

Montanuniversität Leoben

**Einfluss der Herstellparameter auf die
Korrosionseigenschaften des thermomechanisch
hergestellten, austenitischen Stahles „Alloy 926“**



Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der Firma voestalpine Grobblech GmbH, Linz durchgeführt.

Leoben, Februar 2010



Eidesstattliche Erklärung

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

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

Leoben, Februar 2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der Firma voestalpine Grobblech GmbH, Linz durchgeführt.

Meinem Betreuer Ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori, möchte ich besonders für seine großartige Betreuung und Unterstützung während der Durchführung und Erstellung dieser Arbeit danken.

Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Thomas Meisel, Leiter des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie, danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Diplomarbeit und der Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der Gerätschaften.

Für die Bereitstellung des Themas dieser Diplomarbeit danke ich Herrn Dipl.-Ing. Rainer Grill von der Firma voestalpine Grobblech GmbH, Linz und Herrn Dipl.-Ing. Manuel Prohaska, der diese im Zuge seiner Dissertation betreute. Für seine Unterstützung bei der Verfassung der Arbeit möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Manuel Prohaska besonders danken.

Weiters möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Guido Tischler von der Firma voestalpine Grobblech GmbH, Linz für die Mithilfe bei der Umsetzung dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Hubert Falk für die freundliche und tatkräftige Unterstützung rund um die Uhr herzlichst bedanken. Mein Dank gilt auch allen während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie beschäftigten Mitarbeitern für ihre Hilfsbereitschaft, das angenehme Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft.

Meinen allergrößten Dank widme ich meiner Familie, ohne ihre liebevolle Unterstützung wäre eine solche Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	<i>i</i>
Danksagung	<i>ii</i>
Inhaltsverzeichnis	<i>I</i>
Abbildungsverzeichnis	<i>V</i>
Tabellenverzeichnis	<i>XI</i>
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1 Werkstoff Alloy 926	2
2.1.1 Mechanische Eigenschaften	3
2.1.2 Korrosionsbeständigkeit	3
2.1.3 Anwendung	3
2.2 Thermomechanisches Walzen	4
2.3 Ausscheidungsverhalten des austenitischen Cr-Ni-Stahls Alloy 926	5
2.3.1 Allgemeines	5
2.3.2 Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme	7
2.3.3 Chi-Phase	8
2.4 Sensibilisierung	10
2.4.1 Allgemeines	10
2.4.2 Einfluss der Zusammensetzung auf die Kinetik der Sensibilisierung	11
2.4.3 Einfluss der Korngröße	11
2.4.4 Kaltverfestigung	12
2.4.5 Zeit-Temperatur-Sensibilisierungs-Diagramm des Stahls Alloy 926	12
2.5 Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit	13
2.5.1 Chrom	13
2.5.2 Nickel	14
2.5.3 Molybdän	15
2.5.4 Silizium	15
2.5.5 Titan und Niob	16

2.5.6	Stickstoff	16
2.5.7	Kohlenstoff	17
2.5.8	Zusammenfassung	17
2.6	Korrosionsverhalten des austenitischen Cr-Ni-Stahls Alloy 926	18
2.6.1	Allgemeines	18
2.6.2	Gleichförmige Korrosion	18
2.6.3	Lokale Korrosion	19
2.6.3.1	Lochkorrosion	20
2.6.3.2	Kritische Lochkorrosionstemperatur	23
2.6.3.3	Spaltkorrosion	24
2.6.3.4	Kritische Spaltkorrosionstemperatur	27
2.6.3.5	Interkristalline Korrosion	28
2.6.3.6	Spannungsrissskorrosion	30
2.7	Verfahren der Korrosionsprüfung auf interkristalline Korrosion	31
2.7.1	Konventionelle Untersuchungsmethoden	31
2.7.2	Elektrochemische, potentiodynamische Reaktivierung	34
3.	<i>Experimenteller Teil</i>	36
3.1	Werkstoffcharakterisierung	36
3.2	Werkstoffzustände	37
3.2.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	39
3.3	Prüfverfahren	42
3.3.1	Elektrochemische potentiokinetische Reaktivierung	42
3.3.1.1	Probenpräparation	42
3.3.1.2	Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung	42
3.3.2	Streicher-Test	46
3.3.2.1	Probenpräparation	47
3.3.2.2	Versuchsdurchführung und -auswertung	47
3.3.3	Kritische Lochkorrosionstemperatur	48
3.3.3.1	Probenpräparation	48
3.3.3.2	Versuchsdurchführung und -auswertung	48
3.3.4	Stromdichte-Potential-Kurven	49

3.3.4.1	Probenpräparation	49
3.3.4.2	Versuchsdurchführung und -auswertung	49
3.4	Auswertungsmethoden	50
3.4.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	50
3.4.2	Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop	50
3.4.3	Härteprüfung	51
3.4.4	Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop	51
4.	Ergebnisse	52
4.1	Elektrochemische potentiokinetische Reaktivierung	52
4.2	Streicher-Test	53
4.3	Kritische Lochkorrosionstemperatur	54
4.4	Stromdichte-Potential-Kurven	55
4.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	57
4.5.1	Charakterisierung der Ausscheidungen	57
4.5.2	Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens	59
4.5.3	Charakterisierung des korrosiven Angriffs nach dem EPR-Test	62
4.5.4	Charakterisierung des korrosiven Angriffs nach dem Streicher-Test	66
4.6	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	70
4.7	Härteprüfung	72
5.	Diskussion	73
5.1	Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Mikrostruktur des Werkstoffes Alloy 926	73
5.1.1	Charakterisierung der gebildeten Phasen	73
5.1.2	Auftreten und Morphologie der Ausscheidungen	74
5.1.3	Einfluss der Walzendtemperatur	75
5.1.4	Einfluss der Kühlrate	76
5.1.5	Einfluss der Vergütung	76
5.2	Einfluss des Herstellungsprozesses auf das Korrosionsverhalten	76
5.2.1	Einfluss der Walzendtemperatur	77
5.2.2	Einfluss der Kühlrate	77
5.2.3	Einfluss der Vergütung	78

5.3	Zusammenhang zwischen der Korrosionsbeständigkeit und dem Ausscheidungszustand	78
5.3.1	Einfluss der Elementverarmung von korngränzennahen Bereichen	79
5.4	Vergleich der elektrochemischen potentiokinetischen Reaktivierung mit dem konventionellen Streicher-Test	79
6.	Zusammenfassung	81
7.	Literaturverzeichnis	84

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auftreten von intermetallischen Phasen in Legierungssystemen; A: Ti, V, Cr, Nb, Mo; B: Fe, Ni, Mn, Co [16,17] _____	6
Abbildung 2: Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von 6% Mo-Stählen [18] _____	7
Abbildung 3: Zeit-Temperatur-Kerbschlagarbeits-Diagramm des Stahls Alloy 926 mit 0,19% Stickstoff, ermittelt an DVMK-Proben bei Raumtemperatur [18] _____	9
Abbildung 4: Zeit-Temperatur-Sensibilisierungs-Diagramm des Stahls Alloy 926 mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt. Zum Vergleich ist der Stahl 254 SMO mit 0,21% Stickstoff und 18% Nickel eingezeichnet. Korrosionsversuch gemäß SEP 1877/II, IK-Tiefe metallografisch ermittelt _____	12
Abbildung 5: Einfluss des Chrom-Gehaltes auf die Stromdichte-Potential-Kurve [10] _____	14
Abbildung 6: Einfluss von Nickel auf die Korrosionsgeschwindigkeit im Aktiv- zustand in 1 M Schwefelsäure (60°C) [12] _____	14
Abbildung 7: Korrosionsgeschwindigkeits-Potential-Kurven der Stähle X5CrNi18-9 und X10CrNiTi18-9 in 1M Schwefelsäure (60°C) [12] _____	16
Abbildung 8: Einfluss von Legierungselementen auf die Stromdichte-Potential-Kurve passivierbarer Stähle [14] _____	18
Abbildung 9: Korrosionsraten von Alloy 926 in Säuren bei 40°C, Versuchsdauer 120 h [30] _____	19
Abbildung 10: Zeit-Temperatur-Lochkorrosion-Diagramm des Werkstoffes Alloy 926 mit 0,14 % und 0,19 % Stickstoff. Zum Vergleich ist der Stahl 254 SMO mit 0,21 % Stickstoff und 18 % Nickel angeführt. in 6 % FeCl ₃ -Lösung _____	21
Abbildung 11: Korrosionsverhalten in Abhängigkeit des PREN [29] _____	22
Abbildung 12: Kritische Temperatur für Lochkorrosion und Spaltkorrosion in Abhängigkeit vom PREN-Index [34] _____	22
Abbildung 13: Lochkorrosionspotential von Stählen in Abhängigkeit von der Temperatur, getestet nach ASTM, in gesättigter NaCl-Lösung [37] _____	23
Abbildung 14: Potentiometrische Stromdichte-Potentialkurve für den Werkstoff Cronifer 1925 hMo-Alloy 926 in Meereswasser [37] _____	23
Abbildung 15: Kritische Lochkorrosionstemperatur aufgetragen über der Summe der Massenprozent der Legierungselemente gemäß Gleichung (6), Testdauer 24 h in 10% FeCl ₃ ·6H ₂ O-Lösung [33] _____	24
Abbildung 16: Kritische Lochkorrosionstemperatur in 10 % Fe ₃ Cl·6H ₂ O-Lösung nach 24 h Prüfdauer für den austenitischen Werkstoff Alloy 926 in unterschiedlichen Glüh- bzw. Ausscheidungszuständen [33] _____	25

Abbildung 17: Auftragung von PREN gegen CCSpH in naturellen Meerwasser und NaCl-Lösungen für verschiedene Materialien; CCSpH=Kritische Lösung für Spaltkorrosion	26
Abbildung 18: Spaltkorrosionsrate in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Molybdängehalt, Testkonditionen: PTFE Spalt, 6 % FeCl ₃ + 0,05 N HCl-Lösung, Prüfdauer 24 h [42]	27
Abbildung 19: Kritische Spaltkorrosionstemperatur aufgetragen über die gewichtete Wirksumme gemäß Gleichung 4, Testdauer 24 h in 10 % Fe ₃ Cl-Lösung [33]	28
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Chromverarmungstheorie	29
Abbildung 21: Einfluss des Nickelgehaltes auf das Spannungsrissskorrosionsverhalten unterschiedlicher Stähle in 35 % MgCl ₂ -Lösung bei 120 °C [45]	31
Abbildung 22: Lebensdauer unterschiedlicher Stähle, getestet unter Spannung bei tropfender 0,5 M NaCl-Lösung bei 300°C [46]	31
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Potentiallagen unterschiedlicher Prüfverfahren eines austenitischen hochlegierten Stahls [11]	32
Abbildung 24: Schematische Kurve des DL-EPR-Verfahrens [8]	34
Abbildung 25: Temperatur-Zeitverlauf des thermomechanischen Walzens und anschließender Vergütung bei einer Walzendtemperatur von 850°C	38
Abbildung 26: Temperatur-Zeitverlauf des thermomechanischen Walzens und anschließender Vergütung bei einer Walzendtemperatur von 950°C	39
Abbildung 27: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes LG, geätzt mit V2A-Lsg.	40
Abbildung 28: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 760_20, geätzt mit V2A-Lsg.	40
Abbildung 29: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_L, geätzt mit V2A-Lsg.	40
Abbildung 30: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_LA, geätzt mit V2A-Lsg.	40
Abbildung 31: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_W, geätzt mit V2A-Lsg.	40
Abbildung 32: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_WA, geätzt mit V2A-Lsg.	40
Abbildung 33: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_L, geätzt mit V2A-Lsg.	41
Abbildung 34: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_LA, geätzt mit V2A-Lsg.	41
Abbildung 35: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_W, geätzt mit V2A-Lsg.	41

Abbildung 36: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_WA, geätzt mit V2A-Lsg. _____	41
Abbildung 37: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 900_120, geätzt mit V2A-Lsg. _____	41
Abbildung 38: Versuchsaufbau der EPR-Anlage _____	43
Abbildung 39: Detailaufnahme der Messzelle _____	43
Abbildung 40: EPR-Sensibilisierungsgrade der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926 _____	52
Abbildung 41: Abtragsraten im Streicher-Test der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926 _____	53
Abbildung 42: Kritische Lochkorrosionstemperaturen der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926 _____	54
Abbildung 43: Stromdichte-Potential-Kurve der unvergüteten Zustände im Vergleich mit den Referenzzuständen LG und 760_20; Prüfbedingungen: 27 g/L NaCl-Lösung, 80°C, 1 bar CO ₂ , 600 mV/h _____	56
Abbildung 44: Stromdichte Potentialkurve der vergüteten Zustände im Vergleich mit den Referenzzuständen LG und 760_20; Prüfbedingungen: 27 g/L NaCl-Lösung, 80°C, 1 bar CO ₂ , 600 mV/h _____	57
Abbildung 45: Rückstreuielektronenaufnahme des Werkstoffzustandes LG mit EDX-Punktanalysen _____	58
Abbildung 46: EDX-Spektrum 1 aus Abbildung 45 _____	58
Abbildung 47: EDX-Spektrum 2 aus Abbildung 45 _____	58
Abbildung 48: Rückstreuielektronenaufnahme des Werkstoffzustandes 900_120 mit EDX-Punktanalysen _____	59
Abbildung 49: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 900_120 _____	60
Abbildung 50: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 760_20 _____	60
Abbildung 51: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_L _____	60
Abbildung 52: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_LA _____	60
Abbildung 53: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_W _____	61
Abbildung 54: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_WA _____	61
Abbildung 55: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_L _____	61
Abbildung 56: Rückstreuielektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_LA _____	61

<i>Abbildung 57: Rückstreuелеktronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_W</i>	61
<i>Abbildung 58: Rückstreuелеktronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_WA</i>	61
<i>Abbildung 59: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand LG</i>	62
<i>Abbildung 60: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand LG</i>	62
<i>Abbildung 61: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 760_20</i>	63
<i>Abbildung 62: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 760_20</i>	63
<i>Abbildung 63: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_L</i>	63
<i>Abbildung 64: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_L</i>	63
<i>Abbildung 65: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_LA</i>	63
<i>Abbildung 66: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_LA</i>	63
<i>Abbildung 67: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_W</i>	64
<i>Abbildung 68: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_W</i>	64
<i>Abbildung 69: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_WA</i>	64
<i>Abbildung 70: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_WA</i>	64
<i>Abbildung 71: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_L</i>	64
<i>Abbildung 72: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_L</i>	64
<i>Abbildung 73: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_LA</i>	65
<i>Abbildung 74: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_LA</i>	65
<i>Abbildung 75: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_W</i>	65
<i>Abbildung 76: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_W</i>	65
<i>Abbildung 77: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_WA</i>	65

Abbildung 78: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_WA _____	65
Abbildung 79: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 900_120 _____	66
Abbildung 80: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 900_120 _____	66
Abbildung 81: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand LG _____	67
Abbildung 82: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand LG _____	67
Abbildung 83: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_L _____	67
Abbildung 84: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_L _____	67
Abbildung 85: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_LA _____	68
Abbildung 86: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_LA _____	68
Abbildung 87: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_W _____	68
Abbildung 88: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_W _____	68
Abbildung 89: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_WA _____	68
Abbildung 90: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_WA _____	68
Abbildung 91: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_L _____	69
Abbildung 92: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_L _____	69
Abbildung 93: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_LA _____	69
Abbildung 94: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_LA _____	69
Abbildung 95: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_W _____	69
Abbildung 96: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_W _____	69
Abbildung 97: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_WA _____	70
Abbildung 98: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_WA _____	70

Abbildung 99: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 900_120	70
Abbildung 100: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 900_120	70
Abbildung 101: TEM-Lamelle aus dem Werkstoffzustand 950_WA mit einer Ausscheidung, hergestellt in einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB-Anlage)	71
Abbildung 102: Nahaufnahme der Ausscheidung	71
Abbildung 103: EDX-Linien -Scan	71
Abbildung 104: Konzentrationsverläufe der Elemente Chrom, Eisen und Molybdän in At.% entlang des EDX-Linien-Scans	71
Abbildung 105: Konzentrationsverlauf des Elementes Chrom in At.% entlang des EDX-Linien-Scan	72
Abbildung 106: Konzentrationsverlauf des Elementes Molybdän in At.% entlang des EDX-Linien-Scans	72
Abbildung 107: Vickers Härte der Werkstoffzustände	72
Abbildung 108: Sensitivität der Testmethoden (schematisch)	80

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Werkstoffe Alloy 904L und Alloy 926</i>	<i>2</i>
<i>Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften des Werkstoffes Alloy 926 im lösungs- gelühten Zustand nach ASTM [2]</i>	<i>3</i>
<i>Tabelle 3: Einfluss der Legierungselemente auf das Ausscheidungsverhalten von Stählen [7]</i>	<i>5</i>
<i>Tabelle 4: Kristallographische Eigenschaften, Zusammensetzung und Vorkommen der Chi-Phase in Stählen [23]</i>	<i>8</i>
<i>Tabelle 5: Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionseigenschaften nichtrostender Stähle [13]</i>	<i>17</i>
<i>Tabelle 6: Genormte Verfahren zur Prüfung auf Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion hochlegierter Stähle [11]</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 7: Auswahl handelsüblicher Bezeichnungen des Werkstoffes Alloy 926</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffes Alloy 926 in Gew.-%</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffes Alloy 926</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 10: Auflistung der untersuchten Werkstoffzustände und deren Wärmebehandlung</i>	<i>37</i>
<i>Tabelle 11: Kennwerte der Stromdichte-Potential-Kurven der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926</i>	<i>55</i>
<i>Tabelle 12: Quantifizierung der EDX-Punktspektren aus Abbildung 48</i>	<i>59</i>
<i>Tabelle 13: Vergleich der gemessenen EDX-Spektren (Abbildung 48) der chrom- und molybdänreichen Kornflächenausscheidungen mit Literatur [18]</i>	<i>74</i>

1. Einleitung

Als wirtschaftliche Alternative zu teuren hochlegierten Vollmaterialblechen bietet die Firma voestalpine Grobblech GmbH neben Röhren-, Offshore-, Kesselblechen auch korrosionsbeständige plattierte Bleche an. Sie ist der führende Hersteller plattierter Bleche in Europa.

Plattierte Bleche sind Verbundwerkstoffe mit metallurgischer Bindung zwischen einem konventionellen Kohlenstoffstahl und einem Edelstahl bzw. einer Nickelbasislegierung. Der Kohlenstoffstahl stellt das Grundmaterial dar, der Edelstahl bzw. die Nickelbasislegierung den hochwertigen, aber kostenintensiveren Auflagewerkstoff. Der Grundwerkstoff hat die Funktion die mechanischen Anforderungen an den Verbund zu erfüllen, während der Auflagewerkstoff als Korrosionsschutz dient [1].

Um die gewünschten mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials zu erhalten, wird das plattierte Grobblech thermomechanisch gewalzt, wodurch bei geeigneter Temperaturführung ein nachfolgender Vergütungsprozess entfällt und somit die Wirtschaftlichkeit steigt. Gleichzeitig muss jedoch vermieden werden, dass die Temperaturführung des thermomechanischen Walzprozesses in einem für den hochlegierten Werkstoff kritischen Temperaturintervall stattfindet, ansonsten besteht die Gefahr der Sensibilisierung des Auflagematerials durch Ausscheidungsbildung. Dies möchte man vermeiden, da sensibilisierte Werkstoffe eine hohe Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion aufweisen.

Es gilt eine geeignete Prozessführung des thermomechanischen Walzprozesses zu finden, welche zu einem optimalen Kompromiss zwischen ausreichender Festigkeit und Zähigkeit des Trägermaterials und guter Korrosionsbeständigkeit des Auflagewerkstoffes führt.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Zustände des Werkstoffes Alloy 926 auf ihre Korrosionsbeständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion untersucht. Dabei kamen verschiedene Verfahren der Korrosionsprüfung (Streicher-Test, Stromdichte-Potential-Kurven, CPT-Versuch, DL-EPR-Test) zur Anwendung. Die verschiedenen Werkstoffzustände wurden durch eine gezielte Variation der Prozessparameter erhalten und von der Firma voestalpine Grobblech GmbH zur Verfügung gestellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Werkstoff Alloy 926

Alloy 926 ist ein superaustenitischer, nichtrostender Edelstahl und wurde von der Firma ThyssenKrupp VDM entwickelt. Der Stahl stellt eine Weiterentwicklung des Werkstoffes Alloy 904L dar. Da die Bezeichnung Alloy 926 eine Firmenbezeichnung ist, wird in dieser Arbeit ausschließlich die gängige Bezeichnung Alloy 926 verwendet. Die chemische Zusammensetzung beider Stähle ist sehr ähnlich. Der Alloy 926 unterscheidet sich vom Werkstoff Alloy 904L lediglich durch einen höheren Molybdän- und Stickstoffgehalt. In Tabelle 1 ist die chemische Zusammensetzung beider Werkstoffe aufgelistet. Aufgrund des höheren Molybdän- und Stickstoffgehalts übertrifft der Alloy 926 den Werkstoff Alloy 904L in seinen mechanischen Eigenschaften und seiner Beständigkeit gegen lokale Korrosion.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Werkstoffe Alloy 904L und Alloy 926

Alloy	Wst.-Bez.	Cr [Gew.-%]	Ni [Gew.-%]	Mo [Gew.-%]	N [Gew.-%]	Andere [Gew.-%]
904 L	N 08904 1.4539	21	25	4,8	0,1	1,5 Cu
926	N 08926 Alloy 926 1.4529	21	25	6	0,15-0,25	0,5-1,5 Cu

Die folgenden Punkte zeichnen den Alloy 926 besonders aus:

- sehr hohe Resistenz gegenüber Loch- und Spaltkorrosion in halogenhaltigen Medien sowie in H₂S-haltigen Medien
- sehr gute Immunität gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion
- exzellente Beständigkeit gegenüber gleichförmiger Korrosion in oxidierenden und reduzierenden Medien
- verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber Alloy 904L
- verbesserte metallurgische Stabilität gegenüber ähnlicher Stähle mit einem Nickelgehalt von 18%

2.1.1 Mechanische Eigenschaften

In Tabelle 2 sind die wichtigsten mechanischen Kennwerte des Werkstoffes aufgelistet [2].

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften des Werkstoffes Alloy 926 im lösungsgeglühten Zustand nach ASTM [2]

Produkt	$R_{p0,2}$ [N/mm ²]	$R_{p0,1}$ [N/mm ²]	R_m [N/mm ²]	A_5 [%]
Blech/strip	295	340	650	35
Draht	290-340	-	620-830	40

2.1.2 Korrosionsbeständigkeit

Die hohen Molybdän- und Stickstoffgehalte sind für die gute Beständigkeit gegenüber lokaler Korrosion in halogenidhaltigen Medien verantwortlich. Gleichzeitig bringt der erhöhte Stickstoffgehalt der Alloy 926 eine höhere metallurgische Stabilität, indem er Ausscheidungen beim Warmumformen oder bei Schweißoperationen verzögert. Der Nickelgehalt von 25% verhilft der Alloy 926 zu einer hohen Resistenz gegenüber chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion. Zu erwähnen ist noch, dass die Legierung in der 6. Sektion der BAM (=Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)-Liste angeführt ist und somit als Tankmaterial für Gefahrguttransporte verwendet werden darf. Der Alloy 926 erreicht seine exzellente Korrosionsbeständigkeit jedoch nur, wenn er im lösungsgeglühten Zustand eingesetzt wird. Der Stahl wird in einem Temperaturbereich von 1150-1200°C lösungsgeglüht [2].

2.1.3 Anwendung

Aufgrund seiner guten Korrosionsbeständigkeit wird der Werkstoff Alloy 926 in mehreren Industriebranchen eingesetzt [3]. Dazu zählen:

- Offshore Anwendungen in der Öl- und Gasproduktion
- Chemische Prozessindustrie
- Entsalzungsanlagen
- Papier- und Zellstoffindustrie

2.2 Thermomechanisches Walzen

Zur Einstellung von außergewöhnlichen mechanisch-technologischen Eigenschaften wird als Herstellverfahren ein thermomechanischer Walzprozess herangezogen. Die Firma voestalpine Grobblech GmbH wendet dieses Verfahren bei Offshore-Blechen, höherfesten Feinkornbaustählen und hochfesten Kaltumformstählen an. Thermomechanisch gewalzte Werkstoffe zeichnen sich grundsätzlich durch eine sehr gute Zähigkeit und eine bessere Schweißbarkeit gegenüber normalisierten Stählen aus [4].

Der Begriff „thermomechanische Behandlung“ ist im Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 082 wie folgt definiert:

„Die thermomechanische Behandlung ist ein Warmumformverfahren, bei dem sowohl Temperatur als auch Umformung in ihrem zeitlichen Ablauf gesteuert werden, um einen bestimmten Werkstoffzustand und somit bestimmte Werkstoffeigenschaften einzustellen“ [5].

Unter eine thermomechanische Behandlung fallen folgende Verfahrenstechniken:

- Normalisierendes Umformen
- Thermomechanisches Umformen

Das thermomechanische Umformen ist eine thermomechanische Behandlung mit Endumformung in einem Temperaturbereich, in dem der Austenit nicht oder nur unwesentlich rekristallisiert. Das thermomechanische Umformen führt zur Einstellung eines Werkstoffzustandes mit bestimmten Werkstoffeigenschaften. Dieser Werkstoffzustand kann mit einer konventionellen Wärmebehandlung nicht bewerkstelligt werden [5].

Nach dem Durchwärmen der Brammen im Erwärmungssofen wird das thermomechanische Walzen in zwei Walzphasen durchgeführt. In der Phase des Vorverformens wird das relative grobe Gefüge der Bramme durch dynamische Rekristallisation zunehmend feinkörniger. Danach wird das Walzgut bis zum Erreichen der Endverformungstemperatur auf dem Rollgang gependelt. Die Endverformung findet in einem Temperaturbereich statt, in dem der Werkstoff nicht mehr rekristallisiert, typischerweise zwischen 800°C und 900°C. Um ein feinkörniges Gefüge mit hoher Festigkeit und sehr guter Zähigkeit zu erzielen, wird nach der Endverformung das Blech beschleunigt auf Temperaturen unter 600°C abgekühlt [4]. Während des thermomechanischen Walzprozesses findet dynamische Rekristallisation statt. Es bildet sich ein neues feinkörniges Gefüge durch die

Bewegung von Großwinkelkorngrenzen unter Beseitigung der Verformungsstruktur aus. Die treibende Kraft für die Rekristallisation ist die in den Versetzungen gespeicherte Verformungsenergie. Durch das Ausbilden eines neuen Gefüges wird die Energie des Kristallverbundes gesenkt. In einem stark verformten Werkstoff bilden sich während des Rekristallisationsprozesses zuerst kleine Körner, die dann auf Kosten des verformten Gefüges wachsen, bis sie zusammenstoßen und das verformte Gefüge schließlich vollständig aufgezehrt haben. Wird die Wärmebehandlung fortgesetzt nimmt die Korngröße des rekristallisierten Gefüges in der Regel wieder zu [6].

2.3 Ausscheidungsverhalten des austenitischen Cr-Ni-Stahls Alloy 926

2.3.1 Allgemeines

Das Zulegieren von bestimmten Elementen beeinflusst wesentlich die Werkstoffstruktur. Ein Umklappen eines Kristallgitters in ein anderes bzw. die Bildung von Ausscheidungen verändern das Gefüge eines Werkstoffes maßgeblich. Es ist also durch gezieltes Zulegieren möglich, einen bestimmten Werkstoffzustand einzustellen, der auch das Korrosionsverhalten beeinflusst. Die Legierungselemente Chrom, Nickel und Molybdän verbessern die Korrosionseigenschaften eines Stahles. Jedoch neigen bei unsachgemäßer Wärmebehandlung speziell Chrom und Molybdän zur Ausscheidung von diversen Karbiden oder intermetallischen Phasen, welche sich negativ auf das Korrosionsverhalten auswirken [7]. In Tabelle 3 sind mögliche Phasen in korrosionsbeständigen Stählen mit ihrem zugehörigen Chrom- bzw. Molybdängehalt aufgelistet.

Tabelle 3: Einfluss der Legierungselemente auf das Ausscheidungsverhalten von Stählen [7]

Legierungselement	Phase	Chromgehalt [Gew.-%]
Hoch Chrom	σ -Phase FeCr	~30-35% Cr
Hoch Molybdän	χ -Phase $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	~15-25% Cr
	Lavesphase Fe_2Mo	bis zu 45% Mo
+Kohlenstoff	Karbid M_{23}C_6	~65% Cr
+Stickstoff	Nitrid Cr_2N	~90% Cr
+Stickstoff/Niob	Z-Phase	~25% Cr

Generell neigen Legierungssysteme die auf Legierungselementen wie Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel basieren und gleichzeitig Elemente wie Titan, Vanadium oder Chrom beinhalten, dazu intermetallische Verbindungen auszuscheiden [15].

Abbildung 1 zeigt das Vorkommen intermetallischer Phasen in Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung. Der Werkstoff Alloy 926 weist Chromgehalte von 20-21 Gew.-% auf und ist somit nach Tabelle 3 gefährdet, bei unsachgemäßer Wärmebehandlung die kubische Chi-Phase auszuscheiden.

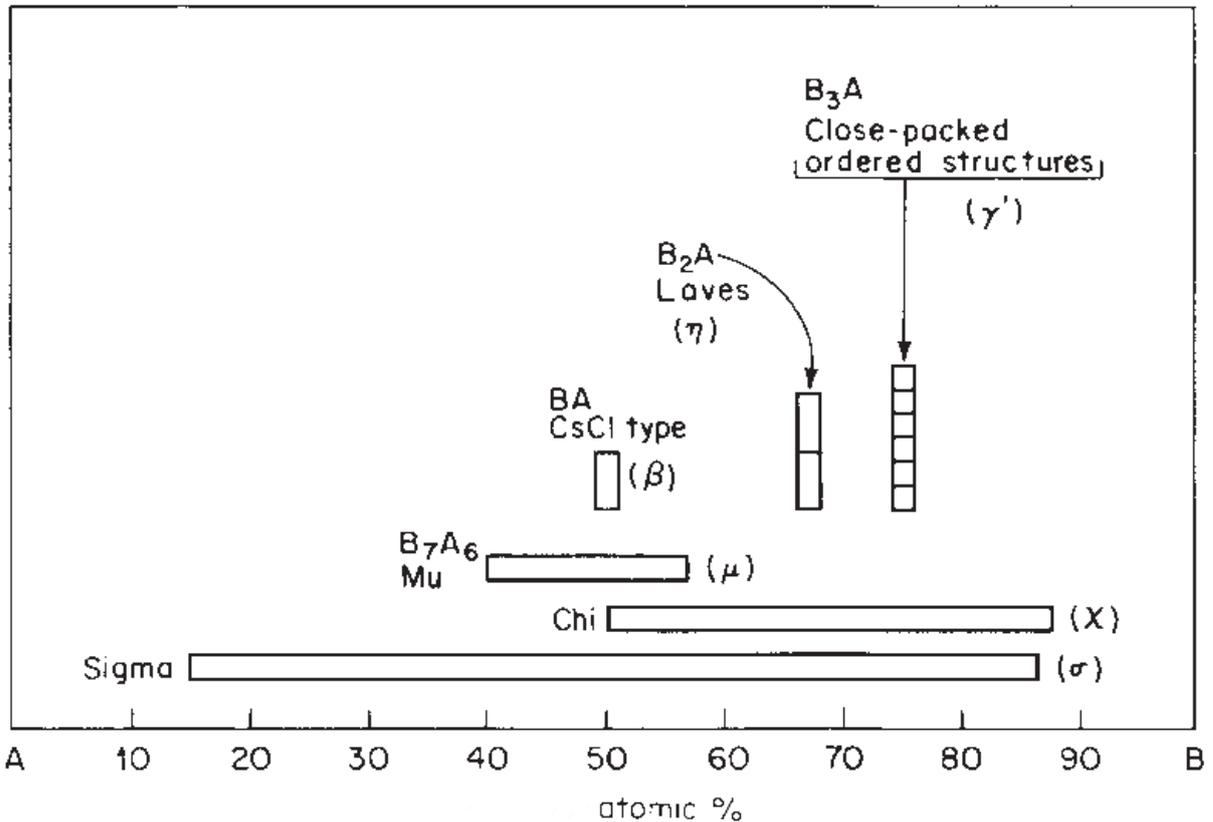


Abbildung 1: Auftreten von intermetallischen Phasen in Legierungssystemen; A: Ti, V, Cr, Nb, Mo; B: Fe, Ni, Mn, Co [16,17]

Dieser hochlegierte, austenitische Stahl findet seit mehr als 10 Jahren zunehmende Anwendung in der Meeres- und Offshoretechnik sowie im Anlagen- und Chemieapparatebau. Obwohl er sich durch eine hohe Beständigkeit gegen lokale Korrosion auszeichnet, stieß er jedoch bei den Anwendern zunächst auf Vorbehalte. Die hohen Chrom- und Molybdängehalte im System Eisen-Nickel-Chrom-Molybdän führen in den Randbereich des Austenitraumes, weshalb befürchtet wurde, dass mögliche auftretende intermetallische Phasen zu Verarbeitungsproblemen führen könnten. Schlussendlich wurde ein gezieltes Zulegieren von Stickstoff vorgesehen um das Austenitgebiet zu vergrößern und seinen ausscheidungsverzögernden Einfluss auszunutzen [18].

2.3.2 Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme

Das Ausscheidungsverhalten der handelsüblichen 6% Mo-Stähle in Abhängigkeit vom Stickstoff- und Nickelgehalt sowie der Einfluss der Ausscheidungen auf die Korrosionsbeständigkeit wurde von Heubner et al. [18] untersucht. Die Untersuchungen des Ausscheidungsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit erfolgten an Blechen von 4 mm Dicke aus einer Charge mit 0,14% Stickstoff bzw. aus einer Charge mit 0,19% Stickstoff. Der Ausscheidungszustand wurde an mit V2A-Beize geätzten Schlifflen mit Hilfe eines Lichtmikroskops und einer Mikrosonde ermittelt und beurteilt.

Korngrenzenausscheidungen

Symbol Bedeutung

- ⊙ verdickte Korngrenzen
- ◉ wenig
- ◐ mittlere
- ◑ starke Belegung der Korngrenze

Ausscheidungen im Korninneren

Symbol Bedeutung

- ◐ wenige
- ◑ mittlere
- starke Belegung der Kornflächen (>5%)
- ausscheidungsfrei

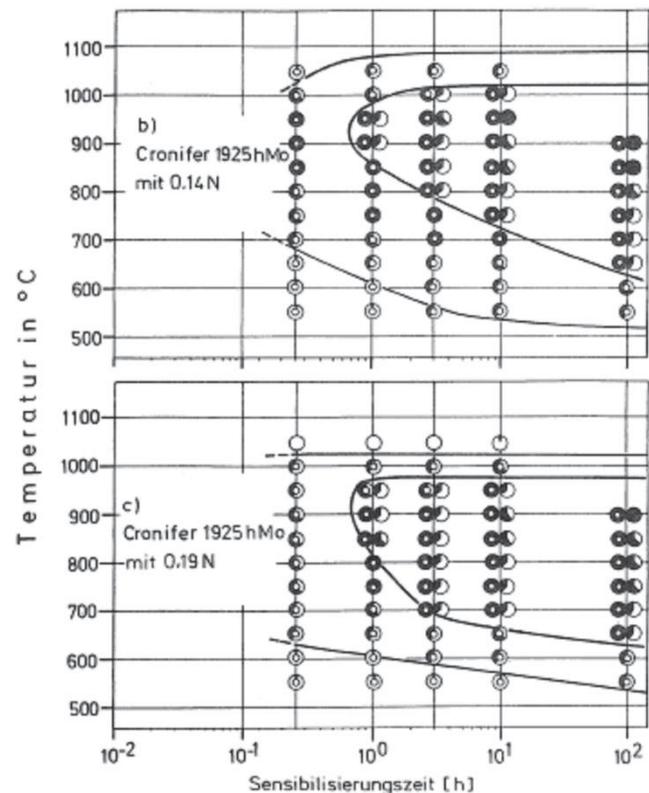


Abbildung 2: Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von 6% Mo-Stählen [18]

Abbildung 2 zeigt das Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm für den Stahl Alloy 926 mit 0,14 Gew.-% und mit 0,19 Gew.-% Stickstoff. Der Stahl mit dem höheren Stickstoffgehalt weist eine geringere Ausscheidungsgeschwindigkeit auf und die Ausscheidungsfenster sind um ca. 50 °C zu tieferen Temperaturen verschoben. In der Arbeit von Heubner [18] wird außerdem darauf hingewiesen, dass der Stahl Alloy 926 mit 0,14 Gew.-% Stickstoff in Anlieferungszustand bereits leichte Korngrenzenausscheidungen aufwies, im Gegensatz zum Stahl Alloy 926 mit 0,19 Gew.-% Stickstoff. Wie bereits erwähnt, wurde der Ausscheidungszustand mit Hilfe einer Mikrosonde untersucht, dabei ließen sich keine Karbide oder Nitride

identifizieren. Für eine quantitative Bestimmung der Ausscheidungen musste eine 100 h bei 900 °C gegläute Probe des Stahls Alloy 926 mit 0,14 % Stickstoff herangezogen werden, da die bei tieferen Temperaturen gebildeten Partikeln zu fein waren. Die Korngrenzenausscheidungen wurden als $Fe_{0,40}Ni_{0,12}Cr_{0,36}Mo_{0,12}$ -Phase, die Kornflächenausscheidungen als $Fe_{0,39}Ni_{0,11}Cr_{0,22}Mo_{0,28}$ -Phase charakterisiert. In beiden Fällen wurde von einer kubisch raumzentrierten Chi-Phase ausgegangen. Die Kornflächenausscheidungen weisen eine geringere Bildungsgeschwindigkeit auf und beinhalten daher mehr Molybdän und weniger Chrom [18].

2.3.3 Chi-Phase

Intermetallische Phasen in austenitischen, rostfreien Stählen werden in zwei Gruppen aufgeteilt. Auf der einen Seite gibt es die „Topologically close packed phases“ wie die Sigma-, Chi-, und Laves -Phasen und auf der anderen Seite die „Geometrically close packed phases“ wie die Gamma'-, Gamma'', η -Ni₃Ti- und δ -Ni₃Nb-Phasen. Es wurden bisher viele verschiedene Chi-Phasen nachgewiesen, unter anderem die erste bekannte α -Mn-Chi-Phase von Andrews [19]. Kasper hingegen charakterisierte eine Chi-Phase der Zusammensetzung $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ und studierte deren Kristallstruktur im Detail [20]. Eine weitere Chi-Phase wurde von Hughes and Llewelyn im System Fe-Cr-Ni-Ti mit der Zusammensetzung $Fe_{35}Ni_3Cr_{13}Ti_7$ gefunden [21]. Okafor und Carlson untersuchten die Stöchiometrie der Chi-Phasen und zeigten, dass mehrere stöchiometrische Zusammensetzungen möglich sind, bei gleichzeitiger Veränderung der Gitterparameter [22]. Tabelle 4 listet kristallographische Eigenschaften, Zusammensetzung und Vorkommen der Chi-Phase in austenitischen, korrosionsbeständigen Stählen auf. Der Stahl Alloy 926 wird in dieser Tabelle nicht aufgelistet, allerdings wurde im Zuge dieser Arbeit die Chi-Phase an Korngrenzen sowie in den Körnern nachgewiesen.

Tabelle 4: Kristallographische Eigenschaften, Zusammensetzung und Vorkommen der Chi-Phase in Stählen [23]

Einheitszelle	Atome/Zelle	Raumgruppe
BCC	58	I43m
Gitterparameter [nm]	Zusammensetzung	Vorkommen
a= 0,881-0,895	(Fe, Ni) ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	AISI 316; 316L; 321

Das Ausscheidungsfenster der Chi-Phase liegt im Allgemeinen zwischen 550 und 900 °C, je nachdem, wie viel Molybdän der Stahl beinhaltet. Aufgrund ihrer Eigenschaft Kohlenstoff zu lösen, wurde sie in der Vergangenheit auch als Karbidtyp $M_{18}C$ klassifiziert [24]. Die Kohlenstofflöslichkeit der Chi-Phase beschleunigt in weiterer Folge die σ -Phasen-Ausscheidung. Kaltverfestigung fördert die frühzeitige Ausscheidung der Chi-Phase aufgrund der erhöhten Versetzungsdichte [23].

Bevorzugte Ausscheidungsorte sind Korngrenzen, inkohärente und kohärente Zwillingsgrenzen und Versetzungen im Gefüge. Die Chi-Phase weist einen höheren Molybdängehalt auf als die Sigma-Phase, somit wird sie mit steigendem Molybdängehalt bevorzugt vor der Sigma-Phase ausgeschieden. Generell gilt, dass die Ausscheidung von intermetallischen Phasen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen [25]. Jedoch wurde beim Werkstoff Alloy 926 eine kurzzeitige Erhöhung der Kerbschlagarbeit mit der Auslagerungszeit festgestellt (Abbildung 3). Es ist zu sehen, dass Werte um 80 Joule nach 10 min Auslagerung im Gegensatz zu 47 Joule im Falle des lösungsgeglühten Ausgangszustand erhalten wurden. Erst nach 8 h Auslagerung bei 870°C wurde ein Abfall gegenüber dem lösungsgeglühten Ausgangszustand nachgewiesen [18]. Die Chi-Phase ist antiferromagnetisch und weist eine Neel-Temperatur, je nach Zusammensetzung, von 80-100K auf [25].

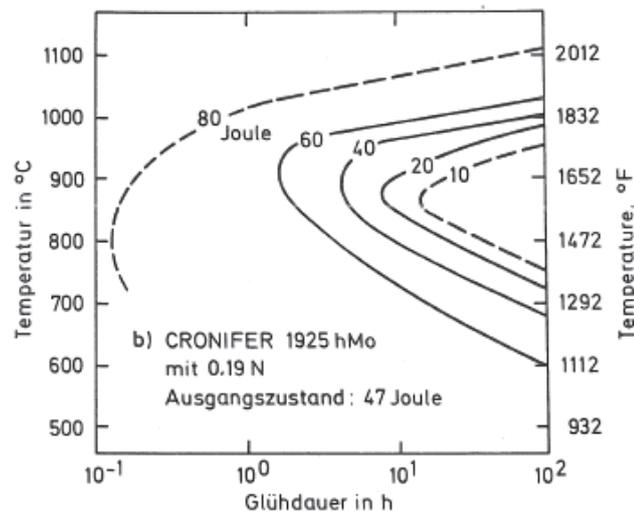


Abbildung 3: Zeit-Temperatur-Kerbschlagarbeits-Diagramm des Stahls Alloy 926 mit 0,19% Stickstoff, ermittelt an DVMK-Proben bei Raumtemperatur [18]

2.4 Sensibilisierung

2.4.1 Allgemeines

Sensibilisierung ist ein Problem der Alterung von hochlegierten Stählen. Sie beinhalten Legierungselemente wie Nickel, Chrom, Molybdän und Kohlenstoff, welche je nach Stahlzusammensetzung in bestimmten Temperaturbereichen zur Ausscheidung chrom- und molybdänreicher Karbide oder intermetallischer Phasen an den Korngrenzen bzw. in den Körnern führen. Die Matrix in unmittelbarer Umgebung der Ausscheidungen verarmt an Chrom und Molybdän. Dieses Phänomen wird Sensibilisierung genannt. Ein Werkstoff, der durch eine unsachgemäße Wärmebehandlung sensibilisiert wurde und anschließend einer korrosiven Umgebung ausgesetzt wird, zeigt infolge der Chrom- und Molybdänverarmung der Matrix rund um die Ausscheidungen eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion. Der Vorgang der Sensibilisierung wird durch die Thermodynamik der Ausscheidungen und der Kinetik der Chrom- und Molybdändiffusion kontrolliert. Nichtrostende, austenitische Stähle werden im Zuge ihrer Herstellung immer lösungsgeglüht und abgeschreckt, um einerseits mögliche Ausscheidung wieder in Lösung zu bringen und andererseits zu garantieren, dass die Legierungselemente auch in Lösung bleiben. Allerdings befindet sich der Werkstoff nach dem Abschrecken in einem thermodynamisch metastabilen Zustand. Bei tiefen Temperaturen ist die Diffusionsgeschwindigkeit der kritischen Elemente so gering, dass der metastabile Zustand aufrechterhalten werden kann. Jedoch steigt die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente mit der Temperatur an und die Zeit, die benötigt wird, um das Material sensibilisieren zu lassen, sinkt. Sobald ein Material im kritischen Temperaturbereich längere Zeit geglüht wird, bilden sich durch die hohe Affinität des Chroms zum Kohlenstoff und der erhöhten Diffusion an den Korngrenzen Ausscheidungen aus [24]. Die Korngrenzendiffusion läuft schneller ab, weil die Korngrenze im Vergleich zum Korninneren eine höhere Fehlordnung aufweist. Durch diese erhöhte Fehlordnung wird eine geringere Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion benötigt [26]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Ausscheidungen hängt stark von der Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Elemente ab [8]. Ein Material kann auch desensibilisiert werden. Um dies zu erreichen, muss das Material längere Zeit bei höheren Temperaturen geglüht werden, bis Chrom und Molybdän in die an Chrom und Molybdän verarmten Zonen über Diffusion nachgeliefert werden [24]. In der Literatur wird nur auf die Bildung von Chromkarbiden eingegangen, welche eine Chromverarmung hervorrufen. Der in dieser Arbeit untersuchte Werkstoff Alloy 926 scheidet keine Chromkarbide sondern eine chrom- und molybdänreiche, intermetallische Phase aus, die ebenfalls eine Chrom- und Molybdänverarmung hervorruft. Es wird trotzdem näher auf die Materialsensibilisierung aufgrund von Karbidausscheidungen eingegangen, um den

grundlegenden Mechanismus der Chromverarmung und deren Konsequenz zu verstehen.

2.4.2 Einfluss der Zusammensetzung auf die Kinetik der Sensibilisierung

Ein Material sensibilisiert, wenn sich an seinen Korngrenzen Karbide oder intermetallische Phasen ausscheiden, die seine Matrix in unmittelbarer Nähe der Ausscheidungen an Chrom und Molybdän verarmen lassen. Zur Vermeidung der Chrom- und Molybdänkarbide wird der Kohlenstoffgehalt abgesenkt. Die Sensibilisierungszeiten verschieben sich dadurch zu längeren Zeiten. Im Falle der intermetallischen Ausscheidungen kann eine Sensibilisierung nur durch sachgemäße Verarbeitung vermieden werden. Ein höherer Gehalt an Chrom wirkt sich ebenfalls positiv auf den Werkstoff aus, da in diesem Fall nach erfolgter Sensibilisierung der Chromgehalt der verarmten Zone den kritischen Wert von 12% Massenprozent für Passivierungsfähigkeit nicht unterschreiten muss. Außerdem verstärkt ein höherer Chromgehalt die Chromnachdiffusion in die verarmten Bereiche und ermöglicht so eine Desensibilisierung nach kürzeren Zeiten. Nickel wird benötigt, um den austenitischen Gefügestand zu stabilisieren. Der Gehalt an Nickel muss erhöht werden, wenn der des Chroms auch angehoben wird. Molybdän reduziert in austenitischen Werkstoffen die Kohlenstofflöslichkeit und führt so zu frühzeitigen Ausscheidungen bei höheren Temperaturen und zu verzögerten Ausscheidungen bei tiefen Temperaturen. Einen sehr wichtigen Einfluss hat das Legierungselement Stickstoff. Es wirkt ausscheidungsverzögernd und verschiebt die Sensibilisierungszeiten zu höheren Werten [24]. Eine andere Möglichkeit, um Karbid-Ausscheidungen vorzubeugen ist, Legierungselemente beizufügen, die eine noch höhere Affinität gegenüber dem Kohlenstoff aufweisen als Chrom. Der freie Kohlenstoff wird durch diese Legierungselemente abgebunden und so wird vermieden, dass der Matrix Chrom entzogen wird. Für diesen Zweck wird Titan und Niob eingesetzt. Um die Neigung eines Werkstoffes für Sensibilisierung quantifizieren zu können, wird das Konzept des effektiven Chromgehaltes verwendet [25]. Cihal formulierte den ersten Ausdruck des Konzeptes, das die Elemente Chrom, Molybdän, Kohlenstoff und Nickel berücksichtigt [27]. Kürzlich schlugen Parvathavarthini und Dayal einen umfassenderen Ausdruck vor, welcher zusätzlich die Elemente Mangan, Silizium, Aluminium, Cobalt, Kupfer, Titan, Vanadium, Wolfram und Stickstoff berücksichtigt [28].

2.4.3 Einfluss der Korngröße

Ein sensibilisierter Werkstoff mit einer größeren mittleren Korngröße zeigt eine höhere Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion als ein Werkstoff mit einer kleineren mittleren Korngröße. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei großen Korngrößen weniger Korngrenzenfläche anfällt als bei kleinen Korngrößen. Dadurch steigt die Gefahr der kontinuierlichen Korngrenzenbelegung bei großen Korngrößen.

Ein weiterer Vorteil der kleinen Korngrößen ist es, dass die Chromatome nur über kleine Strecken zu den Korngrenzen diffundieren müssen, daraus ergeben sich geringe Zeiten für eine Desensibilisierung [24].

2.4.4 Kaltverfestigung

Generell gilt, dass bei niedrigen Umformgraden (5-15%) die Sensibilisierungszeit zu geringeren Werten verschoben wird und bei hohen Umformgraden zu höheren Werten [24].

2.4.5 Zeit-Temperatur-Sensibilisierungs-Diagramm des Stahls Alloy 926

In der Abbildung 4 ist zu sehen, dass eine Sensibilisierung im Temperaturbereich zwischen etwa 600 und 875°C erfolgt [18]. Korngrenzenausscheidungen, die bei 900°C und höheren Temperaturen entstehen, führen nicht mehr zu einer Sensibilisierung. Offenbar vollzieht sich bei solchen Temperaturen ein Konzentrationsausgleich infolge der Diffusion im Mischkristall. Ferner führt die Anhebung des Stickstoffgehaltes zu einer erheblichen zeitlichen Verzögerung des Starts der Sensibilisierung um den Faktor 3. Die Literaturangaben konnten nicht bestätigt werden. Im Laufe unserer Untersuchungen wurde sehr wohl eine Sensibilisierung bei Temperaturen um 900°C festgestellt.

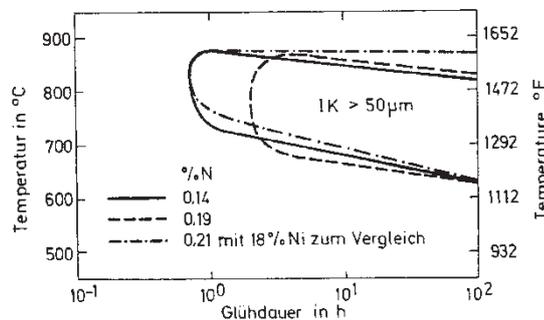


Abbildung 4: Zeit-Temperatur-Sensibilisierungs-Diagramm des Stahls Alloy 926 mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt. Zum Vergleich ist der Stahl 254 SMO mit 0,21% Stickstoff und 18% Nickel eingezeichnet. Korrosionsversuch gemäß SEP 1877/II, IK-Tiefe metallografisch ermittelt

2.5 Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit

Die chemische Beständigkeit als auch die elektrochemischen Eigenschaften der Chrom-Nickel-Stähle werden maßgeblich durch die im Stahl enthaltenen Legierungselemente bestimmt. Im Folgenden sind die wichtigsten Legierungselemente und deren Wirkung näher beschrieben.

2.5.1 Chrom

Chrom ist das wichtigste Legierungselement zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit. Es hat die Eigenschaft an der Metalloberfläche ein stabiles Oxid auszubilden. Ab einem Massenanteil von 12% Chrom ist es dem Stahl möglich, seine Oberfläche vollständig zu passivieren. Die Passivschicht besteht aus einer dünnen, porenfreien Chromoxid/-hydroxid-Schicht und schützt das Metall vor den korrosiven Einflüssen der Umgebung [7]. Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass die Zusammensetzung der Passivschicht noch nicht restlos geklärt ist [8,9]. Sie ist nur wenige Atomlagen dick, wodurch Untersuchungen nur erschwert durchgeführt werden können. Es wird vermutet, dass es sich bei der Passivschicht um ein stöchiometrisch zusammengesetztes Oxid der Art M_2O_3 bzw. dem Spinelltyp M_3O_4 oder um eine Sauerstoff-Chemisorption handelt. Der Stahl passiviert nur, wenn das Chrom gleichmäßig aus der Matrix gelöst und gleichzeitig gleichmäßig in die Oxidschicht eingebaut wird.

Auf die Eisenpassivität hat Chrom folgenden Einfluss. Durch Zulegieren von Chrom wird [7]:

- die Passivierungsstromdichte erniedrigt
- das Passivierungspotential zu negativeren Potentialen hin verschoben
- der Passivbereich erweitert
- die Korrosionsstromdichte im passiven Zustand erniedrigt
- die Korrosionsstromgeschwindigkeit im Transpassivzustand erhöht

Der Einfluss von Chrom auf die Stromdichte-Potential-Kurve wird in der Abbildung 5 beschrieben. Nachteilig wirkt sich das Chrom im Hinblick auf die Beständigkeit gegenüber interkristalline Korrosion aus. Chrom weist eine hohe Affinität zu Kohlenstoff auf und in Folge dessen kann es in bestimmten Temperaturbereichen zu Ausscheidungen von Chromkarbiden an den Korngrenzen kommen, was wiederum in einer inhomogenen Elementverteilung im korngrenznahen Bereich resultiert. Sinkt der Massenanteil von Chrom im korngrenznahen Bereich unter 12%, kann interkristalline Korrosion auftreten.

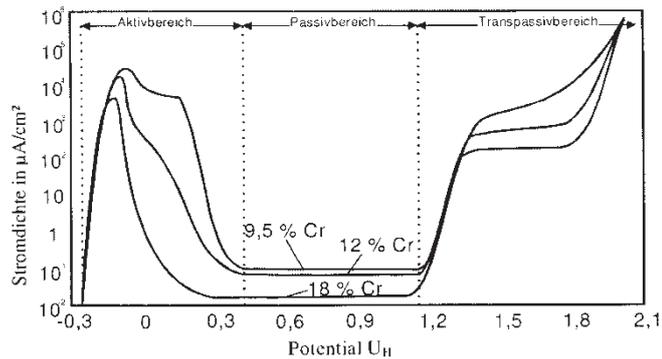


Abbildung 5: Einfluss des Chrom-Gehaltes auf die Stomdichte-Potential-Kurve [10]

Desweiteren ist Chrom ein Ferritbildner und kann bei der Herstellung von Schweißverbindungen die Bildung von unerwünschtem Delta-Ferrit veranlassen. Das Korrosionsverhalten wird dann durch das unterschiedliche Auflösungsverhalten der ferritischen und austenitischen Gefügebestandteile sowie durch die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms im Austenit und Ferrit bestimmt [11].

2.5.2 Nickel

Nickel ist wichtig für ein kontrolliertes Ausbilden des Ferrit-Austenit-Verhältnisses und dient generell zur Stabilisierung der austenitischen Phase. Mit steigendem Gehalt an Nickel wird der Bereich der Gamma-Alpha-Umwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben. Abbildung 6 zeigt, dass Nickel die Korrosionsgeschwindigkeit im Aktivzustand und damit auch die Passivierungsstromdichte um mehrere Größenordnungen erniedrigt.

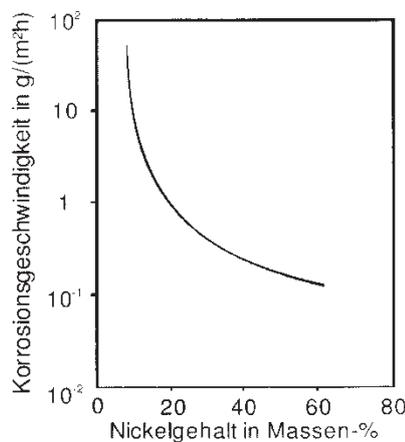


Abbildung 6: Einfluss von Nickel auf die Korrosionsgeschwindigkeit im Aktivzustand in 1 M Schwefelsäure (60°C) [12]

Nickel ist nicht an der Ausbildung der Passivschicht beteiligt, sondern reichert sich an der Grenzfläche zwischen Metall und Passivschicht an. Auf diese Anreicherung an der Grenzfläche wird der positive Einfluss des Elementes auf die Korrosionsbeständigkeit zurückgeführt, obwohl die genaue Wirkungsweise noch nicht vollständig geklärt ist. Entscheidend ist der Zusatz von Nickel für den Stahl zur Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Spannungs-risskorrosion in chloridhaltigen Angriffsmedien sowie Alkalien. Deswegen werden als säurebeständige Stähle hauptsächlich austenitische Chrom-Nickel-Stähle verwendet [7-9,11].

2.5.3 Molybdän

Molybdän erniedrigt im sauren Milieu ebenso wie Nickel die Passivierungsstromdichte und trägt so zur Erhöhung der Säurebeständigkeit bei. Molybdän wirkt sich günstig auf das Repassivierungsverhalten aus und verbessert somit die Lochkorrosionsbeständigkeit. Molybdän weist eine Löslichkeit im Chromkarbid $M_{23}C_6$ auf, wobei Molybdän das Chrom im Karbid teilweise substituiert. Jedoch kann der Gehalt an Molybdän im Stahl nicht beliebig erhöht werden, da höhere Gehalte eine Erweiterung des Sigma-Phasenbereiches bewirken und die Beständigkeit gegen lokale Korrosion herabsetzen [7]. Zusätzlich erhöht sich die Neigung zur Bildung intermetallischer Phasen.

2.5.4 Silizium

Silizium ist ein Ferritbildner. Das Element stabilisiert den Passivfilm und beeinflusst damit auch die Beständigkeit gegenüber Loch-, Spalt- und Spannungsrissskorrosion positiv. Höhere Siliziumgehalte unterdrücken die Ausscheidung der intermetallischen Chi-Phase, bewirken jedoch gleichzeitig eine Erweiterung des Existenzbereiches der Sigma-Phase zu höheren Temperaturen und bringen eine höhere Ausscheidungsmenge an Sigma-Phase mit sich. Im Allgemeinen verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit bei Siliziumgehalten größer 1% [7].

2.5.5 Titan und Niob

Titan und Niob beeinflussen das Korrosionsverhalten nur in geringem Maße. Beide Elemente tragen durch ihre hohe Affinität zu Kohlenstoff zur Stabilisierung nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion bei, indem sie durch die Bildung von Titan/Niob-Karbiden/Nitriden die Entstehung von Chrom/Molybdän-Karbiden/Nitriden verhindern. Titan erhöht die maximale Korrosionsgeschwindigkeit austenitischer Chrom-Nickel-Stähle im Aktivzustand geringfügig, wie es in der Abbildung 7 zu sehen ist. Zudem verschiebt Titan den Aktiv-Passiv-Übergang zu leicht negativeren Potentialen. Ein Einfluss von Niob auf das Passivierungsverhalten konnte nicht nachgewiesen werden [7-9,11].

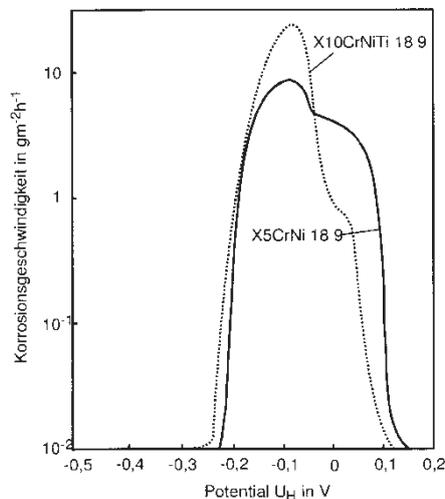


Abbildung 7: Korrosionsgeschwindigkeits-Potential-Kurven der Stähle X5CrNi18-9 und X10CrNiTi18-9 in 1M Schwefelsäure (60°C) [12]

Bei Schweißverbindungen kann es zum sogenannten „Messerlinienangriff“ kommen. Unter diesem Angriff versteht man eine Form der interkristallinen Korrosion, die in Form einer schmalen Linie in der Wärmeeinflusszone auftritt. Grund dafür sind die in der Wärmeeinflusszone auftretenden hohen Temperaturen, sie bewirken eine Auflösung der Titankarbide und heben somit den Effekt der Stabilisierung auf. Beim Abkühlen kann der Kohlenstoff nicht mehr vollständig abgebunden werden und kann beim Schweißen weiterer Lagen zur Bildung von Chromkarbiden und zu einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion führen. Niobkarbid hat bei hohen Temperaturen nur eine geringe Löslichkeit und verursacht diese Art der interkristallinen Korrosion nicht [11].

2.5.6 Stickstoff

Die Zugabe von Stickstoff führt bei Stählen einerseits zu einer Festigkeitssteigerung und andererseits wird die Lochkorrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung erhöht. Durch die ausscheidungshemmende und

gefügestabilisierende Wirkung von Stickstoff wird die Bildung der Sigma- und Chi-Phase verzögert, wodurch Stickstoff eine besonders positive Wirkung auf die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle hat. Weiters wird auch die Bildung und das Wachstum von Karbiden an den Korngrenzen verzögert. Erst bei einem sehr hohen Stickstoffgehalt sind Nitridausscheidungen zu verzeichnen [7,8,11].

2.5.7 Kohlenstoff

Passivierbare Stähle sind äußerst empfindlich gegenüber interkristalliner Korrosion. Um die Ausscheidung von Karbiden zu verhindern, wird versucht den Kohlenstoffgehalt so gering wie möglich zu halten. Stähle, die einen verringerten Kohlenstoffgehalt aufweisen, werden unter anderem auch als ELC- („Extra low carbon“)-Stähle bezeichnet. Diese Stahlgüten dürfen maximal einen Kohlenstoffgehalt <0,03% beinhalten. Bei solch geringen Kohlenstoffgehalten sind kaum noch Ausscheidungen von Karbiden an den Korngrenzen und eine damit verbundene Sensibilisierung zur interkristallinen Korrosion zu verzeichnen. Hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften wirkt sich der abgesenkte Kohlenstoffgehalt nachteilig aus. Durch Zulegieren von Stickstoff kann dem entgegengewirkt werden [11].

2.5.8 Zusammenfassung

Einen Überblick über den Einfluss der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle gibt Tabelle 5 wieder. Der Einfluss auf die interkristalline Korrosion wurde aufgrund eigener Überlegungen zusätzlich eingefügt.

Tabelle 5: Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionseigenschaften nichtrostender Stähle [13]

Legierungs- element	Interkristalline Korrosion	Allgemeine Korrosion	Lochkorrosion, Spaltkorrosion	Spannungs- risskorrosion
C	-	-	-	-
Cr	++	++	++	++
Mn	+	0	0	(+)
Mo	+/-	+++	+++	++
N	++	++	++	++
Nb	+	+	0	0
Ni	0	++	+	+++

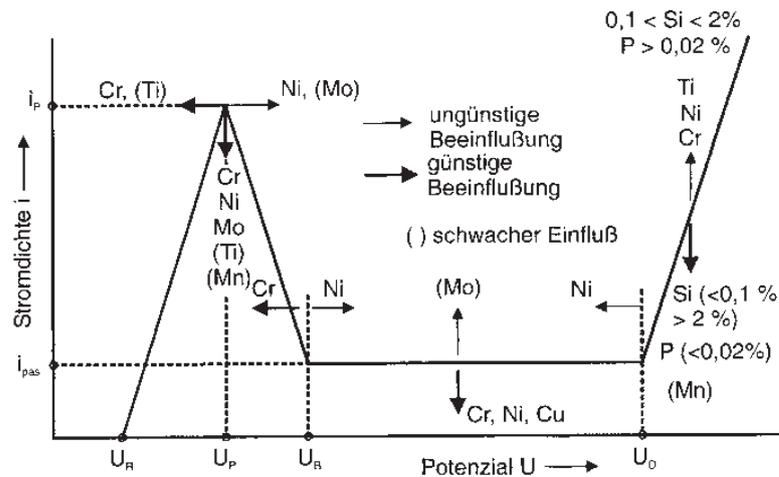


Abbildung 8: Einfluss von Legierungselementen auf die Stromdichte-Potential-Kurve passivierbarer Stähle [14]

In Abbildung 8 sind ergänzend die Einflüsse der wichtigsten Legierungselemente auf die Stromdichte-Potential-Kurve nichtrostender Stähle grafisch dargestellt.

2.6 Korrosionsverhalten des austenitischen Cr-Ni-Stahls Alloy 926

2.6.1 Allgemeines

Der Alloy 926 gehört zu den hochlegierten, nichtrostenden Stählen. Nichtrostende Stähle weisen neben ihrer exzellenten Korrosionsbeständigkeit gute mechanischen Eigenschaften und Verarbeitbarkeit auf. Ihre größte Schwäche ist die Anfälligkeit gegenüber lokaler Korrosion in chloridhaltigen Medien. In den siebziger Jahren wurde versucht konventionelle nichtrostende Stähle zu verbessern, indem man den Molybdängehalt sowie den Stickstoffgehalt erhöhte. Dabei entstand auch der Stahl Alloy 926. Solche Stähle werden auch Superaustenite genannt [29].

2.6.2 Gleichförmige Korrosion

Die einfachste Form der Korrosion stellt die gleichförmige Korrosion dar. Sie tritt am häufigsten auf und verursacht die größten Schäden bezogen auf die Gesamtproduktion von Metallen. Bei der gleichförmigen Korrosion wird ein relativ gleichmäßiger Abtrag an der gesamten, exponierten Metalloberfläche beobachtet. Sie kann im Zuge einer chemischen oder elektrochemischen Reaktion auftreten. Während eines solchen Prozesses wird so viel Material abgetragen, bis Werkstoffversagen eintritt. Der Korrosionsabtrag wird entweder als abgetragene Dicke pro Jahr (mm/a) oder als Materialverlust pro Zeiteinheit (g/m^2) angegeben. Wird bei einem Material nur eine Korrosionsrate von $< 1\text{mm/a}$ verzeichnet, so gilt es als nichtrostend. In der chemischen Industrie werden Raten von $< 3\text{mm/a}$ toleriert.

Solche hohen Toleranzen sind nur möglich, da die gleichförmige Korrosion vorhersehbar ist und mit regelmäßigen Kontrollen überwacht werden kann [24].

Angriffsmedium Säure

Säuren zählen zu den wichtigsten Chemikalien und werden in der Industrie in großen Mengen gebraucht. Viele metallische Werkstoffe sind aufgrund ihres niedrigen pH-Wertes anfällig gegenüber Säuren. Es gibt oxidierende und reduzierende Säuren. Zum Beispiel kann die Schwefelsäure je nach Temperatur und Konzentration oxidierend oder reduzierend wirken, wobei kleinste Verunreinigungen den Charakter einer Säure ändern können [24]. Wie bereits erwähnt bilden nichtrostende, austenitische Stähle an ihrer Oberfläche eine Passivschicht aus, dadurch weisen sie eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. In einem oxidierenden Medium wird die Passivschicht zusätzlich stabilisiert, in einem reduzierenden Medium wird die Passivschicht geschwächt bzw. zerstört oder sogar in ihrer Bildung gehindert. Wechselt ein Medium seinen Charakter von oxidierend zu reduzierend so kann diese Änderung im Anstieg der Korrosionsrate verzeichnet werden. Um einen korrosiven Angriff bei Kontakt mit Säuren zu vermeiden, werden oxidierende Additive den Lösungen zugesetzt, anodische Protektion eingesetzt oder ein korrosionsbeständigeres Material eingesetzt. Abbildung 9 zeigt Abtragsraten des Stahls Alloy 926 in verschiedenen Säuren bei 40°C und einer Versuchsdauer von 120h.

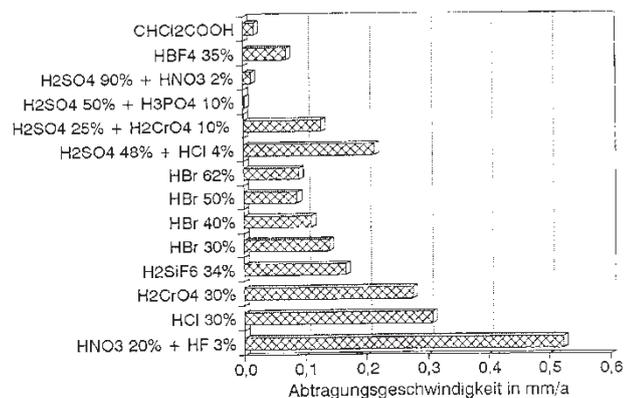


Abbildung 9: Korrosionsraten von Alloy 926 in Säuren bei 40°C, Versuchsdauer 120 h [30]

2.6.3 Lokale Korrosion

Lokale Korrosion findet statt, wenn die Passivschicht eines nichtrostenden Stahles örtlich verletzt oder durchbrochen wird. Es gibt mehrere Arten von lokaler Korrosion. In dieser Arbeit wird nur näher auf die lokalen Korrosionsarten Lochkorrosion,

Spaltkorrosion, interkristalline Korrosion und Spannungsrisskorrosion eingegangen [24].

2.6.3.1 Lochkorrosion

Lochkorrosion kann direkt an Heterogenitäten im Werkstoff, die an der Oberfläche liegen, vorkommen und wird durch Halogenide initiiert. Die Dicke der schützenden Oxidschicht reicht von einer Monolage bis zu einigen Nanometern. Sie besteht aus Chrom-, Molybdän- und Eisenoxid und ist von Natur aus selbstheilend. Sobald sie verletzt wird, repassiviert sich das Metall durch eine neu gebildete Oxidschicht. Unter bestimmten Umgebungsbedingungen, vor allem in der Anwesenheit von Halogeniden, kann die Passivschicht an Schwachstellen geschädigt werden. Schwachstellen sind an der Oberfläche liegende nichtmetallische Einschlüsse, Ausscheidungen, Korngrenzen, Intrusionen, Segregationen usw. Die aggressiven Halogenidionen zerstören die Passivschicht, indem sie an dieser adsorbieren und anschließend penetrieren oder sie penetrieren die Schicht und migrieren danach. Es gibt mehrere Ansätze, um zu erklären, wie eine perfekte Passivschicht von Chloridionen durchbrochen werden kann [24]. Bei der Adsorption baut sich anstelle eines Hydroxids oder eines Sauerstoffions ein Chloridion in die Passivschicht ein, es entstehen Oxyhalogenide. Oxyhalogenide weisen eine höhere Löslichkeit als andere Oxide auf und führen so zu einer schnelleren Abdünnung der Passivschicht. Bei der Penetration durchdringen Chloridionen die Passivschicht aufgrund des elektromagnetischen Feldes und bilden Defekte in der Passivschicht aus. Die Stellen der Defekte haben durch den Einbau von Chloridionen eine größere Leitfähigkeit und lösen sich bevorzugt schneller auf [31]. Nach der Lochinitiierung, die vorher erläutert wurde, folgt das Lochwachstum. Die Chloridionen wandern zum Lochgrund und bilden Metallchloride, diese wiederum hydrolysieren im Wasser und bilden Metallhydroxid und Salzsäure aus. Dadurch säuert sich der Lochgrund immer stärker an und die Metallauflösung wird vorangetrieben [32,24,31]. Das Metallhydroxid scheidet sich am Lochrand ab und bildet nach einer Zeit einen Pfropfen aus, der die Kathode an der Oberfläche und die Anode im Lochgrund separiert und die Metallauflösung weiter stabilisiert [31]. Die anodische Reaktion der Metallauflösung wird durch die kathodische Reaktion an der Oberfläche, die Hydroxidionen entstehen lässt, ausgeglichen. Das vermehrte Auftreten der Metallkationen verursacht eine verstärkte Migration von Chloridionen in den Lochgrund, um die Neutralität wahren zu können [24,31,32].

Einfluss der Zusammensetzung

Die wichtigsten Elemente zur Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion sind Chrom, Nickel, Stickstoff und Molybdän. Chrom und Nickel verschieben das Lochkorrosionspotential zu edleren Werten und schützen so den Werkstoff vor Lochkorrosion. Stickstoff verzögert die Bildung von Lochkorrosion.

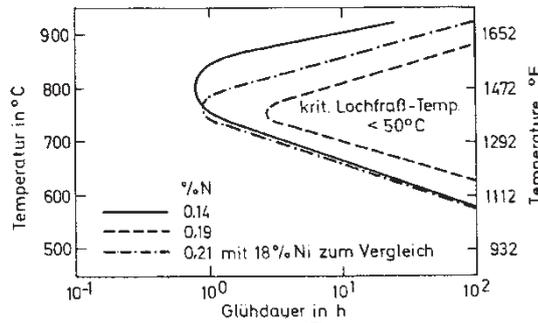


Abbildung 10: Zeit-Temperatur-Lochkorrosion-Diagramm des Werkstoffes Alloy 926 mit 0,14 % und 0,19 % Stickstoff. Zum Vergleich ist der Stahl 254 SMO mit 0,21 % Stickstoff und 18 % Nickel angeführt. in 6 % FeCl₃-Lösung

Abbildung 10 zeigt ein Zeit-Temperatur-Lochkorrosion-Diagramm des Stahles Alloy 926 mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten [33]. Die eingezeichneten Kurven geben an, wo in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur eine kritische Lochkorrosionstemperatur von 50 °C erreicht wird. Es ist zu erkennen, dass durch die Erhöhung des Stickstoffgehaltes von 0,14 % auf 0,19 % eine zeitliche Verschiebung der Kurve um den Faktor 3 erreicht wurde. Vanadium, Silizium und Wolfram werden ebenfalls eingesetzt um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Der PREN (Pitting resistance equivalent number)-Index gibt die Beständigkeit eines Werkstoffes gegenüber Loch- und Spaltkorrosion an. Schon in den 60er Jahren wurde der PREN-Index angewendet. Seitdem wurde eine Vielzahl von unterschiedliche, empirische Ansätze für den PREN-Index gefunden, die Weitverbreitesten sind die Folgenden [25] :

$$\text{PREN}_{16} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N} \quad (1)$$

$$\text{PREN}_{30} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 30 \% \text{N} \quad (2)$$

Je höher der PREN-Index ist, desto beständiger ist ein Material gegenüber Loch- und Spaltkorrosion. Ein Stahl mit einem PREN von mindestens 35 kann bedenkenlos im Offshore-Bereich eingesetzt werden [3]. In der Abbildung 11 und der Abbildung 12 ist das Korrosionsverhalten mehrerer nichtrostender Stähle in Abhängigkeit vom PREN-Index dargestellt. Neben dem PREN-Index gibt es auch noch den MARC-Index (MARC=Measure of Alloying as Resistance to Corrosion). Der von Speidel vorgeschlagene MARC-Index wurde in der Arbeit von Mori und Bauernfeind als gute Abschätzung der Beständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion befunden [35,36].

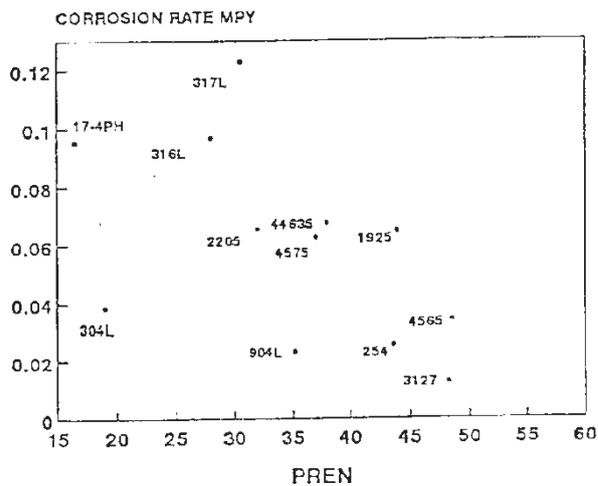


Abbildung 11: Korrosionsverhalten in Abhängigkeit des PREN [29]

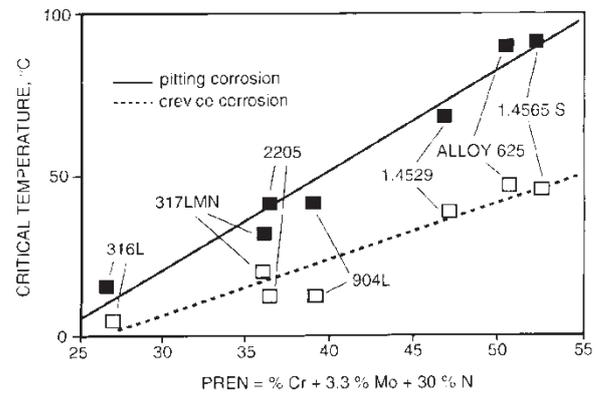


Abbildung 12: Kritische Temperatur für Lochkorrosion und Spaltkorrosion in Abhängigkeit vom PREN-Index [34]

Einfluss der Mikrostruktur

Generell stellen Einschlüsse Schwachstellen an der Oberfläche eines Metalls dar, an denen bevorzugt Lochinitiation stattfindet. Es wurde festgestellt, dass in Anwesenheit der Sigma-Phase in austenitischen Stählen das kritische Lochkorrosionspotential zu unedleren Werten hin verschoben wird. Daher sollten intermetallische Ausscheidungen wie die Sigma-Phase oder die Chi-Phase weitgehend vermieden werden. Doch nicht nur Ausscheidungen sind Ausgangspunkte für Lochkorrosion, sondern es wird angenommen, dass auch chrom- oder molybdän-verarmte Zonen anfällig für diese Art der Korrosion sind. Kaltverfestigung wirkt sich ebenfalls nicht positiv auf die Korrosionsbeständigkeit aus [32].

Einfluss der Temperatur

Abbildung 13 stellt die Abhängigkeit des Lochkorrosionspotentials von der Temperatur dar [37]. Abbildung 14 zeigt mehrere potentiometrische Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffes Alloy 926 [37]. Aus beiden Diagrammen ist ersichtlich, dass das Lochkorrosionspotential mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten hin verschoben wird. Das Lochkorrosionspotential ist in der Abbildung 13 an dem steilen vertikalen Anstieg der Stromdichte nach dem Passivbereich zu erkennen und wird auch als Durchbruchpotential bezeichnet. Zusätzlich ist aus der Abbildung 14 ersichtlich, dass der Werkstoff Alloy 926 einen geringeren Abfall des Lochkorrosionspotentials mit steigender Temperatur aufweist als andere geprüfte Werkstoffe.

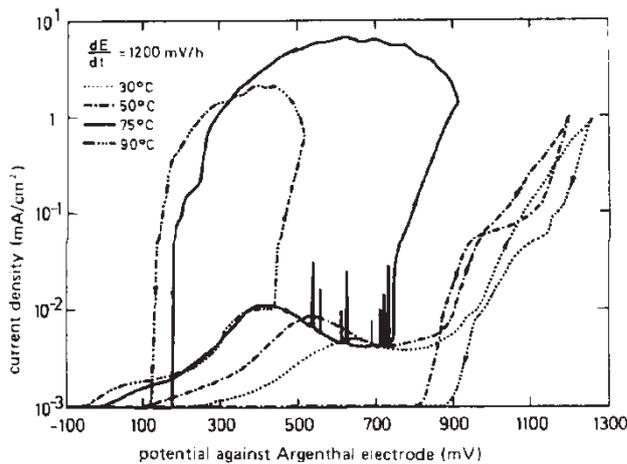


Abbildung 13: Lochkorrosionspotential von Stählen in Abhängigkeit von der Temperatur, getestet nach ASTM, in gesättigter NaCl-Lösung [37]

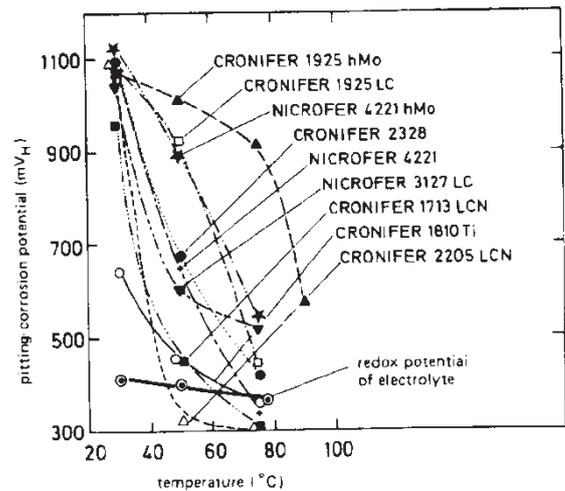


Abbildung 14: Potentiometrische Stromdichte-Potentialkurve für den Werkstoff Cronifer 1925 hMo-Alloy 926 in Meereswasser [37]

2.6.3.2 Kritische Lochkorrosionstemperatur (CPT=Critical pitting temperature)

Der Eisenchloridtest wird zur Beurteilung der Loch- und Spaltkorrosion herangezogen. Von Renner et al. [33] wurden mittels multipler Regression empirische Gleichungen erarbeitet die es erlauben, anhand der Legierungsgehalte, die zu erwartenden Lochkorrosion- bzw. Spaltkorrosionstemperaturen (CPT, CCT) mit guter Genauigkeit abzuschätzen. Die Schwankungsbreite liegt beim CPT-Test bei 2,5 °C. Mit Hilfe des PREN-Indexes der Arbeit [38] wurde ebenfalls versucht einen, linearen, kumulierenden Zusammenhang zwischen den Gehältern der Legierungselemente in Massenprozent und der Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion in Abhängigkeit der Temperatur herzustellen. Nach [33] und [39] wird eine multiple Regression der folgenden Form erhalten.

$$CPT (°C) = 2,5 \% Cr + 7,6 \% Mo + 31,9 \% N - 41 \quad (3)$$

In Abbildung 15 ist diese Regression graphisch dargestellt. Es wurde nicht nur die Wirkungsweise der Legierungselemente auf die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion untersucht, sondern auch der Einfluss der Mikrostruktur. Für diese Untersuchungen wurde der Stahl Alloy 926 unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterzogen, um verschiedene Ausscheidungszustände zu erhalten. Folgende Glühbehandlungen wurden durchgeführt: 700°C für 5h, 700°C für 100h, 900°C für 100h. Nach diesen Wärmebehandlungen ist der Werkstoff leicht sensibilisiert,

vollständig sensibilisiert und nicht sensibilisiert, da über dem Sensibilisierungsfenster geglüht wurde.

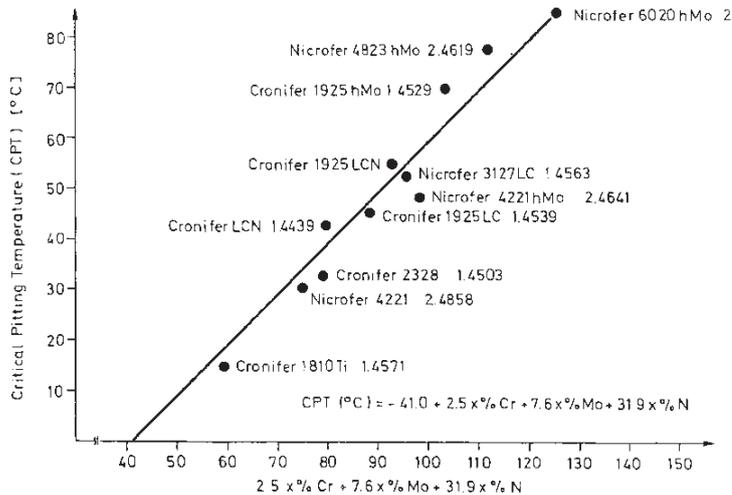


Abbildung 15: Kritische Lochkorrosionstemperatur aufgetragen über der Summe der Massenprozent der Legierungselemente gemäß Gleichung (6), Testdauer 24 h in 10% FeCl₃·6H₂O-Lösung [33]

Wie aus der Abbildung 16 ersichtlich, steigt die Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion mit steigender Glühzeit und steigender Temperatur. Im Gegensatz zu den sensibilisierten Proben zeigt die nicht sensibilisierte Probe keinen interkristallinen Angriff sondern verstärkt einen gleichförmigen Angriff.

2.6.3.3 Spaltkorrosion

Diese Art von lokaler Korrosion tritt zwischen Flanschen, unter Nieten, unter Dichtungen, unter Lackierungen und vor allem unter Ablagerungen auf [40,31,32]. Der genaue Mechanismus der Spaltkorrosion ist noch nicht vollständig geklärt. Es wurden große Anstrengungen unternommen um die Komplexität dieser Art der Korrosion zu verstehen, deshalb gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Modellen. Die Modelle basieren auf zwei Typen von Konzentrationszellen.

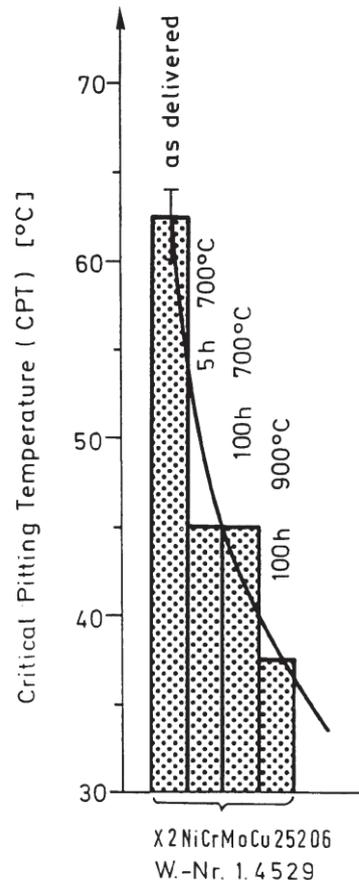


Abbildung 16: Kritische Lochkorrosionstemperatur in 10 % $\text{Fe}_3\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung nach 24 h Prüfdauer für den austenitischen Werkstoff Alloy 926 in unterschiedlichen Glüh- bzw. Ausscheidungszuständen [33]

Ein Typ erklärt die Korrosion anhand der unterschiedlichen Metallionenkonzentration, der andere anhand der unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration zwischen Spalt und Oberfläche [40]. Die Oberfläche im Spalt ist schlechter belüftet und es bildet sich ein sogenanntes lokales Belüftungselement aus. Stellen, die an Sauerstoff verarmen, können die Passivschicht nicht mehr aufrecht erhalten und entpassivieren in Folge dessen. Dadurch sind sie unedler als die restliche Oberfläche und bilden die Anode. Die gut belüftete Oberfläche außerhalb des Spaltes stellt die Kathode dar. An der Anode wird das Metall aufgelöst und in Anwesenheit von Anionen wie Chlorid bildet sich das entsprechende Metallchlorid aus. In Wasser hydrolysiert das Metallchlorid zu Metallhydroxid und Salzsäure, die den pH-Wert stark absenkt und die Metallauflösung weiter vorantreibt. Die erhöhte Konzentration an Metallionen im Spalt erfordert eine weitere Migration von Anionen um die Neutralität aufrechtzuerhalten, wodurch der Korrosionsangriff weiter voranschreitet [31,32,40].

Andere Arbeiten beschreiben, dass sich bei der Initiierung der Spaltkorrosion zuerst vereinzelt kleine Löcher bilden, die schlussendlich zusammenwachsen um einen Spalt zu bilden. Weiters wurde ein selektiver als auch ein gleichförmiger Korrosionsangriff in den gebildeten Löchern beobachtet. Während des Prozesses der Lochinitiierung und Lochkoaleszenz zu einem Spalt, wird das kritische Spaltkorrosionspotential immer weiter zu unedleren Werten verschoben. Es wird vermutet, dass die Initiierung bevorzugt an Mangansulfideinschlüssen oder an Spalten, die durch gleichförmige Korrosion im passiven Zustand aktiviert werden, ausgelöst wird [32].

Einfluss der Zusammensetzung

Die gleichen Elemente, die bei der Lochkorrosion zu einer Verbesserung der Beständigkeit führen, verbessern auch die Beständigkeit gegenüber Spaltkorrosion. In Abbildung 17 ist der PREN gegen den pH-Wert der Prüflösung (CCSpH=Kritische Lösung für Spaltkorrosion) aufgetragen [41]. Es ist zu sehen, dass der Stahl Alloy 926 eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Spaltkorrosion im Vergleich zu anderen Werkstoffen aufweist.

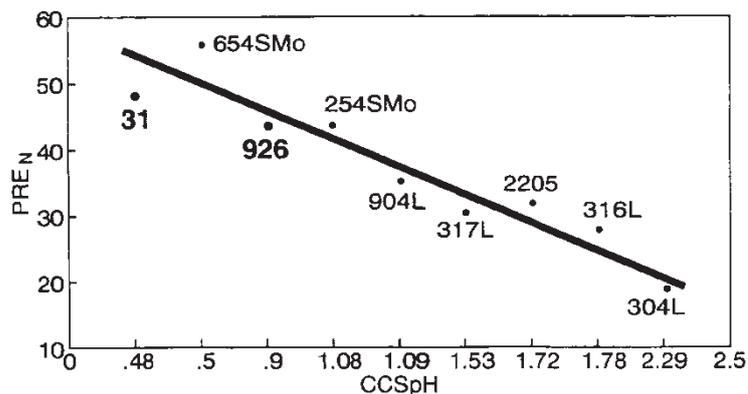


Abbildung 17: Auftragung von PREN gegen CCSpH in naturellen Meerwasser und NaCl-Lösungen für verschiedene Materialien; CCSpH=Kritische Lösung für Spaltkorrosion

Die chemischen wie auch die elektrochemischen Eigenschaften der Stähle werden durch den Zusatz von Legierungselementen beeinflusst. Demnach werden Prozesse der Hydrolyse, Bildung der Passivschicht, Ausbildung der Passivstromdichte und der Metallauflösung maßgeblich verändert. Chrom generell verstärkt die Stabilität der Passivschicht, senkt den pH Wert unter den kritischen Wert für Spaltkorrosion und reduziert die Passivstromdichte [40]. Die stärkste Verbesserung bezüglich Beständigkeit gegenüber Spaltkorrosion bewirkt Molybdän. Je höher der Molybdängehalt im Stahl ist, desto geringer fällt die Spaltkorrosionsrate mit steigender Temperatur aus, dies zeigt auch die Abbildung 18. Stickstoff wirkt sich

ebenfalls positiv in Gegenwart von Molybdän auf die Korrosionsbeständigkeit aus [32].

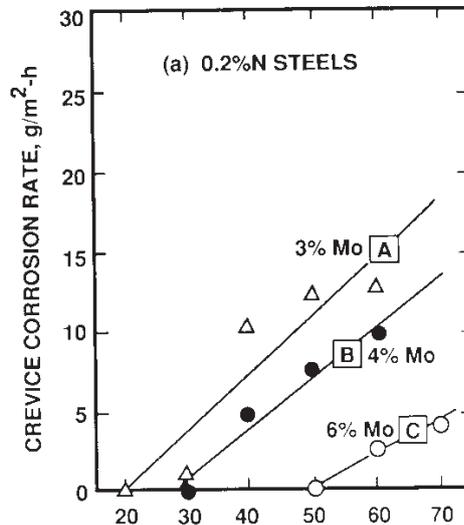


Abbildung 18: Spaltkorrosionsrate in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Molybdängehalt, Testkonditionen: PTFE Spalt, 6 % FeCl₃ + 0,05 N HCl-Lösung, Prüfdauer 24 h [42]

Einfluss der Mikrostruktur

Korngröße, Ausscheidungen, Kaltverfestigung und Textur beeinflussen die Anfälligkeit gegenüber Spaltkorrosion maßgeblich. Je kleiner die mittlere Korngröße wird, desto anfälliger wird der Werkstoff gegenüber Spaltkorrosion. Dieser Effekt wird durch die bei kleinem Korn auftretende größere Korngrenzenfläche an der Spaltkorrosion initiiert werden kann, erklärt. Ist der Werkstoff zusätzlich noch sensibilisiert, kann die Spaltkorrosion durch interkristallinen Korrosionsangriff verstärkt werden [24].

2.6.3.4 Kritische Spaltkorrosionstemperatur (CCT=Critical crevice temperature)

Im Kapitel 2.6.3.2 wurde die Bedeutung des Eisenchloridtests schon erläutert. Es wird in diesem Abschnitt nur noch näher auf den CCT-Test eingegangen.

Die Genauigkeit beim CCT-Test liegt bei $\pm 10^\circ\text{C}$. Die kritische Spaltkorrosionstemperatur kann nach folgender Regression abgeschätzt werden (Gleichung 4).

$$CCT (\text{°C}) = 3,2 \% Cr + 7,6 \% Mo + 10,5 \% N - 81 \quad (4)$$

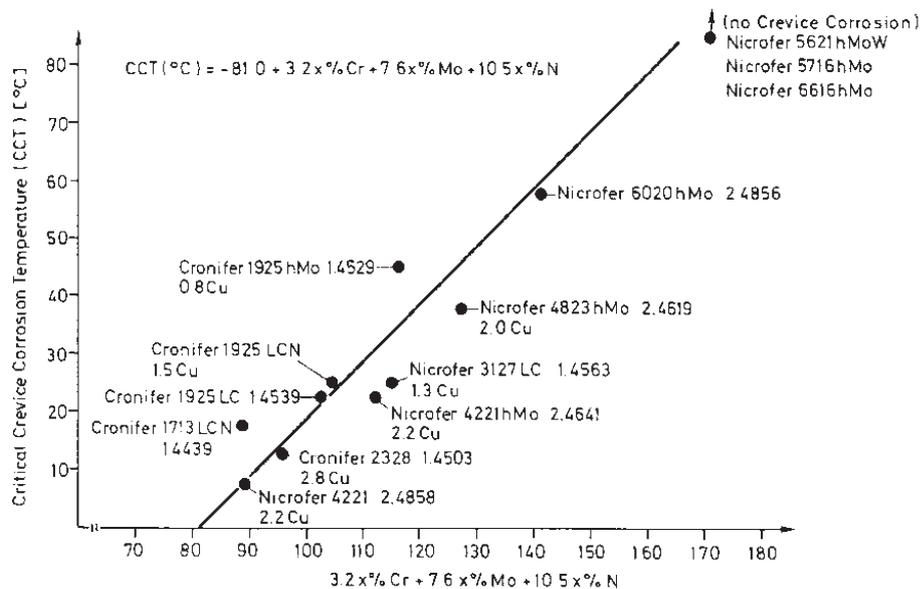


Abbildung 19: Kritische Spaltkorrosionstemperatur aufgetragen über die gewichtete Wirksumme gemäß Gleichung 4, Testdauer 24 h in 10 % Fe₃Cl-Lösung [33]

2.6.3.5 Interkristalline Korrosion

Bei dieser Art der lokalen Korrosion werden bevorzugt die Korngrenzen korrosiv angegriffen. Bei starker interkristalliner Korrosion ist es möglich, dass ganze Körner aus dem Werkstoffverbund gelöst werden und ein sogenannter Kornzerfall auftritt [40]. Anfällig gegenüber interkristalliner Korrosion sind alle Metalle, die sensibilisiert werden können. Im Kapitel 2.3 wurde die Sensibilisierung schon ausführlich erläutert. Im Folgenden wird näher auf die Mechanismen und Modelle der interkristallinen Korrosion eingegangen.

Es gibt drei grundsätzliche Modelle, die versuchen, interkristalline Korrosion an sensibilisierten Werkstoffen zu erklären:

- Chromverarmungstheorie
- Theorie des edlen Karbids
- Segregationstheorie

Die Chromverarmungstheorie ist die weitverbreitetste und anerkannteste Theorie. Sie wurde erstmals qualitativ von Bain vorgeschlagen und wurde widerstandslos angenommen. Erst als die Untersuchungsmethoden immer genauer wurden, wurde es möglich auch quantitative Modelle aufzustellen. Die beiden anderen Theorien

finden nur wenig Akzeptanz und werden nur in Fällen angewendet, in denen z.B. Werkstoffe infolge von intermetallischen Ausscheidungen sensibilisieren oder wenn die korrosive Umgebung stark oxidierend ist [43]. Es wird im Folgenden nur näher auf die anerkannte Chromverarmungstheorie eingegangen.

Chromverarmungstheorie

In sensibilisierten Werkstoffen tritt ein Chrom-Konzentrationsgradient in Nähe von Korngrenzenausscheidungen auf. Ein Konzentrationsverlauf des substitutionell gelösten Elementes Chrom in der Nähe eines Chromkarbids ist in der Abbildung 20 dargestellt [44]. Die Oberfläche eines Stahles kann sich passivieren, wenn der Gehalt an Chrom einen Anteil von etwa 12 % Massenprozent überschreitet. Deswegen liegt die Resistenzgrenze bzw. die Grenze für Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion bei Stählen bei einem Anteil von 12 % Massenprozent Chrom. Wenn die Resistenzgrenze im korngrenzennahen Bereich unterschritten wird, dann verhalten sich die an Chrom verarmten Zonen nicht mehr passiv und sind im Vergleich zur restlichen Matrix unedler. Je nach Zustand der an Chrom verarmten Zonen, kann zwischen interkristalliner Korrosion der Arten aktiv/aktiv, aktiv/passiv, passiv/passiv unterschieden werden. Beim Aktiv/Aktiv-Verhalten tritt an beiden Zonen Korrosion auf, es kommt nur bevorzugt zu einem Korngrenzenangriff, da die Korrosionsgeschwindigkeit der an Chrom verarmte Zone deutlich höher ist, als die der Restmatrix. Beim Aktiv/Passiv-Verhalten kommt es zum klassischen Korngrenzenzerfall. Die Korngrenzen verhalten sich aktiv und werden korrosiv angegriffen im Gegensatz zu der passiven Restmatrix.

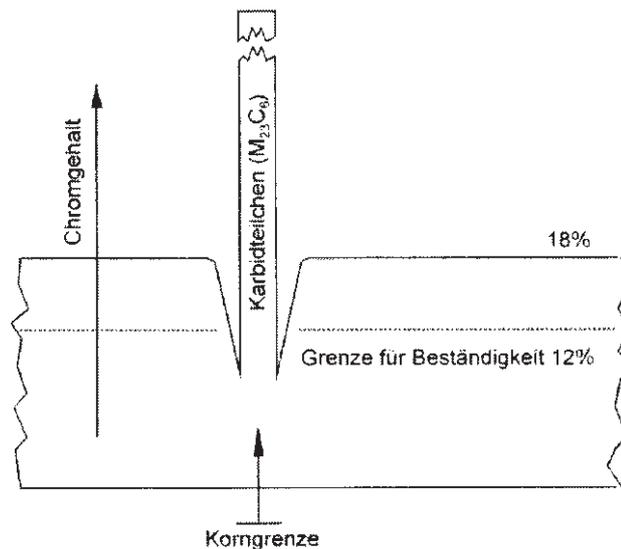


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Chromverarmungstheorie

Beim Passiv/Passiv-Verhalten verhalten sich beide Zonen passiv, wobei die passive Korrosionsstromdichte der chromverarmten Zone größer ist als die der nicht verarmten Zone, weshalb es zu einem schwachen Korngrenzenangriff kommt [8]. Dieser Mechanismus gilt auch für eine Molybdänverarmung.

2.6.3.6 *Spannungsrisskorrosion*

Spannungsrisskorrosion tritt auf, wenn ein Werkstoff unter Zugspannung einem korrosiven Medium ausgesetzt wird. Die Risse bilden sich senkrecht zur auftretenden Zugspannung aus und verlaufen interkristallin oder transkristallin durch das Material. Die Bruchfläche eines durch Spannungsrisskorrosion verursachten Bruches, erscheint spröde, auch wenn es sich um einen duktilen Werkstoff handelt. Das Versagen infolge Spannungsrisskorrosion kann ganz ohne Zeichen eines gleichförmigen Korrosionsangriffes der Oberfläche auftreten. Die Höhe der Zugspannungen, die benötigt werden um eine Rissinitiation hervorzurufen, bewegt sich weit unter dem Level der Zugspannung die zum Versagen des Werkstoffes ohne korrosive Umgebung führt. Es gibt mehrere Mechanismen, die versuchen die Spannungsrisskorrosion zu erklären. Sie können in zwei Gruppen unterteilt werden und zwar in die zwei Einheitsprozesse, die für die Rissausbreitung verantwortlich sind. Eine Gruppe befasst sich mit der Materialauflösung an der Risspitze, die andere mit der fortlaufenden Materialtrennung an der Risspitze [32,37]. Konventionelle austenitische Stähle sind sehr anfällig gegenüber Spannungsrisskorrosion, besonders in Anwesenheit von chloridhaltigen Medien bei erhöhten Temperaturen. Im Gegensatz dazu, zeigen höher legierte Stähle, mit einem höheren Nickel- und Molybdängehalt eine bessere Resistenz gegenüber Spannungsrisskorrosion. Nickelbasislegierungen zeigen die beste Resistenz gegenüber Spannungsrisskorrosion. Es gibt viele Untersuchungsmethoden für Stähle um auf die Anfälligkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion rückschließen zu können. Für die Tests werden kochende Magnesiumchlorid-, Calciumchlorid- oder Natriumchloridlösungen mit zusätzlichen Additiven eingesetzt. Die Zeit bis zum Auftreten der ersten Rissen oder des Werkstoffversagens wird in Abhängigkeit der mechanischen Belastung ermittelt. Bei weiteren relevanten Diagrammen sind die kritische Spannungsrisskorrosionstemperaturen gegen die Chloridkonzentration, die Standzeit gegen das elektrochemische Potential oder die Standzeit gegen die chemische Zusammensetzung des geprüften Werkstoffes aufgetragen [37]. In Abbildung 21 ist das Verhalten unterschiedlicher Stähle gegenüber chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion gezeigt. Der Stahl Alloy 926 zeigt eine hohe Resistenz gegenüber Spannungsrisskorrosion, wie man auch in der Abbildung 22 erkennen kann. Der Werkstoff Alloy 926 kann aufgrund seiner guten Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion auch in chlorid- oder halogenhaltigen Medien eingesetzt werden.

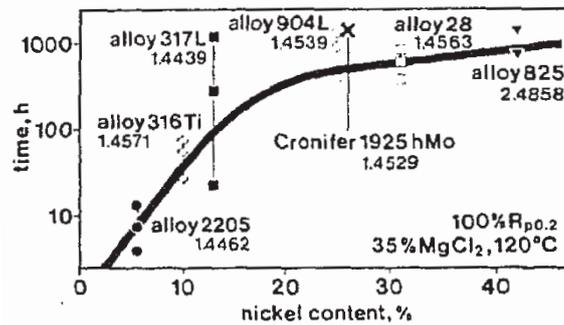


Abbildung 21: Einfluss des Nickelgehaltes auf das Spannungsrissskorrosionsverhalten unterschiedlicher Stähle in 35 % MgCl₂-Lösung bei 120 °C [45]

Die erste Wahl bei nichtrostenden Stählen ist der Werkstoff Alloy 926, wenn neben einer guten Lochkorrosions- und Spaltkorrosionsbeständigkeit auch noch eine gute Spannungsrissskorrosionsbeständigkeit gefragt ist. In Abbildung 22 sieht man nochmals die Überlegenheit der Legierung gegenüber anderen Stählen. Die Legierungselemente Nickel, Cadmium, Zink, Silizium, Beryllium und Kupfer haben einen positiven Einfluss auf die Beständigkeit gegenüber Spannungsrissskorrosion. Nickel wirkt sich in dieser Hinsicht nur positiv in austenitischen Stählen aus. Der Einfluss von Nickel wird in der Abbildung 21 dargestellt [32]. Kaltverfestigungsgrade von ca. 35 % erhöhen die Lebensdauer. Sensibilisierte Werkstoffe sind sehr anfällig gegenüber interkristalliner Spannungsrissskorrosion [32].

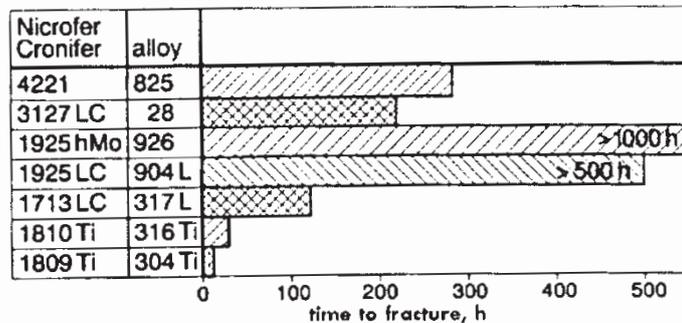


Abbildung 22: Lebensdauer unterschiedlicher Stähle, getestet unter Spannung bei tropfender 0,5 M NaCl-Lösung bei 300°C [46]

2.7 Verfahren der Korrosionsprüfung auf interkristalline Korrosion

2.7.1 Konventionelle Untersuchungsmethoden

Eine Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion kann bei herkömmlichen austenitischen Stählen mittels der für diese Stähle standardisierten Auslagerungstest (Strauß-, Streicher-, Salpetersäure-, Flußsäure-, Huey-, Oxalsäure-Test) bestimmt werden. Diese Tests beruhen auf einer Auslagerung in einem bestimmten

Prüfmedium bei festgelegter Temperatur und Prüfdauer. Eine Übersicht der gängigsten Prüfverfahren gibt Tabelle 6 wieder. Bei der Ausführung dieser Verfahren stellt sich ein für den Test charakteristisches elektrochemisches Potential ein, das wiederum die Wirkungsweise des Verfahrens bestimmt. Abbildung 23 zeigt einen schematischen Überblick über die Potentiallagen der verschiedenen Prüfverfahren im Vergleich zu einer Stromdichte-Potential-Kurve eines austenitischen hochlegierten Stahls [11].

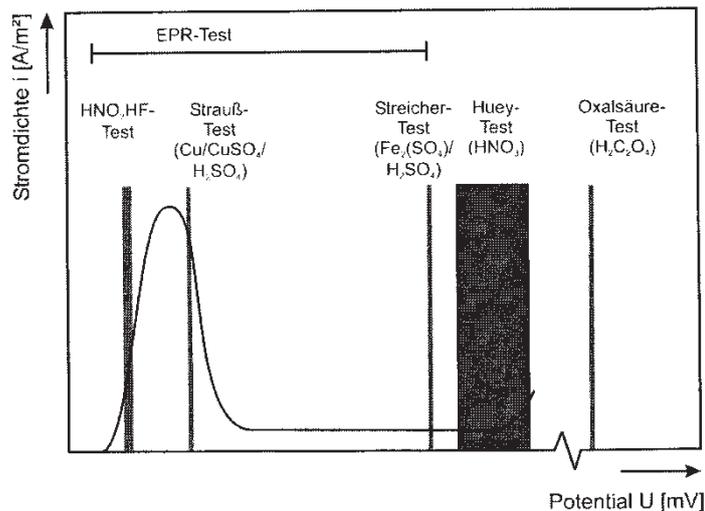


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Potentiallagen unterschiedlicher Prüfverfahren eines austenitischen hochlegierten Stahls [11]

Beim Streicher-Test werden die Proben über die Prüfdauer von 120 h in einer 50%igen Schwefelsäure unter Zusatz Eisen(III)sulfat gekocht [47]. Der Korrosionsangriff erfolgt an den chromverarmten Zonen. Das Prüfpotential der Streicherlösung liegt im Passivbereich zwischen 700 und 1000 mV. Die Stahlproben befinden sich dabei in einem metastabilen Zustand, sobald sie in der Lösung aktiv sind, tritt ein flächenbezogener Massenverlust auf.

Tabelle 6: Genormte Verfahren zur Prüfung auf Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion hochlegierter Stähle [11]

Art der Prüfung	Prüfvorschrift	Prüfmedium	Prüf-dauer	Prüfkriterien	Aufgelöste Gefügebestandteile
Elektrolytisches Ätzen mit Oxalsäure	ASTM A262 Practice A	10 % $H_2C_2O_4$, RT, Stromdichte: 1 A/cm ²	1,5 min	Ätzbild bei mikroskopischer Begutachtung	Chromreiche Ausscheidungen
Kochen in einem Cu/CuSO ₄ /H ₂ SO ₄ - Medium	ASTM A262 Practice E (Strauß -Test) DIN EN ISO 365 -2 (Strauß -Test) SEP 1877, Verfahren I (Strauß -Test)	16 % H ₂ SO ₄ , 6 % CuSO ₄ , siedend, Zusatz von metallischem Kupfer 14 % H ₂ SO ₄ , 7 % CuSO ₄ ·5 H ₂ O, siedend, Zusatz von metallischem Kupfer 35 % H ₂ SO ₄ , 4,5 % CuSO ₄ , siedend, Zusatz von metallischem Kupfer	24 h 15 h 15 h	Auftreten von sichtbaren Rissen nach Biegen der Probe Auftreten von sichtbaren Rissen nach Biegen der Probe, ggf. Bestimmung der Angriffstiefe Auftreten von sichtbaren Rissen nach Biegen der Probe, ggf. Bestimmung der Angriffstiefe, Grenzwert: 0,05 mm	Chromverarmte Bereiche
Kochen in einem Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ SO ₄ - Medium	ASTM A262 Practice B (Streicher -Test) SEP 1877, Verfahren II (Streicher -Test)	49 % H ₂ SO ₄ , 2,2 % Fe ₂ (SO ₄) ₃ , siedend 40 % H ₂ SO ₄ , 25 g/l Fe ₂ (SO ₄) ₃ , siedend	120 h 24 h	Abtragungsgeschwindigkeit Flächenbezogener Massenverlust oder Auftreten von sichtbaren Rissen nach Biegen der Probe	Chromverarmte Bereiche
Auslagerung in HNO ₃ /HF	ASTM A262 Practice D (HNO ₃ /HF -Test)	10 % HNO ₃ , 3 % HF, 70 °C	2-2 h	Verhältnis der flächenbezogenen Massenverlusten von sensibilisierten und nichtsensibilisierten Proben	Chromverarmte Bereiche
Kochen in HNO ₃	ASTM A262 Practice C, SEP 1870 DIN EN ISO 3651 -1 (Huey - Test)	65 % HNO ₃ , siedend	5-48 h	Abtragungsgeschwindigkeit	Chromverarmte Bereiche, chromreiche Ausscheidungen

2.7.2 Elektrochemische, potentiodynamische Reaktivierung (EPR-Test)

Das von Cihal und Clarke Anfang der siebziger Jahre entwickelte und ständig weiter optimierte EPR-Verfahren, stellt ein elektrochemisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Anfälligkeit nichtrostender Stähle und Nickelbasislegierungen gegenüber interkristalliner Korrosion dar [48,49]. Das EPR-Verfahren ermöglicht eine schnelle, zerstörungsfreie Prüfung im Gegensatz zu den konventionellen Prüfverfahren. Beispielweise beträgt die Prüfdauer beim Streicher-Test 120 h, dies ist bedeutend länger als beim EPR-Test, welcher nur einen Zeitaufwand von wenigen Minuten benötigt. Es werden zwei Verfahrensvarianten unterschieden:

- Single-Loop Verfahren (SL)
- Double-Loop Verfahren (DL)

Je nach dem zu prüfenden Werkstoff müssen Parameter wie Temperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten, Art und Menge des Aktivators, Polarisationsgeschwindigkeit bzw. Umkehrpotential gewählt werden. Es gibt zwar Normen (ASTM G 108, ISO/CD 12732) für den EPR-Test, jedoch beschränken sich diese auf den Werkstoff 1.4301. Aus diesem Grund muss für jeden neuen Anwendungsfall eine eigene Parameterwahl getroffen werden. Deswegen konnte sich der EPR-Test bislang nicht als Standardversuch durchsetzen. Im Folgenden wird nur näher auf die Double-Loop-Methode eingegangen.

Bei der DL-Methode werden zwei Loops aufgezeichnet. Erst erfolgt die Polarisation ausgehend vom Ruhepotential bis hin zum positiven Umkehrpotential im Passivbereich und danach wieder zurück zum Ruhepotential. Bei der ersten

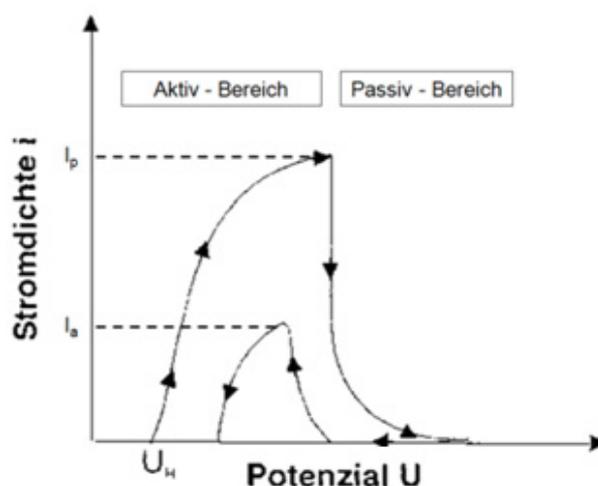


Abbildung 24: Schematische Kurve des DL-EPR-Verfahrens [8]

Polarisation durch den Aktivbereich hin zum Umkehrpotential entsteht der Passivierungspeak, bei der zweiten Polarisation zurück zum Ruhepotential entsteht der Reaktivierungspeak. Der dabei gemessene Stromverlauf wird gemäß Abbildung 24 in einem Stromdichte-Potential-Diagramm dargestellt.

Der Quotient der Stromdichten des Reaktivierungspeaks und des Passivierungspeaks gibt das quantitative Maß C für die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion wieder [50,51]. Es gilt:

$$C = \frac{I_R}{I_P} \quad (5)$$

Liegt nun ein Werkstoff aufgrund unterschiedlicher Wärmebehandlungen in unterschiedlichen Ausscheidungszuständen vor, so können die Werkstoffzustände über das Maß C nach ihrer Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion gereiht werden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Werkstoffcharakterisierung

In dieser Arbeit wurde der austenitische, nichtrostende Stahl Alloy 926 untersucht. In Tabelle 7 sind die verschiedenen Bezeichnungen des Werkstoffes aufgelistet.

Tabelle 7: Auswahl handelsüblicher Bezeichnungen des Werkstoffes Alloy 926

Standard des Landes	Werkstoffbezeichnung
D	Werkstoff-Nr. 1.4529 X1NiCrMoCuN 25-20-7
F	X1NiCrMoCuN 25-20-7
UK	X1NiCrMoCuN 25-20-7
USA	UNS N08926

Es handelt sich um einen nicht stabilisierten, lösungsgeglühten Chrom-Nickel-Stahl. In Tabelle 8 findet man die chemische Zusammensetzung nach dem Lieferungszertifikat der Firma ThyssenKrupp VDM GmbH. Das Zertifikat wurde nach ASTM B 625-05 und DIN EN 10028-7 durchgeführt.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffes Alloy 926 in Gew.- %

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Co	Fe	N
0,009	0,36	0,92	0,019	0,001	0,93	20,81	24,66	6,53	0,12	Rest	0,19

Eine Vergleichsanalyse mittels Funkenspektrometrie ergab folgende Werte, aufgelistet in Tabelle 9.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffes Alloy 926

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
0,009	0,35	0,96	0,016	0,005	0,9	20,76	24,48
Mo	W	V	Co	B	Al	Sn	N
6,36	0,05	0,042	0,12	0,0021	0,050	0,006	0,162

3.2 Werkstoffzustände

Um die unterschiedlichen Werkstoffzustände, die in der Tabelle 10 aufgelistet sind, herzustellen, unterzog die voestalpine Grobblech GmbH den lösungsgeglühten Anlieferungszustand des Werkstoffes Alloy 926 unterschiedlichen thermomechanischen Wärmebehandlungen und isothermen Glühungen.

Der Werkstoffzustand 760_20 sollte den schlechtesten Zustand darstellen. Obwohl dieser Zustand verglichen mit den unvergüteten Walzzuständen die größten Ausscheidungen zeigte, waren diese für eine quantitative EDX-Analyse zur Charakterisierung ihrer Zusammensetzung noch immer zu klein. Deshalb wurde eine weitere Glühung bei 900°C und 120 h vorgenommen, die eine EDX-Analyse zur Charakterisierung einer Phase möglich machte.

Tabelle 10: Auflistung der untersuchten Werkstoffzustände und deren Wärmebehandlung

Zustand	Walzparameter			Vergütung	Isotherme Glühungen
	Ofen	WET	Kühlung		
LG	-	-	-	-	lösungsgeglüht
760_20	-	-	-	-	760°C, 20h
900_120	-	-	-	-	900°C, 120h
850_L	1150/2h	850	Luft	-	-
850_LA	1150/2h	850	Luft	950°C/30min/Wasser + 600°C/60min/Luft	-
850_W	1150/2h	850	Wasser	-	-
850_WA	1150/2h	850	Wasser	950°C/30min/Wasser + 600°C/60min/Luft	-
950_L	1150/2h	950	Luft	-	-
950_LA	1150/2h	950	Luft	950°C/30min/Wasser + 600°C/60min/Luft	-
950_W	1150/2h	950	Wasser	-	-
950_WA	1150/2h	950	Wasser	950°C/30min/Wasser + 600°C/60min/Luft	-

WET.....Walzendtemperatur

Abbildung 25 und Abbildung 26 veranschaulichen die in Tabelle 10 zusammengefassten Wärmebehandlungen. Unterschieden wird zwischen der Walzendtemperatur (WET) von 850 °C bzw. 950 °C und zwischen Luft- und Wasserabkühlung. Im Falle einer Walzendtemperatur von 850°C wird der Walzprozess für ca. 100 Sek. unterbrochen um eine schnellere Abkühlung herbeizuführen. Bei einer Walzendtemperatur von 950°C wird ununterbrochen für ca. 100 Sek. thermomechanisch gewalzt. Nach Erreichen der WET wird das Blech mit Luft oder Wasser abgekühlt. In den Abbildungen signalisieren die blauen Linien eine Wasserabkühlung und die roten Linien eine Luftabkühlung. Für manche Werkstoffzustände endet hier die Wärmebehandlung. Alle restlichen Werkstoffzustände erfahren eine anschließende Vergütung.

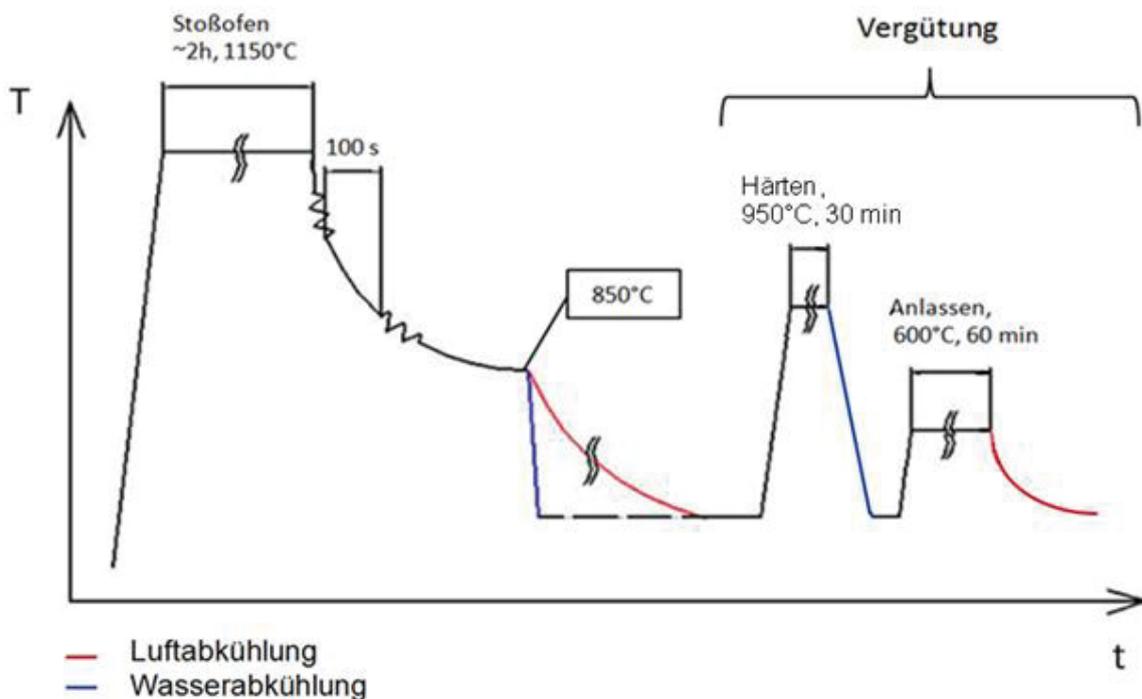


Abbildung 25: Temperatur-Zeitverlauf des thermomechanischen Walzens und anschließender Vergütung bei einer Walzendtemperatur von 850°C

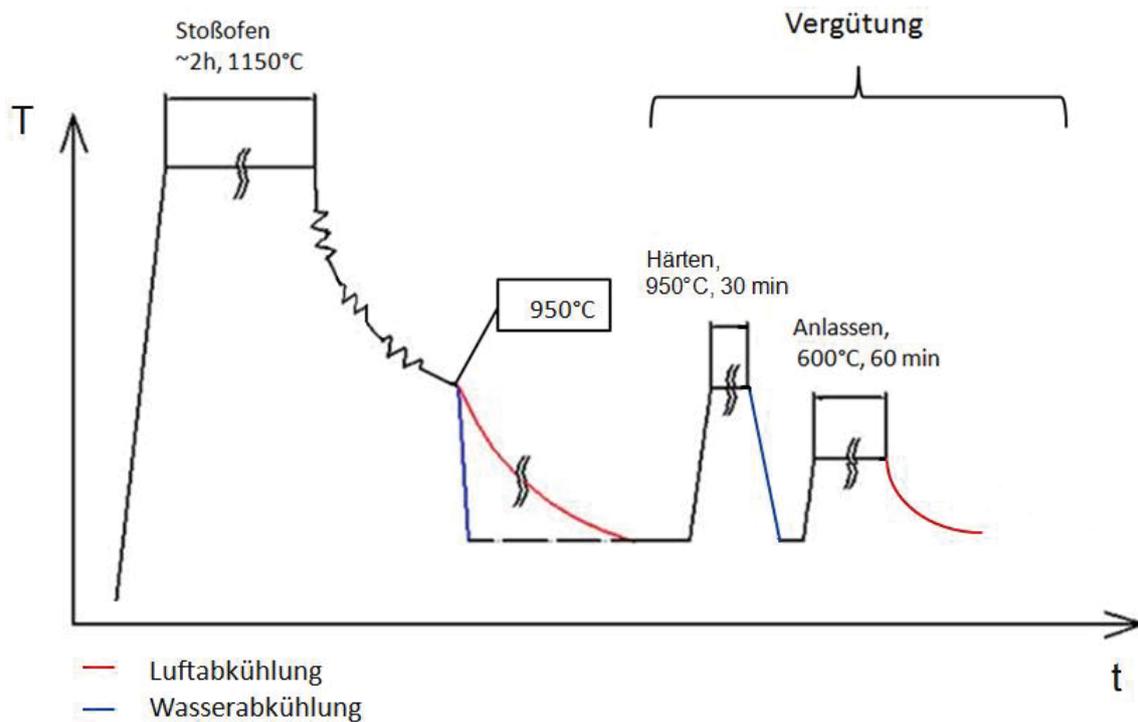


Abbildung 26: Temperatur-Zeitverlauf des thermomechanischen Walzens und anschließender Vergütung bei einer Walzendtemperatur von 950°C

Alle in der Tabelle 10 aufgelisteten Werkstoffzustände wurden den folgenden Prüfverfahren unterzogen.

3.2.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Abbildung 27 zeigt den lösungsgeglühten Ausgangszustand LG. Der Werkstoff weist ein Gefüge mit einem kubisch flächenzentrierten Kristallgitter auf. Es handelt sich um ein austenitisches Material. Erkennbar sind kohärente und inkohärente Zwillinge. Die Korngröße ist einheitlich und liegt zwischen 200 und 400 μm . In der Abbildung 28 ist der geglühte Werkstoffzustand 760_20 dargestellt. Die Korngrenzflächen sind stärker korrosiv angegriffen und erscheinen aufgerauter. Zwillinge sind nur vereinzelt erkennbar. Die Korngrößenverteilung sowie die Korngrößen ähneln dem Ausgangszustand. In Abbildung 29 bis Abbildung 36 sind thermomechanisch gewalzte, unvergütete und vergütete Werkstoffzustände gezeigt. Alle Zustände weisen ein teilrekristallisiertes Gefüge mit stark unregelmäßiger Korngrößenverteilung auf. Die stark verformten, langgezogenen Körner erreichen eine Länge von bis zu 500 μm . In Abbildung 37 ist der geglühten Zustand 900_120 zu sehen. Die Kornflächen sowie die Korngrenzen sind stark angeätzt. Zwillinge sind erkennbar. Die Korngrößenverteilung ähnelt der Korngrößenverteilung des Ausgangszustandes.

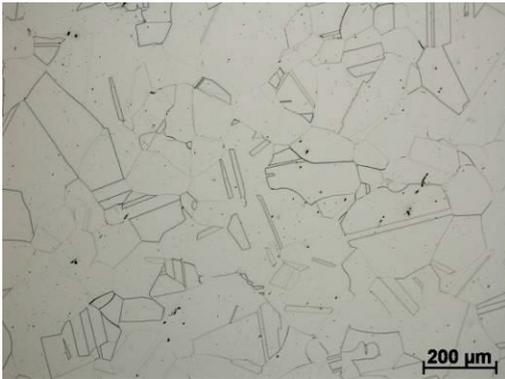


Abbildung 27: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes LG, geätzt mit V2A-Lsg.



Abbildung 28: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 760_20, geätzt mit V2A-Lsg.

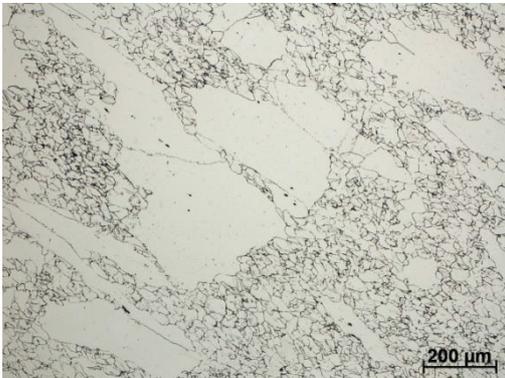


Abbildung 29: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_L, geätzt mit V2A-Lsg.

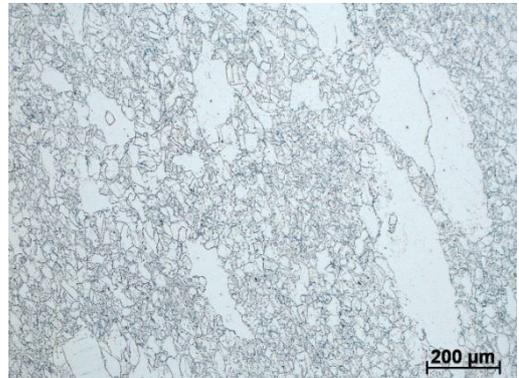


Abbildung 30: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_LA, geätzt mit V2A-Lsg.

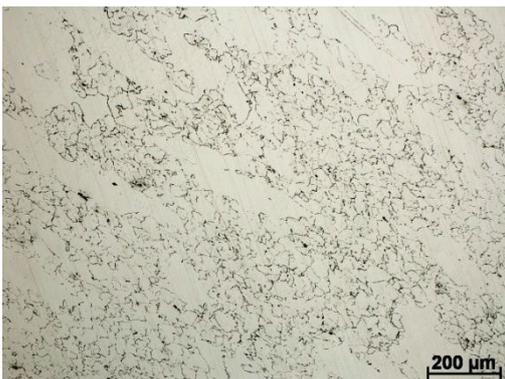


Abbildung 31: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_W, geätzt mit V2A-Lsg.



Abbildung 32: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_WA, geätzt mit V2A-Lsg.

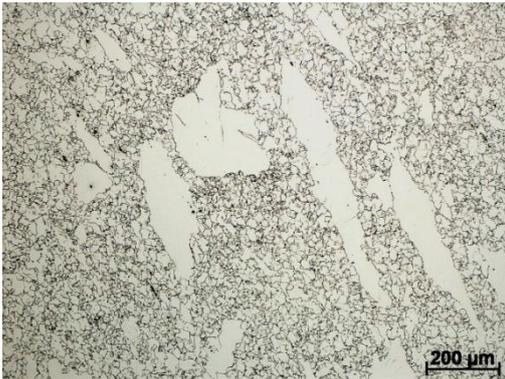


Abbildung 33: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_L, geätzt mit V2A-Lsg.

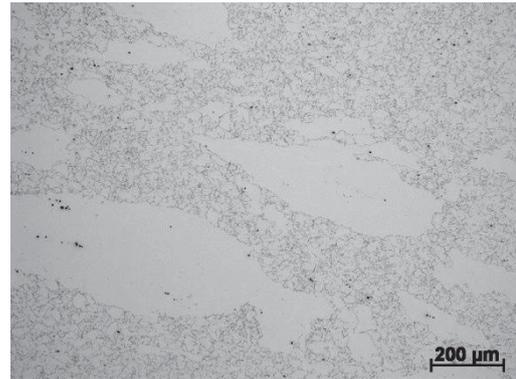


Abbildung 34: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_LA, geätzt mit V2A-Lsg.

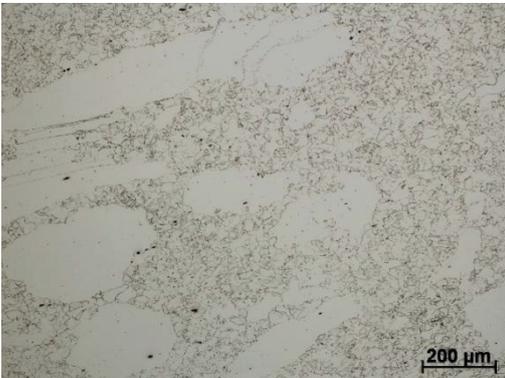


Abbildung 35: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_W, geätzt mit V2A-Lsg.

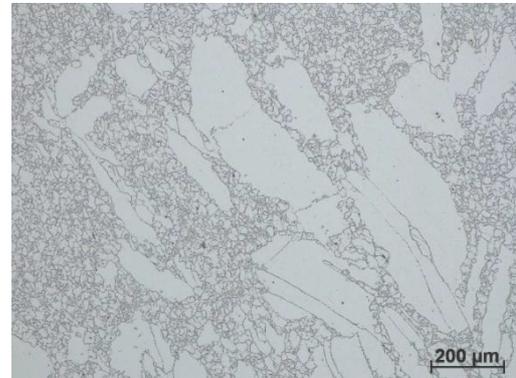


Abbildung 36: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_WA, geätzt mit V2A-Lsg.



Abbildung 37: Lichtmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 900_120, geätzt mit V2A-Lsg.

3.3 Prüfverfahren

3.3.1 Elektrochemische potentiokinetische Reaktivierung (EPR)

Zur Bestimmung des Sensibilisierungsgrades der unterschiedlichen Werkstoffzustände wurde der EPR-Test herangezogen. Der Test ermöglicht eine Reihung der Werkstoffzustände nach ihrem Sensibilisierungsgrad. Zur Beurteilung der Proben wurden die Stromdichte-Potential-Kurven sowie die Beschaffenheit der Probenoberflächen herangezogen.

3.3.1.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation wurde in der notwendigen Wartezeit (ca. 45 min, für eine sauerstoffarme Lösung der gewünschten Temperatur) nach Einfüllen der Testlösung in die Messzelle vorgenommen. Die Proben für den EPR-Test wiesen Abmessungen von ca. 10x10x1,5 mm auf. Zu Beginn wurden alle Oberflächen mit einem Aluminiumoxidschleifpapier der Körnung 120 gleichmäßig geschliffen. Die Kanten der Probe wurden gebrochen. Anschließend wurde die zu untersuchende Seite, gleichzeitig die dem Trägerwerkstoff abgewandte Seite, welche vor dem Test mit Aluminiumoxidschleifpapieren der Körnungen 220, 500, 800, 1200 feingeschliffen. Zum Schluss wurden sie mit einer 3 µm Diamantsuspension poliert. Diese aufwändige Probenpräparation ermöglichte nach der Durchführung des EPR-Tests eine genaue lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchung und Beurteilung des korrosiven Angriffs.

3.3.1.2 Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung

Versuchsaufbau

Abbildung 38 zeigt den Versuchsaufbau. Zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode (eingespannte Probe) wurde ein Potential angelegt. In Abhängigkeit des Potentials ergibt sich ein Stromfluß zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, welcher aufgezeichnet wird. Der Elektrolyt in der Messzelle ist stark sauer und muss durch einen Stromschlüssel, welcher mit Agar-Agar-Gel gefüllt ist, von der Kalomelektrode getrennt sein, um ein Ansäuern dieser zu verhindern. Ein Ansäuern hätte eine Änderung des Bezugspotentials zu Folge. Die Kalomelektrode sowie das Glasröhrchen nach dem Stromschlüssel sind mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt. Die gesättigte Kaliumchloridlösung gewährleistet auch eine hohe Leitfähigkeit. Der Elektrolyt wird mit Hilfe einer innenliegenden Glaswendel, die mit warmem Wasser vom Thermostaten gespeist wird, auf die gewünschte Temperatur gebracht. Am unteren Ende der Glaswendel befindet sich

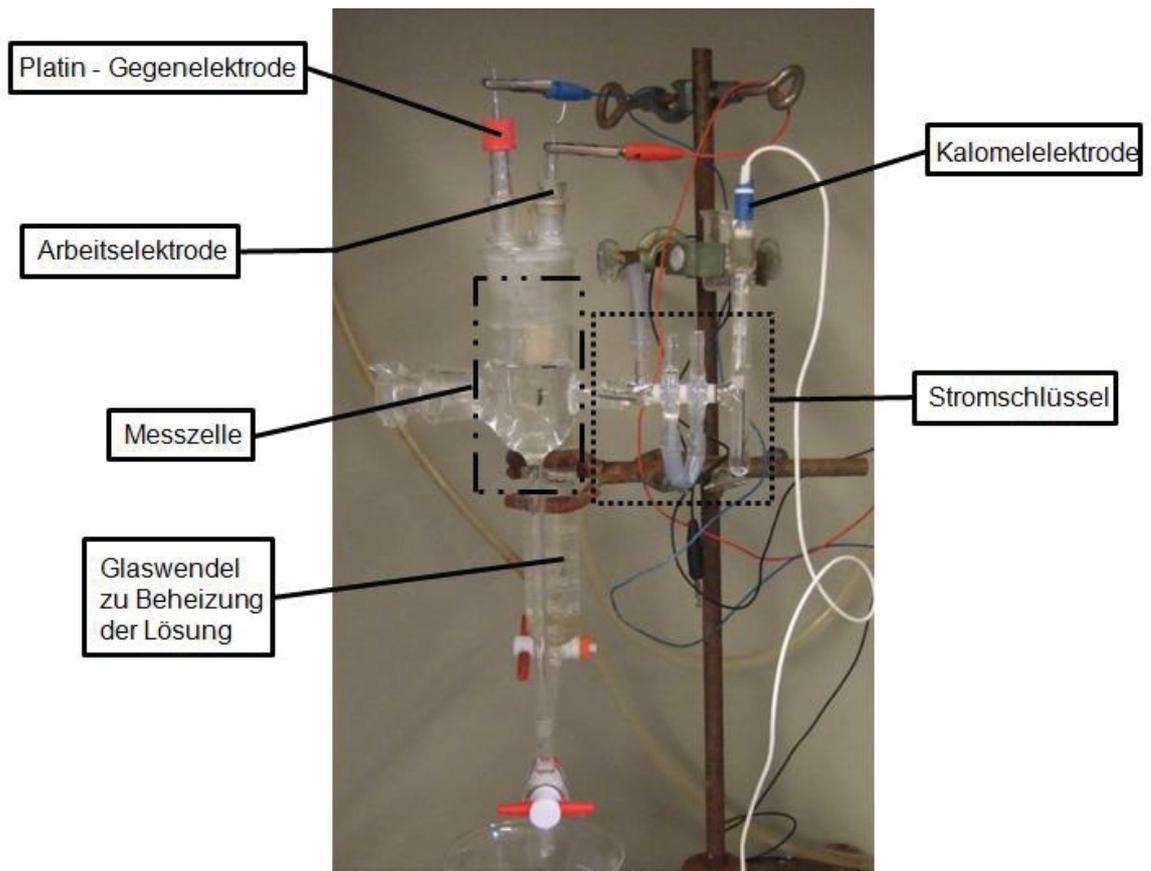


Abbildung 38: Versuchsaufbau der EPR-Anlage

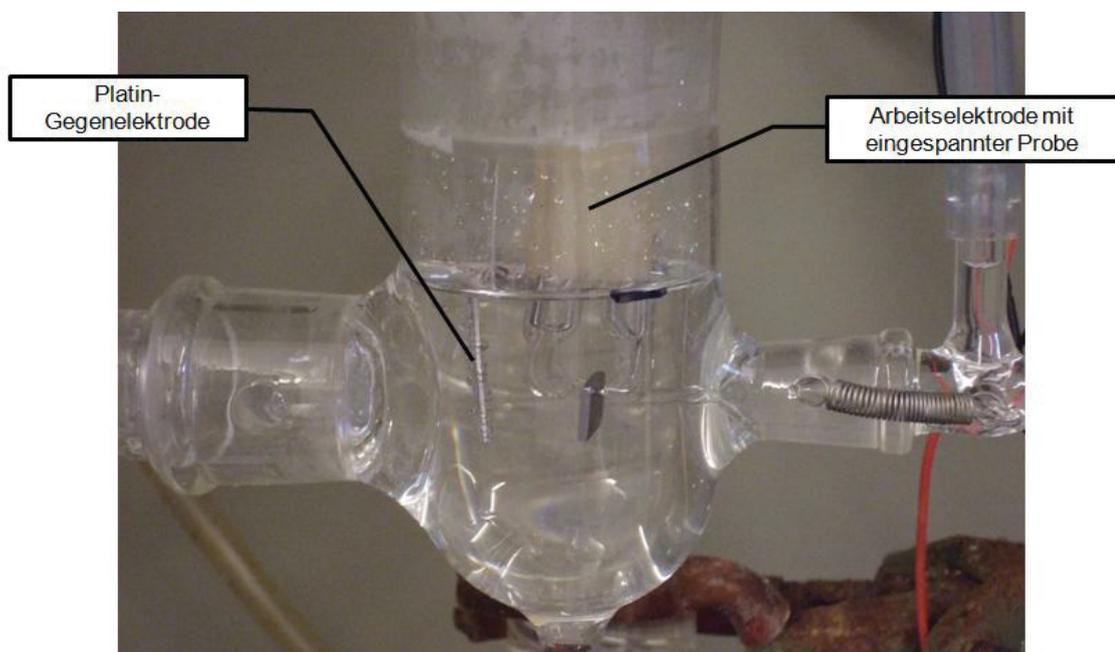


Abbildung 39: Detailaufnahme der Messzelle

ein Gasanschluss für Argon. Der Elektrolyt wird mit Argon gespült, um den Elektrolyten zu entgasen. Es soll kein gelöster Sauerstoff im Elektrolyten vorliegen, um eine Oxidation der eingebrachten Probe zu vermeiden. Der Probenhalter besteht aus zwei Glasstäben, in welche die Probe eingeklemmt wird. Ein Glasstab beinhaltet einen eingeschmolzenen Platindraht als Kontakt. Abbildung 39 zeigt die eingespannte Probe in der Messzelle.

Vorbereitungen für den EPR-Test

Entfernung des Agar-Agar-Gels aus dem Stromschlüssel

Zu Beginn jedes Messtages wurde das alte Agar-Agar-Gel aus dem Stromschlüssel und dem zugehörigen Kunststoffschlauch entfernt. Dies geschah, indem beide Teile in eine ausreichend große Kristallisierschale mit heißem Leitungswasser gelegt wurden. Nach etwa fünf Minuten war das Agar-Agar-Gel ausreichend dünnflüssig und konnte durch vorsichtiges Drücken am Schlauch aus dem Stromschlüssel gedrückt werden.

Herstellung der Agar-Agar-Lösung und Befüllen des Stromschlüssels

50ml der physiologischen Kochsalzlösung wurden in ein kleines Becherglas gefüllt und 0,5 g Agar-Agar-Pulver zugegeben. Auf einer Ceranplatte wurde das Gemisch mittels Gasbrenner zum Kochen gebracht. Unter oftmaligem Rühren wurde die Lösung so lange gekocht, bis sie klar war. Falls noch ausreichend frisches Agar-Agar-Gel vorhanden war, wurde dieses nach Zugabe von etwas destilliertem Wasser unter oftmaligem Rühren auf einer Ceranplatte mittels Gasbrenner verflüssigt und konnte nochmals verwendet werden. Die klare, heiße Agar-Agar-Lösung wurde mit einer Spritze aufgesogen und in beide senkrechten Kanäle des Stromschlüssels bis zum oberen Ende der Querverbindung, eingefüllt. Nun konnte der Stromschlüssel wieder in die elektrochemische Zelle eingesetzt werden (Fixierung mittels Feder). Nach ca. 20 min sollte das Agar-Agar-Gel fest geworden sein. Dies war an der Trübung des Gels zu erkennen. Falls die EPR-Lösung älter als 12 h war, musste sie neu hergestellt werden, da sich der Aktivator mit der Zeit zersetzt.

Herstellung der EPR-Testlösung

In den Rundkolben wurde destilliertes Wasser vorgelegt, danach wurden vorsichtig 73ml konzentrierte Schwefelsäure, die mit Hilfe einer Mensur abgemessen wurden, zugegeben. Da diese Lösungsreaktion sehr stark exotherm ist, musste die Lösung von außen gekühlt werden. Die Lösung wurde durch Kreisen des Rundkolbens in einer mit kaltem Wasser gefüllten Kristallisierschale so lange gekühlt, bis die Lösung

nur mehr lauwarm war. Als nächstes wurden 60ml an konzentrierter Salzsäure unter einem Abzug über eine Mensur der Lösung zugegeben. Anschließend wurden auf einer Analysenwaage 48 mg an Kaliumthiocyanat KSCN in ein Wägeschiffchen eingewogen und mit Hilfe eines Spatels und einer Spritzflasche in die Lösung überführt. Die maximale Abweichung an Aktivatormenge darf ± 2 mg betragen. Der Rundkolben wurde anschließend bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Überprüfen der Kalomelelektrode

Die eingefüllte Kaliumchloridlösung der Kalomelelektrode wurde mit einem pH-Papier auf ihren pH-Wert getestet, war die Lösung sauer, so musste sie ausgetauscht werden. Als zusätzliche Maßnahme wurde das Röhrchen beim Stromschlüssel für die Kalomel-Referenzelektrode erst kurz vor der Messung mit gesättigter Kaliumchloridlösung befüllt.

Glühen der Platinelektrode kurz vor der Messung

Vor der Messung wurde das Platin der Gegenelektrode mit konzentrierter Salzsäure ausgeglüht, um sie von Verunreinigungen zu befreien. Dabei wurde das Platin zuerst in Salzsäure getaucht und dann in den Feuerkegel des Gasbrenners gehalten, bis sie rot glühte. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt bis keine Flammenfärbung mehr auftrat. Dann konnte davon ausgegangen werden, dass das Platin sauber war. Nach der Glühung durfte das Platin nicht mehr berührt werden.

Versuchsdurchführung

Der EPR-Test wurde in folgenden Schritten durchgeführt:

- Einschalten des Thermostaten bzw. Öffnen des Ventils der Gasflasche:
Sobald das Agar-Agar-Gel im Stromschlüssel fest ist, wird die Zelle ca. 5 min mit destilliertem Wasser gespült. Falls noch nicht geschehen, muss nun der Thermostat (LAUDA E 100, Ecoline 003-Thermostat) eingeschaltet und auf $35,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ geregelt werden. Diese Temperaturregelung führt zu einer Elektrolyttemperatur von $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Weiters wird das Ventil der Argon-Gasflasche geöffnet, um die Lösung zu entgasen.
- Einfüllen der Testlösung:
Nach dem Spülen mit Deionat wird die Testlösung in die Zelle eingefüllt. Bis zum Start der Messung wird 45 min gewartet, um eine konstante und homogene Temperaturverteilung der Lösung zu gewährleisten. Dies wird mehrmals mit einem Thermometer kontrolliert.

- Einsetzen der Probe:

Die Oberfläche der gesamten Probe wird berechnet und in das EcmWin -Programm eingetragen. Die Probe muss unmittelbar vor der Messung unbedingt nochmals an allen Seiten geschliffen werden um die Metalloberfläche zu aktivieren. Nach dem Schleifen wird die Probe in den Probenhalter so eingespannt, dass die polierte Seite am Platinkontakt liegt, und wird in die Messzelle eingebracht. Die gegläute Platinelektrode wird noch eingesetzt, und die Klemmen werden angebracht.

- Starten der Messung:

Vor dem Start der Messung wird im EcmWin-Programm auf den Button Standardmessung gedrückt. Das Programm geht in den Messmodus über und öffnet verschiedene Darstellungsfenster. Um die Polarisationsparameter für den Werkstoff Alloy 926 zu laden, wird über den Button Scan das Scanfile Alloy 926 ausgewählt. Damit werden alle Versuchsparameter übernommen. Die Polarisation erfolgt vom Ruhepotential bis +150 mV und dann wieder direkt zurück zu -500 mV. Der Potentialvorschub beträgt dabei 1,66mV/Sek. Nach dem Einsetzen der Probe wird das Ruhepotential (OCP=open circuit potential) überprüft. Es wird direkt von der EcmWin - Software angezeigt und sollte sich in einem Bereich von -320 bis -380 mV bewegen. Verhält sich die Probe allerdings deutlich edler bzw. weist sie ein positiveres Ruhepotential auf, so muss die Probe nochmals geschliffen werden. Anschließend kann die Messung gestartet werden.

- Beenden des Tests:

Nach Beendigung der Messung wird das „EcmWin“-File gespeichert, die Probe entnommen und gereinigt.

Versuchsauswertung

Nach dem Versuch kann direkt von der „EcmWin“-Aufzeichnung die Höhe der Peaks abgelesen werden. Der Quotient aus Reaktivierungspeak zu Passivierungspeak wird gebildet und als Maß für den Sensibilisierungsgrad verwendet. Die Werkstoffzustände werden unter anderem nach diesem Kriterium gereiht.

3.3.2 Streicher-Test

Der Streicher-Test wurde als zweite Methode herangezogen, um die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion zu bestimmen. Dieser konventionelle Auslagerungstest ist genormt und wurde entsprechen der Norm ASTM G28-A durchgeführt. Der Test liefert als Ergebnis eine jährliche Abtragsrate in Millimetern.

3.3.2.1 Probenpräparation

Die Norm empfiehlt eine Probenoberfläche von 5-20 cm². Die gemessenen Proben wiesen Probenoberflächen von 12-20 cm² auf. Die gesamte Probenoberfläche wurde nass mit einem Schleifpapier der Körnung 80 gleichmäßig geschliffen. Die Kanten der Probe wurden gebrochen. Nach dem Abmessen der Probe, um die exponierte Gesamtoberfläche berechnen zu können, wurde das Probenstück mit Aceton oder Ethanol entfettet, getrocknet und auf 0,001 g genau abgewogen. Die Probe wurde zur Passivierung über Nacht in einen Exsikkator gelegt.

3.3.2.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Vorbereitungen für den Streicher-Test

Eine 50%ige-Schwefelsäurelösung dient als Testlösung. Die Testlösung wurde nach der Norm folgendermaßen hergestellt. 400 ml destilliertes Wasser wurden in einem Messzylinder abgemessen und in einen 1 L Erlenmeyerkolben geleert. Danach wurden 236ml konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls mit Hilfe eines Messzylinders dem destillierten Wasser im Erlenmeyerkolben zugegeben. Dies musste vorsichtig geschehen, um ein Kochen des Gemisches zu vermeiden. Danach wurde die Schwefelsäurelösung in einer mit Wasser gefüllten Kristallisierschale gekühlt. Zu allerletzt wurden 25 g Eisen(III)sulfat auf einer Vorwaage abgewogen und zur Schwefelsäurelösung zugegeben.

Versuchsdurchführung

Die Norm schreibt einen Versuchsaufbau vor, der aus folgenden Gerätschaften besteht.

- 1L Erlenmeyerkolben
- Allihn Kondensator mit 4 Kondensbirnen
- Glasprobenhalter
- Heizplatte

Der Testlösung im Erlenmeyerkolben wurden Siedesteinchen zugegeben, um einen Siedeverzug zu verhindern. Die Lösung wurde auf einer Heizplatte mit aufgesetztem Allihn Kondensator bis zum Sieden erhitzt. Dann wurden die Proben mit einem Glasprobenhalter in die Testlösung eingebracht, dabei musste der Kondensator kurz abgehoben werden. Dies sollte schnell geschehen, um keine Lösung durch Verdunstung zu verlieren. Der Stand der Lösung im Erlenmeyerkolben sollte noch markiert werden, um am Ende der Testzeit kontrollieren zu können, ob nicht zu viel Lösung verloren gegangen ist. War ein Absinken der Lösung von mehr als 0,5 cm von der Markierung erkennbar, musste der Test wiederholt werden. Nach einer Testzeit von 120 h wurde das Probenstück aus der kochenden Testlösung entnommen, anschließend 10 min in einem Becherglas in ein Ultraschallbad mit

Wasser gestellt, danach mit Aceton gespült, getrocknet und wieder auf 0,001 g genau auf einer Analysenwaage abgewogen.

Versuchsauswertung

Aus dem ermittelten Massenverlust nach dem Streicher-Test konnte mit Hilfe der Gleichung in der Norm eine Abtragsrate in [mm/a] berechnen werden. Alle Werkstoffzustände durchliefen diesen Test und konnten am Ende untereinander verglichen werden.

3.3.3 Kritische Lochkorrosionstemperatur (CPT)

Zur Bestimmung der Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion wurde der CPT-Test herangezogen. Der CPT-Test ist ein genormter Standardtest und wurde nach der Norm ASTM G48-C durchgeführt. Der Test liefert als Ergebnis die kritische Lochkorrosionstemperatur, bei der gerade noch Löcher tiefer als 0,025 mm auftreten. Diese wurde dann als CPT bezeichnet.

3.3.3.1 Probenpräparation

Die Proben wiesen Abmessungen von ca. 20x25x2 mm auf. Die Norm empfiehlt eine Probenabmessung von 25x50 mm, jedoch musste eine kleinere Probenabmessung aufgrund eines Mangels an Probenmaterial gewählt werden. Die Proben wurden allseitig mit einem Schleifpapier der Körnung 120 gleichmäßig geschliffen. Die Kanten der Probe wurden gebrochen. Nach dem Schleifen wurden sie mit Aceton oder Ethanol entfettet, auf mindestens 0,001g genau abgewogen und trocken in einen Exsikkator gelegt, um sie über Nacht passivieren zu lassen.

3.3.3.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Herstellung der Eisenchlorid-Lösung

Der CPT-Test fordert eine Eisenchloridlösung mit 6 Gew.-% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1 Gew.-% Salzsäure. Dazu wurden zuerst 68,72 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 600 ml destilliertem Wasser aufgelöst und anschließend 16 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben.

Versuchsdurchführung

600 ml Testlösung wurden in eine doppelwandige, verschließbare Messzelle gefüllt und mit Hilfe eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dies wurde mit einem Thermometer mehrmals überprüft. Danach wurde die Probe mit Hilfe eines Glashalters in die erhitzte Testlösung eingebracht. Die Messzelle wurde verschlossen und erst nach Ablauf der Prüfdauer von 72 h wieder geöffnet. Die Proben wurden der Messzelle entnommen und unter fließendem Wasser mit einer Kunststoffbürste gereinigt, um die Korrosionsprodukte zu entfernen. Anschließend wurden die Proben mit Aceton oder Ethanol gereinigt und getrocknet. Zum Schluss wurden sie wieder auf 0,001 g genau abgewogen.

Versuchsauswertung

Die Probenoberflächen wurden mit dem Lichtmikroskop untersucht. Nur Löcher tiefer als 0,025 mm gelten entsprechend der Norm als Lochkorrosion, alle anderen wurden ignoriert. Die kritischen Lochkorrosionstemperaturen der einzelnen Zustände konnten so miteinander verglichen werden.

3.3.4 Stromdichte-Potential-Kurven

Zur relativen Bestimmung der Anfälligkeit gegenüber lokaler Korrosion in einem bestimmten Medium und unter bestimmten, festgelegten Bedingungen wurden zyklische potentiodynamische Polarisationsmessungen durchgeführt. Als Medium diente künstliches Lagerstättenwasser mit 27 g/l NaCl bei 80°C, welches mit Kohlendioxid begast wurde. Der Potentialvorschub wurde auf 600 mV/h festgelegt. Der Elektrolyt und die beschriebenen Parameter entsprechen sehr gut der realen Beanspruchungsbedingungen ölführender Pipelines. Als Potentiostat wurde ein Gerät Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat, Galvanostat, ZRA eingesetzt. Die zugehörigen Software Gamry Instruments-Framework, Version 5.50 von 2008 ermöglichte eine Aufzeichnung und Auswertung der Messergebnisse.

3.3.4.1 Probenpräparation

Die Probenoberflächen variierten zwischen 6,5 und 7 cm². Die Proben wurden folgendermaßen präpariert. Die Proben wurden mit Schleifpapieren der Körnung 240 und 600 geschliffen, im Ultraschallbad für 5 min entfettet und darauf getrocknet. Die Kanten der Probe müssen gebrochen sein, da ansonsten dort bevorzugt lokale Korrosion initiiert wird. Nach dem Trocknen wurden die Proben über Nacht zur Passivierung im Exsikkator gelagert.

3.3.4.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Versuchsdurchführung

Nach Befüllung der Messzelle mit dem Elektrolyten, wurde die Kohlendioxidgasflasche geöffnet und der Thermostat auf eine Elektrolytemperatur von 80°C eingestellt. Es wurde eine Wartezeit von 30 min eingehalten, um eine Durchwärmung und gute Entlüftung des Elektrolyten zu gewährleisten. Das Agar-Agar-Gel im Stromschlüssel musste schon vorher frisch eingefüllt worden sein. Die Kalomelelektrode wurde auf ihren pH-Wert überprüft und die Platinelektrode gegläht. Nach der Wartezeit von 30 min wurde die Probe vermessen und die Oberfläche in das Software-Programm eingetragen. Alle Messparameter wie Potentialvorschub (0,166 mV/Sek.), Umkehrstromdichte (5 mA/cm²), Dichte und Dauer der Ruhepotentialmessung (1 h) wurden in die Software eingetragen. Die Probe und die Platinelektrode wurden eingesetzt und die Messung gestartet.

Versuchsauswertung

Die Software zeichnete online die Stromdichte-Potential-Verläufe auf, die später gespeichert und ausgewertet wurden. Aus diesen Verläufen konnte das Ruhepotential, das Potential bei einer Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, das Potential bei einer Stromdichte von $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und das Repassivierungspotential abgelesen werden. Das Ruhepotential wird auch als Gleichgewichtspotential oder freies Korrosionspotential bezeichnet und stellt jenes Potential dar, bei dem sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Metallauflösung und Wiederabscheidung unter bestimmten Umgebungsbedingungen im Elektrolyten einstellt. Das Repassivierungspotential wird als jenes Potential festgelegt, bei dem die Stromdichte der Rückpolarisationskurve die Stromdichte der Hinpolarisationskurve unterschreitet. Als Durchbruchpotential wird jenes Potential bezeichnet, bei dem die Stromdichte sprunghaft aufgrund lokaler Korrosionsprozesse ansteigt. Es wurden zur Beurteilung der Messkurven die Potentiale bei Stromdichten von 10 und $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gewählt, da nicht alle Kurven ein ausgeprägtes Durchbruchpotential aufwiesen. All diese genannten Potentiale charakterisieren die Korrosionsbeständigkeit. Die ermittelten Potentialkennwerte sowie die einzelnen Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlichen Materialzustände wurden miteinander verglichen und bewertet.

3.4 Auswertungsmethoden

3.4.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Unter dem Lichtmikroskop wurde die Gefügestruktur aller Zustände untersucht und beurteilt. Dafür wurden metallographische Schlitte angefertigt, die mit einer heißen V2A-Beize geätzt wurden. Für die Auswertung der CPT-Versuche wurde ebenfalls das Lichtmikroskop benötigt. Die Löcher wurden mit kleinen Vergrößerungen, 25 oder 50x, ausfindig gemacht. Auch die Oberflächen der EPR-Proben und Streicher-Proben wurden nach dem Test lichtmikroskopisch untersucht. Bei allen Untersuchungen wurden Bilder mehrerer Vergrößerungen angefertigt. Einsatz fand das Lichtmikroskop Zeiss Axio Imager. M1m mit der Kamera AxioCam MRc5.

3.4.2 Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Im Rasterelektronenmikroskop wurden Untersuchungen des Ausscheidungszustandes sowie eine Charakterisierung der Ausscheidungen vorgenommen. Dafür wurden metallographische Schlitte angefertigt, die mit einer heißen V2A-Beize geätzt wurden. Der Ätzangriff fand bevorzugt an Ausscheidungen bzw. chromverarmten Bereichen statt. Die Charakterisierung der Ausscheidungen erfolgte über eine energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Analyse. Zusätzlich wurden Oberflächenbilder der EPR- und Streicher-Proben angefertigt, um den korrosiven Angriff im Detail studieren zu können. Das verwendete Gerät war ein

„Evo 50“ der Fa. Zeiss mit einem EDX-Detektor der Fa. Oxford Instruments vom Typ INCA Drycool.

3.4.3 Härteprüfung

An allen Zuständen wurde eine Mikrohärt-Messung (HV1) mit Hilfe des Microhardness Testers FM-300 von Future-Tech durchgeführt. Für die Messung wurden metallographische Schiffe herangezogen.

3.4.4 Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Eine Chromverarmung ist für die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion verantwortlich. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurde versucht, in unmittelbarer Nähe der chrom- und molybdänreichen Korngrenzenausscheidungen eine Verarmungszone der Elemente Chrom und Molybdän zu finden. Die Kenntnis der Ausdehnung solcher Verarmungszonen und die Absenkung des Legierungsgehaltes der Elemente in der Verarmungszone ist für diese Arbeit von großer Bedeutung. Je nach Ausdehnung der Verarmungszone und Absenkung des Legierungselementes in der Verarmungszone würde sich der Werkstoff unterschiedlich in den durchgeführten Tests verhalten. Die Erkenntnisse der TEM-Untersuchungen ermöglichen einen Rückschluss auf die Ergebnisse der durchgeführten Korrosionstests. Weiters wurde ausgehend von einer Korngrenzenausscheidung ein EDX-Linien-Scan durchgeführt. Die Untersuchungen wurden auf einem Philips CM20 Rastertransmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Energiefilter (GIF-Gatan imaging filter) und einem Röntgenstrahlungsdetektionssystem ausgestattet und wurde mit einer LaB₆-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Die energiedispersiven röntgenspektroskopischen Analysen wurden im rastertransmissionselektronenspektroskopischen Modus bei einem Strahldurchmesser von 7nm mit Hilfe eines Noran HPGe Detektors erfasst. Die Spektren der Linien-Scans wurden in Abständen von ~20 nm in einer Analysenzeit von 60 Sek. aufgenommen und nach einem Siliziumstandard quantifiziert.

4. Ergebnisse

4.1 Elektrochemische potentiokinetische Reaktivierung (EPR)

Wie im Kapitel 2.7.3.1 beschrieben, wird der Sensibilisierungsgrad C (Abbildung 40) eines Materials mittels EPR-Test ermittelt. Die Werkstoffe mit zusätzlicher Vergütung, die mit A bezeichnete Reihe von Werkstoffzuständen, weisen generell einen viel höheren Sensibilisierungsgrad (über 85 %) verglichen mit den anderen auf. Es ist eindeutig feststellbar, dass eine zusätzliche Vergütungsbehandlung die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion deutlich erhöht. Der beste Zustand ist der bei 950°C Walzendtemperatur mit Wasser abgeschreckte mit einem Sensibilisierungsgrad von 7,6 %. Sein Sensibilisierungsgrad bewegt sich in der Größenordnung des lösungsgeglühten Ausgangszustandes LG. In der Regel verschieben sich die Sensibilisierungsgrade zu höheren Werten bei Luftabkühlung bzw. Walzendtemperaturen von 850°C.

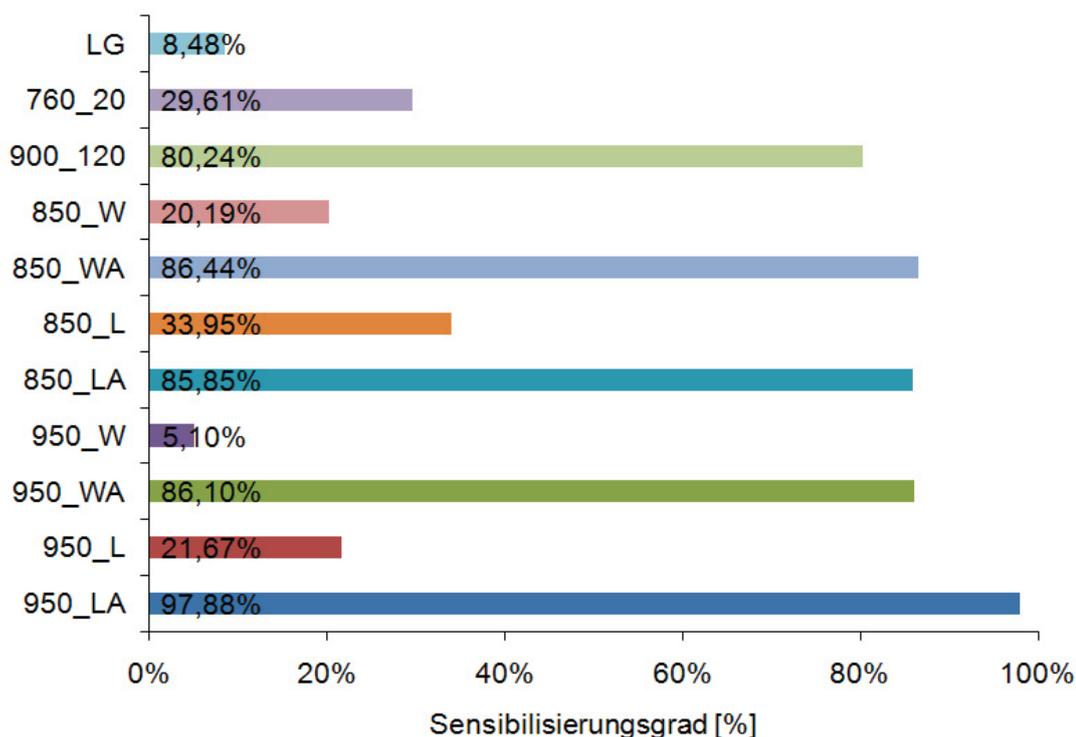


Abbildung 40: EPR-Sensibilisierungsgrade der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926

4.2 Streicher-Test

In der Abbildung 41 sind die ermittelten Abtragsraten des Streicher-Tests dargestellt. Erwartungsgemäß wies der schlechte Referenzzustand 760_20 die höchste Abtragsrate auf. Der beste Werkstoffzustand war 950_W, dieser zeigt die gleiche Abtragsrate wie der lösungsgeglühte Ausgangszustand LG. Im Allgemeinen schneiden die wassergekühlten Zustände unabhängig von der Walzendtemperatur besser im Streicher-Test ab, als die luftgekühlten Zustände. Eine Ausnahme stellt der Zustand 950_WA dar, dieser hat eine höhere Abtragsrate als der Zustand 850_LA.

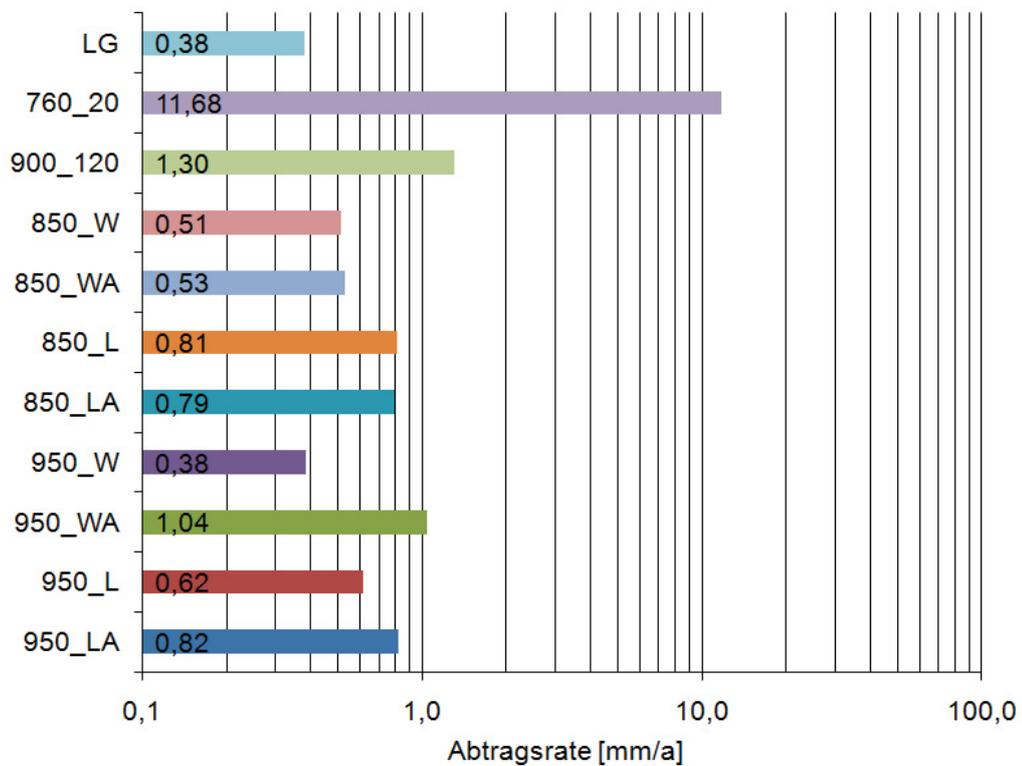


Abbildung 41: Abtragsraten im Streicher-Test der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926

4.3 Kritische Lochkorrosionstemperatur

In der Abbildung 42 sind die unterschiedlichen Zustände und ihre zugehörige kritische Lochkorrosionstemperatur (Critical Pitting Temperature) eingezeichnet. Aussagekräftig ist, dass beim Zustand 950_W die gleiche kritische Lochkorrosionstemperatur (60 °C) wie beim lösungsgeglühten Ausgangszustand LG ermittelt werden konnte, während alle anderen geprüften Werkstoffzustände zwischen 35 und 50 °C lagen.

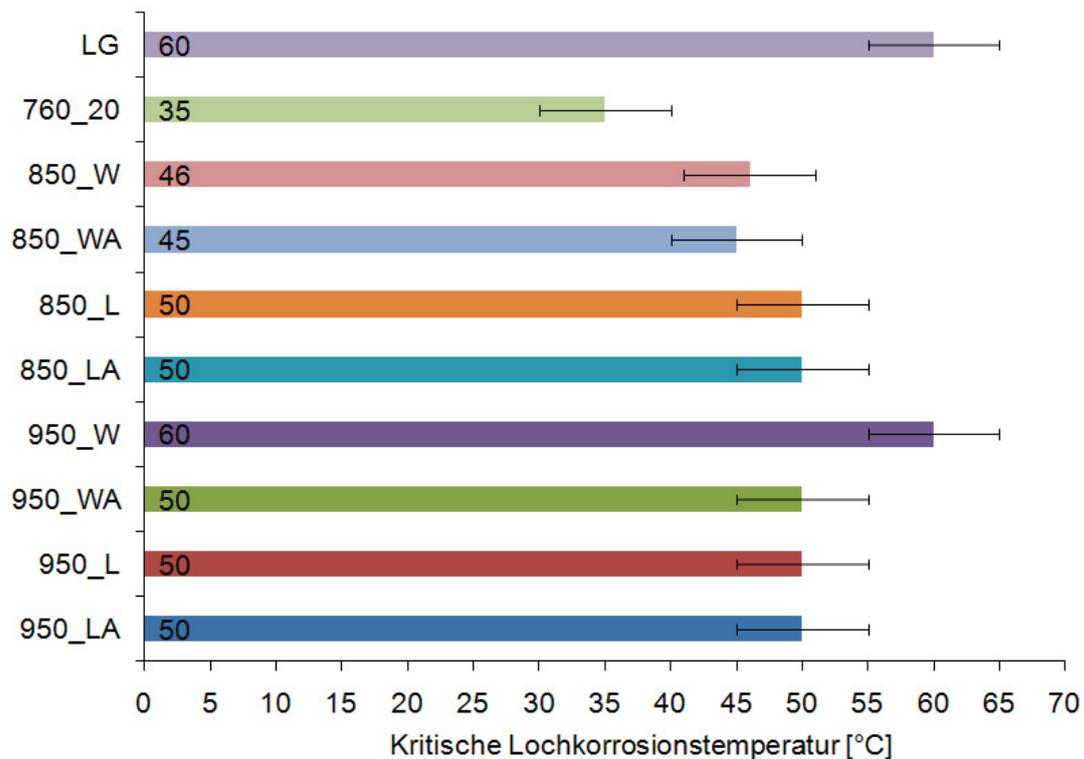


Abbildung 42: Kritische Lochkorrosionstemperaturen der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926

4.4 Stromdichte-Potential-Kurven

In Tabelle 11 sind die ermittelten Kennwerte der Stromdichte-Potential-Kurve der einzelnen Zustände aufgelistet. Anhand dieser Kennwerte wurden die Polarisationsmessungen verglichen.

Tabelle 11: Kennwerte der Stromdichte-Potential-Kurven der untersuchten Werkstoffzustände des Alloy 926

Zustand	Ruhe-potential [mV _{SCE}]	Potential bei lokalem Angriff 10 µA/cm ² , [mV _{SCE}]	Potential bei lokalem Angriff 100 µA/cm ² , [mV _{SCE}]	Repassivierungs- potential [mV _{SCE}]
LG	-425	948	958	715
760_20	-293	324	339	-201
850_L	-224	547	608	-117
850_LA	-287	561	723	-159
850_W	-244	995	1030	102
850_WA	-276	413	427	-60
950_L	-267	551	593	244
950_LA	-223	502	541	-187
950_W	-242	949	1010	920
950_WA	-208	444	472	77

Die Stromdichte-Potential-Kurven wurden nach unvergüteten und vergüteten Zuständen sortiert. In jedem Diagramm sind der schlechte und gute Referenzzustand, 760_20 und LG zum Vergleich eingezeichnet. Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen die Stromdichte-Potential-Kurven der unvergüteten und vergüteten Zustände. Der gute Referenzzustand LG zeigt ein edles Durchbruchpotential mit wenig lokalem Angriff bei 900 mV_{SCE}. Der schlechte Referenzzustand, 760_20, hingegen zeigt ein Durchbruchpotential bereits bei ca. 300 mV_{SCE}. Der Zustand LG erreichte sein Repassivierungspotential relativ rasch nach der Potentialumkehr. Im Gegensatz dazu erreichte der schlechte Zustand 760_20 sein Repassivierungspotential erst kurz vor seinem negativen Ruhepotential. Werden nun Vergleiche anhand von Ruhepotential, Durchbruchpotential und Repassivierungspotential angestellt, kann aus der Abbildung 43 folgende Werkstoffreihung herausgelesen werden. Der beste Zustand 950_W wird gefolgt von den Zuständen LG, 950_L, 850_W, 850_L. Es folgt mit Abstand der Zustand 760_20. Der Zustand 950_W weist ein höheres Ruhe- und Repassivierungspotential auf als der lösungsgeglühte Ausgangszustand. Die anderen Zustände weisen ähnliche Ruhepotentiale auf wie der Zustand 950_W. Absteigend nach der vorigen Werkstoffreihung verschiebt sich das Durchbruchpotential sowie auch das

Repassivierungspotential zu unedleren Werten. In der Abbildung 44 ist zu sehen, dass sich die vergüteten Zustände eher in Richtung des schlechten Referenzzustandes 760_20 orientieren. Sie weisen alle ein ausgeprägtes Durchbruchpotential auf und liegen verglichen mit dem lösungsgeglühten Ausgangszustand LG bei negativeren Potentialen. Im Gegensatz dazu orientieren sich die unvergüteten Zustände gemessen an ihren Korrosionspotentialen an dem guten Referenzzustand LG. Die vergüteten Zustände schneiden somit bedeutend schlechter ab als die unvergüteten. Der beste vergütete ist der Zustand 850_LA. Er wird gefolgt von den Zuständen 950_LA, 950_WA und 850_WA. Zu erwähnen ist noch, dass die Zustände 850_LA und 950_LA zwar ein höheres Durchbruchpotential aufweisen, jedoch ein niedrigeres Repassivierungspotential als die Zustände 950_WA und 850_WA.

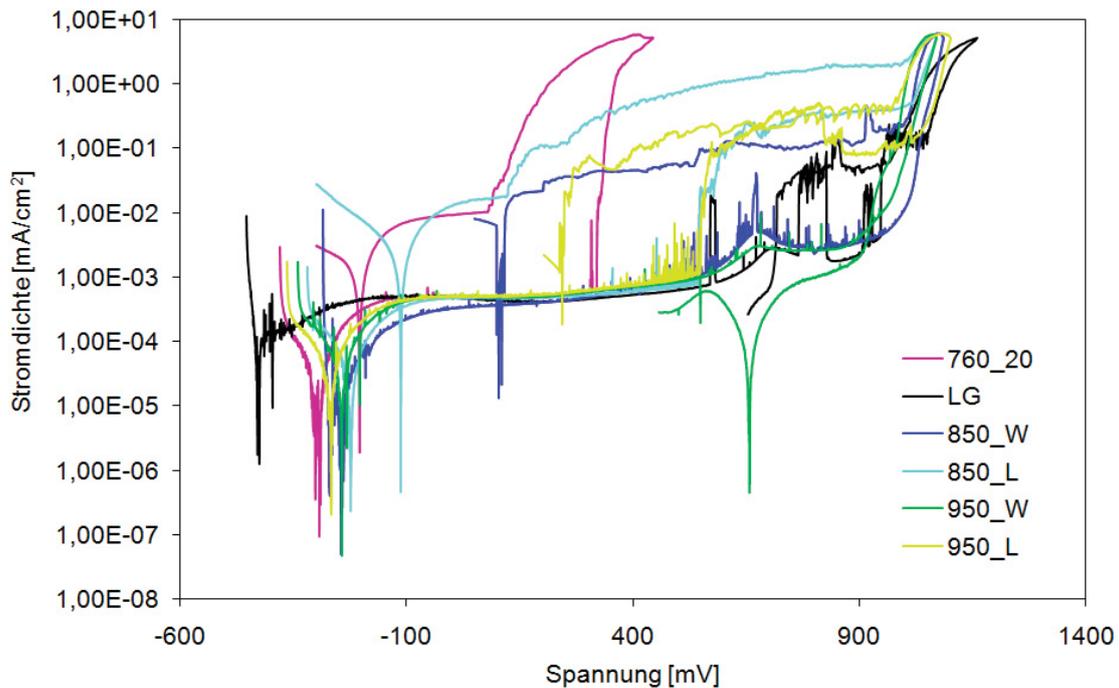


Abbildung 43: Stromdichte-Potential-Kurve der unvergüteten Zustände im Vergleich mit den Referenzzuständen LG und 760_20; Prüfbedingungen: 27 g/L NaCl-Lösung, 80°C, 1 bar CO₂, 600 mV/h

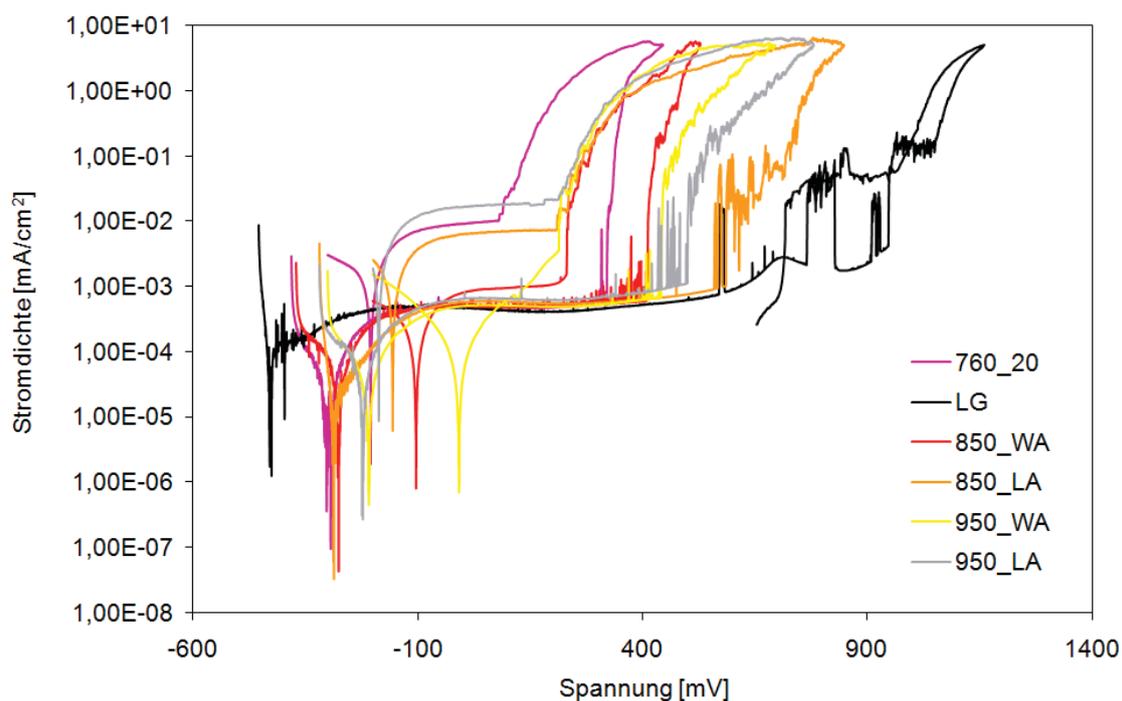


Abbildung 44: Stromdichte Potentialkurve der vergüteten Zustände im Vergleich mit den Referenzzuständen LG und 760_20; Prüfbedingungen: 27 g/L NaCl-Lösung, 80°C, 1 bar CO₂, 600 mV/h

4.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)

4.5.1 Charakterisierung der Ausscheidungen

Bei den Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurden mehrere unterschiedliche Ausscheidungen identifiziert. Zur Charakterisierung dieser wurden EDX-Analysen durchgeführt. In der Abbildung 45 sind zwei verschiedene Ausscheidungen dargestellt. Eine erscheint weiß und rundlich und weist eine Größe von ungefähr 2 μm auf, die andere erscheint dunkel und eckig und weist eine Größe von ungefähr 4 μm auf. Die Ausscheidungen, an denen die EDX-Analysen vorgenommen wurden, sind in der Abbildung 45 markiert. In der Abbildung 46 und Abbildung 47 sind die beiden EDX-Spektren der Abbildung 45 qualitativ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es sich bei den hellen Ausscheidungen um Oxide/Sulfide der seltenen Erden Cer und Lanthan handelt. Mit Hilfe des EDX-Spektrums der Abbildung 47 konnten die dunklen, eckigen Ausscheidungen als Titanitrid identifiziert werden.

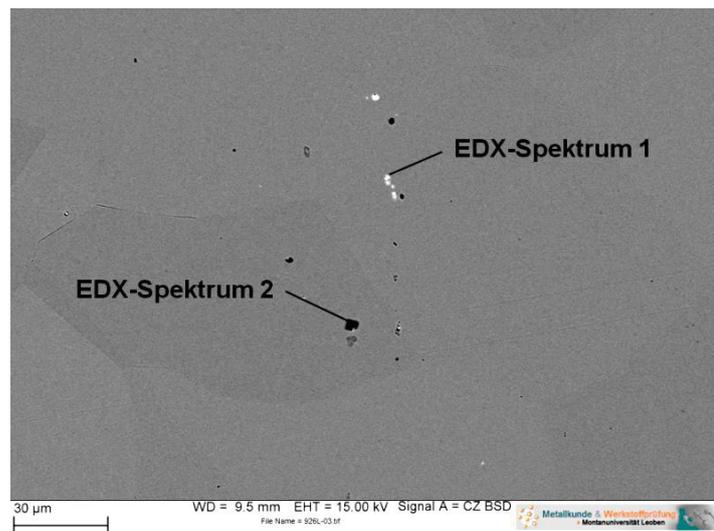


Abbildung 45: Rückstreuelektrografische Aufnahme des Werkstoffzustandes LG mit EDX-Punktanalysen

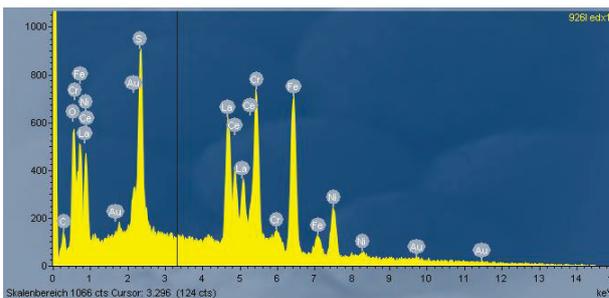


Abbildung 46: EDX-Spektrum 1 aus Abbildung 45

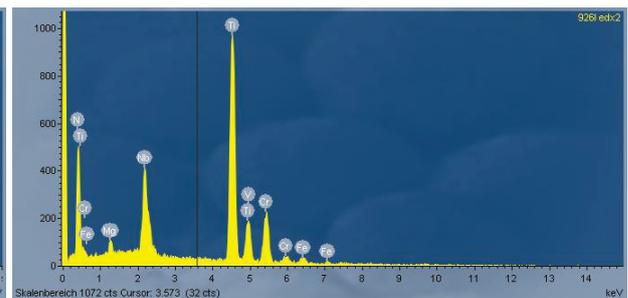


Abbildung 47: EDX-Spektrum 2 aus Abbildung 45

Der isotherm gegläute Werkstoffzustand 900_120 wurde primär zur Charakterisierung der, während der Wärmebehandlung gebildeten, Korngrenzen- und Kornflächenausscheidungen verwendet. Es wurden drei quantitative EDX-Punktanalysen an dem Werkstoff durchgeführt. In der Abbildung 48 sind die Positionen dieser EDX-Spektren eingezeichnet. Generell zeigt die Abbildung 48 längliche Korngrenzenausscheidungen (teilweise zusammenhängend) sowie Kornflächenausscheidungen. Jene Ausscheidungen, welche sich an der Korngrenze befinden wie auch die größeren Kornflächenausscheidungen erscheinen ein wenig dunkler als die wenigen, kleineren und helleren Kornflächenausscheidungen. Wie in Tabelle 12 dargestellt, handelt es sich bei den dunkleren Korngrenzen- und Kornflächenausscheidungen um eine chrom- und molybdänreiche Phase. Neben den erhöhten Chrom- und Molybdän-Gehalten, enthalten die Ausscheidungen weniger Eisen und Nickel als die umliegende Matrix. Weiters ist Tabelle 12 zu entnehmen, dass die Zusammensetzung der helleren, kleineren Kornflächenausscheidungen der

Zusammensetzung der Matrix nahe kommt. Die Ausscheidungen sind lediglich mit mehr Eisen und Molybdän und mit weniger Nickel angereichert als die Matrix.

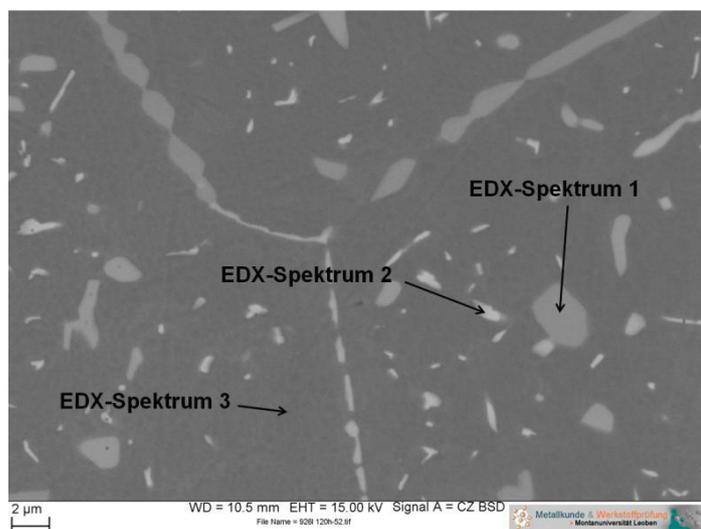


Abbildung 48: Rückstreuelektronenaufnahme des Werkstoffzustandes 900_120 mit EDX-Punktanalysen

Tabelle 12: Quantifizierung der EDX-Punktspektren aus Abbildung 48

Spektrum	Si		Cr		Mn		Fe		Ni		Mo	
	Gew.- %	At.- %										
1	0,48	1,03	29,16	33,60	-	-	37,59	40,32	11,62	11,86	21,14	13,20
2	0,45	0,92	19,36	21,44	1,33	1,39	45,94	47,37	23,95	23,49	8,97	5,38
3	-	-	20,15	21,94	-	-	49,48	50,17	26,59	25,65	3,79	2,24

4.5.2 Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens

Zur Charakterisierung des Ausscheidungsverhaltens der unterschiedlichen Materialzustände wurden jeweils Rückstreuelektronenaufnahmen des Gefüges erstellt. Mit Ausnahme der Probe 900_120 wurden alle Zustände mit V2A-Lösung angeätzt. Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 49 nochmals der isotherm gegläute Zustand 900_120 angeführt, an dem die chemische Charakterisierung der identifizierten Phasen vorgenommen wurde. In der Abbildung 49 bis Abbildung 58

erscheinen die Ausscheidungen als helle Flächen, die vorwiegend an den Korngrenzen vorkommen, aber auch vereinzelt in den Kornflächen (speziell im Fall der vergüteten Proben) und sind von der dunkel erscheinenden Matrix umgeben. Die Abbildung 50 zeigt im Vergleich die schlechte Referenz 760_20. Es ist entlang der Korngrenzen eine dünne, kontinuierliche Ausscheidungslinie erkennbar. In unmittelbarer Nähe der Ausscheidungslinie ist die Matrix stark angeätzt. Abbildung 51 bis Abbildung 58 zeigen jeweils den unvergüteten sowie den entsprechenden vergüteten Zustand bei gleicher Walzendtemperatur und Abkühlrate. Bei keinem dieser Materialzustände ist eine durchgängige Korngrenzenbelegung identifizierbar. Generell führt die Vergütung zur Bildung deutlich größerer Ausscheidungen verglichen mit den unvergüteten Zuständen. In den unvergüteten Zuständen liegen nicht kontinuierliche Korngrenzenausscheidungen in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ vor, im Gegensatz dazu sind in den vergüteten Zuständen Korngrenzenausscheidungen mit einer Größe bis zu $3\ \mu\text{m}$ zu finden. Auffallend ist, dass sich alle Ausscheidungen der unvergüteten Zustände an den Korngrenzen befinden, hingegen die Ausscheidungen der vergüteten Zustände nicht nur an den Korngrenzen vorkommen, sondern auch in der Kornfläche.

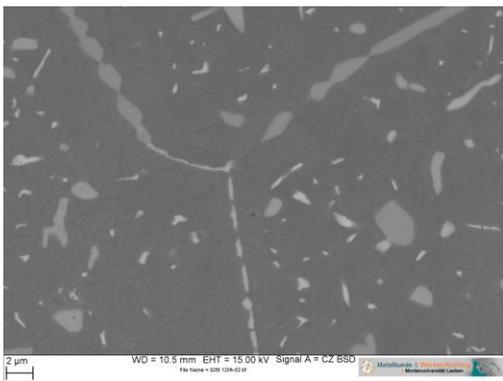


Abbildung 49: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 900_120

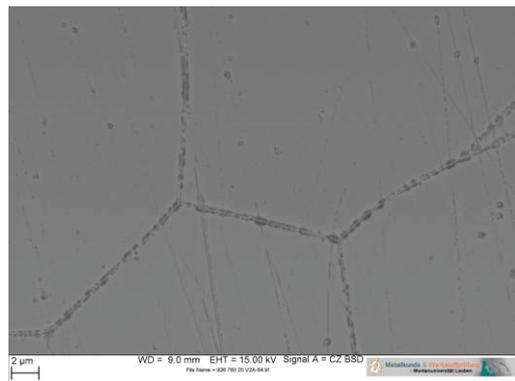


Abbildung 50: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 760_20

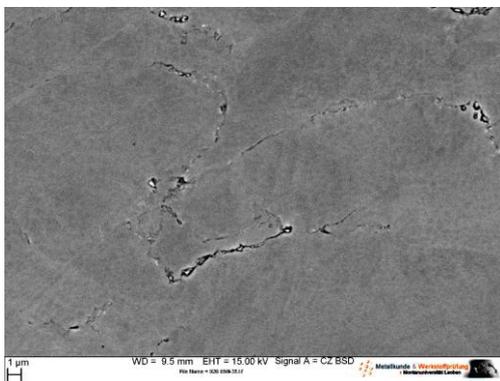


Abbildung 51: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_L

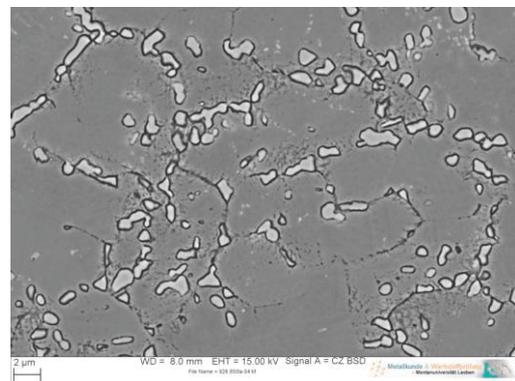


Abbildung 52: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_LA

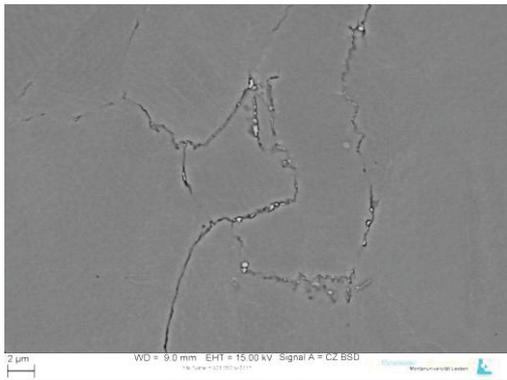


Abbildung 53: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_W

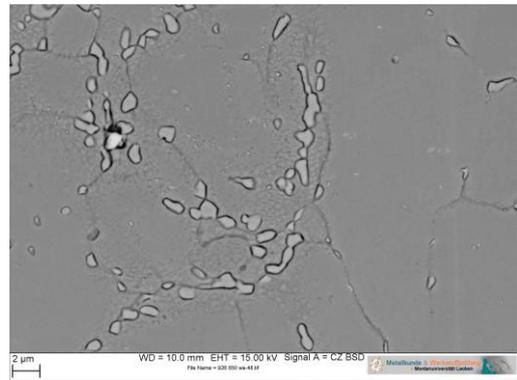


Abbildung 54: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 850_WA

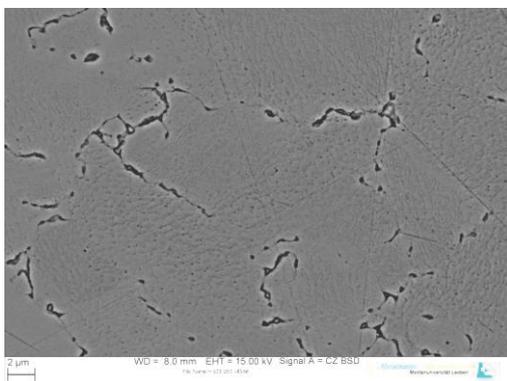


Abbildung 55: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_L

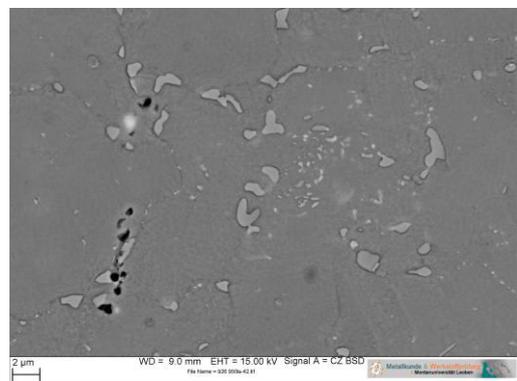


Abbildung 56: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_LA

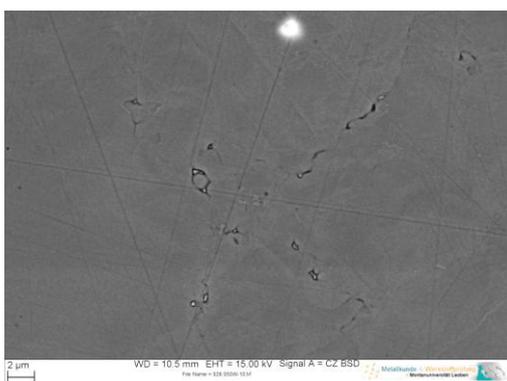


Abbildung 57: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_W

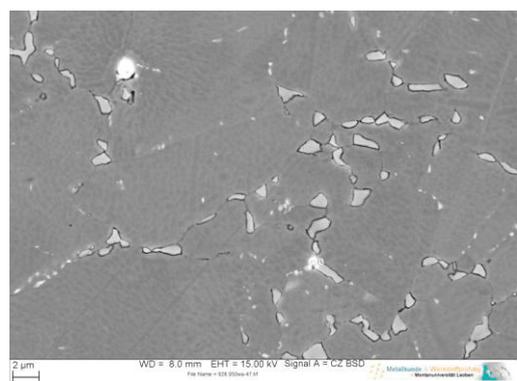


Abbildung 58: Rückstreuelektronenmikroskopisches Gefügebild des Werkstoffzustandes 950_WA

4.5.3 Charakterisierung des korrosiven Angriffs nach dem EPR-Test

Nach der Charakterisierung der vorliegenden Phasen im Werkstoff und der Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens des Werkstoffes, wurde im nächsten Schritt versucht mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops zu klären, wie der Ausscheidungszustand der Proben, das Korrosionsverhalten der EPR-Proben beeinflusst. Der Sekundärelektronenkontrast des REMs wurde zur Oberflächencharakterisierung der EPR-Proben verwendet. Es wurden von jedem Zustand 2 Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen erstellt. Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen die Probenoberfläche des Referenzzustandes LG. Sie ist vorwiegend gleichmäßig korrodiert, die Korngrenzen sind leicht angeätzt. Beim Zustand 760_20 hingegen, gezeigt in der Abbildung 61 und Abbildung 62, sind die Korngrenzen deutlich stärker und vor allem durchgängig angegriffen. Die Ätzgrübchen in den Kornflächen zeugen zusätzlich von einem erheblichen Anteil gleichförmigen Abtrags. Die thermomechanisch behandelten Zustände, zu sehen in der Abbildung 63 bis Abbildung 78, zeigen allesamt keinen durchgängigen Korngrenzenangriff. Der Korngrenzenangriff findet diskontinuierlich und sehr ungleichmäßig an den Korngrenzen statt. Die vergüteten Zustände weisen einen erheblich stärkeren und auch durchgängigeren Korngrenzenangriff, als die unvergüteten Zustände auf. Stellenweise sind größere herausgelöste Bereiche zwischen den Körnern bei den vergüteten Zuständen beobachtbar. Die Aufnahmen des geglühten Referenzzustandes 900_120, zu sehen in Abbildung 78 und Abbildung 79, zeigen deutlich eine kontinuierliche Korngrenzenbelegung und sehr viele kleine Kornflächenausscheidungen, die ein edleres Potential als die Matrix aufweisen und deshalb erhaben stehen bleiben, während der an Chrom und Molybdän verarmte Saum aufgelöst wird.

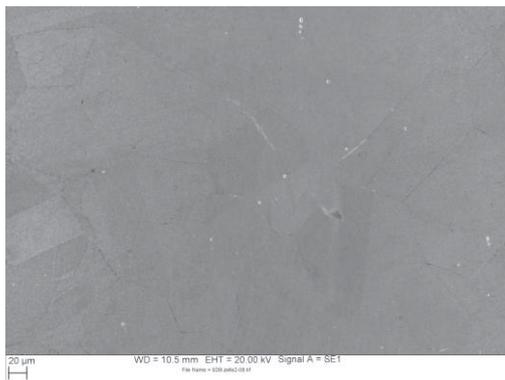


Abbildung 59: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand LG



Abbildung 60: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand LG

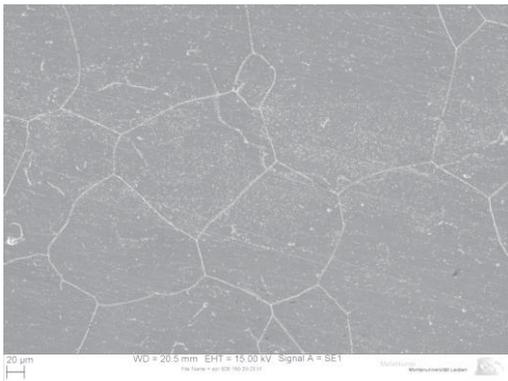


Abbildung 61: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 760_20

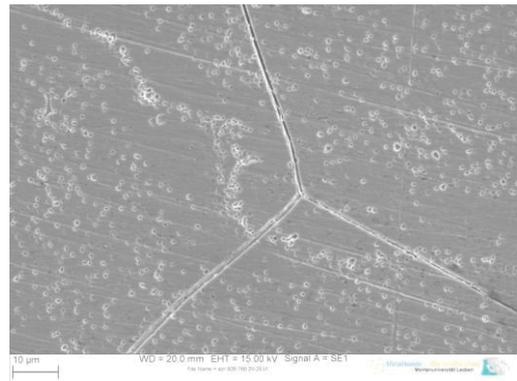


Abbildung 62: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 760_20



Abbildung 63: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_L

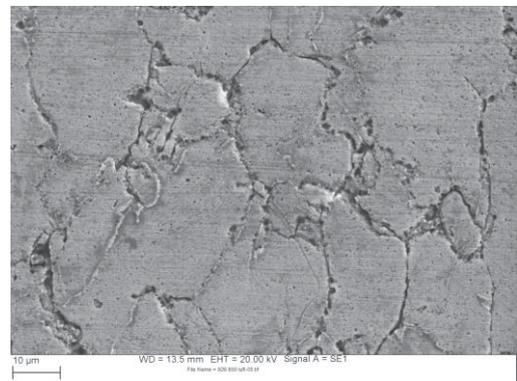


Abbildung 64: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_L

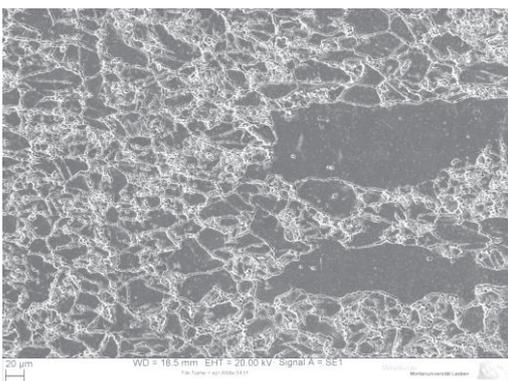


Abbildung 65: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_LA

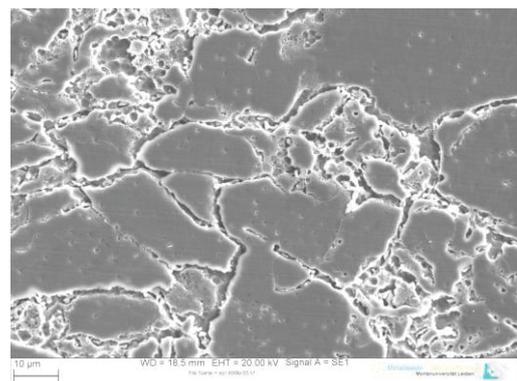


Abbildung 66: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_LA

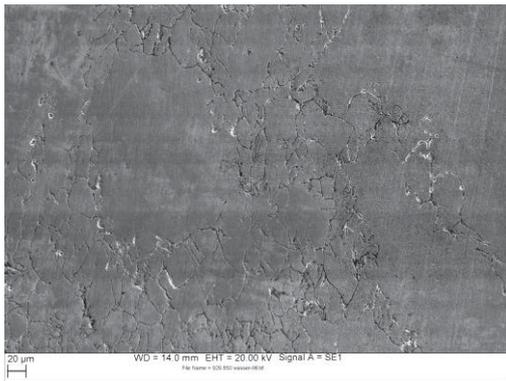


Abbildung 67: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_W



Abbildung 68: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_W

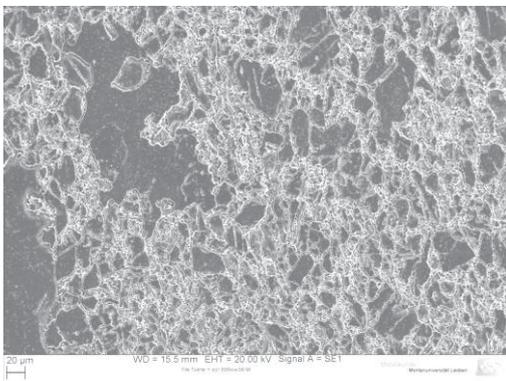


Abbildung 69: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_WA

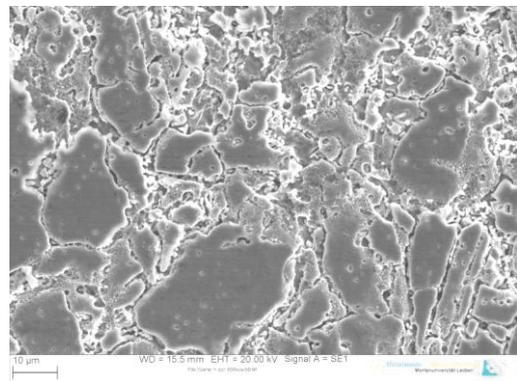


Abbildung 70: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 850_WA



Abbildung 71: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_L



Abbildung 72: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_L

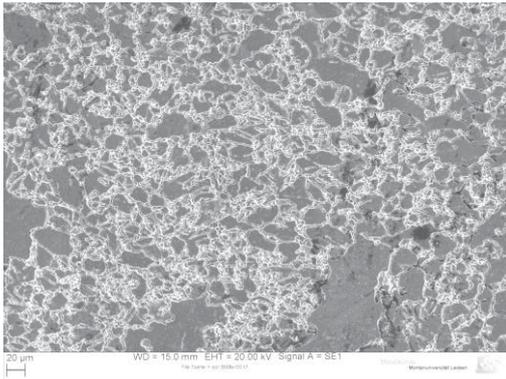


Abbildung 73: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_LA

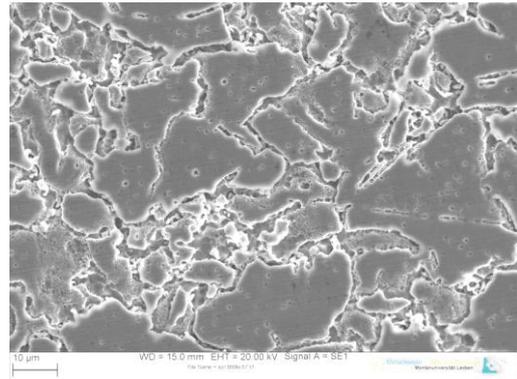


Abbildung 74: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_LA



Abbildung 75: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_W



Abbildung 76: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_W

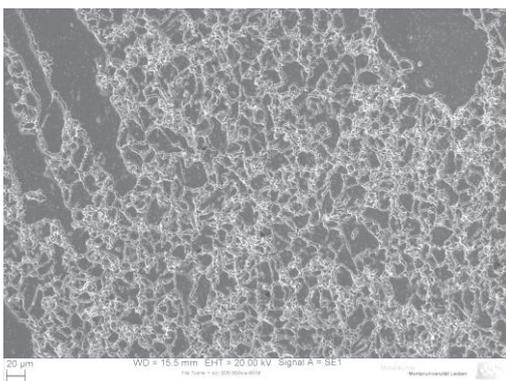


Abbildung 77: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_WA

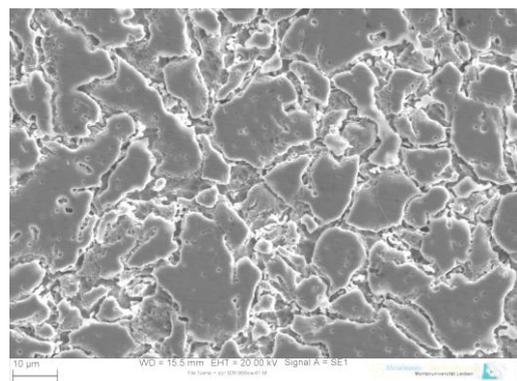


Abbildung 78: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 950_WA

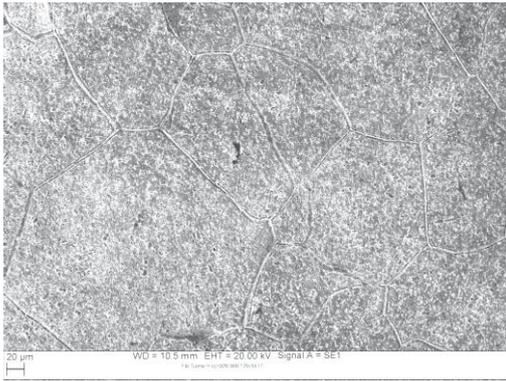


Abbildung 79: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 900_120

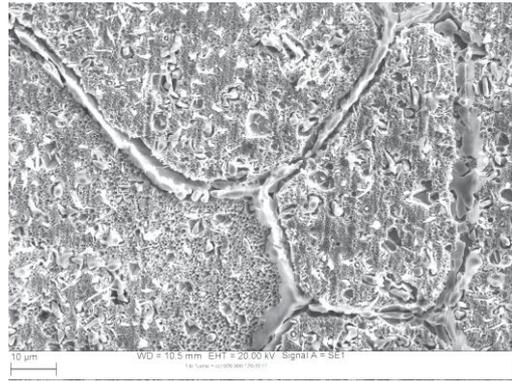


Abbildung 80: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer EPR-Probe, Werkstoffzustand 900_120

4.5.4 Charakterisierung des korrosiven Angriffs nach dem Streicher-Test

Die folgenden Abbildungen (Abbildung 81 bis Abbildung 100) zeigen die Art und das Ausmaß des korrosiven Angriffs nach dem Streicher-Test. Bei der Betrachtung der folgenden Abbildungen wird das Augenmerk auf die Art des Korngrenzenangriffes gerichtet. Die Abbildung 81 und Abbildung 82 zeigen einen annähernd durchgängigen, ca. 8-10 µm breiten eher flachen Korngrenzenangriff des lösungsgeglühten Ausgangszustandes LG. In der Abbildung 83 ist ein großes langgezogenes Korn mit einer Breite von ca. 120 µm und einer Länge von über 400 µm erkennbar. Dieses Grobkorn der Probe 850_L ist von stark zerklüfteten, feinkörnigen Bereichen umgeben. Die Abbildung 84 zeigt eine höhere Vergrößerung der zerklüfteten, feinkörnigen Bereiche. Es lässt sich ein gleichförmiger Korrosionsangriff an den Kornflächen erkennen. Wird dieser Werkstoffzustand vergütet, so kommt es zu dem in Abbildung 85 dargestellten Korrosionsangriff. Der Anteil gleichförmiger Korrosion ist deutlich erhöht (Abbildung 86). Die Probenoberfläche des Zustandes 850_W, zu sehen in der Abbildung 87, weist einen geringeren Anteil gleichförmiger Korrosion auf als der Zustand 850_L. Neben dem Grobkorn sind die Kornflächen der kleinen Körner erkennbar, obwohl die Korngrenzen stark angegriffen sind. Abbildung 89 und Abbildung 90 ähneln der Abbildung 85 und Abbildung 86. Bei genauer Betrachtung sind beim Werkstoffzustand 850_WA trotz des starken korrosiven Angriffes Grobkörner erkennbar. Der Zustand 950L ist den Abbildung 91 und Abbildung 92 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass das Grobkorn von lokal stark angegriffenen Bereichen umgeben ist. Vereinzelt sind noch Kornflächen kleiner Körner erkennbar. Bei sorgfältiger Betrachtung der rechten Spalte der Aufnahmen, ist der Einfluss gleichförmiger Korrosion auf die Beschaffenheit der Probenoberflächen erkennbar. Zum Beispiel nimmt der Anteil gleichförmiger Korrosion bei den Zuständen 850_W, 850_L, 950_L und 850_LA ausgehend vom Zustand 850_W immer mehr zu.

Während beim Zustand 850_W die Kornflächen aller Körner noch gut erkennbar sind, ist die Oberfläche des Zustandes 850_LA stark regellos angegriffen. Die restlichen Abbildungen weisen ähnliche Merkmale auf. Auffällig sind die Probenoberflächen des Zustandes 900_120 in der Abbildung 99 und Abbildung 100. Es scheint als ob die Korngrenzen schwächer angegriffen werden als die Körner selbst und bleiben erhaben stehen. In Abbildung 100 ist die höhere Vergrößerung des Materialzustandes 900_120 zu sehen und zeigt, dass die Oberfläche vollständig gleichförmig zu einem feinwabigen Gebilde korrodierte.

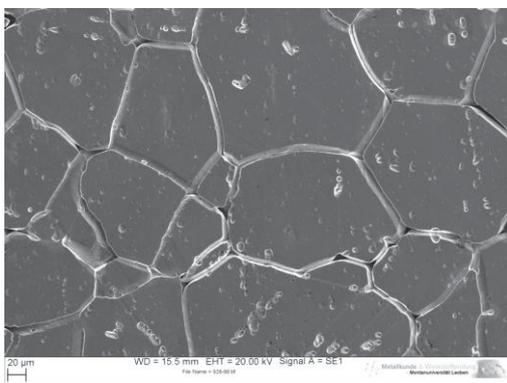


Abbildung 81: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand LG

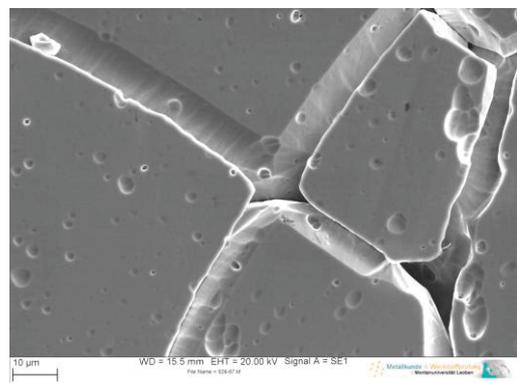


Abbildung 82: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand LG

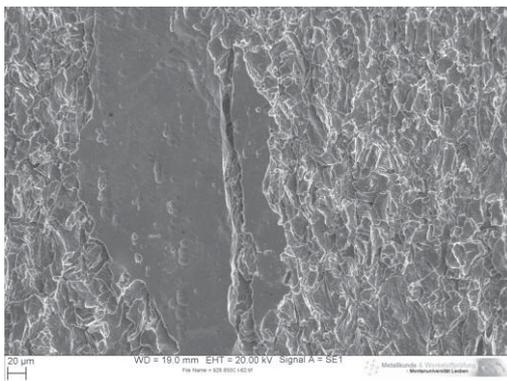


Abbildung 83: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_L

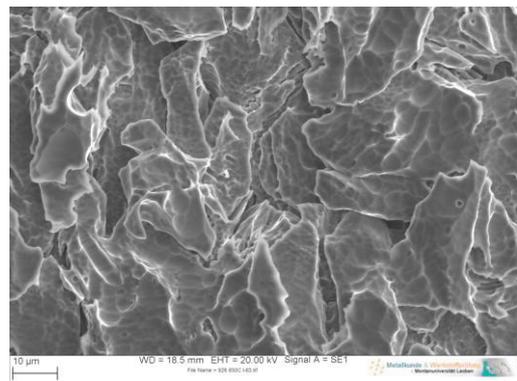


Abbildung 84: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_L

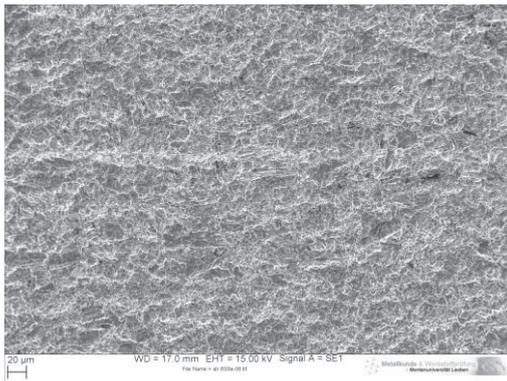


Abbildung 85: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_LA

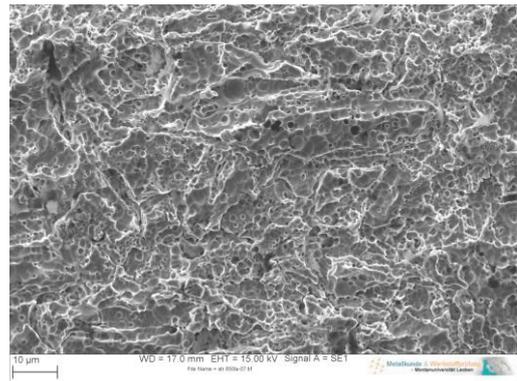


Abbildung 86: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_LA

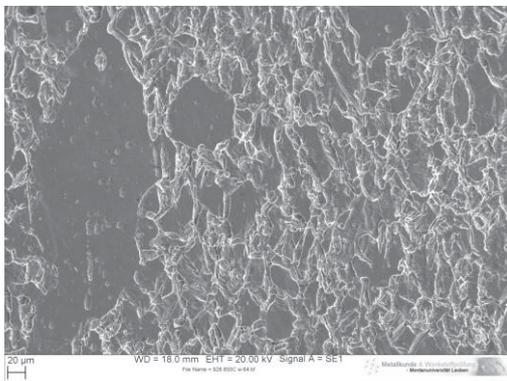


Abbildung 87: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_W

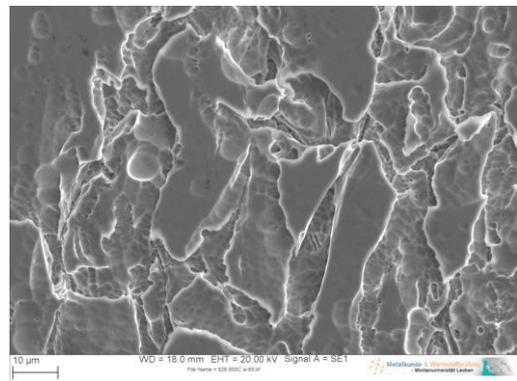


Abbildung 88: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_W

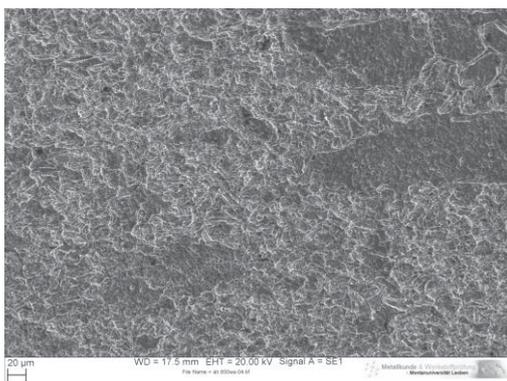


Abbildung 89: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_WA

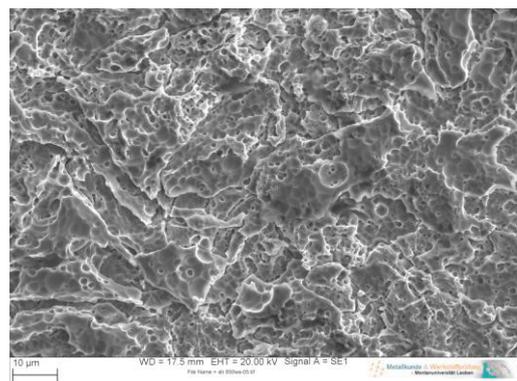


Abbildung 90: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 850_WA

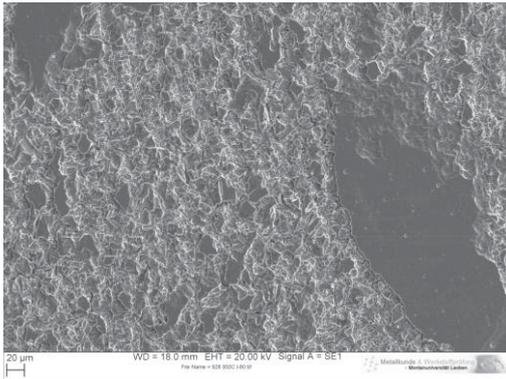


Abbildung 91: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_L

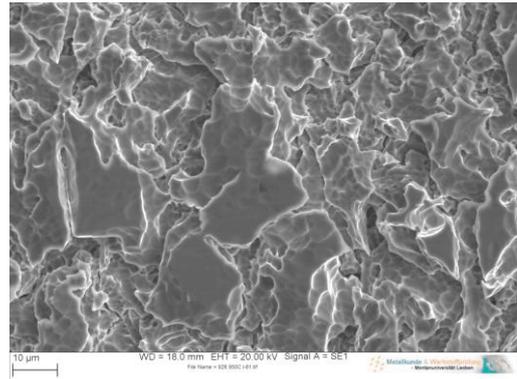


Abbildung 92: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_L

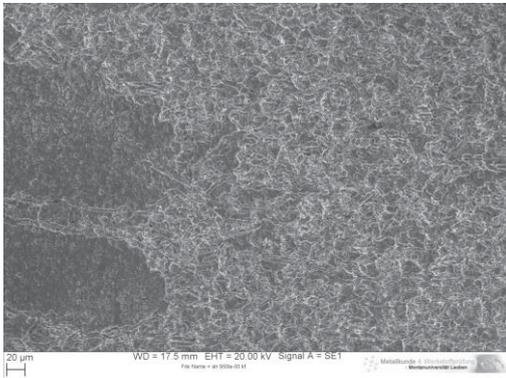


Abbildung 93: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_LA

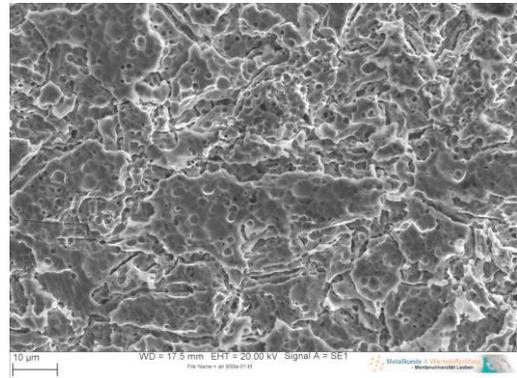


Abbildung 94: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_LA

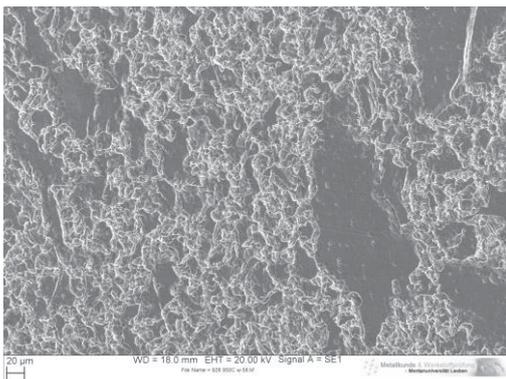


Abbildung 95: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_W

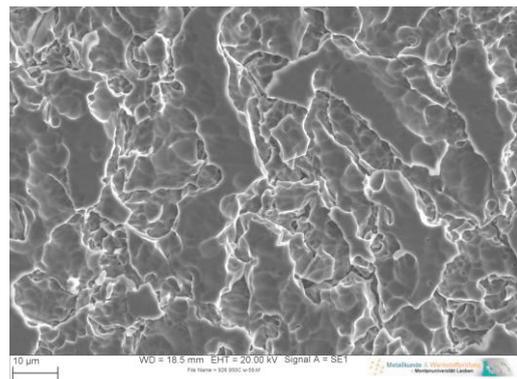


Abbildung 96: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_W

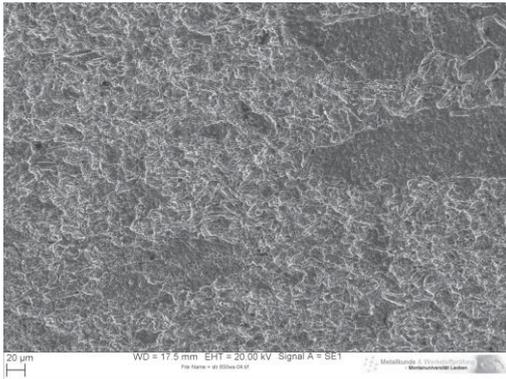


Abbildung 97: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_WA

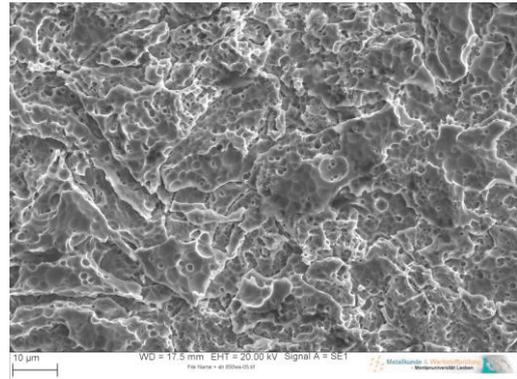


Abbildung 98: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 950_WA

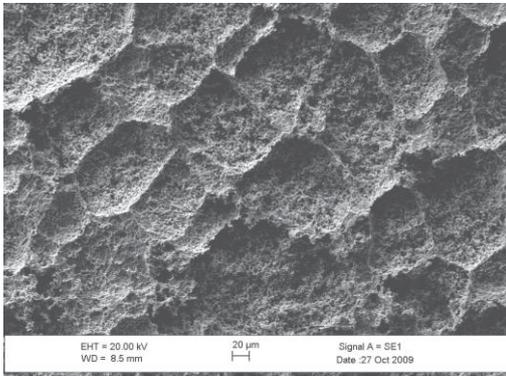


Abbildung 99: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 900_120

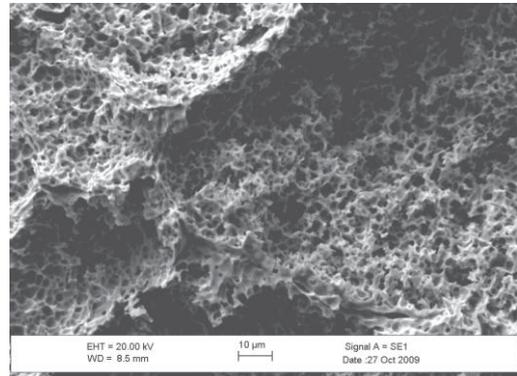


Abbildung 100: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme einer Streicher-Probe, Werkstoffzustand 900_120

4.6 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

In der Abbildung 101 und Abbildung 102 ist eine TEM-Lamelle des Werkstoffzustandes 950_WA (mit markierter Ausscheidung) zu sehen, welche in einer Ionenfeinstrahlanlage (=FIB-Focused Ion Beam-Anlage) mittels Ionendünnung präpariert wurde. Abbildung 102 zeigt eine Nahaufnahme der untersuchten Ausscheidung. In diese wurde ausgehend von der Matrix ein ca. 1 µm langer EDX-Linien-Scan gelegt und die Konzentrationsverläufe der Elemente Chrom, Molybdän und Eisen ermittelt (Abbildung 104, Abbildung 105 und Abbildung 106). Es ist deutlich eine Anreicherung der Elemente Chrom und Molybdän im Inneren der Ausscheidung erkennbar. Die Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop sollten Aufschluss über Größe und Ausmaß der Elementverarmungszone in unmittelbarer Nähe der Ausscheidungen geben. Mit Hilfe der fein skalierten Konzentrationsverläufe der Abbildung 105 und Abbildung 106 konnten die Verarmungszonen quantitativ nachgewiesen werden. Die durchgeführten REM-Untersuchungen ergaben eine Chromkonzentration von ca. 22 At.-% bzw. eine

Molybdänkonzentration von ca. 2,2 At.-%. Die jeweilige Verarmung (lineare Abschätzung) beträgt somit in etwa 5,5 At.-% an Chrom (Abbildung 105) bzw. 0,7 At.-% an Molybdän (Abbildung 106). Es bleibt in weiterführenden Untersuchungen noch zu klären, bei welchen Konzentrationen an Chrom und Molybdän sich das Matrixniveau genau befindet bzw. wie groß die verarmten Zonen sind.

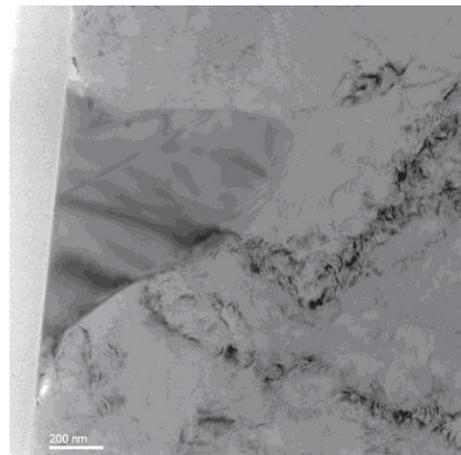
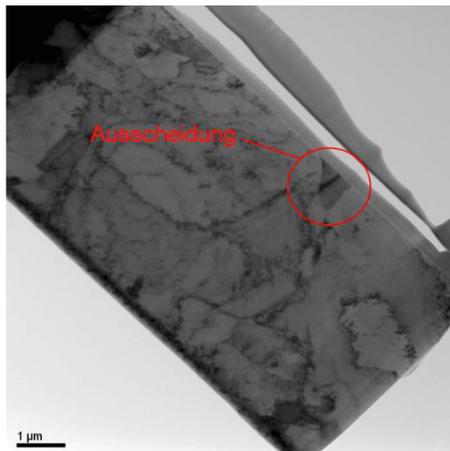


Abbildung 101: TEM-Lamelle aus dem Werkstoffzustand 950_WA mit einer Ausscheidung, hergestellt in einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB-Anlage)

Abbildung 102: Nahaufnahme der Ausscheidung

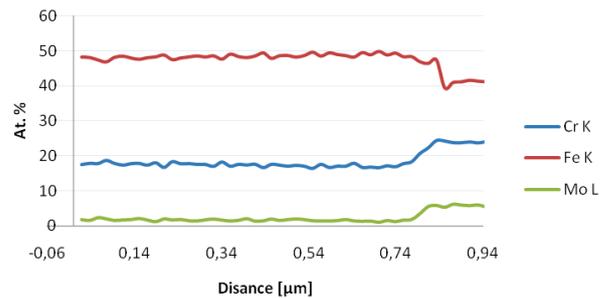
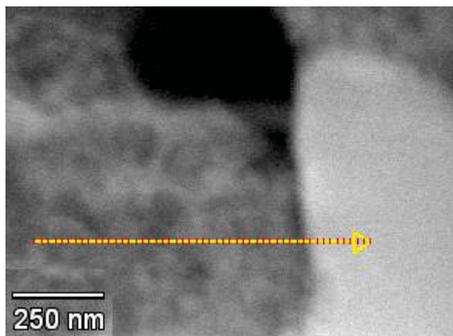


Abbildung 103: EDX-Linien -Scan

Abbildung 104: Konzentrationsverläufe der Elemente Chrom, Eisen und Molybdän in At.% entlang des EDX-Linien-Scans

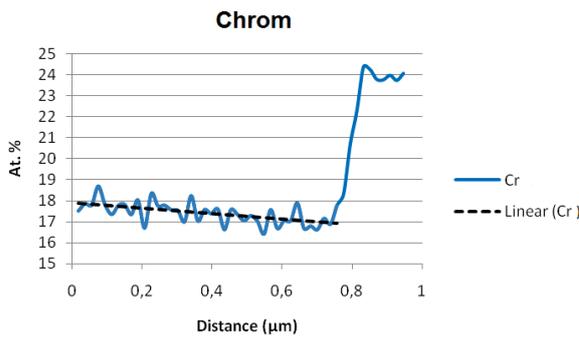


Abbildung 105: Konzentrationsverlauf des Elementes Chrom in At.% entlang des EDX-Linien-Scan

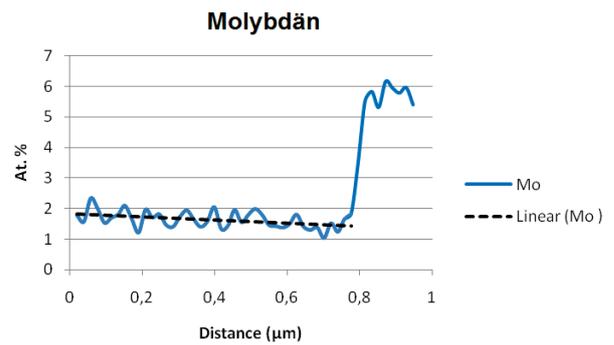


Abbildung 106: Konzentrationsverlauf des Elementes Molybdän in At.% entlang des EDX-Linien-Scans

4.7 Härteprüfung

In der Abbildung 7 ist die Härte nach Vickers für alle Werkstoffzustände aufgelistet. Die isotherm geglühten Zustände LG, 760_20 und 900_120 weisen eine geringere Härte als die thermomechanisch behandelten auf. Bemerkenswert ist, dass der geglühte Zustand 900_120 einen deutlich höheren Härtewert verglichen mit den Zuständen LG bzw. 760_20 aufweist. Die thermomechanisch behandelten Zustände variieren wenig in ihren Härtewerten. Ein Trend ist nicht festzustellen.

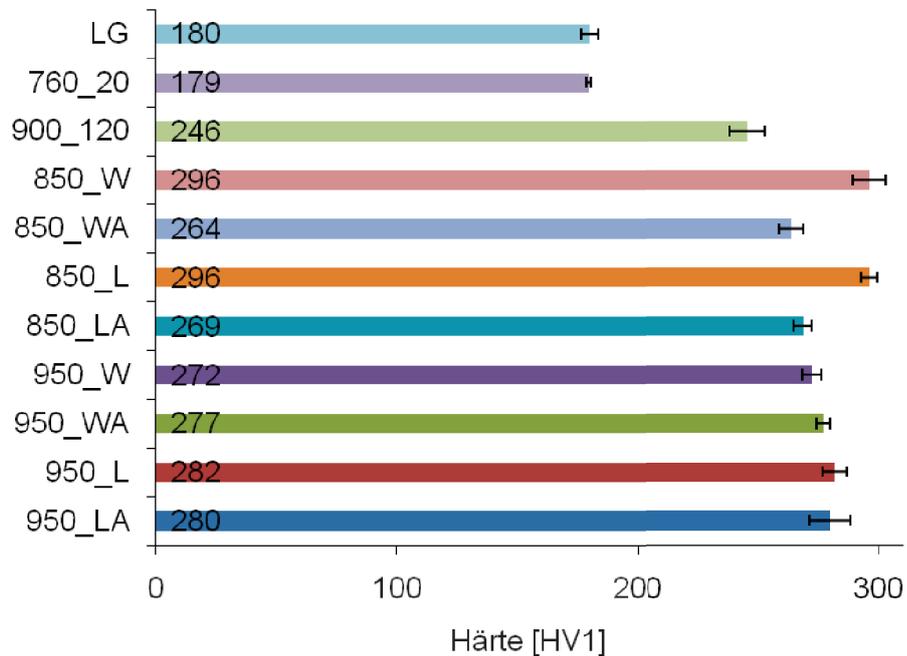


Abbildung 107: Vickers Härte der Werkstoffzustände

5. Diskussion

5.1 Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Mikrostruktur des Werkstoffes Alloy 926

In diesem Kapitel werden alle Einflüsse auf die Mikrostruktur des Werkstoffes Alloy 926 behandelt, die vom Herstellungsprozess beeinflusst werden. Es wird diskutiert, welche Ausscheidungen sich während der Herstellung bilden und welche Zusammensetzung/Morphologie sie besitzen. Zusätzlich wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Mikrostruktur des Werkstoffes näher beleuchtet. Vorweg wird genommen, dass bei allen thermomechanisch behandelten Zuständen eine unregelmäßige Korngrößenverteilung aufgrund unvollständiger Rekristallisation auftritt. Diese inhomogene Mikrostruktur tritt allerdings nur im Rahmen der in dieser Arbeit untersuchten Grobbleche auf, welche im Laborwalzwerk der voestalpine Grobblech GmbH erzeugt wurden. In der großtechnischen Produktion findet immer eine vollständige Rekristallisation statt.

5.1.1 Charakterisierung der gebildeten Phasen

Die gefundenen chrom- und molybdänreichen Kornflächenausscheidungen können nach der Literatur [18] und aufgrund der durchgeführten REM-Untersuchungen als kubisch raumzentrierte Chi-Phase identifiziert werden. In der Literatur sind zwei unterschiedliche Chi-Phasen aufgelistet. Die eine ist eine Korngrenzausscheidung und weist mehr Chrom und weniger Molybdän auf als die andere Chi-Phase, die in der Form von Kornflächenausscheidungen auftritt. Es wird davon ausgegangen, dass die Kornflächenausscheidung eine geringere Bildungsgeschwindigkeit aufweist und somit weniger Chrom und mehr Molybdän aufnimmt. In der Tabelle 13 ist die Zusammensetzung der beiden gefundenen Chi-Phasen-Typen angegeben. Die größeren Kornflächenausscheidungen und die Korngrenzausscheidungen weisen im Rückstreuелеlektronenbild (Abbildung 48) den gleichen Kontrast auf. Somit war es ausreichend EDX-Analysen der beiden unterschiedlichen Kornflächenausscheidungen durchzuführen. Obwohl es sich beim EDX-Spektrum 1 in Abbildung 48 um eine Kornflächenausscheidung handelt, stimmt seine Zusammensetzung mit den Literaturwerten der Korngrenzausscheidung überein. Es ist anzunehmen, dass sich die chromreichere Chi-Phase nicht nur an den Korngrenzen bilden kann, sondern auch im Korn.

Tabelle 13: Vergleich der gemessenen EDX-Spektren (Abbildung 48) der chrom- und molybdänreichen Kornflächenausscheidungen mit Literatur [18]

Element	EDX - Spektrum 1 At.-%	EDX - Spektrum 2 At.-%	Korngrenzen- ausscheidung nach [18] At.-%	Kornflächen- Ausscheidung nach [18] At.-%
Si K	1.03	0.92	-	-
Cr K	33.60	21.44	36.00	22.00
Mn K	0.00	1.39	-	-
Fe K	40.32	47.37	40.00	39.00
Ni K	11.86	23.49	12.00	11.00
Mo L	13.20	5.38	12.00	28.00

Vereinzelt wurden Einschlüsse der seltenen Erden, Cer und Lanthan im Werkstoff identifiziert. In der massenspektroskopischen Analyse des Materials konnte jedoch kein Cer und Lanthan in der Zusammensetzung nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass die Elemente in sehr geringen Mengen vorliegen. Das gleiche gilt auch für das gefundene Titanitrid. Eine Erklärung wäre, dass die seltenen Erden und das Titan als Verunreinigungen in den Werkstoff gelangen. Die andere Erklärung wäre, dass die seltenen Erden in Form von Mischmetall als Entschwefelungs- oder Desoxidationsmittel zulegiert werden. [53]

5.1.2 Auftreten und Morphologie der Ausscheidungen

Der Zustand 900_120 weist die größten Ausscheidungsmengen sowohl an den Korngrenzen als auch in den Kornflächen auf. Die Korngrenzenausscheidungen sind blöckförmig und zum Teil zusammenhängend. Die größeren Kornflächenausscheidungen sind eher eckig, die kleinen sind bevorzugt länglich. Der Zustand 760_20 zeigt eine feine Korngrenzenbelegung von vielen kleinen Ausscheidungen, die sich teilweise berühren. Vereinzelt treten auch kleine Kornflächenausscheidungen auf. Alle unvergüteten Zustände weisen nur nicht zusammenhängende kugelige Korngrenzenausscheidungen auf. Im Gegensatz dazu, wurden bei allen vergüteten Zuständen deutlich größere nicht zusammenhängende Korngrenzenausscheidungen unterschiedlicher Morphologie sowie vereinzelt auch blockförmige Kornflächenausscheidungen identifiziert. Die Ausscheidungen treten bei allen Zuständen nahezu ausschließlich an den Korngrenzen oder in deren unmittelbarer Nähe auf. Aufgrund der höheren Bildungsgeschwindigkeit von Ausscheidungen an den Korngrenzen, welche durch eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit ermöglicht wird, bilden sich bevorzugt dort Ausscheidungen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist im Korn um vieles geringer, somit benötigen Chrom- und Molybdänatome innerhalb des Korns viel länger um eine Chi-

Ausscheidung zu bilden. Trotzdem treten Kornflächenausscheidungen in der Größenordnung der Korngrenzenausscheidungen auf, die in unmittelbarer Nähe der Korngrenzen liegen. Wie sich Kornflächenausscheidungen, dieser Größe im Korn bilden können, konnte nicht geklärt werden. Beim Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der geglühten Zustände 900_120 und 760_20 an, fällt auf, dass nur wenige Ausscheidungen an den Korngrenzen des Zustandes 900_120 gebildet wurden, welche allerdings eine Größe von über $2\mu\text{m}$ aufweisen und teilweise zusammen wuchsen. Hingegen tritt beim Zustand 760_20 eine Korngrenzenbelegung auf, welche aus vielen kleinen Ausscheidungen besteht, die sich teilweise berühren. Es wird vermutet, dass sich bei höheren Temperaturen weniger Korngrenzen- und korngrenzennahe Kornflächenausscheidungen bilden, die mit der Zeit vergrößern. Bei tieferen Temperaturen, beispielweise bei 760°C wird angenommen, dass sich viele kleine Ausscheidungen an den Korngrenzen oder in unmittelbarer Nähe der Korngrenzen ausbilden. Vereinzelt können auch kleine korngrenzenferne Kornflächenausscheidungen entstehen, die genauso wie die Korngrenzenausscheidungen mit der Zeit vergrößern. Alle vergüteten Zustände weisen ebenfalls nur wenige große Ausscheidung auf und belegen diese Vermutung. Würde der Werkstoff sehr lange auslagert werden, so könnten voraussichtlich geringe Mengen an zusätzlich gebildeten sehr feinen nadelförmigen Ausscheidungen nachgewiesen werden, die in der Literatur [52] als Laves-Phase identifiziert werden konnten.

5.1.3 Einfluss der Walzendtemperatur

Nach dem Stoßofen, in welchem die plattierten Bleche 2 h auf 1150°C gehalten wurden, wurden die Bleche ausgehend von der Ofentemperatur bis zu Walzendtemperaturen von 850 bzw. 950°C thermomechanisch gewalzt. Für eine Walzendtemperatur von 950°C wurde eine Walzdauer von ca. 100 Sek., für eine Walzendtemperatur von 850°C eine Walzdauer von 200 Sek. benötigt, da ein Walzstopp von 100 Sek. eingelegt wurde, um die tiefere Walzendtemperatur zu realisieren. Die Prozessführung mit der Walzendtemperatur von 850°C lässt das Grobblech länger im kritischen Temperaturbereich verweilen als die Prozessführung mit einer Walzendtemperatur von 950°C . Mit Hilfe der Literatur (Abbildung 2) konnte nicht zweifelsfrei belegt werden, dass sich bereits nach ca. 2-4 min im Temperaturbereich zwischen 800 und 1000°C Ausscheidungen bilden. In diesen Untersuchungen wurden nach 15 min bereits erste Ausscheidungen identifiziert und ein isothermes ZTU-Schaubild erstellt. Zusätzlich wird der Vergleich des vorliegenden, thermomechanischen Prozesses mit diesem isothermen ZTU-Diagramm dadurch erschwert, dass beim thermomechanischen Walzprozess eine kontinuierliche Abkühlung auf die Walzendtemperatur eintritt und danach mit Wasser bzw. Luft abgeschreckt wird. Somit sollte der Walzprozess korrekterweise

mit einem kontinuierlichen ZTU-Diagramm verglichen werden. Ein solches ZTU-Diagramm wird jedoch in der Literatur nicht behandelt.

5.1.4 Einfluss der Kühlrate

Nach Erreichen der Walzendtemperatur wird entweder mit Luft oder mit Wasser gekühlt. Bei Luftkühlung wird eine Kühlrate von 0,3 K/Sek., bei Wasserkühlung eine Kühlrate von 30-50 K/Sek. erreicht. Dem in Kapitel 2.3.3 diskutierten, isothermen ZTU-Diagramm, kann entnommen werden, dass unter einer Temperatur von 600°C keine Ausscheidungen mehr im Werkstoff gebildet werden. Beim Abkühlen spielt somit die Zeit für das Durchlaufen des Temperaturbereichs ausgehend von der Walzendtemperatur bis zu 650°C eine Rolle. Wird das Grobblech wassergekühlt, erreicht es 650°C in 7-10 Sek., je nach Walzendtemperatur. Hingegen benötigt ein Grobblech mit Luftkühlung ca. 15 Minuten bei einer Walzendtemperatur von 850°C und 18 Minuten bei einer Walzendtemperatur von 950°C. Genau in diesem Temperaturbereich wurden nach 15 minütiger Auslagerungszeit Korngrenzenausscheidungen beobachtet. Es müssten aus diesem Grund alle luftgekühlten, unvergüteten Zustände mehr (und größere) Ausscheidungen aufweisen. Dies wurde auch tatsächlich nachgewiesen. Da allerdings auch die wassergekühlten, unvergüteten einige wenige, kleine Ausscheidungen aufweisen, muss die zur Bildung notwendige Zeit unter 2 Minuten liegen.

5.1.5 Einfluss der Vergütung

Es gab zwei Versuchsreihen, eine vergütete und eine unvergütete. Die Vergütung setzt sich aus dem thermomechanischen Walzprozess nachgeschalteten Härtevorgang, der mit einer 30 minütigen Glühung bei 950°C und anschließender Wasserkühlung realisiert wurde und einem Anlassvorgang (60 Minuten Glühung bei 600°C) zusammen. Das isotherme ZTU-Diagramm des Werkstoffs Alloy 926 in der Abbildung 2 zeigt, dass nach einer einstündigen Auslagerung bei 900°C nachweislich Korngrenzenausscheidungen sowie Kornflächenausscheidungen gefunden wurden. In dieser Arbeit wurde jedoch nachgewiesen, dass sich auch schon nach einer 30 minütigen 950°C Glühung Korngrenzen- sowie Kornflächenausscheidungen ausbilden. Die Korngrenzenausscheidungen, die nach dem thermomechanischen Walzen im Material vorhanden waren, vergrößerten während der Vergütungsbehandlung und scheinen manchmal auch ins Korn hineinzuwachsen. Offenbar bilden sich die Kornflächenausscheidungen, die generell kleiner sind, erst beim Härten aus, da keine nach dem Walzen gefunden werden konnten.

5.2 Einfluss des Herstellungsprozesses auf das Korrosionsverhalten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Prozessparameter auf das Korrosionsverhalten diskutiert. Im vorigen Kapitel wurde erörtert, welche

Veränderungen die Mikrostruktur durch die thermomechanische Wärmebehandlung erfährt.

5.2.1 Einfluss der Walzendtemperatur

Alle unvergüteten Zustände mit einer Walzendtemperatur von 850°C zeigen höhere Sensibilisierungsgrade beim EPR-Test als die entsprechenden, unvergüteten Zustände mit einer Walzendtemperatur von 950°C. Der Literatur [18] konnte entnommen werden, dass Korngrenzenausscheidungen, die bei 900°C und höheren Temperaturen entstehen aufgrund des bei den hohen Temperaturen sich unmittelbar vollziehenden Konzentrationsausgleichs im umgebenden Mischkristall, zu keiner Sensibilisierung führen. Demzufolge sollten alle untersuchten Zustände mit einer Walzendtemperatur von 850°C höhere Sensibilisierungsgrade erzielen, was auch beobachtet wurde. Alle vergüteten Zustände weisen Sensibilisierungsgrade über 80 % auf, was darauf zurückzuführen ist, dass die beim Härten entstandenen Ausscheidungen eine hohe Sensibilisierung der korngrenzennahen Matrix hervorrufen. Zieht man einen Vergleich zwischen den Streicher-Ergebnissen der unvergüteten bzw. vergüteten Zustände der Walzendtemperatur 850°C, so fällt auf, dass die ermittelten jährlichen Abtragsraten in etwa gleich groß sind. Im Gegensatz dazu, zeigen die vergüteten Zustände mit einer Walzendtemperatur von 950°C deutlich höhere Abtragsraten als die unvergüteten. Unerwarteter Weise weist der geglühte Zustand 760_20 eine bedeutend höhere Abtragsrate als der isotherm geglühte Zustand 900_120 auf, obwohl dieser mehr und vor allem größere Ausscheidungen zeigt. Der Grund dafür ist, dass der Zustand 760_20 eine dünne, durchgängige Korngrenzenbelegung aufweist, die beim Streicher-Test zu einem Kornzerfall führt.

5.2.2 Einfluss der Kühlrate

Es sind deutliche Unterschiede beim Vergleich der EPR-Ergebnisse luftgekühlter und wassergekühlter Zustände gleicher Walzendtemperatur ohne Vergütung zu erkennen. Die luftgekühlten Zustände zeigen immer höhere Sensibilisierungsgrade als die entsprechenden wassergekühlten. Entsprechend der Erkenntnisse aus dem Kapitel 5.1.4, wonach luftgekühlte Zustände länger im kritischen Temperaturbereich verweilen als wassergekühlte, liegt es nahe, dass die luftgekühlten Proben eine höhere Sensibilisierung aufweisen. Die vergüteten Zustände weisen generell eine starke Sensibilisierung vom Härten auf. Auch die mittels Streicher-Test ermittelten Abtragsraten zeigen die besprochene Tendenz. Im Fall der vergüteten Zustände bewirkt eine zusätzliche Vergütung nach einer Walzendtemperatur von 850°C keine maßgebliche Verschlechterung, ganz im Gegensatz zu einer Vergütung nach einer Walzendtemperatur von 950°C. Eine mögliche Erklärung wäre, dass im besten Zustand 950_W aufgrund des Abschreckens mit Wasser die Ausscheidungen unterdrückt werden und so eine hohe Triebkraft im Gefüge gespeichert wird. Bei

anschließender Vergütung wird diese Triebkraft freigesetzt und es kommt zu verstärkter Keimbildung bzw. starkem Wachstum schon vorhandener Keime. Aufgrund der kurzen Haltezeit auf Härtetemperatur erfolgt kaum ein Konzentrationsausgleich und es stellt sich eine hohe Sensibilisierung ein. Vielleicht streuen die Abtragsraten auch stärker als vermutet.

5.2.3 Einfluss der Vergütung

Die beim Thermomechanischen Walzen entstandenen kleinen Korngrenzenausscheidungen- und korngrenzennahen Kornflächenausscheidungen vergrößern bzw. es werden zusätzliche neue Ausscheidungen in der nachgeschalteten Vergütung gebildet. Die korngrenzenfernen Kornflächenausscheidungen bilden sich ausschließlich während der Vergütung aus. Dies ist durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegt. Die gebildeten Chi-Phasen lassen die umliegende Matrix an Chrom und Molybdän verarmen und sensibilisieren die Matrix gegenüber einem interkristallinen Korrosionsangriff. Deswegen zeigen alle vergüteten Zustände sowie der geglühte Zustand 900_120 beim EPR-Test hohe Sensibilisierungswerte über 80 %. Der Zustand 760_20 weist im Vergleich einen relativ geringen Sensibilisierungsgrad von 30 % auf, da er nur eine dünne Korngrenzenbelegung ausbildet, wodurch das sensibilisierte Volumen gering ist. Die Behauptung der Literaturstelle [18], dass Ausscheidungen, die bei 900°C und höheren Temperaturen gebildet werden, aufgrund eines sich unmittelbar vollziehenden Konzentrationsausgleichs in der Matrix, keine Sensibilisierung hervorrufen, kann mit Hilfe der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse widerlegt werden. Es wird jedoch vermutet, dass eine Härtetemperatur von etwa 1000°C bereits zu deutlich besseren Ergebnissen führt.

5.3 Zusammenhang zwischen der Korrosionsbeständigkeit und dem Ausscheidungszustand

Die Zusammenhänge zwischen der ermittelten Korrosionsbeständigkeit und dem Ausscheidungszustand wurde mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes und des Transmissionselektronenmikroskopes untersucht. Im REM wurde die Mikrostruktur sowie die korrodierten Oberflächen der EPR- und Streicher Proben analysiert und beurteilt. Speziell die REM-Aufnahmen der EPR-Proben zeigen deutlich die vormals sensibilisierte Matrix rund um die edleren Ausscheidungen. An diesen Positionen fand bevorzugt Korrosion bzw. eine Materialauflösung statt. Die chrom- und molybdänreichen Ausscheidungen werden korrosiv nicht angegriffen und verbleiben so lange in der Matrix bis die korngrenzennahen, sensibilisierten Bereiche korrosiv aufgelöst wurden und ein Ablösen aus dem Gefügeverbund möglich ist. Aus der Breite des Korngrenzenangriffes lässt sich die Ausdehnung der verarmten Zone abschätzen. Um dies quantifizieren zu können, wurde ein Linien-Scan im TEM durchgeführt.

5.3.1 Einfluss der Elementverarmung von korngrenzennahen Bereichen

Die Matrixbereiche, die direkt an die untersuchten Chi-Phasen-Ausscheidungsgrenzen, verarmen ca. 5 At.-% an Chrom und 0,7 At.-% an Molybdän. Mit dem gemessenen Konzentrationsanstieg der beiden Elemente im Line -Scan kann die Ausdehnung der Verarmungszone rund um die Ausscheidung grob abgeschätzt werden. Die Chromverarmungszone reicht bis zu 2-3 μm und die Molybdänverarmungszone bis zu ca. 1-1,5 μm in die Matrix. Obwohl die Chrom- und Molybdänverarmung in unmittelbarer Nähe einer Ausscheidung relativ gering erscheint, findet hier bevorzugt ein korrosiver Angriff statt. Der Verarmungsmechanismus entspricht der im Theorieteil behandelte Chromverarmungstheorie. Der einzige Unterschied ist, dass in diesem Falle keine Chromverarmung unter 12 Gew.-% auftritt, so wie es die besprochene „Allgemeine Chromverarmungstheorie“ als Voraussetzung für einen interkristallinen Korrosionsangriff fordert. Die Beständigkeitsgrenze von 12 Gew.-% Chrom gibt nur an, dass sich bei dieser Chromkonzentration noch eine stabile Chromoxidschicht ausbilden kann, um vor atmosphärischer Korrosion zu schützen. Weiters wird in der Literatur der Einfluss der Molybdänverarmung nur ungenügend behandelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Werkstoffzustände bewusst mit Hilfe aggressiver Medien auf interkristalline Korrosion geprüft. Diese aggressiven Testmedien veranlassen ein Versagen der schützenden Oxidschicht an Stellen sensibilisierter Matrixbereiche auch schon bei einem höheren Chromgehalt bzw. Molybdängehalt.

5.4 Vergleich der elektrochemischen potentiokinetischen Reaktivierung mit dem konventionellen Streicher-Test

Die vorliegenden EPR- und Streicher-Ergebnisse belegen, dass diese beiden Testmethoden unterschiedlich sensitiv auf den Ausscheidungszustand reagieren. Der EPR-Test misst die Stromdichte in Abhängigkeit vom angelegten Potential, das heißt, je mehr Volumen aufgelöst wird, desto höher wird der Korrosionsstrom sein. Dies bedeutet der EPR-Test reagiert sensitiv auf korrosiv aufgelöste Volumina. Bereits kleinste sensibilisierte Volumina können detektiert werden. Dagegen ist dies beim Streicher-Test nicht der Fall. Dieser erzielt erst ein hohes Testergebnis, wenn eine Korngrenzenbelegung durch Ausscheidungen vorliegt, welche eine zusammenhängende, kontinuierliche, verarmte Zone an den Korngrenzen ausbilden. Diese verarmte Zone wird bevorzugt korrosiv aufgelöst bis es zu einer Kornablösung kommt. Ein solcher Kornzerfall erzielt aufgrund des hohen Gewichtsverlustes hohe Streicher-Abtragsraten. Im Gegensatz dazu führen nur teilweise zusammenhängende Korngrenzenausscheidungen zu geringen Abtragsraten.

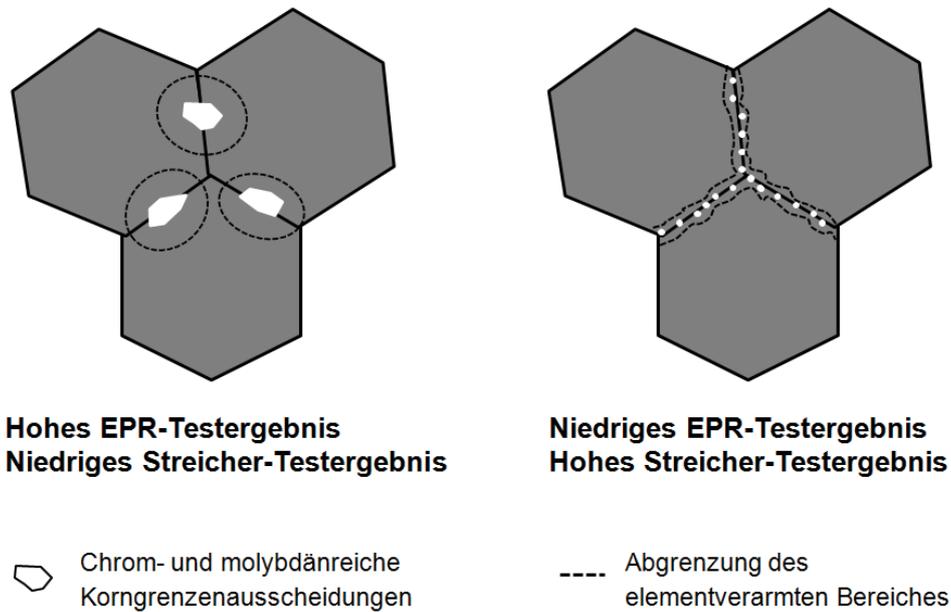


Abbildung 108: Sensitivität der Testmethoden (schematisch)

In der Abbildung 108 ist schematisch dieses Ansprechverhalten der beiden Testmethoden dargestellt. Das beste Beispiel zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Sensitivität der beiden Tests liefern die geblühten Zustände 760_20 und 900_120. Der Zustand 900_120 weist so viele Korngrenzen- und Kornflächenausscheidungen auf, dass beim EPR-Test ein sehr hoher Sensibilisierungsgrad (80%) ermittelt wurde. Beim Streicher-Test jedoch wurde nur eine relativ geringe Abtragsrate (1,3 mm/a) erhalten. Der Zustand weist zwar teilweise zusammenhängende Korngrenzenausscheidungen auf, doch aufgrund der vielen großen und kleinen Ausscheidungen kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte umliegende Matrix sensibilisiert ist und somit vorwiegend gleichförmig korrodiert. Der Zustand 760_20 hingegen zeigt nur eine dünne, aber kontinuierliche Korngrenzenbelegung, welche nur wenig Volumen sensibilisiert. Daher fallen der EPR-Sensibilisierungsgrad klein und das Streicher-Ergebnis groß aus, da ein Kornzerfall auftritt.

6. Zusammenfassung

Plattierte Bleche stellen einen Verbundwerkstoff mit einer metallurgischen Bindung zwischen einem konventionellen Kohlenstoffstahl und einem hochlegierten, korrosionsbeständigen Auflagematerial dar. Um die gewünschte Festigkeit des Trägerwerkstoffes bewerkstelligen zu können, wird das plattierte Grobblech thermomechanisch gewalzt. Jedoch kann diese Wärmebehandlung zu einer Sensibilisierung des hochlegierten Auflagematerials, im Fall dieser Arbeit des hochlegierten, austenitischen Stahles „Alloy 926“, führen. Walzplattierte Bleche sind die wirtschaftliche Alternative zu teuren hochlegierten Vollblechen und werden im chemischen Apparatebau, in Raffinerien, in der Ölsandaufbereitung, in der Nahrungsmittelindustrie, in Meerwasserentsalzungs- Rauchgasentschwefelungsanlagen und für plattierte Rohre in der Öl- und Gasindustrie eingesetzt.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte eine optimale Prozessführung gefunden werden, die einerseits die gewünschten, mechanischen Eigenschaften des Kohlenstoffstahls und andererseits eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit des walzplattierten Edelstahls gewährleistet. Die Firma voestalpine Grobblech GmbH, der führende Hersteller walzplattierter Verbundwerkstoffe in Europa, variierte beim Thermomechanischen Walzen Prozessparameter wie Walzendtemperatur und Kühlrate. Eine Versuchsreihe wurde zusätzlich vergütet. Die Bleche der unterschiedlichen Prozessführungen wurden auf Unterschiede in ihrer Mikrostruktur und in ihrem Korrosionsverhalten untersucht.

Die Mikrostruktur verändert sich durch die thermomechanische Behandlung nachweislich. Die genauen Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die Werkstoffmatrix wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes und des Transmissionselektronenmikroskopes charakterisiert. Es wurden Korngrenzen- und Kornflächenausscheidungen gefunden, die über eine EDX-Analyse im REM als Chi-Phasen identifiziert werden konnten. Die unvergüteten Zustände zeigen nur Korngrenzenausscheidungen, die vergüteten hingegen Korngrenzen- und Kornflächenausscheidungen in größerem Ausmaß. Ein deutlicher Unterschied ist zwischen unvergüteten Zuständen mit unterschiedlicher Kühlrate erkennbar. Unvergütete, luftgekühlte Zustände verweilen länger im kritischen Temperaturbereich und bilden größere Korngrenzenausscheidungen aus als die entsprechenden wassergekühlten Zustände.

Die Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens vom Wärmebehandlungszustand konnte sowohl durch elektrochemische Untersuchungen als auch durch Standard-Auslagerungstests nachgewiesen werden. Aus den vorliegenden Ergebnissen geht deutlich hervor, dass der elektrochemische EPR-Test und der konventionelle Streicher-Auslagerungstest ein unterschiedliches Ansprechverhalten aufweisen. Der EPR-Test registriert bereits kleinste Korrosionsströme, die von kleinen sensibilisierten Volumina stammen. Der Streicher-Test hingegen reagiert sensitiv auf Korngrenzenbelegungen, welche zu Kornzerfall führen. Nur mit Hilfe beider Tests kann zweifelsfrei auf einen Ausscheidungszustand und dessen Auswirkungen rückgeschlossen werden. Ein geringer EPR-Sensibilisierungsgrad kann sich auch ergeben, wenn nur eine dünne kontinuierliche Korngrenzenbelegung vorliegt, welche aber zu einem gravierenden Kornzerfall führen kann. Entscheidende Vorteile gegenüber dem Streicher-Test hat das EPR-Verfahren hinsichtlich seiner vergleichsweise kurzen Prüfdauer sowie der einfachen und schnellen Auswertung der Ergebnisse. Die EPR-Testergebnisse verdeutlichen, dass alle geprüften Zustände die eine Vergütung durchliefen, ein größeres sensibilisiertes Volumina aufweisen als Zustände ohne diese Vergütungsbehandlung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die während dem thermomechanischen Walzen und dem darauffolgenden Abkühlprozess entstandenen kleinen Ausscheidungen in der anschließenden Vergütung zu größeren Ausscheidungen heranwachsen (bzw. neue Ausscheidungen gebildet werden) und so eine größere Sensibilisierung im Werkstoff herbeiführen. Weiters weisen unvergütete Zustände mit Luftkühlung einen höheren Sensibilisierungsgrad, als mit Wasserkühlung, da sich der Luftabkühlprozess länger im kritischen Temperaturfenster bewegt und daher ebenfalls mehr Matrix sensibilisiert. Die Streicher-Testergebnisse variieren nicht so stark wie die EPR-Testergebnisse, zeigen aber übereinstimmende Resultate.

Um eine Abschätzung der elementverarmten Zone in Bezug auf Zusammensetzung und Größe durchführen zu können, wurden an einer vergüteten Probe im TEM EDX-Linien-Scans im Grenzbereich Ausscheidung-Matrix durchgeführt. Die identifizierte Verarmung betrug einige At.-% für Chrom und einige Zehntel At.-% für Molybdän. Die Chrom-Molybdänverarmungszone reichte 2-3 μm bzw. 1-1,5 μm in die Matrix hinein.

Der Werkstoffzustand 950_W konnte in allen Korrosionstests (EPR, Streicher, CPT, Stromdichte-Spannungs-Kurven) überzeugen. Seine Testergebnisse waren denen des lösungsgeglühten Referenzzustandes LG gleichwertig. Somit erweist sich eine Prozessführung mit einer Walzendtemperatur von 950°C und anschließender Wasserkühlung als optimal, um einerseits die gewünschten, mechanischen Eigenschaften des Kohlenstoffstahls und andererseits eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit des aufplattierten Edelstahl „Alloy 926“ gewährleisten zu

können. Von einer nachfolgenden Vergütungsbehandlung (mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Parametern) wird dringend abgeraten, da diese die Korrosionsbeständigkeit des Aufgewerkstoffes herabsetzt.

7. Literaturverzeichnis

- [1] voestalpine Grobblech GmbH, "Plattierte Bleche," 2009, <http://www.voestalpine.com/grobblech/de/products/heavy_plates/clad_plates.html>
- [2] ThyssenKrupp VDM, Alloy 926- Alloy 926, Material Data Sheet No. 5002 (2003)
- [3] VDM Report, Krupp VDM GmbH, Alloy 926an advanced high-alloy austenitic stainless steel for offshore hydrocarbon and sewer applications, (1992)
- [4] voestalpine Grobblech GmbH, Thermomechanisches Walzen, <http://www.voestalpine.com/grobblech/de/op2/qualitaet/lieferzustaende/thermo_mechanisches.html>, (2009)
- [5] Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 082.
- [6] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer, 2. Aufl., (2001)
- [7] A. Hemsch, Untersuchungen zur interkristallinen Korrosionsanfälligkeit an austenitischen und austenitisch-ferritischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe Elektrochemischer Reaktivierungstests, Shaker, 1. Aufl., (2008)
- [8] L. Gerlach, Untersuchungen zur Eignung elektrochemischer Korrosionsprüfverfahren für die Nachweisbarkeit einer interkristallinen Korrosionsanfälligkeit nach sensibilisierender Wärmebehandlung, Shaker, (2001)
- [9] O. Greven, Untersuchung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe von potentiostatischen Elektrochemischen Reaktivierungstests, Shaker, 1. Aufl. (2004)
- [10] W. Dahl, Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1. Aufl., (1993)
- [11] K. Schilling, Selektive Korrosion hochlegierter Stähle, Shaker, 1. Aufl., (2005)
- [12] G. Herbsleb, Der Einfluss der Legierungselemente auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle, Sonderdruck aus VDI-Z 123, 505-511, (1981)
- [13] H. Kiesheyer, P. Roth, Korrosionsverhalten von betrieblich erzeugtem chemisch beständigem Stahl X2CrNi19-11 in Salpetersäure, Thyssen Edelstahl Technik Bericht 14, Heft 1, 35-38, (1988)
- [14] H. Hofmann, J.: Maschinenmarkt 89, 553-446, (1983)

- [15] D. Peckner, Handbook of stainless steels, McGraw Hill Higher Education, (1977)
- [16] R. F. Decker, S. Floreen, Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., Conf. Proc. vol. 28, 69, (1965)
- [17] M. Nevitt, Electronic structures and alloy chemistry of the transition elements, Interscience Publishers, 101, (1963)
- [18] U. Heubner, M. Rockel, E. Wallis, Das Ausscheidungsverhalten von hochlegierten austenitischen Stählen mit 6% Molybdän und der Einfluss auf das Korrosionsverhalten, Werkstoffe und Korrosion 40, (1989)
- [19] K. W. Andrews, A new intermetallic phase in alloy steels, Nature 164, 1015, (1949)
- [20] J. Kasper, Acta Metall., Bd. 2, 456
- [21] D.T. Llewellyn, H. Hughes, J. Iron Steel Inst., 170, (1959)
- [22] I. C. Okafor, O. N. Carlson, Equilibrium studies on a chi phase-strengthened ferritic alloy, Metallurgical and Materials Transactions A 9, 1651-1657, (1978)
- [23] A. F. Padilha, P. R. Rios, Decomposition of austenite in austenitic stainless steels, ISIJ international 42, 325-327, (2002)
- [24] H. S. Khatak, B. Raj, Corrosion of austenitic stainless steels: Mechanism, Mitigation, and Monitoring, ASM International, (2002)
- [25] K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai, Recent developments in stainless steels, Materials Science & Engineering R 65, 39-104, (2009)
- [26] S. Myslowicki, Das Ausscheidungs- und Korrosionsverhalten eines stickstofflegierten, austenitischen Chrom-Nickel-Stahls mit abgesenktem Nickelgehalt, Shaker, 1. Aufl., (2007)
- [27] R. Fullman, Acta Metallurgica 30, 1407, (1982)
- [28] N. Parvathavarthini, R. Dayal, Journal of Nuclear Materials 305, 209, (2002)
- [29] A. U. Malik, N. Ismail, Andijani, Nadeem A Siddiqi, Corrosion behaviour of some conventional and high Alloy stainless steels in gulf seawater, Technical Report No. SWCC RDC-20, (1992)
- [30] H. Werner, H. Decking, L. Schambach, Qualifizierung von hochlegierten Sonderedelstählen und Nickelbasislegierungen für den Transport von wassergefährdenden Stoffen und Abfallmedien, Werkstoffe und Korrosion 45, (1994)
- [31] G. Mori, Korrosionskunde, Montanuniversität Leoben, (2009)
- [32] A. J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, John Wiley & Sons, 2. Aufl., (1996)

- [33] M. Renner, U. Heubner, M. Rockel, E. Wallis, Temperature as a pitting and crevice corrosion criterion in the FeCl₃-test, *Werkstoffe und Korrosion* 37, 183-190, (1986)
- [34] Thyssen Stahl AG, Remanit 4565S-nitrogen alloyed austenitic stainless steel with maximum corrosion resistance and high strength, Germany, (1995)
- [35] M. Speidel, Proceedings of the 2nd Stainless Steel World 2001, The Hague, Netherlands, 102
- [36] G. Mori, D. Bauernfeind, Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels, *Materials and Corrosion* 55, 164-173, (2004)
- [37] H. Heubner, Nickel Alloys, Marcel Dekker Inc, (2000)
- [38] K. Lorenz, G. Medawar, Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-Nickel-(Molybdän)-Stählen mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltigen Lösungen, *Thyssenforschung* 1, 97, (1969)
- [39] R. Brigham, E. Tozer, Effect of alloying on the pitting resistance of 18% Cr austenitic stainless steel, *Corrosion*
- [40] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, Butterworth Heinemann, (2006)
- [41] M. Jasner, U. Heubner, Alloy 31, A new 6 moly stainless steel with improved corrosion resistance in seawater, Paper, (1995)
- [42] T. Ujio, Proceedings of the international conference on stainless steels, Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 86, (1991)
- [43] R. L. Cowan, Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys, *Advances in Corrosion Science and Technology*. 3, 293-400, (1973)
- [44] R. H. Aborn, E. C. Bain, Nature of the nickel-chromium rustless steels, *TRANSACTIONS, American Society for Steel Treating* 18, 837-893, (1930)
- [45] M. Rockel, F. E. White, Superaustenitic stainless steels: Cost effective solutions to the corrosion problems of the chemical process industries," VDM Nickel - Technologie AG
- [46] E. White, Cost effective alternative to nickel-base Alloys, VDM GmbH, Stainless steel Europe (1992)
- [47] ASTM G 28-97, Standard test methods of detecting susceptibility to intergranular corrosion in wrought, nickel-rich, chromium-bearing alloys
- [48] V. Cihal, J. Fůrychova, J. Kubelka, *Werkstoffe und Korrosion* 27, 782-787, (1976)

- [49] V. Cihal, A. Desestret, G. Wagner, *Materials and Corrosion* 52, 7-14, (2001)
- [50] ISO/CD 12732, Method for electrochemical potentiokinetic reactivation test, (1998)
- [51] ASTM G 108-94, Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI Type 304 and 304L stainless steels, (1994)
- [52] H. Thier, A. Bäuml, E. Schmidtman, Einfluss von Stickstoff auf das Ausscheidungsverhalten des Stahls X5CrNiMo1713, *Arch. Eisenhüttenwes.* 40, 333-339, (1969)
- [53] W. Krieger, Entschwefelung, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, Gmelin Durrer Band 5a, 211-229, (1969)