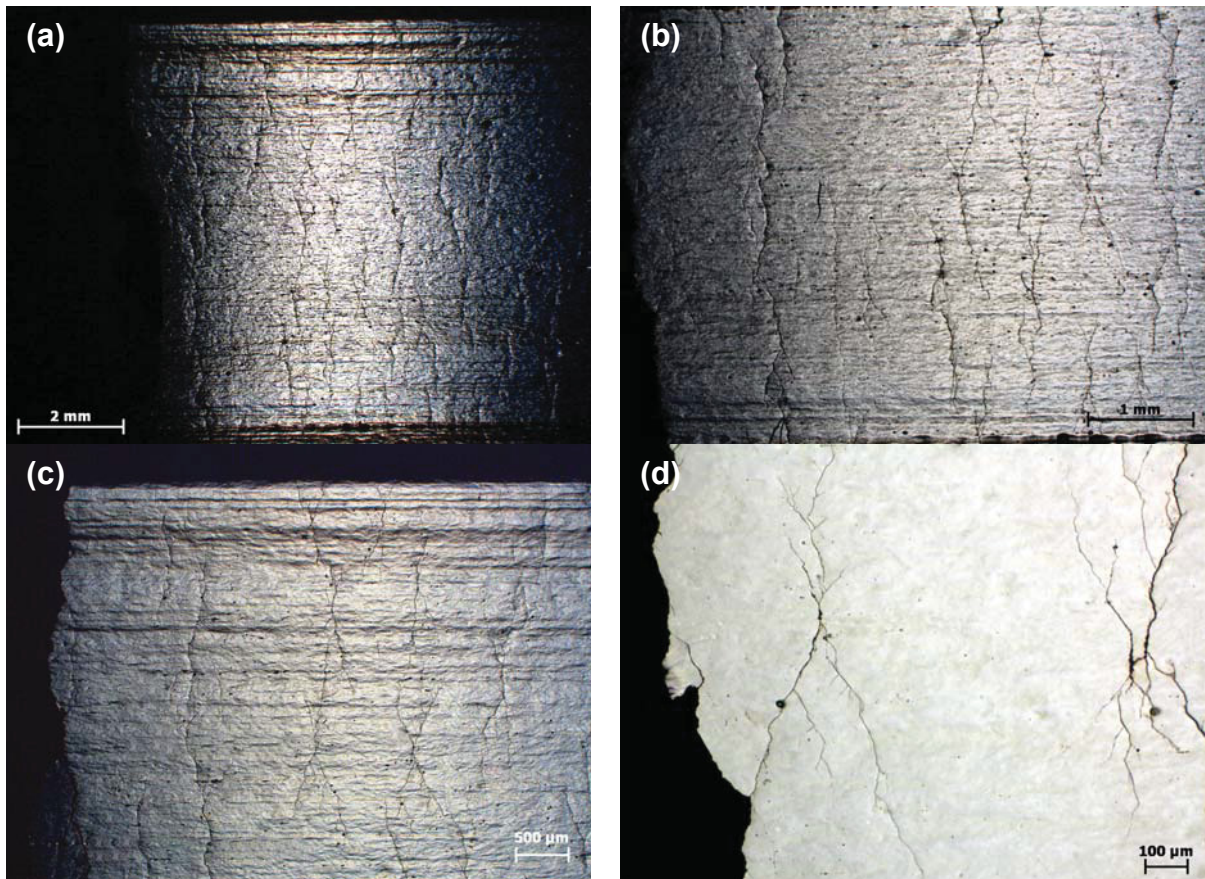


Abb. 4.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, Kathodisch potentiostatische Polarisation nach 60 min auf -20mV bezüglich Ruhepotential **(a)** Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich **(b)** Bruchkante **(c)** Vergrößerung des Randbereiches **(d)** Detail des vermutlichen Bruchausganges

Der Vergleich von **Abb. 4.28** mit **Abb. 4.4** zeigt, dass die Proben durch die kathodisch potentiostatische Polarisation erheblich mehr Risse aufweisen als ohne elektrische Beladung. Die Risse verlaufen dabei teilweise sogar über die gesamte Probenbreite und zeigen ein stark verzweigtes Rissbild. Dieses Rissbild ist vergleichbar mit jenem, dass durch anodisch potentiostatische Polarisation verursacht wurde, wie ein Vergleich mit **Abb. 4.24** zeigt. Allerdings ist im Fall der kathodischen Beladung keine Metallauflösung an den Rissen zu erkennen, wie dies durch die anodische Beladung der Fall ist.

4.2.8.2 Kathodisch Galvanostatische Polarisation

Aufgrund des starken Stromanstieges während der kathodisch potentiostatischen Versuche und um die Vergleichbarkeit mit den anodischen Polarisationsversuchen zu gewährleisten, wurde nun auch eine kathodisch galvanostatische Polarisation der Proben durchgeführt. In **Abb. 4.29** ist das Potential, der Strom und die Stromdichte über die Versuchsdauer dargestellt. Alle Proben wurden dabei nach 60 min auf $-0,02\text{mA/cm}^2$ bezüglich des Ruhepotentials polarisiert.

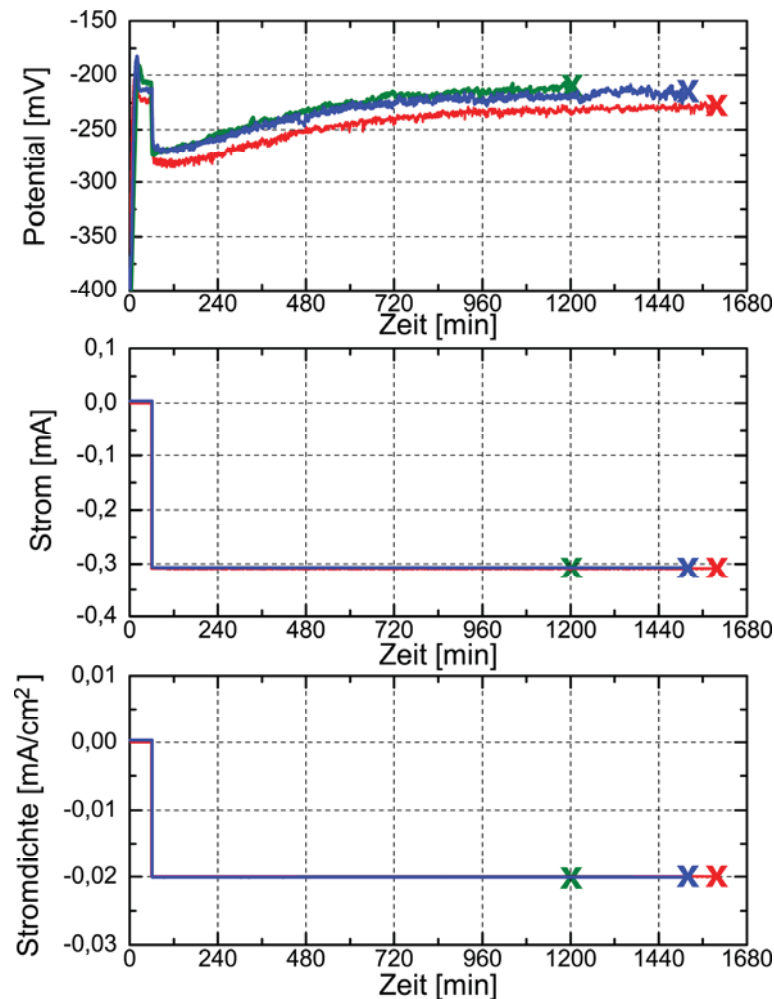


Abb. 4.29: Kathodisch galvanostatische Polarisation nach 60 min auf $-0,02\text{mA/cm}^2$ bezüglich Ruhepotential, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl_2 , 120°C

Die Verläufe der einzelnen Kurven sind auch in diesem Fall sehr ähnlich und unterscheiden sich nicht merklich voneinander. In **Abb. 4.30** sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer nach 60 min kathodisch galvanostatisch polarisierten Probe dargestellt.

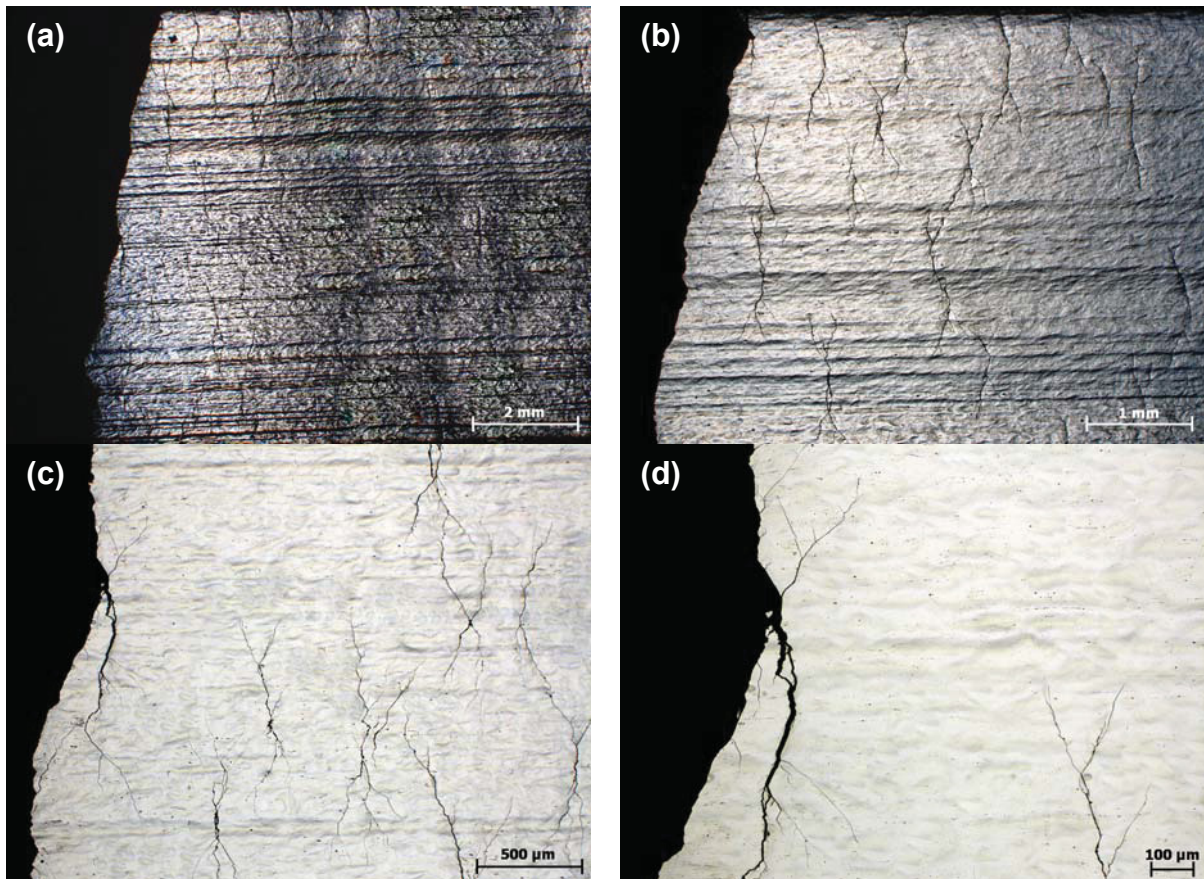


Abb. 4.30: Lichtmikroskopische Aufnahmen, P556 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, Kathodisch galvanostatische Polarisation nach 60 min auf -0,02mA/cm² bezüglich Ruhepotential (a) Bruchkante mit höchstbelastetem Bereich (b) Bruchkante (c) Vergrößerung des Bruchausganges (d) Detail des Bruchausganges

Auch in diesem Fall zeigt der Vergleich von **Abb. 4.30** mit **Abb. 4.4**, dass es durch die kathodisch galvanostatische Polarisation zu einer Erhöhung der Rissdichte und somit zu erhöhter Probenschädigung gekommen ist. Diese Schädigung ist allerdings etwas geringer als jene welche durch die kathodisch potentiostatische Polarisation hervorgerufen wurde. So wurden nun keine Risse gefunden, welche sich über die gesamte Probenbreite erstrecken.

In **Tab. 4.9** sind die Standzeiten und die ermittelten Wasserstoffgehalte der einzelnen Versuche mit kathodischer Polarisation dargestellt.

Tab. 4.9: Standzeiten und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C, kathodische Polarisation

#	Polarisation	Standzeit [min]	H-Gehalt [ppm]
Potentiostatisch			
1	-20 mV	1400,0	6,22
Galvanostatisch			
2	-0,02 mA/cm ²	1200,0	7,24
3	-0,02 mA/cm ²	1515,0	7,59
4	-0,02 mA/cm ²	1600,0	7,92
Mittelwert:		1438,3	7,58
Standardabweichung:		210,7	0,34

Aus **Tab. 4.9** ist ersichtlich, dass sich die Standzeiten der Proben sowohl durch kathodisch potentiostatische als auch durch kathodisch galvanostatische Polarisation drastisch erhöhen lässt, wobei zwischen diesen beiden Versuchen kein merklicher Unterschied besteht. Der Vergleich mit **Tab. 4.2** zeigt, dass der von den Proben aufgenommene Wasserstoff durch die galvanostatische Polarisation geringfügig höher ist, als ohne elektrische Beladung, wohingegen die potentiostatische Polarisation zu keiner signifikanten Erhöhung des Wasserstoffgehaltes geführt hat.

5. Diskussion

Anhand der durchgeführten Versuche ist ersichtlich, dass es in dem untersuchten Werkstoff/Korrosionsmedium – System zum auftreten von Spannungsrisskorrosion kommen kann, da der Großteil der Proben unter diesem Mechanismus versagt hat.

Betrachtet man die durchgeführten Untersuchungen mit einer identischen Versuchsdauer von 60 min so zeigen vor allem die Potentialverläufe in reinem CaCl_2 und jenen mit As_2O_3 oder NaOH Zugabe kaum Unterschiede. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen dabei aber ein völlig unterschiedliches Rissbild, wie in den **Abb. 4.17** bis **Abb. 4.19** ersichtlich ist. Somit kann festgestellt werden, dass sich die Potentialmessung nicht zur Rissdetektierung eignet.

Um nun zu beurteilen ob Wasserstoff einen gewissen Einfluss auf die chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion austenitischer Stähle hat oder nicht, muss zuerst geklärt werden, ob die betreffenden Stähle überhaupt in der Lage sind, Wasserstoff aus der Umgebung aufzunehmen. Sollte dies nicht der Fall sein, liegt auch die Vermutung nahe, dass der Wasserstoff keinen, oder nur geringfügigen Einfluss auf die SRK hat.

Vergleicht man dazu den Wasserstoffgehalt des Ausgangsmaterials mit jenen Proben, welche ohne mechanische Spannung im CaCl_2 ausgelagert wurden sieht man sehr gut, dass der Werkstoff durchaus in der Lage ist, Wasserstoff aus der Umgebung zu absorbieren. Als Ausgangsmaterial wurden dazu die Ergebnisse der Biegeversuche an Luft herangezogen. Dabei ist bereits nach kürzester Verweildauer der spannungslosen Proben im Elektrolyt eine deutliche Steigerung des aufgenommenen Wasserstoffes im Vergleich zum Ausgangsmaterial feststellbar. Dieser erhöht sich mit fortschreitender Versuchsdauer, allerdings in relativ geringem Ausmaß. Zusätzlich konnte durch eine längere Versuchsdauer gezeigt werden, dass es wie schon erwartet zu keinem Materialversagen ohne mechanische Belastung in Folge SRK kommt.

Erst durch aufbringen einer mechanischen Belastung wurde der Wasserstoffgehalt der Proben signifikant erhöht und führte auch zu einem Versagen der Proben infolge von SRK.

Diese Ergebnisse sind in **Abb. 5.1** zusammengefasst.

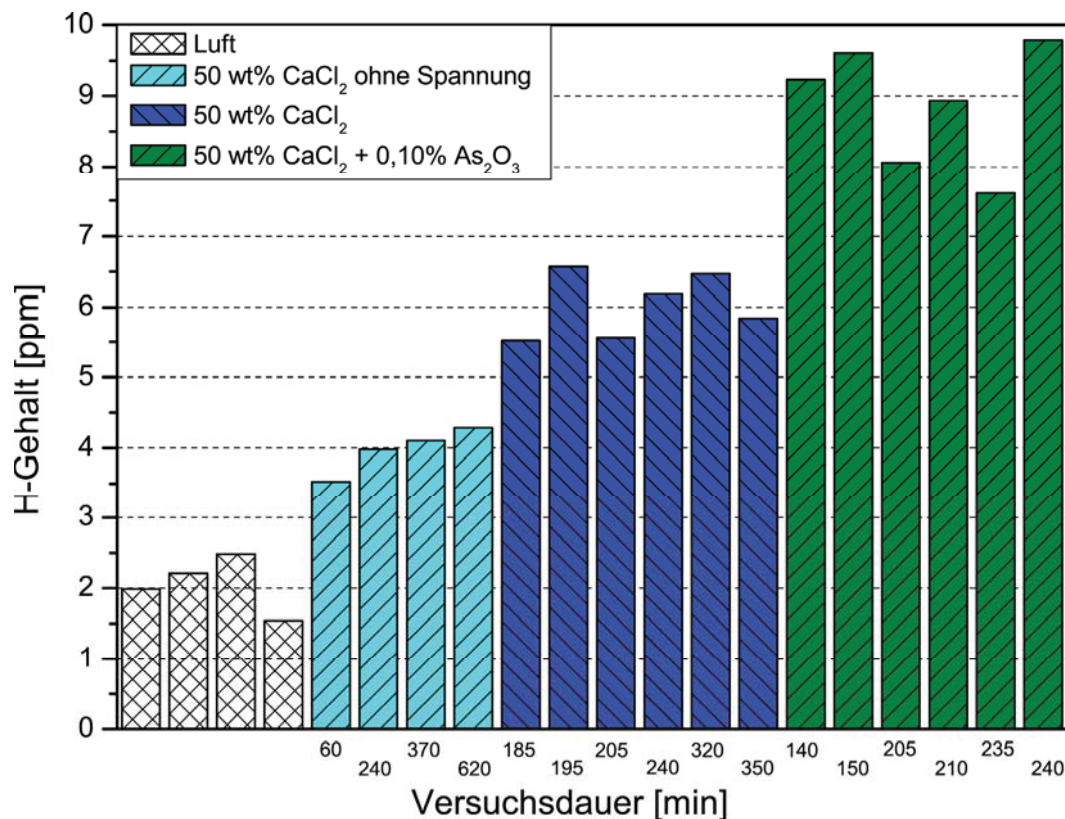


Abb. 5.1: Promotor- und Spannungseinfluss auf den Wasserstoffgehalt eines P556 mit 27% Kaltverfestigung; die Versuche an Luft oder ohne angelegte mechanische Spannung führten zu keinem Bauteilversagen, die restlichen Proben sind nach der angegebenen Zeit vollständig gebrochen; die Versuche an Luft wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die übrigen bei 120°C

Weiters sind in dieser Grafik die Auswirkungen der As_2O_3 Zugabe als Promotor auf die Standzeit und den von den Proben aufgenommenen Wasserstoffgehalt dargestellt. Es zeigt sich, dass die Zugabe von As_2O_3 als Promotor sehr negative Auswirkungen auf die SRK – Beständigkeit hat. Die Untersuchung der gebrochenen Proben zeigt, dass es dabei zu einer drastisch erhöhten Werkstoffschädigung kommt, wie in **Abb. 4.14** ersichtlich ist. Zusätzlich wurde auch die Standzeit der Proben geringfügig verringert, aber der vom Werkstoff aufgenommene Wasserstoff wurde drastisch erhöht. Der Grund hierfür dürfte die Hemmung der Rekombination von molekularem Wasserstoff (H_{ads}) zu atomarem Wasserstoff (H_2) sein.

Betrachtet man die Werkstoffschädigung so liegt die Vermutung nahe, dass der von den Proben aufgenommene Wasserstoff einen erheblichen Einfluss auf die SRK hat, auch wenn die Standzeit nur geringfügig verringert wurde.

Abb. 5.2 zeigt eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit unterschiedlichen pH – Werten. Dabei kam es nur bei den Versuchen in reinem CaCl_2 und bei den Versuchen mit geringen H_2SO_4 oder NaOH – Zusätzen zu SRK. Im Gegensatz dazu führte die Zugabe von höheren H_2SO_4 Zusätzen zu einem gleichförmigen Probenangriff und ein Bruch dieser Proben trat in diesem Fall nicht auf.

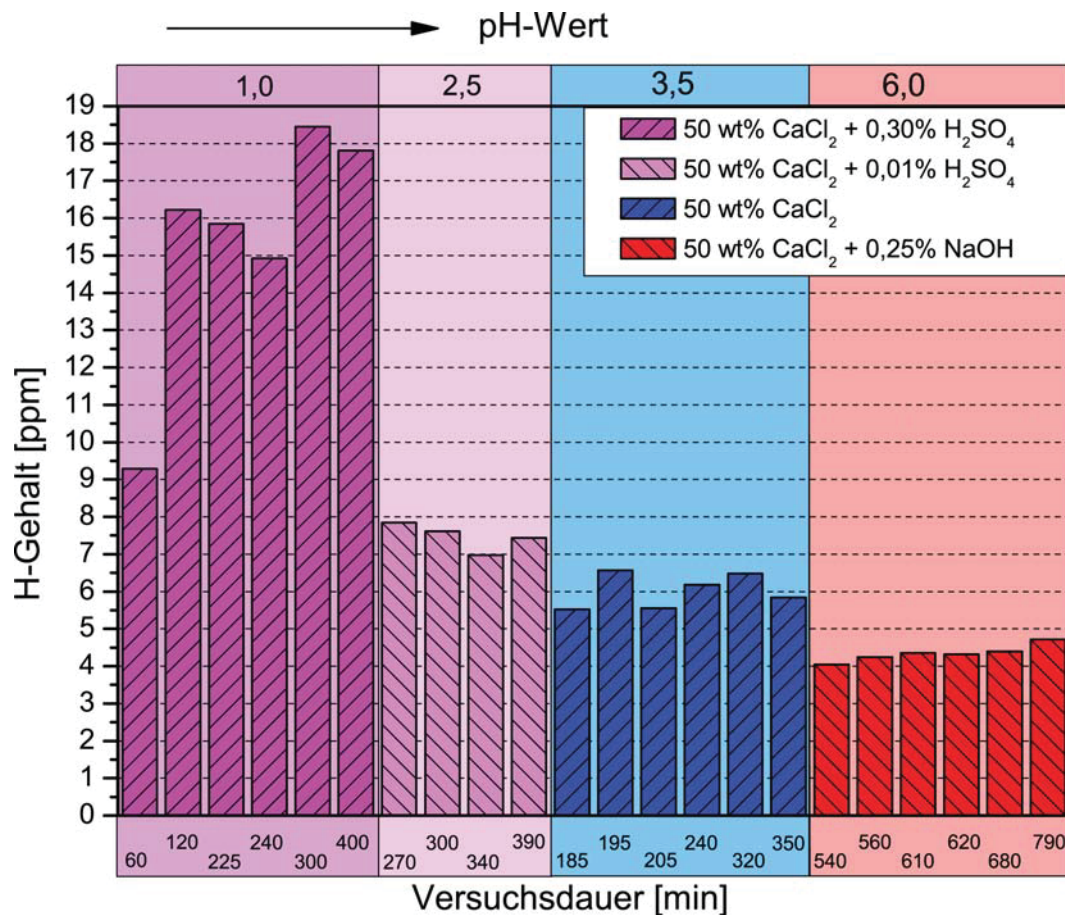


Abb. 5.2: Einfluss des pH - Wertes auf die Standzeit und den Wasserstoffgehalt eines P556 mit 27% Kaltverfestigung, 120°C; die Versuche mit 0,30% H_2SO_4 Zusätzen führten nicht zum Bauteilversagen, die restlichen Proben sind nach der angegebenen Zeit vollständig gebrochen

Es ist hier deutlich zu erkennen, dass durch eine Erhöhung des pH – Wertes die Standzeit der Proben signifikant erhöht wurde und gleichzeitig der von den Proben aufgenommene Wasserstoff verringert wurde. Ebenfalls zeigt ein Vergleich von **Abb. 4.4** mit **Abb. 4.7**, dass es durch die pH – Wert Erhöhung zu einer Reduktion der Werkstoffschädigung kommt. Dadurch lässt sich feststellen, dass die SRK – Empfindlichkeit mit höherem pH – Wert sinkt, was sich auch mit anderen Untersuchungen deckt [35-36].

Im Gegensatz dazu wird durch eine pH – Werterniedrigung der von den Proben aufgenommenen Wasserstoff merklich erhöht.

In **Abb. 5.3** sind Daten der einzelnen Versuche zusammengefasst. Es sind dazu stets die Mittelwerte der Messdaten berechnet worden und die zugehörigen Standardabweichungen als Fehlerbalken eingezeichnet. Die Versuche mit höheren H_2SO_4 Zusätzen wurden in diesem Fall nicht berücksichtigt, da es dabei zu keinem Werkstoffversagen gekommen ist und somit keine Standzeiten bekannt sind. Ein einzeichnen der Versuchsdauer wäre daher nicht sinnvoll. Das Selbe gilt für die Versuche an Luft oder jene welche ohne das Aufbringen einer mechanischen Belastung durchgeführt wurden.

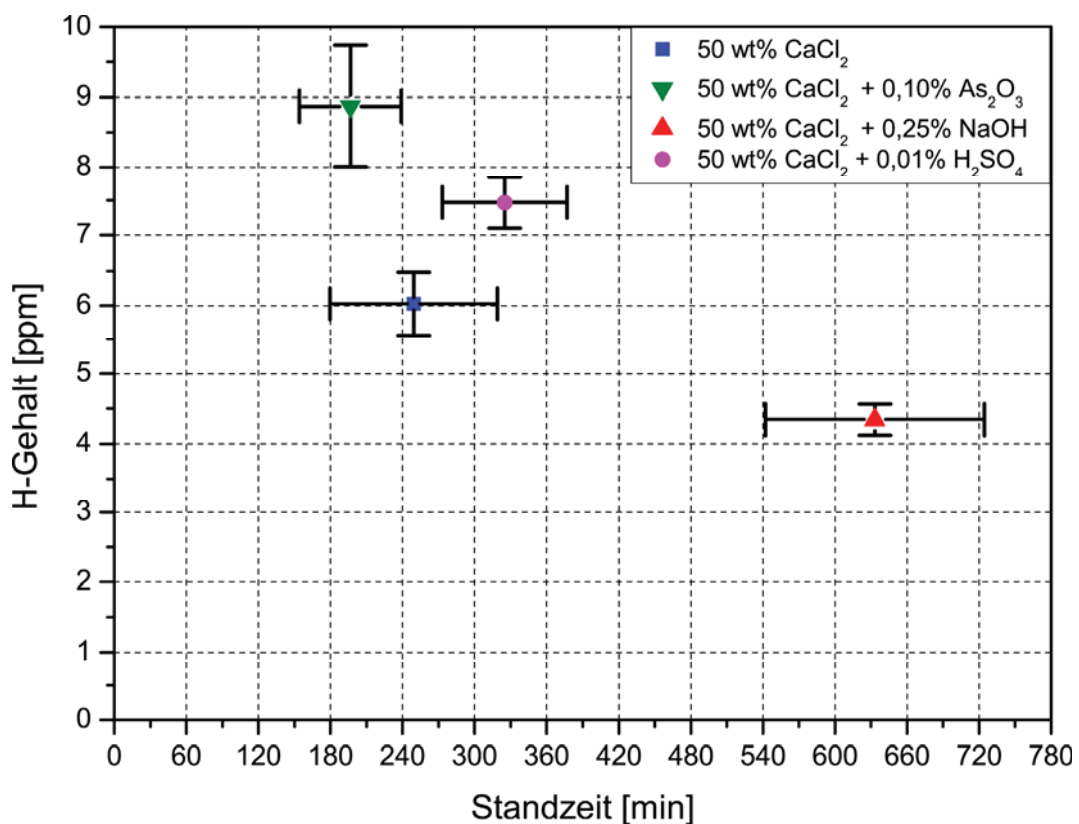


Abb. 5.3: Standzeit und Wasserstoffgehalt eines P556, 27% kaltverfestigt in verschiedenen Elektrolyten, 120°C

Wie schon zuvor erwähnt führt eine pH – Werterhöhung durch NaOH Zugabe zu längeren Probenstandzeiten und niedrigeren Wasserstoffgehalten, während die Promotorzugabe von As_2O_3 zu etwas kürzeren Standzeiten und höheren Wasserstoffgehalten führt. Auch ein Vergleich von **Abb. 4.7** mit **Abb. 4.14** zeigt eine deutlich erhöhte Probenschädigung hervorgerufen durch die As_2O_3 Zugabe.

Dies zeigt, dass Proben welche geringere Mengen Wasserstoff aufgenommen haben, sowohl längere Standzeiten als auch eine geringere Werkstoffschädigung

aufweisen. Dies würde auf einen durchaus erheblichen Einfluss von Wasserstoff auf die Spannungsrissskorrosion deuten.

Auch durch die Zugabe von geringen Mengen H_2SO_4 wird der vom Werkstoff aufgenommene Wasserstoff erhöht. Im Gegensatz zu den Erwartungen wurde in diesem Fall die Standzeit aber nicht erniedrigt, sondern geringfügig erhöht, was aber auch im Schwankungsbereich der Untersuchungen liegen kann. Es könnte aber möglicherweise auch daran liegen, dass es durch die pH – Werterniedrigung zur Ausbildung von vielen kleinen Rissen verteilt über die gesamte Oberfläche kommt, während sich in reinem CaCl_2 nur wenige Risse bilden. Dadurch könnte es möglich sein, dass in reinem CaCl_2 der vom Werkstoff aufgenommene Wasserstoff vermehrt lokale konzentriert ist, während er durch H_2SO_4 – Zugabe über einen größeren Probenbereich verteilt ist. Somit wäre es möglich, dass der hier gemessene Wasserstoffgehalt der Proben etwas höher liegt als in CaCl_2 , aber die lokale Konzentration an der sich ausbildenden Bruchfläche etwas geringer ist, oder es etwas länger dauert bis sich diese in einem ausreichenden Maße einstellt, was zu einer geringfügig höheren Standzeit der Proben führen kann. Andererseits könnte es auch ein Anzeichen dafür sein, dass der aufgenommenen Wasserstoff vielleicht doch keine so signifikante Rolle spielt wie bisher angenommen.

Abb. 5.4 zeigt die Auswirkungen von anodischer und kathodischer Beladung auf die Standzeit und den Wasserstoffgehalt. Die hier zusammengefassten Ergebnisse berücksichtigen nur die Daten der galvanostatischen Polarisation.

Sowohl die anodische als auch die kathodische Beladung führt zu einer Erhöhung des aufgenommenen Wasserstoffes. Allerdings kommt es durch die kathodische Polarisation zu einer merklichen Standzeitverlängerung, während die anodische Polarisation darauf keinen merklichen Einfluss hat.

Durch den Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen sieht man, dass die anodische Polarisation zu einer merklichen Probenschädigung führte und auch die kathodische Beladung ein stärker ausgeprägtes Rissbild liefert, als die Proben ohne elektrische Beladung. Der Grund dafür dürfte auf unterschiedlichen Mechanismen beruhen. So liegt die Vermutung nahe, dass durch die anodische Beladung die Metallauflösung gefördert wird. Dagegen scheint die kathodische Beladung die

Wasserstoffentwicklung an der Probe zu fördern und durch das erhöhte Wasserstoffangebot die H- Absorption zu steigern.

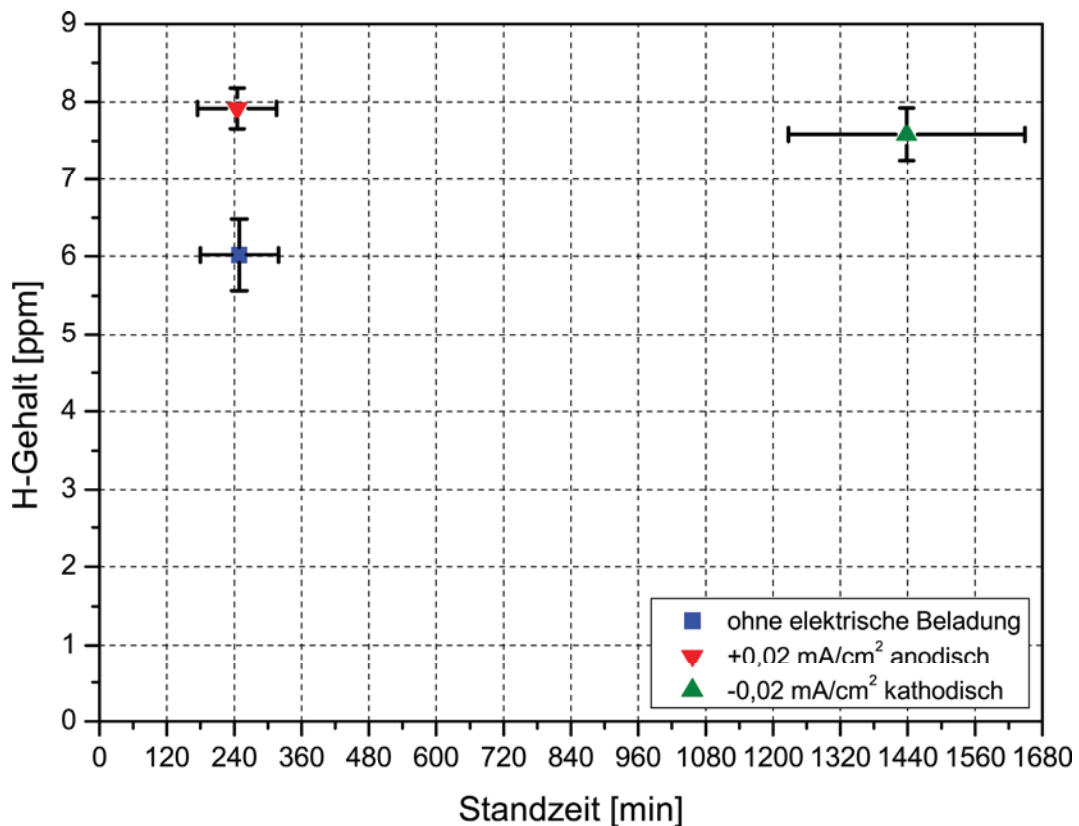


Abb. 5.4: Einfluss der elektrischen Beladung auf die Standzeit und den Wasserstoffgehalt eines P556, 27 % kaltverfestigt, 50 wt% CaCl₂, 120°C

Betrachtet man nun die gesamten Ergebnisse so liegt die Vermutung nahe, dass Wasserstoff durchaus einen gewissen Einfluss auf die Spannungsrisskorrosion hat. Besonders negativ wirkt er sich dabei anscheinend auf die Werkstoffschädigung aus. Diese ist bei Proben mit hohem Wasserstoffgehalt stets stärker ausgeprägt. Die Auswirkungen des Wasserstoffs auf die Standzeit der Proben sind allerdings geringer, wie man auch aus den elektrischen Beladungsversuchen sieht.

Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Wasserstoff durchaus einen negativen Einfluss auf die Spannungsrisskorrosion hat, er ist allerdings nicht die Hauptursache dafür.

6. Zusammenfassung

Der untersuchte CrMnN – Stahl ist unter den untersuchten Bedingungen anfällig gegenüber Spannungsrisskorrosion und es konnte gezeigt werden, dass sich die Messung des Ruhepotentials nicht zur Rissdetektierung eignet.

Die Zugabe von As_2O_3 als Korrosionspromotor fördert die Wasserstoffabsorption und die Werkstoffschädigung. Die Standzeit der Proben wird dabei verkürzt.

Eine Erhöhung des pH – Wertes führt zur Verlängerung der Lebensdauer, verringert die Werkstoffschädigung und reduziert den aufgenommenen Wasserstoff.

Eine geringfügige pH – Wert Absenkung steigert den vom Werkstoff absorbierten Wasserstoff und erhöht die Werkstoffschädigung. Auswirkungen auf die Standzeit sind relativ gering. Diese wird geringfügig erhöht, was allerdings auch im Schwankungsbereich der einzelnen Messungen liegen kann. Durch eine höhere pH – Wert Absenkung ändert sich der Korrosionsmechanismus. Es tritt gleichförmige Korrosion auf und keine SRK. Daher kam es zu keinem Versagen der Proben infolge von SRK bei extrem niedrigen pH - Werten. Die vom Werkstoff aufgenommene Menge Wasserstoff wird allerdings in diesem Fall stark erhöht.

Anodische Beladung führt zu einer drastisch höheren Werkstoffschädigung und anodischer Metallauflösung an den Rissen. Die Standzeit änderte sich nicht signifikant im Vergleich zu unbeladenen Proben. Die kathodische Beladung steigert den Wasserstoffgehalt der Proben ähnlich wie die anodische Beladung, allerdings wird die Standzeit drastisch erhöht und die Werkstoffschädigung ist etwas geringer als durch die anodische Beladung.

Proben mit erhöhtem Wasserstoffgehalt weisen ein stärker ausgeprägtes Rissbild im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf. Der höhere Wasserstoffgehalt führt aber nicht zwangsläufig zu einer kürzeren Lebensdauer der Proben.

Der von den Proben aufgenommene Wasserstoff hat einen Einfluss, er ist aber nicht der wesentlichste Faktor.

7. Ausblick

Von besonderem Interesse wäre eine weitere Abklärung, wie sich unterschiedliche pH - Werte auf die SRK auswirken. Es stellt sich nämlich die Frage, ob es durch die Erniedrigung des pH – Wertes auch zu einer Verringerung der Standzeit kommen kann, was im Zuge dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnte. Des Weiteren wäre es auch interessant zu ermitteln, wie sich eine zusätzliche kathodische oder anodische Beladung bei unterschiedlichen pH – Werten auswirkt.

Auch der Einfluss unterschiedlich starker elektrischer Beladung auf die Wasserstoffaufnahme in reinem CaCl_2 wäre weitere Untersuchungen wert. Es ist dabei noch nicht ganz klar, in wie weit der Wasserstoffgehalt der Proben durch stärkere Beladung gesteigert werden kann oder ob es einen Sättigungswert gibt der nicht überschritten werden kann. In diesem Zusammenhang wären auch Wasserstoffuntersuchungen von kleineren Probenteilstücken in der Nähe der Bruchfläche von Vorteil, um zu ermitteln ob der Großteil des Wasserstoffes tatsächlich an der Bruchfläche aufgenommen wird.

Weiters wäre es auch sinnvoll, den Wasserstoffgehalt einiger Proben nicht sofort nach der Messung zu ermitteln, sondern diese Proben vor der Wasserstoffbestimmung für mindestens 48 Stunden bei Raumtemperatur im Exsikkator auszulagern, um zu ermitteln ob der aufgenommene Wasserstoff nur oberflächennahe aufgenommen wurde und rasch entweicht, oder ob er tiefer in das Material eingedrungen ist und somit stärker gebunden ist.

Interessant wäre es auch, einige Proben ohne mechanische Spannung anodisch oder kathodisch zu beladen, um so den Wasserstoffgehalt der Proben merklich zu steigern und den eigentlichen SRK – Versuch erst an diesen beladenen Proben durchzuführen. Somit könnte ermittelt werden, ob ein erhöhter Ausgangswasserstoff drastische Folgen auf die SRK – Empfindlichkeit hat.

Da all die ermittelten Daten mittels Biegeversuch bestimmt wurden, wäre es auch sinnvoll zu überprüfen, ob sich die gewonnenen Ergebnisse direkt mit Daten aus Zugversuchen vergleichen lassen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] **DIN EN ISO 8044:** *Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen* (1999)
- [2] **E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen:** *Korrosionsschadenkunde*, VDI-Buch, Springer-Verlag, Berlin, S. 285-445 (1998)
- [3] **P. Gümpel, N. Arlt:** *Aufbau und Eigenschaften*, in "Nichtrostende Stähle" Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf. S. 16-74 (1989)
- [4] **L.L. Shreir:** *Übersicht der elektrochemischen Methoden zur Untersuchung von Wasserstoffversprödung und Spannungsrisskorrosion*, Materials and Corrosion, Vol. 21, S. 613-629 (1970)
- [5] **R.W. Staehle:** *Understanding "Situation-Dependent Strength:" A Fundamental Objective*, in *Assessing the History of Stress Corrosion Cracking. Environment-Induced Cracking of Metals*, NACE International, Houston, Vol. 10, S. 561-612 (1989)
- [6] **W. Bergmann:** *Werkstofftechnik 1*, Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallischen Werkstoffen - Polymerwerkstoffen - Nichtmetallischen-anorganische Werkstoffe, Vol. 5, Carl Hanser Verlag, München, S. 183-217 (2005)
- [7] **E. Roos, K. Maile:** *Werkstoffkunde für Ingenieure*, Grundlagen, Anwendung, Prüfung, 3. neu bearb. Auflage, Springer, Berlin, S. 345-374 (2008)
- [8] **H. Spähn:** *Elektrochemische Korrosion bei gleichzeitiger Einwirkung mechanischer Beanspruchung*, in "Korrosion und Korrosionsschutz", E. Kunze, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim. S. 193-280 (2001)
- [9] **D.A. Jones:** *Localized Surface Plasticity During Stress Corrosion Cracking*, Corrosion Science, Vol. 52, No. 5, S. 356-362 (1996)
- [10] **T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni, and R.C. Alkire:** *Pit Initiation on Stainless Steels in 1 M NaCl With and Without Mechanical Stress*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, S. 174-185 (2001)
- [11] **P. Muraleedharan:** *Metallurgical Influences on Stress Corrosion Cracking*, in "Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring", H.S. Khatak and B. Raj, Narosa Publ. House, New Delhi. S. 139-165 (2002)
- [12] **P.R. Roberge:** *Corrosion inspection and monitoring*, Wiley series in corrosion, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., viii, 383 p., (2007)
- [13] **H.J. Bargel, G. Schulze:** *Werkstoffkunde*, 8. überarbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin, (2004)

- [14] **J.C. Scully:** *The Characteristics of Transgranular Stress-Corrosion Cracking*, British Corrosion Journal, Vol. 1, S. 355-359 (1966)
- [15] **R.C. Newman:** *Stress-Corrosion Cracking Mechanisms*, in "Corrosion mechanisms in theory and practice", P. Marcus, 2. Edition, Marcel Dekker Inc., New York. S. 399-450 (2002)
- [16] **S. Holzleitner:** *Zum Mechanismus der chlordinduzierten Spannungsrisskorrosion hochlegierter austenitischer Stähle*, Dissertation, Montanuniversität Leoben (2008)
- [17] **R.W. Staehle, F.H. Beck, and M.G. Fontana:** *Mechanism of Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Chloride Waters*, Corrosion, Vol. 15, S. 373-381 (1959)
- [18] **H. Kaesche:** *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*, Engineering materials and processes, Springer, Berlin; New York, (2003)
- [19] **P. Kangas, J.M. Nicholls:** *Chloride-induced Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels. Models. Test Methods and Experience*, Materials and Corrosion, Vol. 46, S. 354-365 (1995)
- [20] **T.J. Smith, R.W. Staehle:** *Role of Slip Step Emergence in the Early Stages of Stress Corrosion Cracking in Face Centered Iron-Nickel-Chromium Alloys*, Corrosion, Vol. 23, S. 117-129 (1967)
- [21] **A. Turnbull:** *Modelling of Environment Assisted Cracking*, Corrosion Science, Vol. 34, S. 921-960 (1993)
- [22] **E. Wendler-Kalsch:** *Grundlagen und Mechanismen der H-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe*, in "Wasserstoff und Korrosion: Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. Hubert Gräfen" Verlag Irene Kuron, Bonn. S. 8-47 (1986)
- [23] **E. Heitz, R. Henkhaus, and A. Rahmel:** *Korrosionskunde im Experiment, Untersuchungsverfahren - Meßtechnik - Aussagen*, Wiley-VCH, Weinheim, S. 125-130 (1983)
- [24] **H. Gräfen:** *Korrosion durch metallphysikalische Reaktion*, in "Korrosion und Korrosionsschutz", E. Kunze, Band 1, Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH. S. 470-541 (2001)
- [25] **J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco:** *Modern electrochemistry, Fundamentals of Electrodeics*, Vol. 2A, Kluwer Academic Publishers, New York, (2002)
- [26] **E.G. Dafft, K. Bohnenkamp, and H.J. Engell:** *Investigations of the Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Absorption by Iron Electrodes during Cathodic Polarization*, Corrosion Science, Vol. 19, S. 591-612 (1979)

- [27] **T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, and M. Smialowski:** *Effect of Arsenic on Permeation of Hydrogen through Steel Membranes Polarized Cathodically in Aqueous Solution*, *Materials and Corrosion*, Vol. 26, S. 617-624 (1975)
- [28] **E. Protopopoff, P. Marcus:** *Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals*, in "*Corrosion mechanisms in theory and practice*", P. Marcus, 2. Edition, Marcel Dekker Inc., New York. S. 53-96 (2002)
- [29] **H. Gräfen, D. Kuron:** *Werkstoffverhalten in Wasserstoff*, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 59, No. 7, S. 555-563 (1987)
- [30] **D. Delafosse, T. Magnin:** *Hydrogen Induced Plasticity in Stress Corrosion Cracking of Engineering Systems*, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 68, S. 693-729 (2001)
- [31] **R.P. Gangloff:** *Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys*, in "*Comprehensive Structural Integrity*", I. Milne, R.O. Ritchie, and B. Karimhaloo, Vol. 6, Elsevier/Pergamon, New York (2003)
- [32] **S.P. Lynch:** *Progress Towards Understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, NACE Corrosion 2007 Conference & Expo, Nashville, No. 07493, S. 1-55 (2007)
- [33] **A. Turnbull:** *Environment-assisted Fatigue in Liquid Environments*, in "*Comprehensive Structural Integrity*", I. Milne, R.O. Ritchie, and B. Karimhaloo, Vol. 6, Elsevier/Pergamon. S. 163-210 (2003)
- [34] **A.N. Stroh:** *The Formation of Cracks as a Result of Plastic Flow*, *Proceedings of the Royal Society*, Vol. 223, S. 404-414 (1954)
- [35] **K. Risch:** *Maßnahmen gegen die chloridbedingte Spannungsrisskorrosion austenitischer Stähle*, *Materials and Corrosion*, Vol. 36, S. 55-63 (1985)
- [36] **R. Pöpperling, W. Schwenk:** *Arten und Formen der wasserstoffinduzierten Rissbildung an Stählen*, in *VDI-Berichte*, No. 365, S. 49-58.(1980)
- [37] **D. Warren:** *Chloride-Bearing Cooling Water and Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel*, *Proceedings 15th Annual Purdue Industrial Waste Conference*, Purdue University, S. 1-19 (1960)
- [38] **G. Herbsleb, B. Pfeiffer:** *Kritische Werte von Einflußgrößen für die Spannungsrisskorrosion von austenitischem 18 Cr-10 Ni-Stahl in Chloridlösungen*, *Materials and Corrosion*, Vol. 35, S. 254-266 (1984)
- [39] **M.O. Speidel:** *Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in NaCl Solutions*, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 12A, S. 779-789 (1981)

- [40] **A.W. Dana:** *Stress-Corrosion Cracking of Insulated Austenitic Stainless Steel*, ASTM Bulletin, Vol. 225, S. 46-52 (1957)
- [41] **E. Brauns, H. Ternes:** *Untersuchungen über die transkristalline Spannungsrißkorrosion austenitischer Chrom-Nickel-Stähle in heißen Chloridlösungen*, Materials and Corrosion, Vol. 19, S. 1-19 (1968)
- [42] **L.F. Lin, G. Cragolino, and Z. Szklarska-Smialowska:** *Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Temperature Chloride Solutions*, Corrosion, Vol. 37, S. 616-627 (1981)
- [43] **T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, and M. Smialowski:** *Effect of Promoters on the Permeation of Electrolytic Hydrogen Through Steel*, Materials and Corrosion, Vol. 27, S. 625-630 (1976)
- [44] **H. Spähn, U. Steinhoff:** *Vergleichende Betrachtungen zur Spannungs- und Schwingungsrissskorrosion*, Materials and Korrosion, Vol. 20, S. 733-749 (1969)
- [45] **A.J. Sedriks:** *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley & Sons Inc., New York, S. 267-293 (1996)
- [46] **Y.N. Goykhenberg, D.A. Mirzaev, L.G. Zhuravlev, and V.A. Mirmelstein:** *Resistance to Stress Corrosion Cracking, Microstructure and Properties of High Nitrogen Chromium-Manganese Austenitic Steels*, in Proceedings of the HNS, S. 203-207.(1990)
- [47] **G. Rondelli, B. Vicentini:** *Susceptibility of Highly Alloyed Austenitic Stainless Steels to Caustic Stress Corrosion Cracking*, Materials and Corrosion, Vol. 53, S. 813-819 (2002)
- [48] **E.E. Denhard:** *Effect of Composition and Heat Treatment On the Stress Corrosion Cracking Of Austenitic Stainless Steel*, Corrosion, Vol. 16, S. 131-141 (1960)
- [49] **W. Prause, H.J. Engell:** *Spannungsrissskorrosion von hochlegierten Manganstählen in wässrigen Chloridlösungen*, Materials and Corrosion, Vol. 22, S. 421-432 (1971)
- [50] **W. Rädiker, B.N. Mishra:** *Einfluss der Elemente Phosphor, Mangan, Chrom, Molybdän und Vanadium auf das Verhalten niederlegierter Stähle bei Spannungsrissskorrosion*, Materials and Corrosion, Vol. 21, S. 691-698 (1970)
- [51] **H.R. Copson:** *Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel*, in "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture" Interscience Publishers, New York. S. 247-272 (1959)
- [52] **H. Kohl:** *Die Spannungsrißkorrosion bei austenitschen nichtrostenden Stählen*, Radex-Rundschau, Vol. 4, S. 606-619 (1965)

- [53] **V. Brücken, M. Rockel:** *Die Ermittlung der Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion von hochlegierten Sonderstählen in chloridhaltigen wässrigen Medien*, Materials and Corrosion, Vol. 39, S. 269-279 (1988)
- [54] **H.J.C. Speidel, M.O. Speidel:** *Nickel and Chromium based High Nitrogen Alloys*, Institute of Metallurgy, ETH Zürich- Switzerland, S. 101-112 (2003)
- [55] **V. Čihal, F. Pobořil, A.V. Rjabčenkov, and V.I. Gerasimov:** *Gegen die Spannungsrisskorrosion beständige nichtrostende Manganchromstähle*, Materials and Corrosion, Vol. 31, S. 34-45 (1980)
- [56] **L. Bednar:** *Effects of Some Alloying and Environmental Variations on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steels*, Corrosion, Vol. 33, S. 321-328 (1977)
- [57] **T. Adachi:** *Effect of Alloying Elements on SCC Resistance and Crevice Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel in NaCl Solution*, Proceedings of the International Conference on Stainless Steels, S. 189-195 (1991)
- [58] **R.C. Newman, A. Mehta:** *Stress Corrosion Cracking of Austenitic Steels*, Proceedings of the 1st International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, NACE, S. 489-509 (1988)
- [59] **N.V. Luzginova, B.D. Lichter, M. Janssen, C.J. Van der Wekken, et al.:** *Transgranular stress-corrosion cracking in 42% MgCl₂ at 140°C of austenitic stainless-steel single crystals with and without nitrogen*, Proceedings of the 7th Conference on High Nitrogen Steels, Steel Grips 2, S. 521-528 (2004)
- [60] **W.T. Tsai, B. Reynders, M. Stratmann, and H.J. Grabke:** *The Effect of Applied Potential on the Stress Corrosion Cracking Behaviour of High Nitrogen Steels*, Corrosion Science, Vol. 34, S. 1647-1656 (1993)
- [61] **Böhler Edelstahl:** Broschüre, Sonderstahlwerk, Kapfenberg (2007)
- [62] **R. Sonnleitner:** *Zur Schwingungsrisskorrosion hochfester austenitischer Stähle*, Dissertation, Montanuniversität Leoben (2009)
- [63] **ELTRA GmbH:** Spezifikation, H-500 Wasserstoffanalysator, Neuss (2010)