

# **Bruchmechanische Charakterisierung austenitischer Edelstähle bei chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion**





Beate Wapn

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur erstellt wurde.

**Leoben, Februar 2009**

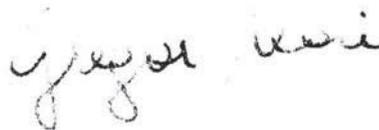
## **Bruchmechanische Charakterisierung austenitischer Edelstähle bei chlorinduzierter Spannungsrisskorrosion**

Der Schädigungsvorgang durch Spannungsrisskorrosion lässt sich in eine Rissinitiierungs- und eine Rissfortschrittsphase unterteilen. Mit herkömmlichen Untersuchungsmethoden wie Langsamzugversuchen und Versuchen unter konstanter Last ist eine Unterscheidung zwischen beiden Rissbildungsphasen nicht möglich.

Im Rahmen der Diplomarbeit soll eine geeignete Prüfmethodik zur bruchmechanischen Untersuchung chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion an chemisch beständigen Stählen am Lehrstuhl aufgebaut werden. Die Prüfung soll auch in hochkonzentrierten Salzlösungen bei Temperaturen bis zu 150°C durchgeführt werden können. Es sollen Chrom-Nickel-Austenite als auch Chrom-Mangan-Stickstoff-Austenite untersucht werden. Aus beiden Werkstoffgruppen stehen zwei unterschiedlich hoch legierte lösungsgeglühte Materialien zur Verfügung. Nach Aufbau der entsprechenden Prüfmethodik sind  $da/dt$ -K-Kurven für die vier Werkstoffe in einem festzulegenden Medium aufzunehmen.

Eine umfassende Literaturarbeit, in der der Stand des Wissens über bruchmechanische Untersuchungen an chemisch beständigen Stählen in chloridhaltigen Lösungen zusammengestellt wird, ist wichtiger Bestandteil der Arbeit.

Bei den experimentellen Untersuchungen ist aufgrund der starken Rissverzweigungen bei Spannungsrisskorrosion mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten insbesondere Rissverzweigungen zu rechnen.



Ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der Firma Böhler Edelstahl GmbH, Kapfenberg und dem Material Center Leoben Forschungs GmbH durchgeführt.

Einen besonderen Dank möchte ich meinem Betreuer am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori, für seine motivierende Betreuung und die fachlichen Gespräche aussprechen.

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

Für die Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dipl.-Ing. Rainer Fluch von der Firma Böhler Edelstahl sowie bei der Geschäftsführung und den Mitarbeitern des Material Center Leoben recht herzlich bedanken.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Stefan Holzleitner, im Rahmen dessen Doktorarbeit ich meine Diplomarbeit verfasst habe, für seine Planung der Versuche, Unterstützung bei der Durchführung der Experimente, sowie die fachlich anregenden Diskussionen und seine entgegengebrachte Geduld.

Herrn Franz Hubner danke ich herzlich für seinen Einsatz bei der Probenherstellung und die gute Zusammenarbeit.

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

Leoben, Februar 2009

Beate Wagner

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERATURTEIL</b>	<b>2</b>
2.1. BRUCHMECHANISCHE PRÜFMETHODEN IN KORROSIVEN MEDIEN	2
2.1.1 <i>Das Konzept der linear elastischen Bruchmechanik</i>	2
2.1.2 <i>Bruchmechanische Kennwerte in korrosiven Medien</i>	9
2.1.3 <i>Probenformen</i>	12
2.1.4 <i>Versuchsdurchführung und Auswertung</i>	15
2.2 EINFLUSS DER WERKSTOFFZUSAMMENSETZUNG	19
2.3 EINFLUSS DES MEDIUMS	27
2.4 SONSTIGE EINFLUSSGRÖßEN	33
<b>3. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>39</b>
3.1 UNTERSUCHTE WERKSTOFFE	39
3.1.1 <i>Chemische Zusammensetzung</i>	39
3.1.2 <i>Mechanische Kennwerte</i>	40
3.1.3 <i>Gefügecharakterisierung</i>	40
3.2 BRUCHMECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN	46
3.2.1 <i>Probengeometrie und Probenpräparation</i>	46
3.2.2 <i>Medium</i>	47
3.2.3 <i>SRK-Versuche unter konstanter Last</i>	48
3.3 AUSWERTEMETHODEN	50
3.3.1 <i>Lichtoptische Untersuchungsmethoden</i>	50
3.3.2 <i>Berechnung der Spannungsintensitätsfaktoren und Risswachstumsgeschwindigkeiten</i>	51
3.3.3 <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	52

---

<b>4. ERGEBNISSE</b>	<b>53</b>
4.1 BRUCHMECHANISCHE SRK-UNTERSUCHUNGEN	53
4.1.1 <i>Zeit-Verlängerungskurven</i>	53
4.1.2 <i>Risswachstumsgeschwindigkeiten</i>	57
4.2 CHARAKTERISIERUNG DER RISSMORPHOLOGIE	61
4.2.1 <i>Lichtoptische Untersuchungen</i>	61
4.2.2 <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	65
<b>5. DISKUSSION</b>	<b>70</b>
5.1 RISSWACHSTUM IM HINBLICK AUF DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG	70
5.2 RISSWACHSTUM IM HINBLICK AUF DIE FESTIGKEIT	72
5.3 VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT DEN RISSWACHSTUMSRATEN AUS DER LITERATUR	74
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>77</b>
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>78</b>

# 1. Einleitung

Einen großen Einsatzbereich der chemisch beständigen, austenitischen Stähle deckt die Öl- und Gasindustrie ab. Aber auch im Kesselbau für die chemische Industrie oder Atomkraftreaktoren beispielsweise bringen hochlegierte, austenitische Stähle aufgrund der hohen Anforderungen sowohl an die chemische Beständigkeit als auch an die mechanischen Eigenschaften, die derzeit günstigsten Werkstoffeigenschaften mit sich. In chloridhaltigen Umgebungen, besonders bei höheren Temperaturen, sind Apparate aus austenitischen Stählen durch Spannungsrisskorrosion gefährdet. Dabei handelt es sich um eine Rissbildung in Metallen, die unter gleichzeitiger Einwirkung bestimmter Korrosionsmedien und mechanischer Zugbeanspruchung zustande kommt, und zum Bauteilversagen führen kann.

Für die in der Praxis interessanten Lebensdauervorhersagen werden vorwiegend Standzeitversuche an glatten Proben in korrosiven Medien herangezogen. Damit kann jedoch nur die Zeit bis zum Bruch oder einer Rissbildung in Abhängigkeit der Belastung ermittelt werden und nicht das Risswachstumsverhalten eines bereits vorhandenen Risses. Unter Verwendung eines bruchmechanischen Prüfverfahrens an gekerbten bzw. angeschwungenen Proben ist es möglich, die Risswachstumsgeschwindigkeiten im Korrosionsmedium zu bestimmen, da die Entstehung und Risswachstumsrichtung der Spannungsrisskorrosionsrisse auf einen bestimmten Bereich eingeschränkt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit lag darin, unter zu Hilfenahme bruchmechanischer Untersuchungsmethoden, das SRK-Verhalten von CrNiMo- und CrMnN-Stählen zu charakterisieren und die Unterschiede in deren Risswachstumsverhalten zu untersuchen. Dabei stellte sich zum Zeitpunkt der Aufgabenstellung noch die Frage, in wie weit die bruchmechanische Charakterisierung des Spannungsrisskorrosionsverhaltens reproduzierbare und vergleichbare Kennwerte liefert.

## 2. Literaturteil

### 2.1. Bruchmechanische Prüfmethoden in korrosiven Medien

Bei den üblichen Prüfmethoden zur Untersuchung von Spannungsrisskorrosion (SRK) werden ungekerbte Proben untersucht und die Zeit bis zum Bruch oder ein Spannungsgrenzwert, unterhalb dessen kein Bruch auftritt, ermittelt. Damit wird jedoch lediglich das Schädigungsverhalten des Werkstoffes bis zur Anrissbildung beschrieben und nicht der Rissausbreitungswiderstand gegenüber bereits vorhandenen Rissen [1].

Die Bruchmechanik behandelt die Sicherheit von durch Risse vorgeschädigter und zugbeanspruchter Bauteile [2], wie sie in der Praxis aufgrund der Verarbeitungsbedingungen (Oberflächenbehandlungen, Drehen, Schweißen) und in Folge fertigungstechnischer Fehler zum Einsatz kommen.

Für die Untersuchung von Versagenskriterien quasistatischer Beanspruchung wurden verschiedene Konzepte der Bruchmechanik entwickelt. Zu ihnen zählen die linear-elastische Bruchmechanik, die linear-elastische Bruchmechanik mit Kleinbereichsfließen und die Fließbruchmechanik [1].

#### 2.1.1 Das Konzept der linear elastischen Bruchmechanik

Die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) beschäftigt sich mit der quantitativen Erfassung des Versagens eines rissbehafteten Bauteils als Folge instabiler Rissausbreitung. Voraussetzung für die Anwendung der LEBM ist eine weitgehend ideal elastische Verformung des Werkstoffes vor der Risspitze bis zum Bruch [1].

Da sich jedoch besonders Metalle aufgrund der an der Risspitze auftretenden Spannungskonzentration plastisch verformen, gilt als weitere Bedingung der LEBM, dass dieser Bereich der plastischen Zone klein bleibt gegenüber den Proben- bzw. Bauteilabmessungen. Die LEBM findet bevorzugt ihre Anwendung bei spröden oder hochfesten Werkstoffen, sowie bei Sprödbrech erzeugenden Beanspruchungszuständen. Dies ist z.B. der Fall bei einer Dehnungsbehinderung durch Kerben an dickwandigen Bauteilen, bei Anrissbildung infolge von Schweißen oder Härten, bei schlagartiger Krafteinwirkung, bei niedrigen Temperaturen und Spannungsrisskorrosion [1].

Der Anwendungsbereich der LEBM lässt sich aus der plastischen Grenzlast  $F_Y$  mit:  $F/F_Y \leq 0.5$  abschätzen [3].

Das bekannteste Rissmodell wurde von A. A. Griffith im Jahre 1921 in Verbindung mit einer energetischen Bruchhypothese eingeführt. Er stellte ein Spröbruchkriterium für ideal spröde Werkstoffe auf, wonach ein Bauteilversagen durch Spröbruch eintritt, sobald der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  vor einer Rissspitze einen kritischen Wert  $K_{IC}$  überschreitet. Für ein sich instabil ausbreitendes Risswachstum gilt folgendes Kriterium [6]:

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y \geq K_{IC} \quad (2.1)$$

Wobei  $\sigma$  die nominelle Spannung und  $a$  die Länge eines bereits vorhandenen Risses ist. Die Größe  $K_{IC}$  wird auch als Riss- oder Bruchzähigkeit bezeichnet und besitzt wie  $K$  die Einheit  $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$  bzw.  $\text{N}/\text{m}^{-3/2}$ . Der dimensionslose Geometriefaktor  $Y$  ist eine Korrekturfunktion, der die Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors von der Probengeometrie und der Belastungsart berücksichtigt [6].

Das Griffith-Stabilitätskriterium resultiert aus der Betrachtung der Änderung der Energiebilanz durch einen sich ausbreitenden Riss. Demzufolge breitet sich ein Riss dann instabil bzw. spontan aus, wenn die bei der Rissausbreitung frei werdende elastische Verzerrungsenergie mindestens gleich groß oder größer ist, als die zur Bildung der Bruchflächen benötigte Oberflächenenergie. Aus dem Konzept der Energiebilanz ergibt sich ein Zusammenhang des Spannungsintensitätsfaktors  $K$  mit der Energiefreisetzungsrate  $G$  und dem E-Modul nach Glg. 2.2 [1]:

$$K = \sqrt{G \cdot E} \quad (2.2)$$

Die Energiefreisetzungsrate entspricht jener Energie, die durch die elastische Verzerrung des Gitters vor der Rissspitze gespeichert ist und durch den Rissfortschritt freigesetzt wird. Die Einheit von  $G$  beträgt  $\text{J}/\text{m}^2$ . In Analogie zu  $K$  gibt es auch einen kritischen Wert der Energiefreisetzungsrate  $G_C$ , der auch als Risswachstumsenergie bezeichnet wird. Sowohl  $G$  als auch  $K$  sind Parameter, die für die Beschreibung des linear-elastischen Spannungsfeldes vor der Rissspitze herangezogen werden. In der Praxis hat sich jedoch das  $K$ -Konzept stärker durchgesetzt, da der Spannungsintensitätsfaktor proportional zur aufgebrauchten mechanischen Spannung ist, und den Risswiderstand unabhängig vom Elastizitätsmodul des Werkstoffs beschreibt [1].

Betrachtet man einen homogenen und gleichmäßig auf Zug beanspruchten Körper, der mit einem Innenriss der Länge  $2a$  behaftet ist (Abb. 2.1.a), unter der Annahme linear-elastischen Werkstoffverhaltens, so kann das elastische Spannungsfeld vor einer Rissspitze (Abb. 2.1.b) durch  $K$  in Form der Williams-Irwine-Gleichung (Glg. 2.3) definiert werden [1].

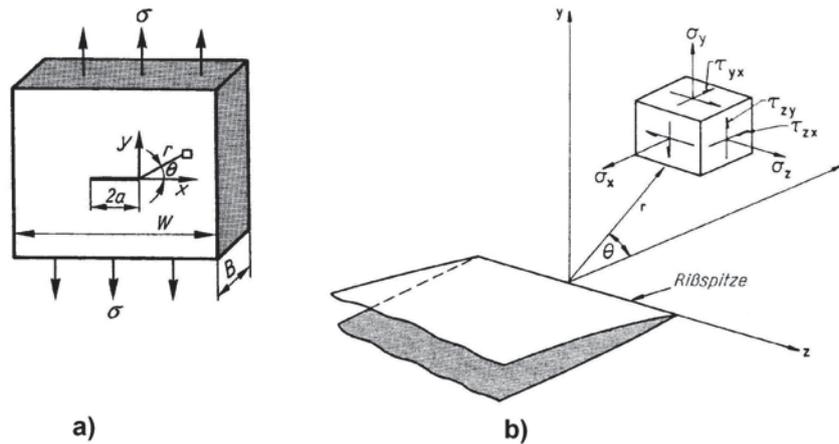


Abb. 2.1: Innenriss im Zugspannungsfeld a) Bauteil mit Riss b) Volumenelement mit Spannungskomponenten an der Rissspitze [1]

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}} \cos \frac{\Theta}{2} \begin{bmatrix} 1 - \sin \frac{\Theta}{2} \sin \frac{3}{2} \Theta \\ 1 + \sin \frac{\Theta}{2} \sin \frac{3}{2} \Theta \\ \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{3}{2} \Theta \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Nach Glg. 2.3 nehmen die Spannungen mit Annäherung an die Rissspitze proportional zu  $r^{-1/2}$  zu und nehmen für  $r \rightarrow 0$  einen unendlich hohen Wert an. Diese Singularität ist charakteristisch für ein linear-elastisches Spannungsfeld. Der Spannungsintensitätsfaktor beschreibt daher das Spannungsfeld innerhalb der so genannten  $K$  dominierten Region rund um die Rissspitze. Er ist lediglich abhängig von der Bauteilbelastung und -form sowie von der Lage und Größe des Risses. Im Rissligament, in dem der Polarwinkel  $\Theta$  gleich 0 ist, beträgt die Zugspannung entlang der  $y$ -Koordinate:

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot r}} \quad (2.4)$$

Die römische Ziffer im Index des Spannungsintensitätsfaktors bezeichnet die Art der Beanspruchung der Rissflächen. Davon gibt es drei Modi, die zu einem Öffnen des Risses führen und der Abb. 2.2 entnommen werden können.

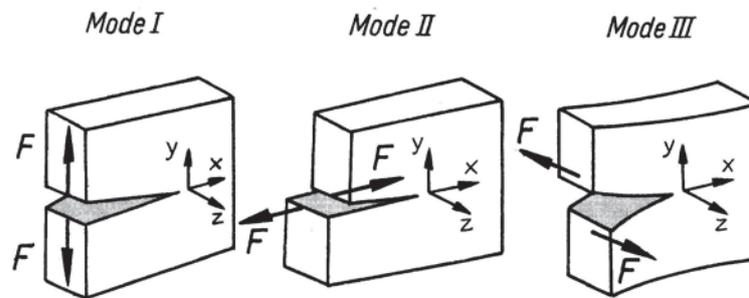


Abb. 2.2: Rissöffnungsarten Mode I: uniachsialer Zug, Mode II: Längsscherung, Mode III: Querscherrung [1]

In der Praxis hat der Mode I vorrangige Bedeutung, da diese Form der Beanspruchung bei Bauteilen mit Innen- bzw. Außenrissen auftritt, die auf Zug oder Biegung beansprucht werden, sowie unter Innendruck stehen [1].

Bei nicht ideal spröden Werkstoffen, wie Metall führt die extreme Spannungsüberhöhung vor der Risspitze zu einer plastischen Verformung, der sogenannten plastischen Zone. Die vor der Risspitze auftretende maximale Spannung kann die Fließspannung daher nicht überschreiten. Dieser Umstand gilt jedoch nur für den Fall, dass vor der Risspitze ein ebener Spannungszustand (ESZ) vorherrscht, d.h. in erster Linie bei dünnen Proben. Bei dicken Proben führt die Dehnungsbehinderung im Probeninnern zu einem dreiachsigen Spannungszustand vor der Risspitze, sodass dort die Spannungen weit über die Fließgrenze hinaus (bis auf das 2.5 fache) anwachsen können [3]. Überschreiten sie dabei die Spaltbruchspannung, so führt dies zu einem Spröbruchversagen. Der ebene Dehnungszustand (EDZ) tritt daher nur im Inneren eines dicken Bauteils auf. Der ESZ ist in erster Linie bei dünnen Proben vorherrschend, bei dicken Bauteilen ist er an den Seitenflächen anzutreffen. Aus diesem Umstand ergibt sich eine Abhängigkeit des kritischen Spannungsintensitätsfaktors von der Proben- bzw. Bauteildicke (Abb. 2.3).

Für dünne Proben ist der für den ESZ geltende kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  von der Bauteil- bzw. Probendicke abhängig, während  $K_{IC}$  für den EDZ die untere

Grenze der Bruchzähigkeit eines Werkstoffes angibt und als Probengeometrie unabhängige Werkstoffkenngröße herangezogen werden kann. Um im Probeninneren einen EDZ und damit die Ermittlung eines gültigen  $K_{IC}$ -Wertes zu gewährleisten, gilt als Dickengrenzwert [1]:

$$B \geq 2.5 \cdot \left( \frac{K_{IC}}{R_{p0.2}} \right)^2 \quad (2.5)$$

Dabei ist die 0.2-Dehngrenze  $R_{p0.2}$  bei der Versuchstemperatur und einer vergleichbaren Verformungsgeschwindigkeit einzusetzen.

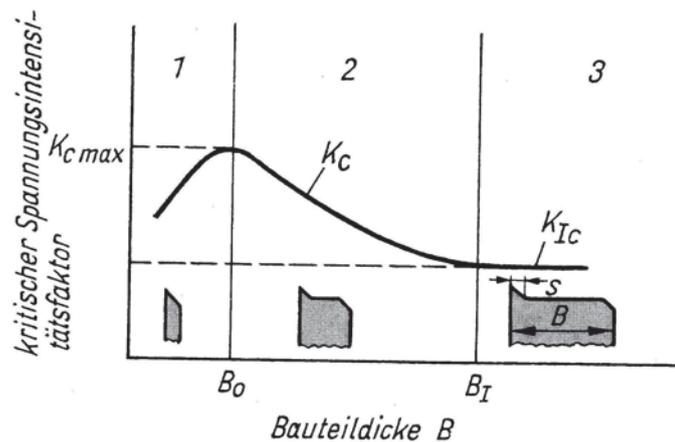


Abb. 2.3: Abhängigkeit des kritischen Spannungsintensitätsfaktors von der Bauteildicke für Mode I. 1: ebener Spannungszustand, 2: gemischter Spannungszustand, 3: ebener Dehnungszustand [1]

Die Dicke des Bauteils besitzt einen wesentlichen Einfluss auf das Bruchverhalten der Probe und auf die Ausbildung der plastischen Zone (Abb. 2.4). Bei sehr dicken Proben, hoher Fließgrenze und niedriger Bruchzähigkeit, verbunden mit niedrigen Temperaturen tritt Normalspannungsbruch (Trennbruch) auf. Mit abnehmender Probendicke und zunehmender Temperatur nimmt der Scheranteil zu und es kommt zu einer Ausbildung von Scherbrüchen (Verformungsbrüchen) [1,5].

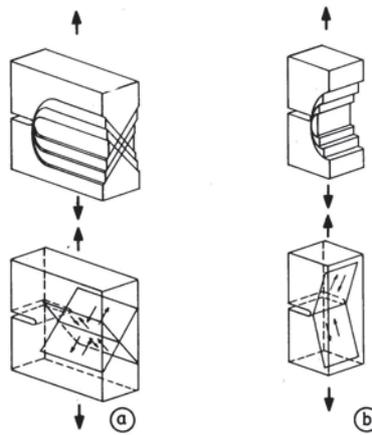


Abb. 2.4: Ausbildung der plastischen Zone durch Abgleiten in ausgezeichneten Ebenen und Richtungen a) ebener Spannungszustand, b) ebener Dehnungszustand [6]

Die mit dem Kleinbereichsfließen erweiterte LEBM berücksichtigt die Ausbildung der plastischen Zone vor der Rissspitze, indem sie den Gültigkeitsbereich des elastischen Spannungsfeldes vor einer Rissspitze nach Irwine, unter Annahme einer effektiven Risslänge  $a_{eff}$  auf die Ausdehnung der plastischen Zone  $r_{pl}$  erweitert (Abb. 2.5). Daraus ergibt sich ein effektiver Spannungsintensitätsfaktor  $K_{eff}$  nach [1]:

$$K_{eff} = \sigma \sqrt{\Pi \cdot a_{eff}} \cdot Y \tag{2.6}$$

mit

$$a_{eff} = a_0 + r_{pl} \tag{2.7}$$

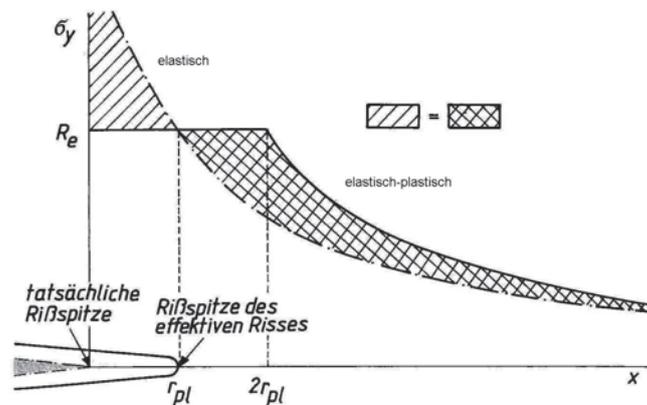


Abb. 2.5: Spannungsverteilung vor der Rissspitze bei linear-elastischem und elastisch-plastischem Verhalten mit plastischer Korrekturzone nach Irwin [1]

Die Größe der plastischen Zone im Ligament lässt sich abschätzen, wenn in Glg. 2.4 Die Spannung durch die Streckgrenze  $R_e$  ersetzt wird [1]:

$$r_{pl} = \frac{1}{2 \cdot \Pi} \cdot \left( \frac{K_I}{R_e} \right)^2 \quad (2.8)$$

für den ESZ und

$$r_{pl} = \frac{1}{2 \cdot \Pi} \cdot \left( \frac{K_I}{R_e} \right)^2 \cdot (1 - 2 \cdot \nu)^2 \quad (2.9)$$

für den EDZ, wobei  $\nu$  die Querkontraktionszahl des Werkstoffes ist.

Aus dem Übergang vom ESZ an der Oberfläche zum EDZ im Inneren der Probe ergibt sich die sogenannte Hundeknochenform der plastischen Zone (Abb. 2.6).

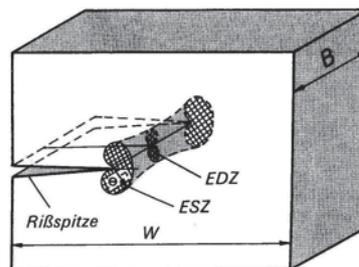


Abb. 2.6: Form der plastischen Zone beim Kleinbereichsfließen [1]

Unter Zuhilfenahme der effektiven Risslänge bzw. effektiven Bruchzähigkeit kann der Gültigkeitsbereich der LEBM für größere Verhältnisse von Kraft zu Grenzlast  $F/F_y$  von 0.5 auf 0.9 erweitert werden [3].

Das Konzept der LEBM verliert seine Gültigkeit, wenn vor der Risspitze ausgedehnte Fließbereiche auftreten und damit die Ausdehnung der Plastischen Zone im Vergleich zur Risslänge und den übrigen Probenabmessungen nicht mehr klein ist. In solchen Fällen kommt die Fließbruchmechanik (oder auch elastisch-plastische Bruchmechanik) zum Einsatz [1]. Ihre wichtigsten Konzepte sind das CTOD (Crack Tip Opening Displacement) und das J-Integral, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

### 2.1.2 Bruchmechanische Kennwerte in korrosiven Medien

Das Risswachstum der Spannungsrissskorrosion kann ebenfalls mit dem Konzept der LEBM beschrieben werden [1]. Dabei besteht der in Abb. 2.7 dargestellte Zusammenhang zwischen der Risswachstumsgeschwindigkeit ( $da/dt$ ) und dem Spannungsintensitätsfaktor ( $K_I$ -Wert). Im Gegensatz zur rein mechanischen Beanspruchung spielen bei SRK auch elektrochemische Vorgänge an der Rissspitze hinsichtlich der Rissausbreitung eine entscheidende Rolle. Damit es in einem korrosiven Medium zu einem unterkritischen Risswachstum kommt, ist es erforderlich, dass der Spannungsintensitätsfaktor einen vom Werkstoff und Umgebungsmedium abhängigen Grenzwert  $K_{ISCC}$  (**s**tress **c**orrosion **c**racking) überschreitet. Dieser Wert ist für ein bestimmtes Material keineswegs als eine Konstante zu betrachten, sondern variiert je nach Aggressivität des Umgebungsmediums, Gefügeeigenschaften, Probengeometrie und Belastungsart [1].

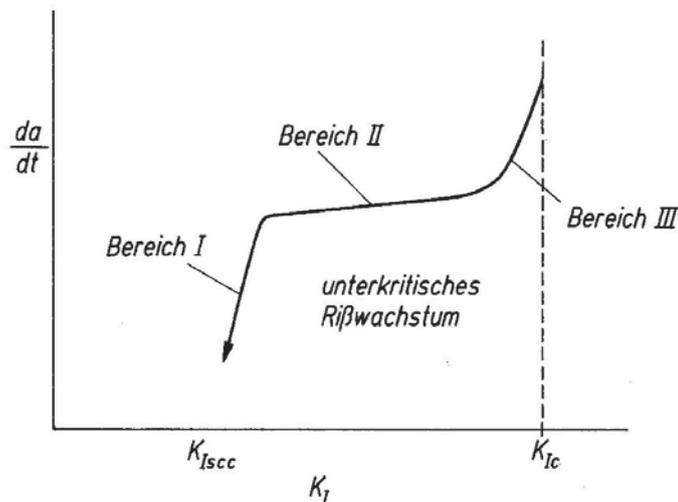


Abb. 2.7: Zusammenhang zwischen der Risswachstumsgeschwindigkeit  $da/dt$  und dem Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  bei Spannungsrissskorrosion [1]

Nach dem Überschreiten des  $K_{ISCC}$ -Wertes steigt die Risswachstumsgeschwindigkeit ( $da/dt$ ) zunächst stark an (Bereich I), erreicht danach einen Plateauwert (Bereich II), in dem die Rissgeschwindigkeit unabhängig von der zunehmenden Spannungsintensität konstant bleibt, und nimmt mit Annäherung an die mechanische Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  nochmals stark zu (Bereich III) bis die Probe aufgrund der Überschreitung der

mechanischen Bruchzähigkeit versagt. Während der Bereich III (instabiles, überkritisches Risswachstum) maßgeblich durch die mechanischen Komponenten bestimmt wird, stehen im Bereich I und im Bereich II (stabiles, unterkritisches Risswachstum) elektrochemische und Diffusionsvorgänge an der Rissspitze im Vordergrund [1].

Ein Modell, welches das Risswachstum der transkristallinen SRK von chemisch beständigen, austenitischen Stählen in chloridhaltigen Lösungen erklärt, ist das Gleitstufen-Passivschicht-Verletzungsmodell (GPV-Modell). Dieses geht davon aus, dass durch die plastische Verformung vor der Rissspitze Gleitstufen erzeugt werden, die an der Oberfläche des Metalls austreten und seine schützende Passivschicht verletzen. An diesen Stellen kommt es solange zu einer lokalen Auflösung des Metalls durch das Korrosionsmedium, bis die erneute Repassivierung erfolgt ist. SRK tritt demnach dann auf, wenn im mechanochemischen System ein kritisches Gleichgewicht zwischen Gleitstufenerzeugungsrate, Korrosionsrate und Repassivierungsrate erreicht wird [7]. Die Korrosions- und Repassivierungsrate hängen ausschließlich vom Umgebungsmedium ab und können im Zuge eines Versuches als Konstante betrachtet werden. Die Gleitstufenerzeugungsrate wird von den mechanischen Einflussgrößen bestimmt und variiert daher mit der Belastung bzw. dem Spannungsintensitätsfaktor. Der langsamste und daher geschwindigkeitsbestimmende Schritt der SRK wird im Bereich I von der Gleitstufenerzeugungsrate dominiert, solange der  $K_I$ -Wert gering ist. Im Plateau Bereich II nimmt die Gleitstufenerzeugungsrate zu, sodass der Medieneinfluss (Korrosions- und Passivierungsrate) die Risswachstumsrate kontrolliert. [7].

Weiters kommt es im Bereich II bei höheren  $K$  häufig zum Auftreten von Mikro- und Makrorissverzweigungen der transkristallinen SRK-Risse (Abb. 2.8.b und Abb. 2.8.c). Durch die Bildung von Rissverzweigungen verringert sich der effektive  $K_I$ -Wert vor der Rissspitze, woraus ein niedrigerer Plateauwert der Risswachstumsraten resultiert. Als Mikrorissverzweigung werden jene Seitenrisse bezeichnet, die viel kleiner sind als die Ausdehnung der plastischen Zone um die Rissspitze des Hauptrisses. Diese Mikrorisse kommen zum Stoppen, sobald sie vom Hauptriss überholt worden sind. Makrorissverzweigungen starten gleichzeitig vom selben Ausgangspunkt weg und zeigen ähnliche Wachstumsgeschwindigkeiten. Sie breiten sich unter einem

bestimmten Winkel zueinander aus und können weit über die plastische Zone hinauswachsen [8].

Abb. 2.8 ist einer Arbeit Speidels [8] entnommen und zeigt, dass Makrorissverzweigung erst ab einem  $K_I$ -Wert ( $K_B$ ) auftritt, der überhalb des 1.4 fachen Wertes jenes Spannungsintensitätsfaktors ( $K_P$ ) liegt, ab dem sich ein Plateau der Risswachstumsraten einstellt. Dieser Orientierungswert trifft nicht nur auf den von ihm untersuchten austenitischen Stahl (304L) in heißer 42 %  $MgCl_2$ -Lösung zu, sondern konnte auch an anderen Legierungssystemen beobachtet werden.

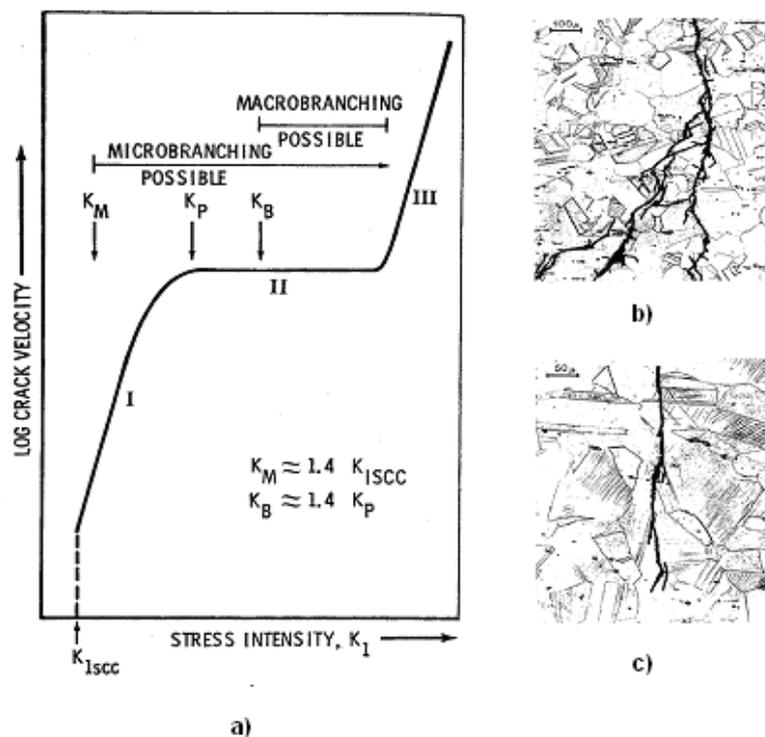


Abb. 2.8: a) Existenzbereiche der Mikro- und Makrorissverzweigungen in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors, die sowohl bei Aluminium-, Magnesium-, und Titanlegierungen als auch bei hochfesten Stählen beobachtet wurden  
 b) Makroverzweigte und c) mikroverzweigte transkristalline SRK-Risse eines 304L Stahls in 42 %  $MgCl_2$ -Lösung (130 °C) bei einem Spannungsintensitätsfaktor von 22  $MPa\sqrt{m}$  [8]

### 2.1.3 Probenformen

Für die Untersuchung des SRK-Verhaltens existiert eine Vielzahl von Probengeometrien. Gekerbte, angeschwungene Proben haben gegenüber glatten den Vorteil, dass durch die lokale Spannungserhöhung vor der Risspitze die Initiierung und die Wachstumsrichtung der SRK-Risse auf einen bestimmten Bereich beschränkt werden kann. Dies ermöglicht eine Bestimmung des Rissfortschrittes bzw. der Risswachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors. Außerdem wird im Gegensatz zu glatten Proben die Inkubationszeit der Rissentstehung umgangen, wodurch die Versuchsdauer stark verkürzt werden kann.

Die Erzeugung eines Anrisses an der Kerbspitze der Probe erfolgt zumeist durch eine (Druck-) Schwellbeanspruchung im Zeitfestigkeitsbereich [1]. Jedoch ist ein solcher Ermüdungsanriss bei einigen Probenformen nicht unbedingt erforderlich, falls die Kerbe selbst „scharf genug“ ist [10].

Die Geometrie der Proben und ihre Dimensionierung sind so auszulegen, dass je nach Art des Werkstoffes und der Beanspruchung vor der Risspitze im Probeninneren stets ein EDZ vorherrscht und die Größe der plastischen Zone möglichst gering gegenüber der Risslänge  $a$  und den übrigen Probenabmessungen ist. In Analogie zur LEBM muss auch hier für den EDZ die Bedingung nach Glg. 2.10 erfüllt sein, um einen probengeometrieunabhängigen  $K_{ISCC}$ -Wert bestimmen zu können.

$$B, a, (W - a) \geq 2.5 \cdot \left( \frac{K_{ISCC}}{R_e} \right)^2 \quad (2.10)$$

Die Probengeometrien  $B$ ,  $W$  und  $a$  sowie die geometrische Bestimmungsgleichung des  $K_I$ -Wertes sind am Beispiel einer Compact-Tension Probe (CT-Probe) nach ASTM E 399 in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: Dimensionierung einer Compact-Tension Probe nach ASTM E 399 und Bestimmungsgleichung zur Berechnung des  $K_I$ -Wertes aus den Probengeometrien [1]

Probenform	
Bestimmungsgleichung	Abmessung
$K_I = \frac{F}{BW^{1/2}} f_2(a/W)$ $f_2(a/W) \text{ Geometriefaktor}$ (s. Tabelle 4.7) für $0,45 \leq a/W \leq 0,55$	$W = 2B$ , Normalprobe $W = 2B \text{ bis } 4B$ , Alternativproben $s = 0,55W$ $H = 1,2W$ $a = (0,45 \dots 0,55) W$ $D = 0,25W$ $G = 1,25W$

Je nach Werkstoffeigenschaften und Belastungsart existieren vielfältige Probenformen die aufgrund ihrer vergleichbaren  $K_I$ -Werte auch vergleichbare SRK-Kennwerte gewährleisten [12]. Abb. 2.9 gibt eine Übersicht der unterschiedlichen Probentypen und deren Beanspruchungsarten, die für die Untersuchung des SRK-Verhaltens herangezogen werden können.

### PRECRACKED SPECIMEN GEOMETRIES FOR STRESS CORROSION TESTING

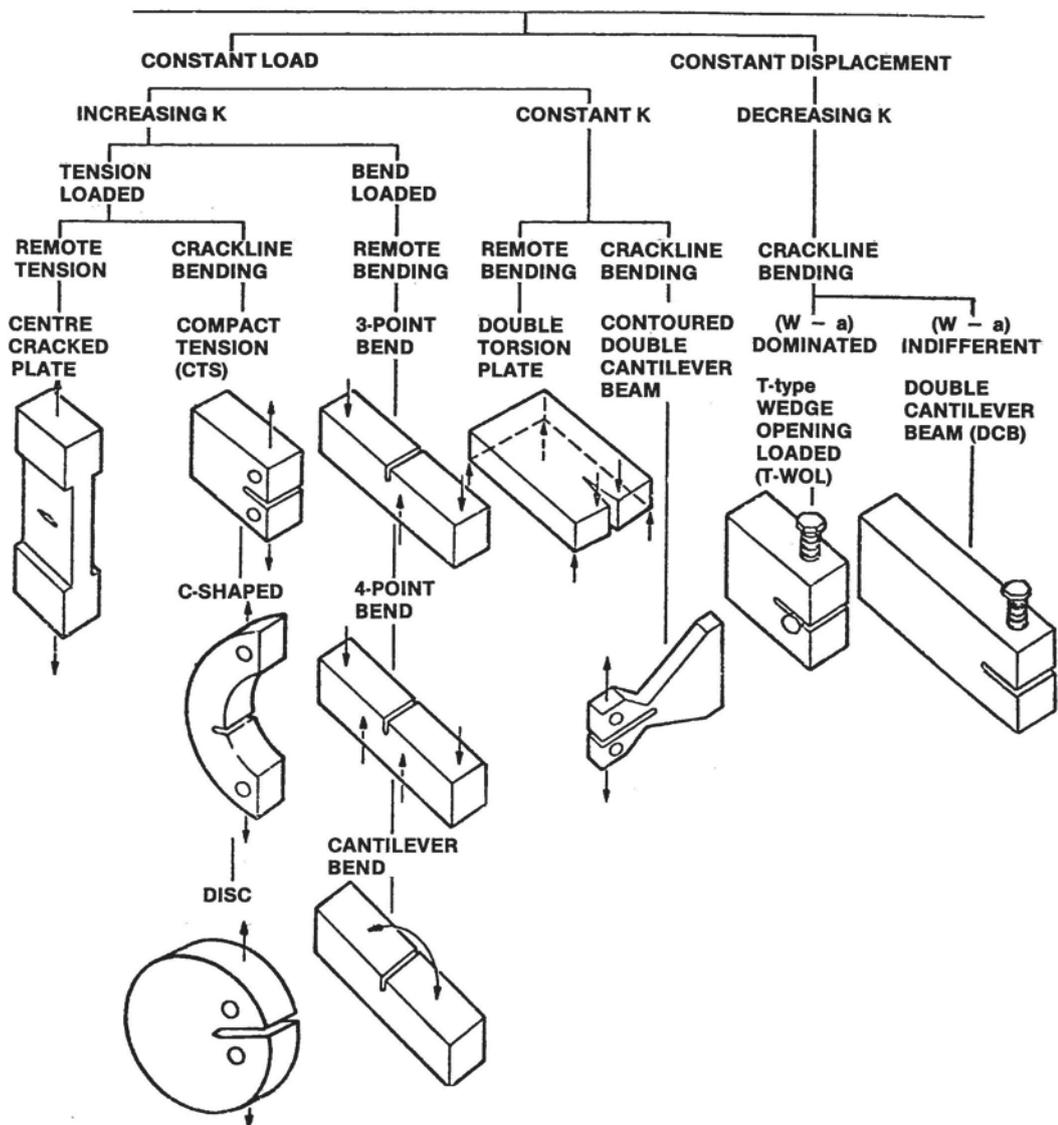


Abb. 2.9: Gekerbte Probengeometrien für die bruchmechanische Spannungsrissskorrosionsprüfung [11]

Für die Bestimmung der Rissfortschrittsgeschwindigkeit als Funktion von  $K_I$  kommen häufig CT-Proben und DCB-Proben (Double Cantilever Beam) zum Einsatz, während für die Messung des  $K_{ISCC}$ -Wertes zumeist die Cantilever Beam (bend)-Probe und die WOL-Probe (Wedge Opening Loaded) verwendet werden [11].

Im Zuge der Probenpräparation ist zu berücksichtigen, dass folgende fünf Faktoren das SRK-Verhalten eines Materials erheblich beeinflussen können [11]:

- 1) Korngröße
- 2) Textur
- 3) Eigenspannungen
- 4) Oberflächenzustand (Rauigkeit)
- 5) Wärmebehandlung (z.B. Sensibilisierung)

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass bei den SRK-Untersuchungen an bruchmechanischen Proben zu beachten ist, dass durch die Vorgabe eines mechanischen Kerbs mit angeschwungenem scharfen Riss die für die SRK wichtigen, und nur durch spezifische Angriffsmittel auslösenden Riskeimbildungsprozesse (Inkubationszeiten) entfallen. Dadurch kann es bei dieser Probenart auch dann zu einem Wachstum des vorhandenen Risses kommen, wenn Angriffsmittel einwirken, welche an glatten Proben des selbigen Werkstoffs keine SRK auslösen [15].

#### **2.1.4 Versuchsdurchführung und Auswertung**

Bei der Untersuchung des SRK-Verhaltens wird die Probe einem korrosiven Medium ausgesetzt und unter einer statischen bzw. quasistatischen Beanspruchung getestet [1]. Dabei kommen folgende Beanspruchungsarten zum Einsatz [13]:

- zeitlich konstante Last (constant load test)
- zeitlich konstante Verformung oder Gesamtdehnung (constant displacement test)
- zügige Beanspruchung mit niedriger Verformungsgeschwindigkeit oder Dehnrate (slow strain rate test)

Durch diese drei Beanspruchungsarten können unterschiedliche Betriebsbedingungen und die von ihnen verursachten Schädigungen infolge des Auftretens von SRK in Labortests nachgestellt werden [13].

Bei der bruchmechanischen Charakterisierung von SRK wird die Rissausbreitungsgeschwindigkeit ( $da/dt$ ) in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  bestimmt sowie gegebenenfalls der für SRK charakteristische  $K_{ISCC}$ -Wert. Die Probengeometrien sind in Anlehnung an die LEBM so zu wählen, dass in Abhängigkeit der Festigkeit des

Werkstoffes und der Größe der Belastung ein EDZ vor der Risspitze gewährleistet wird (vgl. Glg. 2.10). Je nach Art der Probe und ihrer Beanspruchung wird der  $K_I$ -Wert aus ihrer geometrieabhängigen Bestimmungsgleichung (siehe Tab. 2.1 für CT-Probe) berechnet. Die Auswahl der Beanspruchungsart und Probengeometrie bestimmen den Verlauf der Risswachstumsgeschwindigkeit im Zuge der Versuchsdurchführung (Abb. 2.10).

Bei Versuchen mit konstanter Last nimmt der Spannungsintensitätsfaktor mit wachsender Risslänge zu und damit auch die Rissfortschrittsgeschwindigkeit. Für die Ermittlung des  $K_{ISCC}$ -Wertes werden mehrere Proben (z.B. CT-Proben) unterschiedlich hohen Lastniveaus ausgesetzt, und jener  $K_I$ -Wert als  $K_{ISCC}$ -Wert bestimmt, der den Beginn der stabilen Rissausbreitung im Medium auslöst.

Bei Versuchen mit konstanter Verformung an WOL-Proben beispielsweise, verringert sich der  $K_I$ -Wert mit zunehmendem Rissfortschritt, sodass der Riss bei Unterschreiten des  $K_{ISCC}$ -Wertes zum Stillstand kommt.

Die Bestimmung des Grenzwertes  $K_{ISCC}$  ist sehr zeitaufwendig und unterliegt starken Streuungen. So wird für die Messung eines  $K_{ISCC}$ -Wertes von  $10^{-13}$  m/s eine Versuchsdauer von einem Jahr benötigt [4]. Um die Bestimmung der SRK-Anfälligkeit in einem durchführbaren Zeitrahmen zu gestalten, wird im Allgemeinen anstelle des wahren  $K_{ISCC}$ -Wertes eine scheinbarer  $K_{ISCC}$ -Wert festgelegt, bei dem die Risswachstumsgeschwindigkeit einen vorgegebenen Minimalwert von  $10^{-10}$  m/s (3 mm/Jahr) unterschreitet [13].

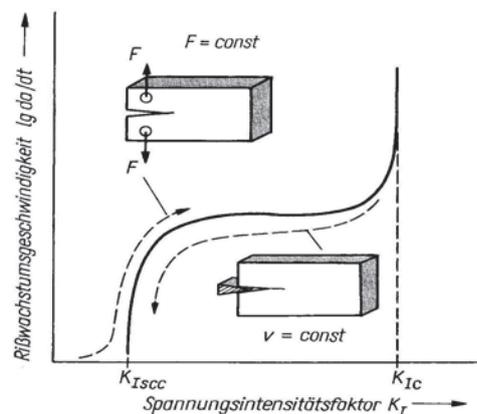


Abb. 2.10: Verlauf der Risswachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor und von der Versuchsdurchführung bei konstanter Belastung  $F$  bzw. konstanter Verformung  $v$  [1]

Bei Prüfung mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit wird ein Zugversuch mit niedrigen Dehnraten ( $10^{-5} \dots 10^{-2}$  mm/h) durchgeführt [1].

Zur Vermeidung von Rissverzweigungen sollte der Ausgangsspannungsintensitätsfaktor möglichst gering gehalten werden, sodass die Risse in Form von Einzelrissen wachsen können. Dies gilt besonders für die Ermittlung eines gültigen  $K_{ISCC}$ -Wertes unter Verwendung von WOL Proben, bei denen sich der Spannungsintensitätsfaktor mit zunehmendem Risswachstum verringert [8].

Für die Ermittlung der Rissfortschrittslängen gibt es unterschiedliche Messmethoden, einige sind im Folgenden angeführt:

- Optische Messmethoden
  - exsitu mittels Mikroskop
  - insitu mittels Kamera
- Messung der Rissöffnungsverschiebung
- Elektrische Widerstandsmessungen
- Messung der Akustischen Schallemission

Die einfachste Methode zur Bestimmung der Rissfortschrittslängen ist die optische Betrachtung der geöffneten Risse unter dem Mikroskop nach Beendigung des Versuches. Dies liefert jedoch nur einen mittleren Wert der Risswachstumsrate über die gesamte Versuchsdauer.

Bei insitu Messungen werden an den Seitenflächen der Probe vor dem Versuch Markierungen angebracht (eingeritzt oder eingeätzt) und über ein Teleskop oder eine Kamera das Risswachstum an der Außenseite über die gesamte Versuchsdauer aufgezeichnet. Die Problematik hierbei ist, dass die von außen sichtbare Rissverlängerung nicht nachweislich jener im Inneren der Probe entsprechen muss. Das trifft besonders auf duktilere Materialien zu, bei denen mit zunehmender Belastung eine Vergrößerung der plastischen Zone an den Seitenflächen (ESZ) auftritt, was zu einer Erhöhung des Risswiderstandes führt [10].

Bei der Messung der Rissöffnungsverschiebung wird von Seiten der Stirnfläche der Probe am Ende der Kerbe ein Wegaufnehmer angebracht. Dieser besteht aus einer Biegefeder, die an beiden Armen mit jeweils zwei Dehnungsmessstreifen für Zug- und Druckbeanspruchung bestückt ist, und die Aufweitung der Probe infolge des

fortschreitenden Risswachstums misst. Durch die Bestimmung der Rissöffnungsverschiebung kann jedoch nicht zwischen der plastischen Deformation der Probe und der tatsächlichen Risswachstumslänge differenziert werden [10].

Für die Messung des elektrischen Widerstandes wird ein konstanter elektrischer Gleichstrom durch die Probe geschickt und die Änderung des elektrischen Potentialunterschiedes infolge einer Rissverlängerung an den Kontaktelektroden gemessen. Um den Einfluss des Stromes auf die elektrochemischen Vorgänge der SRK möglichst gering zu halten, werden auch Wechselströme oder gepulste Ströme eingesetzt. Trotz der Bedenken, dass durch den Strom die Elektrochemie an der Risspitze beeinflusst wird, sind die Ergebnisse dieser Messmethode gut mit jenen der anderen Methoden vergleichbar, sodass die Methode auch für SRK-Untersuchungen seine Berechtigung erhält [10,12].

Wenn SRK-Risse wachsen, werden in einigen Materialien, besonders in hochfesten Stählen akustische Schallwellen hoher Frequenzen emittiert. Jedoch stellt sich die Identifizierung dieser akustischen Signale als schwierig dar, da sie von Hintergrundgeräuschen gefiltert werden müssen. Für eine korrekte Anwendung erfordert diese Methode ein technisch ausgeklügeltes und teures Equipment [12].

## 2.2 Einfluss der Werkstoffzusammensetzung

Die SRK-Beständigkeit eines Werkstoffs setzt sich im Hinblick auf das GPV-Modell aus folgendem Beiträgen zusammen: der Gleitstufenerzeugungsrate, der Korrosionsrate und der Repassivierungsrate [7]. Während die Korrosions- und Repassivierungsrate innerhalb eines Medium in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Materials bestimmt werden, wirken sich mechanische Eigenschaften, wie die Festigkeit, unmittelbar auf die Gleitstufenerzeugungsrate aus. Austenitische Stähle besitzen aufgrund ihres kubisch flächenzentrierten Gitters eine hohe Duktilität bzw. Verformbarkeit und eine niedrige Stapelfehlerenergie (SFE) [12]. Eine niedrige SFE begünstigt die Versetzungsaufspaltung. Aufgespaltete Versetzungen können ihre Gleitebene nur schwer verlassen und die Tendenz zur Grobgleitung und damit zur Bildung hoher Gleitstufen steigt [2], wodurch die dünne Passivschicht an der Oberfläche leicht durchbrochen werden kann (Abb. 2.11). Daher wird die SRK-Empfindlichkeit auch maßgeblich von der Stapelfehlerenergie und der Streckgrenze beeinflusst.

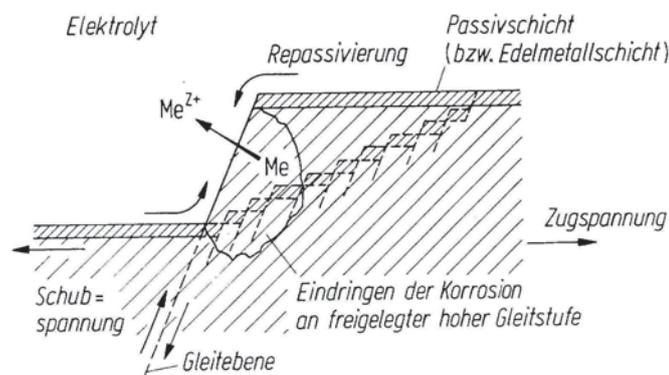


Abb. 2.11: Das Modell der lokalen aktiven Metallauflösung an einer durch plastische Verformung gebildeten Gleitstufe in Fall von Grobgleitung. Gestrichelt: Gleiche Verformung ohne lokale Aktivierung des Metalls bei Feingleitung [2]

Die gebräuchlichen chemisch beständigen, austenitischen Stahlsorten sind aus der ursprünglich 18%Cr-8%Ni-Legierung (AISI 304) weiterentwickelt worden. Zusätzliche Elemente werden hinzulegiert, um die Korrosionsbeständigkeit, mechanischen

Eigenschaften und Schweißeignung zu verbessern. Den Stahlsorten AISI 310 und AISI 314 beispielsweise wird mehr Cr und Ni zulegiert, um sowohl die Festigkeit als auch Oxidationsbeständigkeit zu steigern. Die Legierung AISI 316 enthält zusätzlich Mo um die Lochkorrosionsbeständigkeit und die allgemeine Korrosionsbeständigkeit in halogenidhaltiger Umgebung zu erhöhen [12]. Abb. 2.12 gibt eine Übersicht einiger handelsübliche Legierungsbezeichnungen nach AISI Norm, die aus der klassischen 18/8 Legierung modifiziert wurden um ihre Korrosionsbeständigkeit zu verbessern.

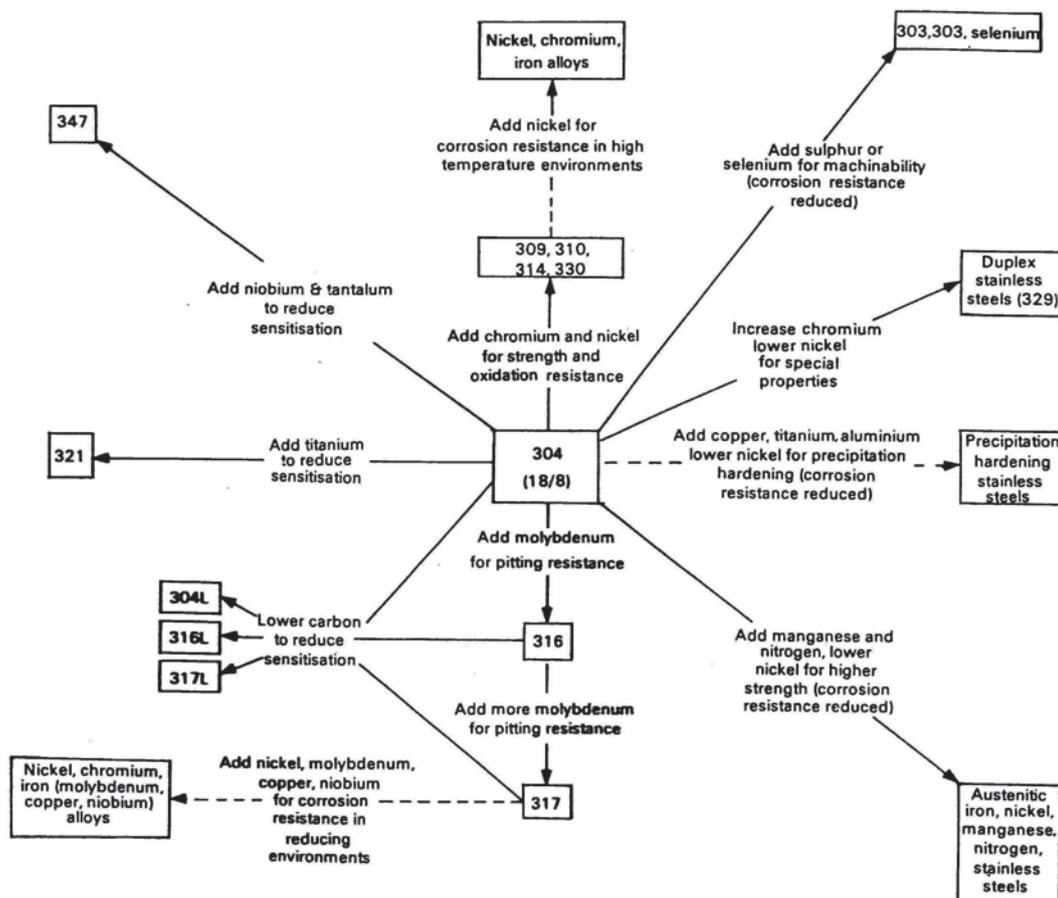


Abb. 2.12: Einige Legierungsmodifikationen des chemisch beständigen, austenitischen Stahls 18/8 und ihre Bezeichnung nach AISI-Norm [12]

Bei einigen Legierungen wird der Kohlenstoffgehalt möglichst reduziert um die negativen Auswirkungen der Sensibilisierung (Cr-Karbidbildung und Cr-Verarmung an den Korngrenzen im Zuge einer Wärmebehandlung) auf die SRK-Beständigkeit in Grenzen zu halten. Diese low carbon steels mit einem C-Gehalt unter 0.05 % sind

zusätzlich mit einem L gekennzeichnet, z.B. AISI 304L und weisen eine verbesserte SRK-Beständigkeit gegenüber NaCl-Lösungen und siedenden Wassern auf [7].

Um auch bei niedrigen C-Gehalt eine ausreichende Festigkeit gewährleisten zu können, kann Stickstoff anstelle des Kohlenstoffs von 0.3 – 0.8 % zugefügt werden (z.B. AISI 316LN, 304LN). Diese Legierungen werden als stickstoffhaltige austenitische Stähle bezeichnet.

In Abb. 2.13 sind die Risswachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors für drei Stähle in einer 5 M NaCl + 0.15 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.5 ml/l HCl-Lösung (pH = 1.3) gegenübergestellt.

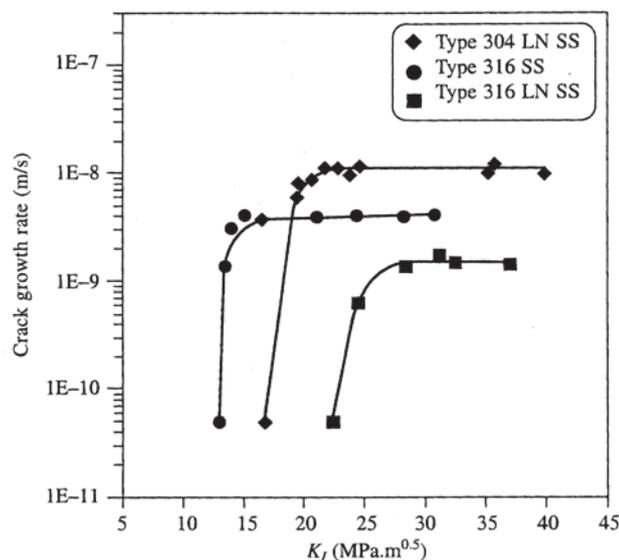


Abb. 2.13: Vergleich der Risswachstumsraten in Abhängigkeit von  $K$  für drei Grundwerkstoffe der AISI Stahltypen 304LN, 316 und 316LN in 5 M NaCl + 0.15 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.5 ml/l HCl-Lösung (pH = 1.3) siedend [14]

Ein Vergleich der Kurven von 316 mit 316LN in Abb. 2.13 bestätigt die Annahme, dass durch eine Senkung des Kohlenstoffgehaltes im stickstoffhaltigen Stahl 316LN die Beständigkeit gegen SRK in NaCl-Umgebung steigt. Dies zeigt sich anhand der niedrigeren Risswachstumsgeschwindigkeit und des höheren  $K_{ISCC}$ -Wertes der 316LN Legierung. Die Gegenüberstellung der Werkstoffe 304LN und 316LN weist auf die positive Auswirkung des Molybdäns (316LN) auf die Passivschichtbeständigkeit bzw. Lochkorrosionsbeständigkeit hin, die eine Abnahme der Risswachstumsrate und Erhöhung des kritischen  $K_{ISCC}$ -Wertes zur Folge hat [14]. Vergleicht man hingegen die

Legierungen 316 und 304LN mit einander, so besitzt die Legierung 316 zwar eine niedrigere Risswachstumsrate aber auch einen niedrigeren  $K_{ISCC}$ -Wert als die Legierung 304. Das bedeutet, dass der kohlenstoffarme, stickstoffhaltige Stahl (304LN) zwar eine bessere Resistenz gegenüber SRK-Initiierung besitzt, aber auch aufgrund der niedrigeren SFE, die Grobgleiten begünstigt eine erhöhte Rissfortschrittsgeschwindigkeit aufweist [14].

Eine Aussage über den Einfluss des Nickelgehaltes auf die Standzeit eines chemisch beständigen Stahles in siedender  $MgCl_2$ -Lösungen liefert die Copson-Kurve (Abb. 2.14.a). Sie veranschaulicht, dass die Empfindlichkeit für SRK vor allem die nichtrostenden austenitischen Cr-Ni-Stähle betrifft. Rein ferritische, nickelfreie nichtrostende Stähle sind dagegen beständig [15]. Mit Zulegien von Ni und der Ausbildung von Austenitanteilen im Gefüge fällt die Beständigkeit rasch ab und durchläuft bei ca. 8 Massen% Ni (voll austenitisches Gefüge) ein Minimum und steigt dann mit zunehmendem Ni-Gehalt wieder an. Das Minimum der SRK-Beständigkeit korreliert mit dem chemischen Zusammensetzungsbereich, in dem auch ein Minimum der SFE im metastabilen austenitischen Gitter erreicht wird [16]. In Anlehnung an die Copson-Kurve (Abb. 2.14.a) konnte Speidel [16] anhand von bruchmechanischen Untersuchungen den Einfluss des Nickelgehaltes auf den  $K_{ISCC}$ -Wert und auf die Risswachstumsgeschwindigkeit in siedender NaCl-Lösung zeigen (Abb. 2.14.b und 2.14.c). Demnach besitzen Legierungen mit einem Ni-Gehalt von ca. 10 - 25 Gewichts% die geringste SRK-Beständigkeit, da sie sowohl die niedrigsten  $K_{ISCC}$ -Werte als auch die größten Risswachstumsraten in siedenden 22 % NaCl-Lösung aufweisen. Erst ab einem Ni-Gehalt von über 35 Gewichts% stellt sich ein konstanter Wert für die Risswachstumsgeschwindigkeit als auch für den  $K_{ISCC}$ -Wert unabhängig vom Legierungsanteil an Ni ein. Weiters konnte Speidel [16] in seiner Arbeit noch zwei weitere Punkte bestätigen: erstens, dass ein höherer Cr-Gehalt von über 25 % im austenitischen Stahl keine Verbesserung der SRK-Beständigkeit zur Folge hat (Abb. 2.14.b) und zweitens, erwiesen sich sowohl die höher Cr-hältigen ferritischen Stähle als auch die ferritisch-austenitischen Duplexstähle als SRK-resistent in der NaCl-Lösung.

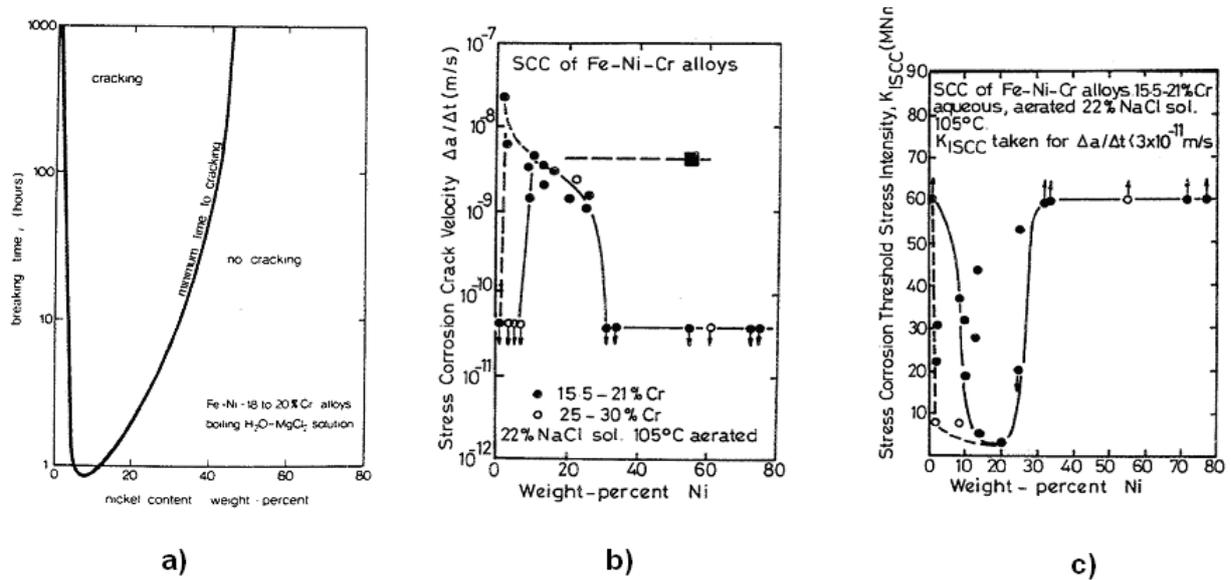


Abb. 2.14: Einfluss der Ni-Konzentration:  
 a) auf die Standzeit der Fe-Cr-Ni-Legierung mit 18 Massen% Cr in siedender 42 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung nach Copson [16]  
 b) auf die Risswachstumsrate und  
 c) auf den kritischen Spannungsintensitätsfaktor für stabiles Risswachstum nach Speidel in NaCl-Lösung bei 105 °C [16]

Durch einen Vergleich der Abbildungen 2.14.a mit 2.14.b und 2.14.c wird ersichtlich, dass für eine Beständigkeit in der MgCl<sub>2</sub>-Lösung mehr als 40 Gewichts% Ni erforderlich sind, während sie in der NaCl-Lösung bereits oberhalb von 30 Gewichts% Ni erreicht wird.

Der Einfluss des Molybdängehaltes auf den  $K_{ISCC}$ -Wert in einer NaCl-Lösung ist in Abb. 2.15 dargestellt. Zusätze an Mo wirken sich stark positiv auf die SRK-Beständigkeit aus, sodass ein Mo-Gehalt von 6 Gewichts% in den kommerziellen austenitischen Stählen ausreichen sollte, die Legierung bereits vollkommen resistent gegenüber SRK in 22 % NaCl-Lösungen bei 105 °C zu machen [16].

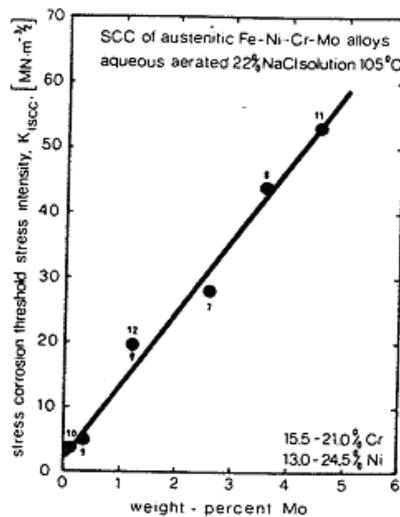


Abb. 2.15: Einfluss des Molybdängehaltes auf die SRK-Beständigkeit ( $K_{ISCC}$ -Wert) chemisch beständiger, austenitischer Stähle [16]

Ein weiteres Legierungskonzept zur Austenitstabilisierung ist das Zulegieren von Mn und N. Die sogenannten CrMnN-Stähle besitzen eine höhere Festigkeit gegenüber den CrNi-Stählen und sind kostengünstiger, da sie auch ohne dem teuren Legierungselement Ni eine gute chemische Beständigkeit aufweisen. Jedoch besitzen diese eine größere Korrosionsanfälligkeit als die CrNi-Stähle. Obwohl schon oft berichtet wurde, dass Cr-Gehalte von 12 - 15 Massen% ausreichen um eine vollständige Passivierung aufgrund einer 4 bis 6 Lagen dicken  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht zu gewährleisten, tritt bei Mn-Stählen mit gleichem Cr-Gehalt keine so stabile Passivierung auf [24]. Mn besitzt eine elektrochemische höhere Aktivität als Ni, Cr und Fe, und durchläuft daher eine schnellere selektive Auflösung in einem spezifischen Angriffsmedium. Daher bildet sich bei CrMnN-Stählen ein dickerer und poröserer Passivfilm mit geringerem (Re-)Passivierungsvermögen als bei den CrNi-Stählen [24].

Dennoch konnten Devasenapathi und Asawa [24] anhand von Standzeitversuchen unter konstanter Last zeigen, dass ein 17%Cr-14%Mn-0.35%N-Stahl in siedender 42 %  $\text{MgCl}_2$ -Lösung eine bessere SRK-Beständigkeit aufweist als vergleichsweise der AISI 304 Stahl. Aufgrund seiner hohen Festigkeit, die doppelt so groß war als die des AISI 304 Types, wies der CrMnN-Stahl bei einer Last von 430 MPa, eine doppelt so große Standzeit auf als der CrNi-Stahl. Weiters wurde gezeigt, dass durch die selektive Auflösung des Mn das Risiko eines lokalen Passivfilmangriffes und der damit

verbundenen Lochkorrosion reduziert wird, was der SRK- Beständigkeit ebenfalls zu Gute kommt [25].

Abb. 2.16.a und 2.16.b zeigen die Abhängigkeit der Risswachstumsgeschwindigkeit  $da/dt$  vom K-Wert für mehrerer CrNi- und CrMnN-Stähle in heißer bzw. siedender  $MgCl_2$ - und  $NaCl$ -Lösung. Es geht deutlich daraus hervor, dass die CrMnN-Stähle in beiden Medien sowohl einen höheren  $K_{ISCC}$ -Wert, als auch geringere Risswachstumsraten aufweisen als die CrNi-Stähle.

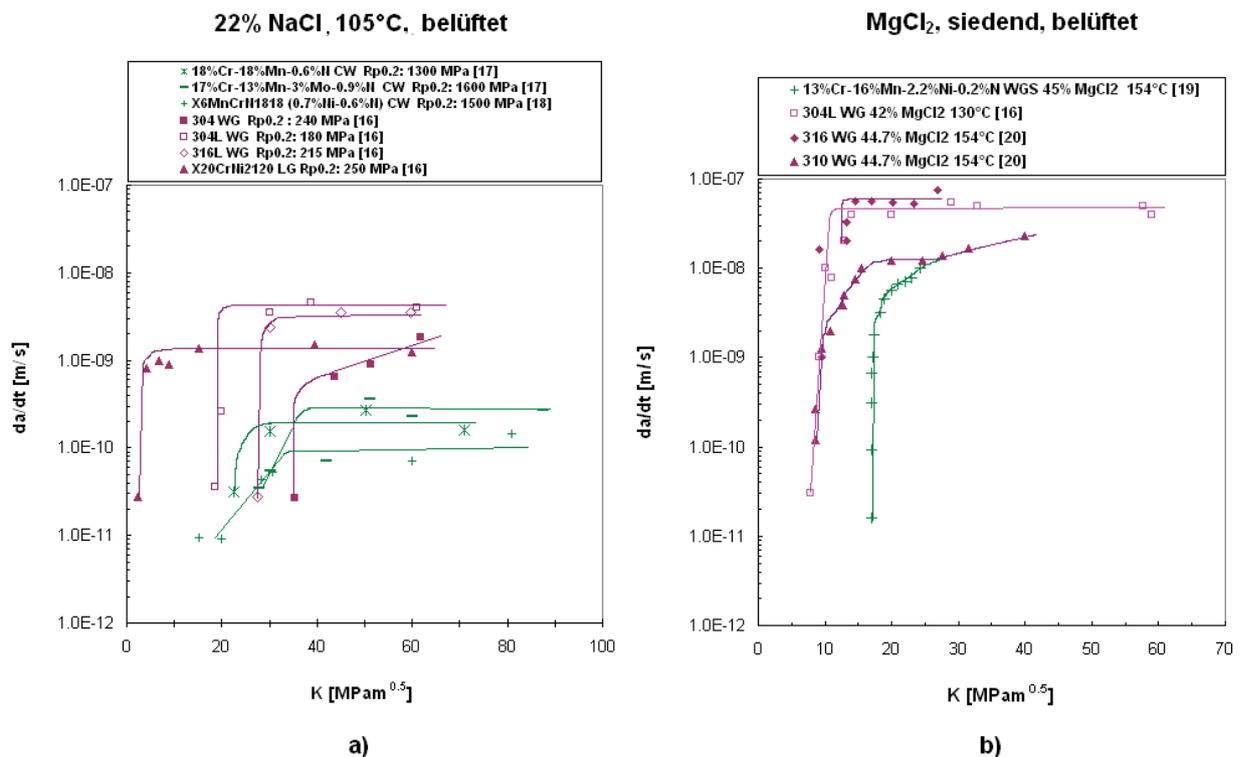


Abb. 2.16: SRK Beständigkeit unterschiedlicher Legierungen a) in 22 %  $NaCl$ -Lösung bei 105 °C und b) in heißer  $MgCl_2$ -Lösung, CW: kaltverformt, WG: warmgewalzt, LG: lösungsgeglüht, WGS: warmgeschmiedet

Die Gegenüberstellung der Werkstoffe zeigt, dass die SRK-Beständigkeit einer Legierung neben der chemischen Zusammensetzung und der daraus resultierenden Fähigkeit zur Repassivierung, auch entscheidend von ihrer Festigkeit abhängt. Die 0.2 % Fließgrenze der in Abb. 2.16.a dargestellten CrMnN-Stähle liegt um 1100 MPa bis 1400 MPa über jener der CrNi-Stähle [16,17,18].

Im Gegensatz des Risswachstumsverhaltens der Legierungen 316 und 316LN in Abb. 2.13. besitzt die kohlenstoffarme Legierung AISI 304L in Abb. 2.16.a eine schlechtere SRK-Beständigkeit gegenüber der Legierung 304, da ihr kein Stickstoff zulegiert wurde und ihre Festigkeit um 90 MPa unter jener des kohlenstofflegierten Stahls liegt. Eine Erhöhung des Cr- und Ni-Gehaltes (Legierung X20CrNi2120 in Abb. 2.16.a) wirkt sich zwar positiv auf die Risswachstumsraten aus, jedoch ist die Initiierung von SRK bereits bei einem sehr geringen  $K_{ISCC}$ -Wert gegeben. Auch bei den CrMnN-Stählen besitzt die Legierung X6MnCrN1818 mit 0.7 % Ni die niedrigste Plateaurisswachstumsgeschwindigkeit in 22 % NaCl-Lösung, sein  $K_{ISCC}$ -Wert liegt jedoch unter dem des kohlenstoffarmen Stahls (18%Cr-18%Mn-0.6%N) ohne Ni. Auch bezüglich Abb. 2.16.a sei nochmals auf die positive Auswirkung des Molybdäns auf die SRK-Beständigkeit hingewiesen, die beim CrMnN-Stahl (Legierung 17%Cr-13%Mn-3%Mo-0.9%N) eine Erhöhung des  $K_{ISCC}$ -Wertes zur Folge hat, und bei den CrNi-Stählen (Legierung 304L vs. 316L) sowohl geringere Wachstumsraten als auch einen geringeren  $K_{ISCC}$ -Wert bewirkt.

Das metallographische Erscheinungsbild der SRK-Risse von chemisch beständigen, austenitischen Stählen kann je nach Werkstoffzustand, Art des Mediums und der Temperatur transkristallin, interkristallin oder eine Mischung von beiden sein [15,12]. Bei nicht sensibilisierten Stahlgüten in heißen, hochkonzentrierten Chloridlösungen tritt in der Regel transkristalline Spannungsrisskorrosion (TKSRK) auf [21]. Auch von allen in Abb. 2.16.a und 2.16.b dargestellten Stählen (mit Ausnahme der Legierung 316) wurde dokumentiert, dass es unter diesen Versuchsbedingungen zu einer TKSRK gekommen war.

## 2.3 Einfluss des Mediums

Die SRK-Anfälligkeit eines Werkstoffs hängt in entscheidendem Maße von der Art und Temperatur des Umgebungsmediums ab. Chemisch beständige, austenitische Stähle weisen eine besondere SRK-Empfindlichkeit gegenüber folgenden Medien auf [12]:

- heiße, chloridhaltige Lösungen,
- sauren, chloridhaltigen Lösungen bei Raumtemperatur,
- heißen Laugenlösungen und
- Sauerstoff angereichertem Wasser unter erhöhten Temperaturen und Drücken

Zu den medienabhängigen Parametern für die chloridbedingte SRK zählen folgende Einflussgrößen [22]:

- 1) Cl<sup>-</sup>-Konzentration
- 2) Temperatur
- 3) pH-Wert
- 4) Redoxeigenschaften

Die in der Praxis für die meisten Schadensfälle verantwortliche Spezies ist das Chloridion [15]. Neben dem **Chloridgehalt** ist auch die **Temperatur** von wesentlicher Bedeutung. So nimmt die Beständigkeit mit zunehmender Cl<sup>-</sup>-Konzentration und steigender Temperatur ab (Abb. 2.17). Die Grenztemperaturen für die chloridinduzierte SRK, sind wiederum von der Chloridkonzentration selbst abhängig, und für saure und neutrale Lösungen unterschiedlich. Bei niedrigen pH-Werten kann SRK schon bei Umgebungstemperatur auftreten, bei annähernd neutralen Lösungen liegt die Grenztemperatur bei 45 °C bis 50 °C. Grenzkonzentrationen für den Chloridgehalt lassen sich kaum angeben. Selbst in Wässern mit Gehalten unter 1000 ppm Chlorid wurde SRK beobachtet, in denen örtliche Chloridanreicherungen in Spalten und Strömungstoträumen sowie unter Salzkrustenbildung eine entscheidende Rolle spielen [15]. In heißen Druckwässern soll die schädliche Wirkung der Chloridionen bis zu einer Konzentration von 10 ppm herab nachweisbar sein [2].

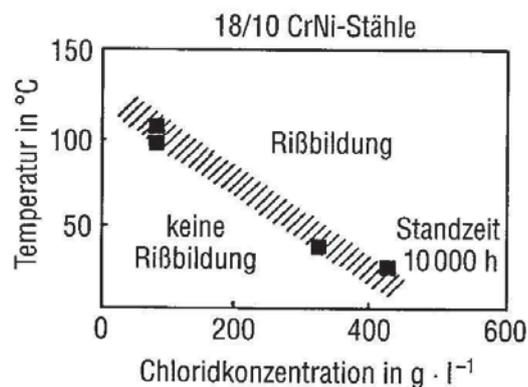


Abb. 2.17: Einfluss der Chloridkonzentration und der Temperatur auf das SRK-Verhalten [15]

Für den Einfluss des **pH-Wertes** gilt allgemein, dass die SRK-Anfälligkeit der austenitischen Stähle mit fallendem pH-Wert erhöht, und mit steigendem pH-Wert vermindert wird [22]. So wird SRK in neutralen NaCl Lösungen vorzugsweise in Verbindung mit Loch- bzw. Spaltkorrosion beobachtet, während in sauren Lösungen (MgCl<sub>2</sub>-Lösungen liegen bei etwa pH 3) Risse direkt entstehen können [15].

Offensichtlich fördern hohe Chloridgehalte und saure pH-Werte die Rissbildungsbedingungen, die in neutralen Lösungen nur am Lochgrund oder in Spalten aufgrund der hydrolytischen Ansäuerung vorliegen [15].

Unter den **Redoxeigenschaften** eines Mediums versteht man dessen Fähigkeit, eine oxidierende oder reduzierende Wirkung auszuüben. Eine entgaste (sauerstoffarme) wässrige NaCl-Lösung beispielsweise, wirkt weder oxidierend noch reduzierend. Sie erhält aber oxidierende Eigenschaften, wenn Sauerstoff eingeleitet wird. SRK kann von einem wässrigen, chloridhaltigen Medium nur dann eingeleitet werden, wenn sich aufgrund seiner oxidierenden Eigenschaften ein hinreichend hohes Elektrodenpotential am Stahl einstellt [22].

Als Testmedium für SRK-Untersuchungen erweisen sich konzentrierte MgCl<sub>2</sub>-Lösungen als weit verbreitet, da sie aufgrund ihres hohen Siedepunktes bis zu 154 °C auch ohne zusätzlichen Druck höhere Versuchstemperaturen zulassen. In diesen Medien kann erst nach Überschreiten eines ganz bestimmten kritischen Grenzpotentials, das beim austenitischen Stahl zugspannungsabhängig ist, SRK ausgelöst werden [2]. Auch wenn die Stimmen dahingehend laut sind, dass die siedende MgCl<sub>2</sub>-Lösung sehr aggressiv ist, und eine NaCl-Lösung die allgemeinen Einsatzbedingungen besser reproduziert, so

ist ihre Anwendung als Testlösung insofern gerechtfertigt, da an Rissspitzen oder Spalten, die in der Praxis korrosiven Medien ausgesetzt sind, niedrige pH-Werte und hohe Salzkonzentrationen vorkommen [14].

Abb. 2.18 zeigt die Entwicklung der Rissfortschrittsrate eines kohlenstoffarmen 304L Stahls in siedenden  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration, die sich in zwei Bereiche unterteilen lässt: bei hohen Chloridkonzentrationen und hohen Siedetemperaturen im Bereich von  $135\text{ °C} - 160\text{ °C}$  konnte eine um den Faktor 20 höhere Rissfortschrittsrate festgestellt werden als bei  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen niedriger Konzentrationen und Siedetemperaturen von  $90\text{ °C} - 125\text{ °C}$ . Eine Charakterisierung der Bruchflächen ergab, dass der Bruchmodus, der bei  $150\text{ °C}$  ausschließlich transkristalline Erscheinungsform hatte und bei Temperaturen unterhalb von  $130\text{ °C}$  als eine Mischform von transkristallinem und interkristallinem Bruch auftrat. Durch die Messung der Rissfortschrittsraten konnte eine Übergangstemperatur für die Änderung des Bruchverhaltens der Stahlsorte 304L bestimmt werden, die bei  $130\text{ °C}$  liegt. Eine Erklärung für das Auftreten der Übergangstemperatur könnte das Repassivierungsverhalten der Stahloberfläche darstellen. In einer siedenden  $44\%$   $\text{MgCl}_2$ -Lösung ( $153\text{ °C}$ ) findet die Repassivierung nur langsam statt und erfolgt unter Ausbildung einer Oxidschicht die doppelt so dick und spröder ist, als jene Deckschicht, die an Luft oder in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen geringerer Konzentration und Siedetemperaturen gebildet werden. Aufgrund ihrer Sprödigkeit kann sie bereits bei der geringsten Dehnungsbeanspruchung aufbrechen. In  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen niedriger Siedetemperaturen unterhalb von  $130\text{ °C}$  wurde keine Depassivierung beobachtet. Die Passivschicht ist vergleichbar mit jener, die an Luft gebildet wird, und enthält einen verhältnismäßig hohen Cr- und Ni-Gehalt, da hier nur das Eisen bevorzugt aufgelöst wird. Sie ist schwieriger aufzubrechen und bildet sich schneller aus und nach [23].

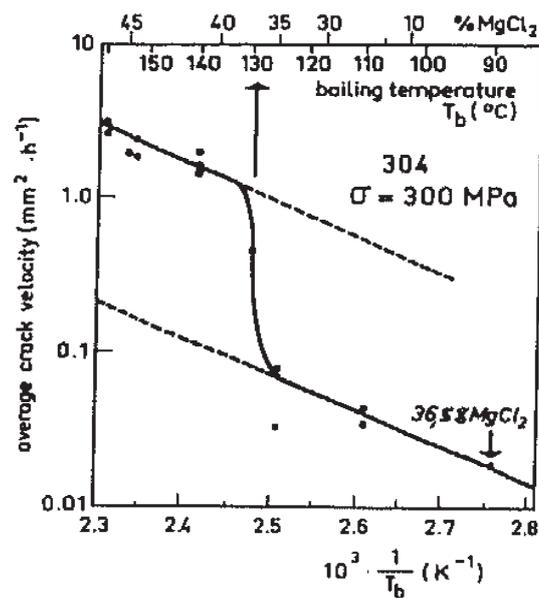


Abb. 2.18: Rissfortschrittsgeschwindigkeit als Funktion der Siedetemperatur von MgCl<sub>2</sub>-Lösung eines chemisch beständigen Stahls 304L bei einer nominellen Spannung von 300 MPa [23]

Der Temperatureinfluss auf die Risswachstumsrate bei konstanter Chloridkonzentration ist in Abb. 2.19 dargestellt. Bei einer kaltverformten AISI 316 Legierung in 44.7 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung bewirkt eine Temperaturerhöhung von 38 °C eine Steigerung der Risswachstumsgeschwindigkeit um mehr als das Sechsfache. Auf den K<sub>ISCC</sub>-Wert hingegen besitzt der Temperaturunterschied kaum einen Einfluss (Abb. 2.19.a). Abb. 2.19.b ist einer Arbeit Speidels entnommen, aus der deutlich hervor geht, dass die Risswachstumsraten mit zunehmender Temperatur stetig ansteigen. Weiters konnte er zeigen, dass die Risswachstumsraten der 304L Legierung, die in siedender 45 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung beobachtet wurden, mit jenen extrapolierten Werten der Risswachstumsgeschwindigkeiten der 22 % NaCl-Lösung bei geringeren Temperaturen übereinstimmen. Damit wird verdeutlicht, dass die höhere Aggressivität der MgCl<sub>2</sub>-Lösung gegenüber der NaCl-Lösung aus der höheren Versuchstemperatur resultiert [16].

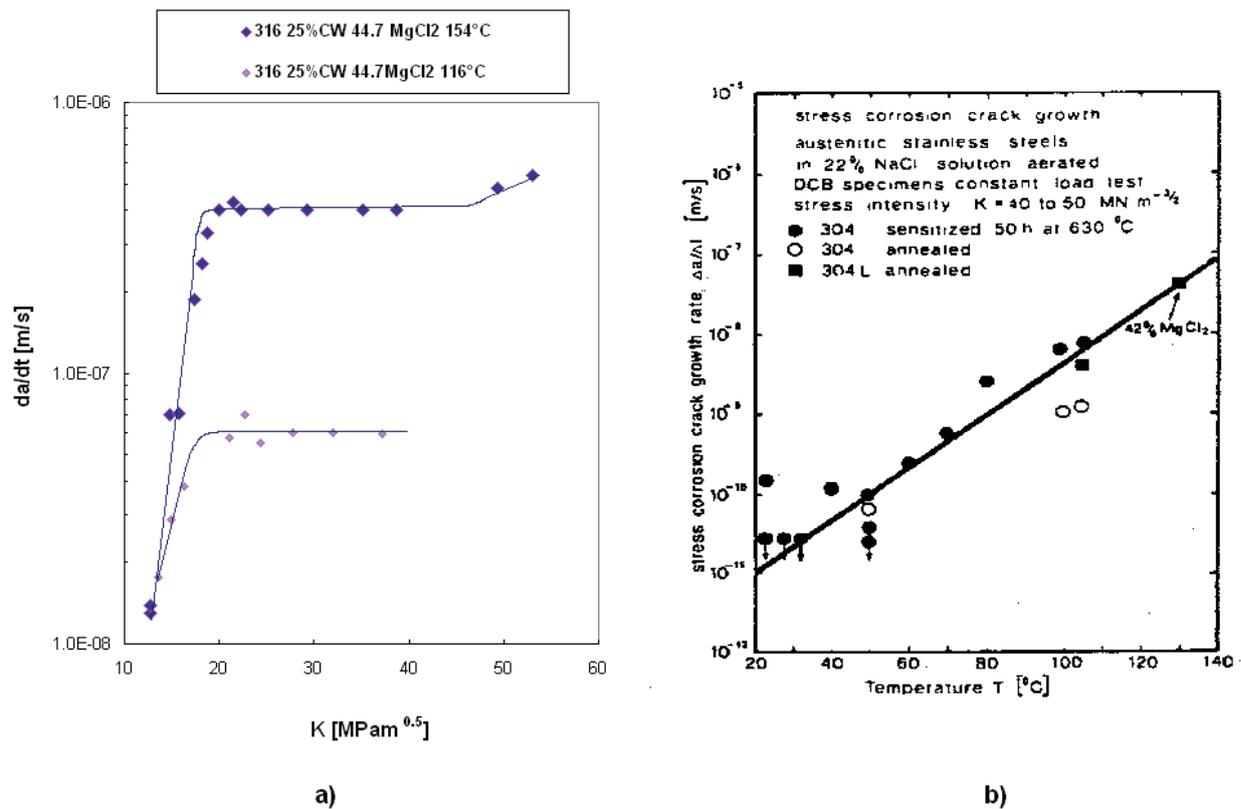


Abb. 2.19: a) Einfluss der Temperatur auf das Risswachstumsverhalten einer um 25 % kaltverformten 316 Legierung in siedender 44.7 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung [27]  
 b) Temperatureinfluss auf die Risswachstumsraten von SRK-Rissen einer 304 und 304L Legierung in 22 % NaCl-Lösung [16]

Das SRK-Verhalten für einige CrNi- und CrMnN-Stähle in unterschiedlichen Angriffsmedien ist jeweils in Abb. 2.20.a und 2.20.b dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur und Chloridkonzentration die Risswachstumsraten steigen. Die Gewichtskonzentration von NaCl der sauren, chloridhaltigen Sulfatlösung in Abb. 2.20.a beträgt ungefähr 292 g/l und die der 22 % NaCl-Lösung 220 g/l.

Aus Abb. 2.20.b ist auch der Einfluss des pH-Wertes auf die Risswachstumsgeschwindigkeit eines CrMnN-Stahls zu entnehmen. Trotz einer niedrigeren NaCl-Konzentration von 3 % und einer Temperatur von 80 °C treten bei einem pH-Wert von 3 etwa die gleichen Risswachstumsgeschwindigkeiten wie in siedenden neutralen Salzlösungen mit höheren Chloridkonzentrationen auf.

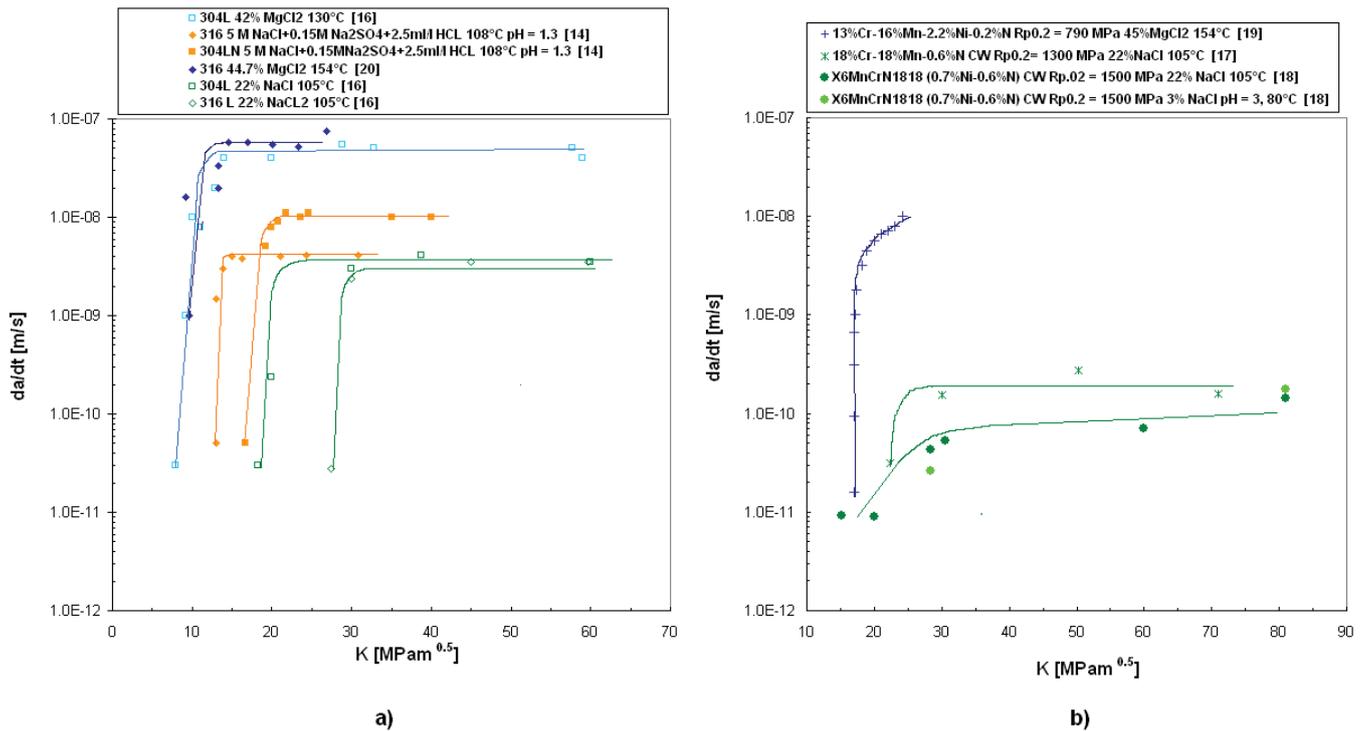


Abb. 2.20: Rissfortschrittsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Mediums und der Temperatur für chemisch beständige a) CrNi-Stähle und b) CrMnN-Stähle, CW: kaltverformt

Auch Truman [26] kam infolge seiner SRK-Untersuchung an Stahlrohren vom Typ AISI 304 in unterschiedlichen Testlösungen zu dem Ergebnis, dass die Temperatur den größten Einfluss auf das SRK-Verhalten besitzt. Chloridkonzentrationen bis 105 ppm besaßen einen geringen Einfluss auf das SRK-Verhalten, jedoch verringerten höhere Chloridgehalte die Zeit bis zur Rissinitiierung. Lösungen mit neutralem pH-Wert verringerten die Wahrscheinlichkeit, dass SRK auftrat. Bei gleicher Chloridkonzentration ( $10^5$  ppm) und Temperatur (80 °C) trat in einer sauren NaCl-Lösung mit einem pH-Wert von 2 bereits SRK auf, während dies in der neutralen NaCl-Lösung (pH = 7) nicht der Fall war. Weiters stellte er fest, dass die Wahl des Kations der Salzlösung auch nur eine geringe Rolle bezüglich der SRK Anfälligkeit spielt. Er konnte jedoch folgende Reihung der Aggressivität des Kations aufzeigen: Na > Mg > Ca > Zn [26].

## 2.4 Sonstige Einflussgrößen

Die Dauer und Temperatur einer Wärmbehandlung sind von entscheidender Bedeutung auf die SRK-Empfindlichkeit. Die meisten chemisch beständigen, austenitischen Stähle durchlaufen bei Temperaturen zwischen 525 °C und 850 °C eine **Sensibilisierung** [12]. Die an den Korngrenzen gebildeten Chromkarbide ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) führen zu einer Chromverarmung der Legierung im korngrenzenahen Bereich wodurch die Passivschichtstabilität an diesen Stellen stark herabgesetzt wird. Daher wird der  $K_{\text{ISCC}}$ -Wert im sensibilisierten Zustand bereits bei geringeren Gleitstufenerzeugungsrate bzw. Spannungsintensitätsfaktoren erreicht. Die vermehrte metallische Auflösungsrate der an Cr- verarmten Bereichen des sensibilisierten Werkstoffes führt im Vergleich zum Lösungsgeglühten Zustand zu einem niedrigeren pH-Wert vor der Risspitze, was wiederum zu einer höhere Auflösungsrate des Metalls führt und eine Erhöhung der Risswachstumsrate im Plateaubereich zur Folge hat [14].

Während bei nicht sensibilisierten Stahlgüten in heißen chloridhaltigen Medien hauptsächlich TKSRK auftritt, kommt es bei sensibilisierten Stählen zu einem interkristallinen Risswachstum. In Abb. 2.21 ist der Einfluss der Sensibilisierung auf den  $K_{\text{ISCC}}$ -Wert und die Risswachstumsrate für zwei unterschiedliche Testmedien dargestellt.

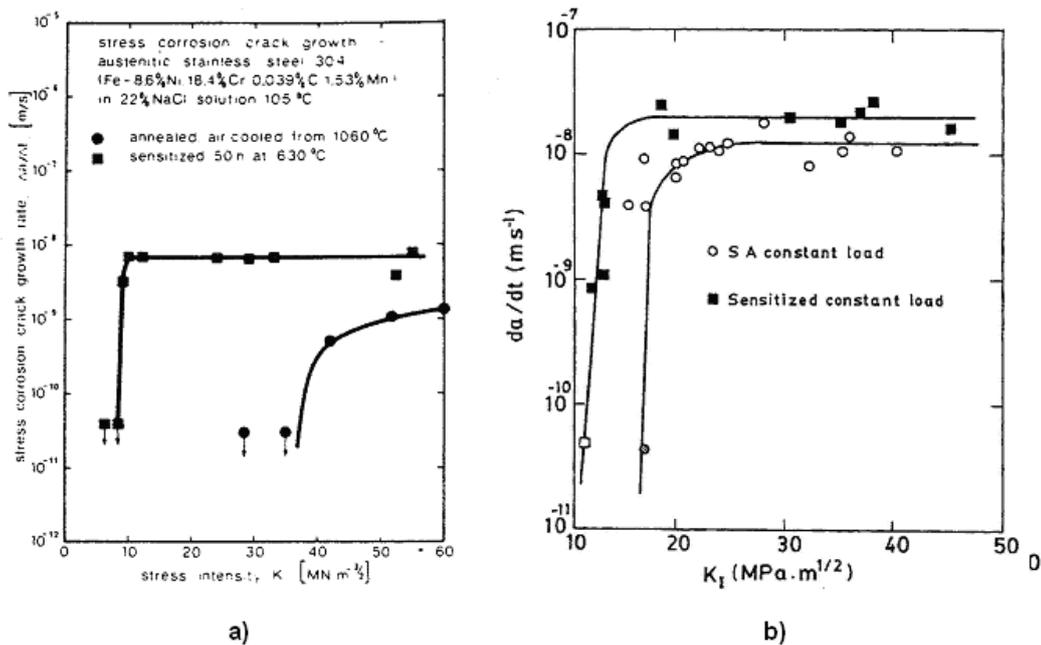


Abb. 2.21: Einfluss der Sensibilisierung auf die SRK-Empfindlichkeit  
 a) der Legierung 304 in siedender NaCl-Lösung nach einer Wärmebehandlung bei 630 °C für 50 h [14]  
 b) der Legierung 304LN in siedender 5 M NaCl + 0.15 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2.5 ml/l HCl-Lösung (pH = 1.3) nach einer Wärmebehandlung bei 650 °C für 20 h [28]

Bei den sensibilisierten Proben von Typ 304LN in einer chloridhaltigen Sulfatlösung (Abb. 2.21.b) sind die Plateaurisswachstumsraten annähernd dreimal größer und der  $K_{ISCC}$ -Wert um 70 % geringer gegenüber den Lösungsgeglühten Proben [16]. In der NaCl-Lösung verringert sich der Spannungsintensitätsgrenzwert infolge einer Sensibilisierung sogar um 460 % und die Risswachstumsgeschwindigkeit steigen auf das Achtfache an (Abb. 2.21.a). Die Sensibilisierung des Kohlenstoffreduzierten 304L-Stahls wirkt sich daher weniger negativ aus als die der 304-Legierung.

Neben der Reduzierung des C-Gehaltes, besteht noch die Möglichkeit durch Zulegieren starker Karbidbildner (stärker als Cr) wie Ti, Nb oder Ta beispielsweise, die Chromverarmung an den Korngrenzen im Zuge einer Wärmebehandlung zu unterbinden und so die Beständigkeit gegen IKSrk zu erhöhen.

Bezüglich des Einflusses einer **Ausscheidungshärtung** am Stahl 304 ist Muraleedharan [29] zu dem Ergebnis gekommen, dass sich eine Alterung bei 700 °C für 100 – 1000 h positiv auf die Standzeit in siedender MgCl<sub>2</sub>-Lösung auswirkt. Die geringste SRK-Anfälligkeit bestand demnach nach einer Wärmebehandlungsdauer von 500 h bei 700 °C. Mit zunehmender Glühdauer bilden sich Ausscheidungen in Form von

Karbiden an den Korngrenzen und allmählich auch in der Matrix aus. Diese stellen bei geringeren Lastniveaus Barrieren für Versetzungsbewegungen dar, wodurch Feingleiten begünstigt wird und nur kleine Gleitstufen an der Risspitze austreten können [29]. Damit wird das Risiko einer Passivschichtverletzung und der damit verbundenen metallischen Auflösung reduziert.

Speidel [16] erwähnt im Zusammenhang mit seiner bruchmechanischen Untersuchungen an austenitischen Stählen in siedender NaCl-Lösung, dass sich eine ausscheidungsgehärtete Ni-Basislegierung von hoher Festigkeit im Gegensatz zu ihrem lösungsgeglühten Zustand als SRK-anfällig erweist.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass die Auswirkungen der unterschiedlichen Sensibilisierungsgrade auf die Rissinitiierung und Risswachstumsrate von chemisch beständigen Stählen in  $MgCl_2$ -Lösungen nicht genau nachvollziehbar sind, in NaCl-Lösungen hingegen schon [14]. So kommt es dazu, dass bei sensibilisierten austenitischen Stählen, die in anderen Medien IKSrk zeigen, in  $MgCl_2$ -Lösungen TKSrk zu beobachten ist [29].

Eine **Kaltverfestigung** erhöht sowohl die Härte als auch die Festigkeit eines Metalls. Sie kann sich folgendermaßen auf einen austenitischen Stahl auswirken [14]:

- Kaltverformung kann zur verformungsinduzierten Martensitbildung führen
- Kaltverformung verursacht Eigenspannungen und erhöht die Defektdichte
- In Bereichen großer plastischer Verformung kann die Auflösungsrate durch ein korrosives Medium erhöht werden

Durch die Erhöhung der Defektdichte einer kaltverformten Probe kommt es zu höheren Auflösungsraten des Metalls im korrosiven Medium, was zu einem niedrigeren  $K_{ISCC}$ -Wert gegenüber einer nicht verformten Probe führt. Leerstellen und Versetzungen können günstige Keimstellen für die Rissinitiierung bilden, die ein Risswachstum bei bereits niedrigeren Spannungsintensitäten ermöglichen. Die Plateau-Risswachstumsraten hingegen sind im Kaltverformten Material niedriger als im lösungsgeglühten Zustand. Zum einen bewirkt die starke Verformung eine „dichtere“ Gefügestruktur die den Massentransport des Umgebungsmediums zur Risspitze behindert und dadurch die Korrosionsrate im Bereich II herabsetzt [14]. Zum anderen erfolgt aufgrund der Festigkeitssteigerung eine Verringerung der Dehnrates im Rissspitzenbereich und somit auch eine Erniedrigung der Gleitstufenerzeugungsrate [29].

In Abb. 2.22 ist das SRK-Verhalten des Stahls AISI 304LN in zwei Kaltverformungsgraden von 10 % und 20 %, als auch im lösungsgeglühten Zustand in einer chloridhaltigen sauren Sulfatlösung dargestellt.

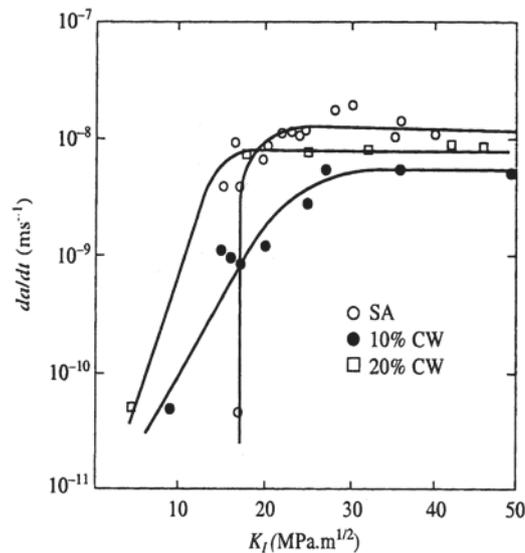


Abb. 2.22: Gegenüberstellung der Risswachstumsraten des sensibilisierten und kaltverformten Zustandes einer 304LN-Legierung als Funktion des Spannungsintensitätsfaktors in 5 M NaCl + 0.15 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3 ml/l HCl bei 108 °C (pH = 1.3) [14]

In siedender 44.7 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung hingegen, unterscheidet sich der  $K_{ISCC}$ -Wert der um 25 % und 50 % Kaltverformten Proben des Stahltyps AISI 310 und AIS 316 kaum von dem nicht verformten Material. Er liegt bei allen bei ca. 10 MPa√m (Abb. 2.23). Interessant ist hierbei das Risswachstumsverhalten der unterschiedlichen Werkstoffe. Während beim AISI 310-Stahl durch eine Kaltverformung die Risswachstumsrate abnimmt, tritt beim AISI 316-Stahl genau der gegenteilige Effekt auf. Der Grund dafür könnte im Rissverlauf der SRK liegen. Russel und Tromans [27] führten bruchmechanische SRK-Tests durch und konnten zeigen, dass bei einer 25 % kaltverformten AISI 316-Legierung in siedender 44.7 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung neben der TKSRK ein IKSRK-Anteil auftrat, der mit zunehmendem Spannungsintensitätsfaktor und elektrochemischem Potential zunahm. Beim Stahltyp AISI 310 hingegen trat durch eine Kaltverformung von 50 % keine Änderung der transkristallinen Risserscheinungsform bezüglich des unverformten Materials auf.

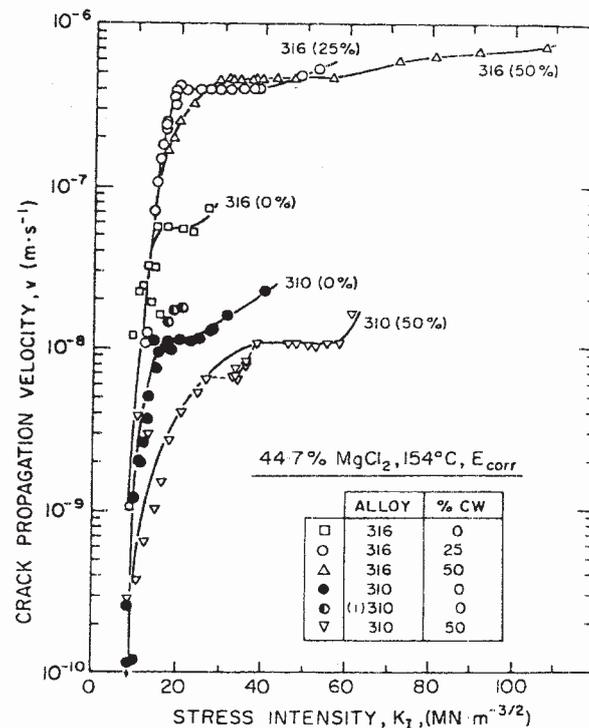


Abb. 2.23: Einfluss der Kaltverformung auf das SRK-Verhalten für den Stahltyp AISI 310 und AISI 316 in siedender 44.7 % MgCl<sub>2</sub>-Testlösung [20]

Muraleedharan [29] konnte anhand von Standzeitversuchen an glatten Proben in siedender 45 % MgCl<sub>2</sub>-Lösung nachweisen, dass sich die Kaltverfestigung der Legierung 316 im Gegensatz zur 304 unterschiedlich auswirkt. Während beim Stahl 304 die Standzeit (bei einer konstanten Last von 112 MPa) mit zunehmendem Verformungsgrad keine signifikante Änderung zeigte, durchlief sie bei der Legierung 316 bei einem Kaltverformungsgrad von 15 % ein Minimum. An der Legierung 316 war für alle Umformgrade an den Bruchflächen ein Übergang von der anfänglichen TKSRK zur IKSRK zu beobachten. Bei der Legierung 304 trat dieser Übergang erst bei Proben auf, die einen höheren Verformungsgrad als 16 % aufwiesen. Im Allgemeinen gilt für die Stahlsorten 316 und 304, dass das Verhältnis vom interkristallinen zum transkristallinen Bruchflächenanteil mit zunehmendem Verformungsgrad zunimmt [29].

Durch einen Vergleich der K<sub>ISCC</sub>-Werte der Legierung 304LN in siedender chloridhaltiger Sulfatlösung in Abb. 2.21 b und Abb. 2.22 wird ersichtlich, dass sich eine Kaltverformung nachteiliger auf die SRK-Anfälligkeit auswirkt, als eine Sensibilisierung.

Im Bezug auf den **Korngrößeneinfluss**, wirkt sich ein feinkörniges Gefüge positiv auf die SRK-Beständigkeit aus [12]. Im Hinblick auf das GPV-Modell begünstigen große Körner die Bildung hoher Gleitstufen und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit, dass SRK innerhalb einer bestimmten Zeit bei gebender Belastung auftritt [30].

Durch grobes **Schleifen** können an nichtrostenden austenitischen CrNi-Stählen in oberflächennahen Bereichen kritische Spannungszustände erreicht werden, welche die Anfälligkeit für SRK deutlich erhöhen. Diese Zonen hoher SRK-Empfindlichkeit lassen sich jedoch durch nachträgliches Beizen (Materialabtragung > 50 µm) weitgehend beseitigen [15].

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Untersuchte Werkstoffe

Einen großen Einsatzbereich der austenitischen chemisch beständigen Stähle deckt die Öl- und Gasindustrie ab. Aber auch im Kesselbau für die chemische Industrie oder Atomkraftreaktoren beispielsweise, bringen austenitische Stähle aufgrund der hohen Anforderungen an die chemische Beständigkeit als auch an die mechanischen Eigenschaften die derzeit günstigsten Werkstoffeigenschaften mit sich.

Das Hauptinteresse dieser Diplomarbeit lag darin, im Zuge bruchmechanischer Charakterisierungsmethoden das SRK-Verhalten von CrNiMo-Stählen und CrMnN-Stählen zu untersuchen und Unterschiede im Risswachstumsverhalten ausfindig zu machen.

#### 3.1.1 Chemische Zusammensetzung

Bei den untersuchten Werkstoffen handelte es sich um zwei CrNiMo- und zwei CrMnN-Stähle, deren chemische Zusammensetzung aus Tabelle 3.1 zu entnehmen ist. Die Abkürzung WS in Tab. 3.1 steht für die Wirksumme und entspricht der Kennzahl PRE (Pitting Resistance Equivalent).

Tab.3.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Massen%  
WS: Wirksumme, berechnet mit der Formel:  $WS = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$

Legierung	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	WS
A220	0.02	0.2	1.8	17.5	2.8	14.7	0.09	28.2
A975	0.02	0.3	2.7	27.3	3.1	29.3	0.3	42.3
P559	0.04	0.6	18.6	17.8	1.8	0.09	0.8	36.5
P565	0.04	0.2	20	18.2	1.8	3.7	0.6	33.7

Alle Stahlsorten wurden von der Firma Böhler Edelstahl zur Verfügung gestellt und als gewalzter Stabstahl im lösungsgeglühten Zustand angeliefert.

### 3.1.2 Mechanische Kennwerte

Da sich austenitische Stähle aufgrund ihrer hohen Zähigkeit schlecht oder nur bedingt für Bruchmechanische Untersuchungen eignen, wurden alle vier Legierungen kaltverformt.

Die Stahlstäbe mit einem Ausgangsdurchmesser von 25.5 mm wurden in 10 Walzstichen auf eine Enddicke von ca. 11 mm – 13 mm kaltgewalzt. Den flach gewalzten Stäben wurden Zugprüfkörper dergleichen entnommen, sodass die Zugbeanspruchungsrichtung der Walzrichtung entsprach. Für die unterschiedlichen Legierungen wurden die Festigkeitskennwerte gemäß EN 10 002 bei Raumtemperatur (23 °C) als auch bei 150 °C ermittelt, sowie die Mikrohärtigkeit gemäß EN 6507. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Mechanische Kennwerte der untersuchten Legierungen mit  $R_m$ : Zugfestigkeit,  $R_{p0.2}$ : 0.2 % Dehngrenze, HV1: Vickershärtigkeit für Eindrucklast von 1 N

Legierung	23 °C		150 °C		HV1
	$R_{p0.2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	
<b>A220</b>	920	970	880	920	350
<b>A975</b>	1180	1180	980	990	400
<b>P559</b>	1400	1470	1220	1300	500
<b>P565</b>	1330	1330	1140	1170	440

Ein Vergleich der Festigkeitskennwerte mit jenen der gleichen Stahlsorten aus einer vorangegangenen Dissertation lässt darauf schließen, dass die Kaltverformung aller Werkstoffe über 50 % lag.

### 3.1.3 Gefügecharakterisierung

Für die Gefügebildungen wurde von jedem Werkstoff je ein Schliff in Walz- (bzw. Längs-) und Querrichtung angefertigt. Nach dem Warmeinbetten und Schleifen wurden die Oberflächen mit einer Diamantsuspension von 2 µm Körnung poliert und einer V2A-Ätzung unterzogen. Die Gefügebildungen der untersuchten Legierungen sind in Abb. 3.1 bis 3.4 mit zunehmender Vergrößerung dargestellt.

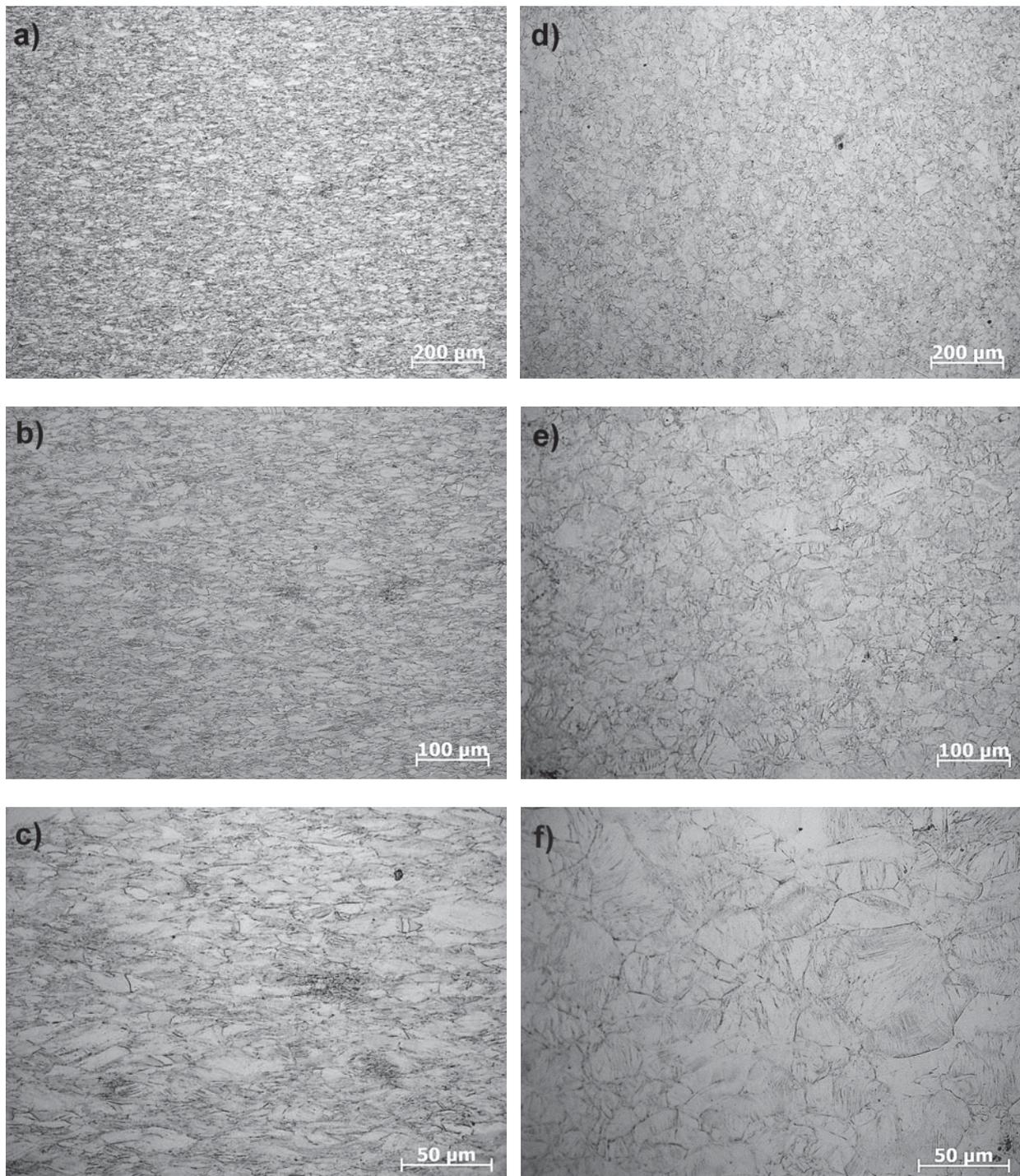


Abb. 3.1: Gefügebilder der kaltverformten Legierung **A220**: a) bis c) in Längsrichtung und d) bis f) in Querrichtung

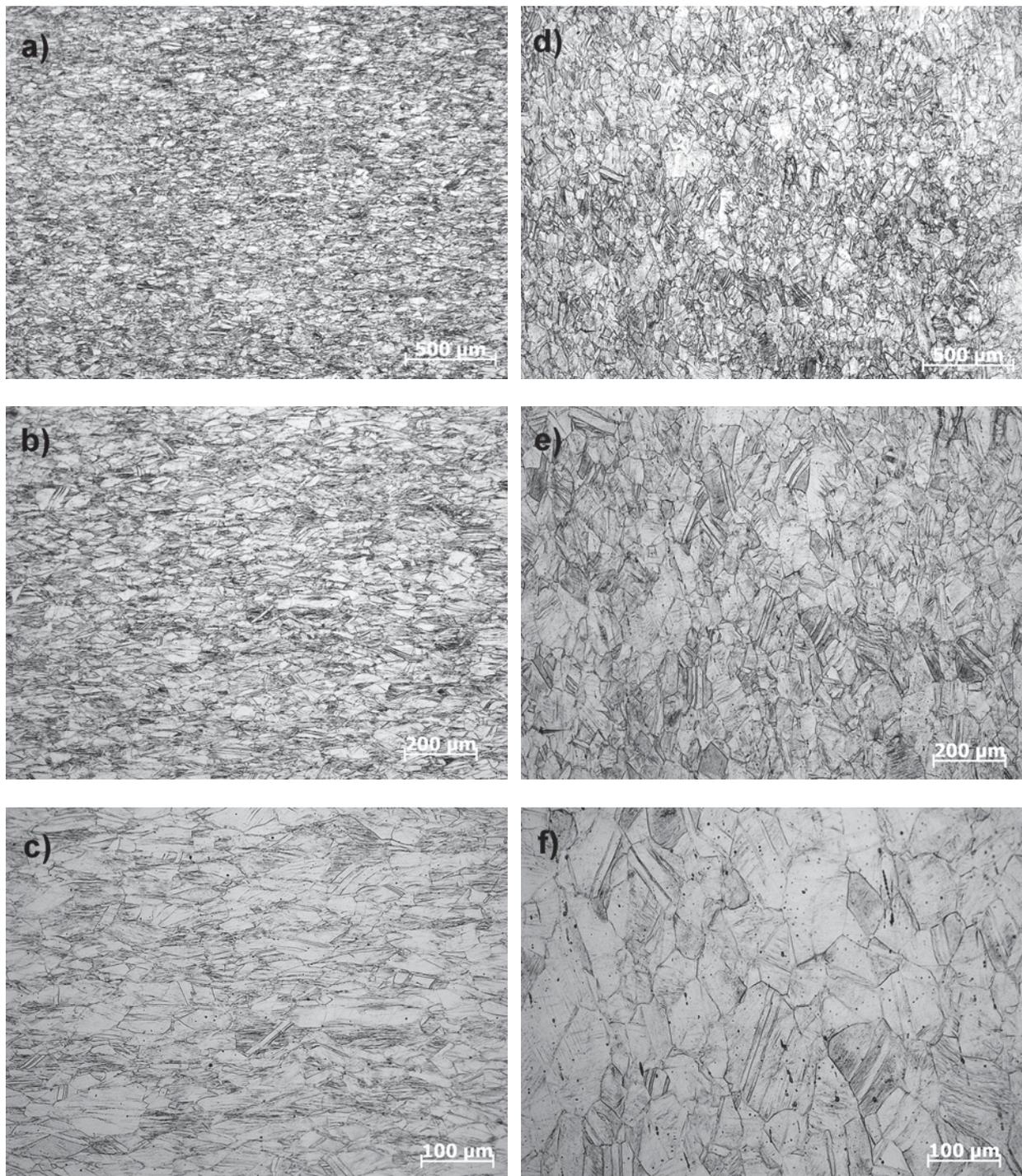


Abb. 3.2: Gefügebilder der kaltverformten Legierung **A975**: a) bis c) in Längsrichtung und d) bis f) in Querrichtung

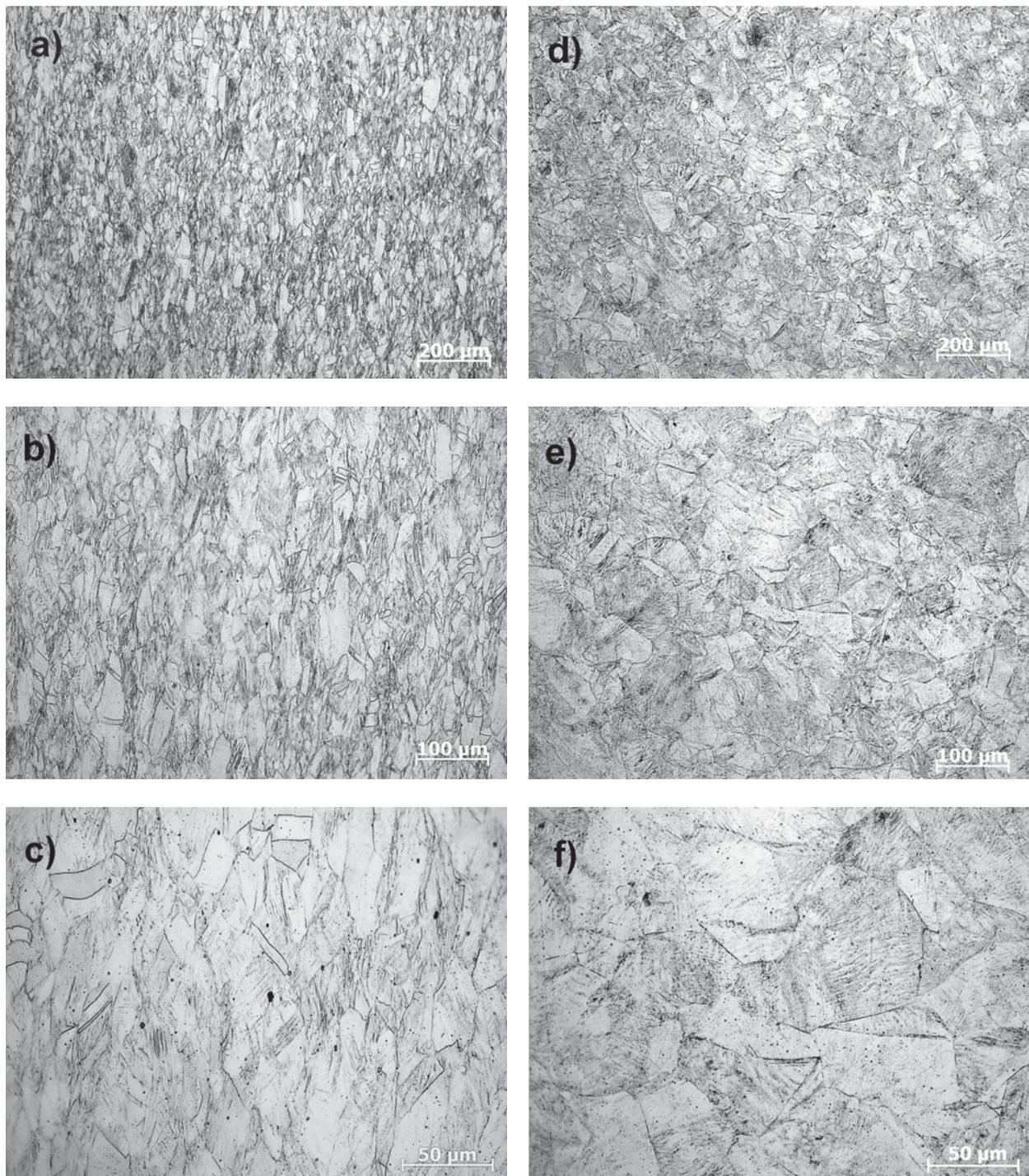


Abb. 3.3: Gefügebilder der kaltverformten Legierung **P559**: a) bis c) in Längsrichtung und c) bis d) in Querrichtung

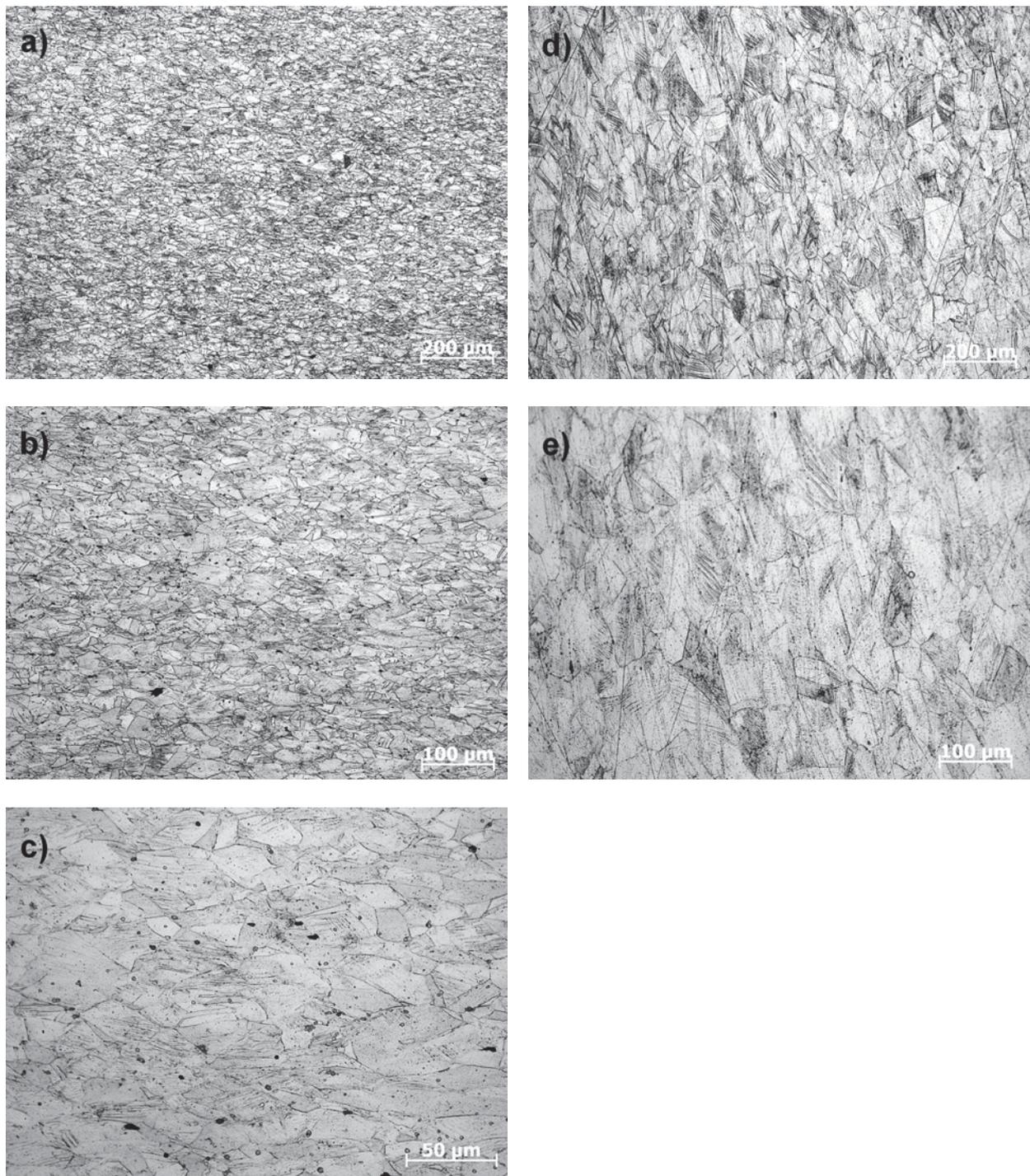


Abb. 3.4: Gefügebilder der kaltverformten Legierung **P565**: a) bis c) in Längsrichtung und d) und e) in Querrichtung

An den stark verformten Körnern sind deutlich die vielen Gleitbänder zu erkennen, die im Zuge der Kaltverformung gebildet wurden. Die meisten treten in der Legierung P559 (Abb. 3.3) auf, die auch die höchste Festigkeit besitzt.

Da kein Martensit unter dem Mikroskop zu erkennen war, konnte eine verformungsinduzierte Martensitumwandlung ausgeschlossen, und bei allen untersuchten Werkstoffen von einem rein austenitischen Gefüge ausgegangen werden. In Tab. 3.3 sind die Korngrößen der unterschiedlichen Legierungen angeführt, die aus den Gefügebildern Abb. 3.1 bis 3.4 entnommen sind.

Tab. 3.3: Korngrößen der untersuchten Legierungen in Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR)

Legierung	LR	QR
	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]
<b>A220</b>	15 - 25	35 - 50
<b>A975</b>	50 - 80	90 - 140
<b>P559</b>	40 - 70	70 - 100
<b>P565</b>	20 - 50	60 - 90

Die stickstoffhaltigen Stähle (P559, P565 und A975) zeigten Ausscheidungen im Gefüge, wobei die Häufigkeit kleinerer, auch innerhalb der Körner fein verteilter Ausscheidungen bei den CrMnN-Stählen am höchsten war. Bei den Legierungen A975 und P565 traten vermehrt auch größere Ausscheidungen auf, die sich im Werkstoff P565 (vgl. Abb. 3.3.c) bevorzugt an den Korn- und Zwillingsgrenzflächen befanden.

## 3.2 Bruchmechanische Untersuchungen

### 3.2.1 Probengeometrie und Probenpräparation

Für die bruchmechanischen Untersuchungen des SRK-Verhaltens wurde die Compact Tension (CT) Probe herangezogen.

Die Probengeometrie und die Bestimmungsgleichung für die Berechnung des  $K_I$ -Wertes nach dem Konzept der LEBM sind Abb. 3.1 zu entnehmen. Aufgrund der geringen Probenbreite entspricht ihre Dimensionierung nicht der ASTM E 399 Norm. Die für die Gewährleistung des EDZ im Probeninneren erforderlichen Mindestabmessungen der Proben, wurden unter Berücksichtigung der geplanten Lastniveaus  $F$  (600 N bis 1400 N) nach Glg. 3.1 sichergestellt.

$$B, a, (W - a) \geq 2.5 \cdot \left( \frac{K_I}{R_{p0.2}} \right)^2 \quad (3.1)$$

Damit war die Einhaltung des EDZ für den Stahl mit der geringsten Festigkeit (A220) bis zu einem Spannungsintensitätsfaktor  $\leq 35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , und für den härtesten Stahl (P559) bis  $\leq 49 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  gegeben.

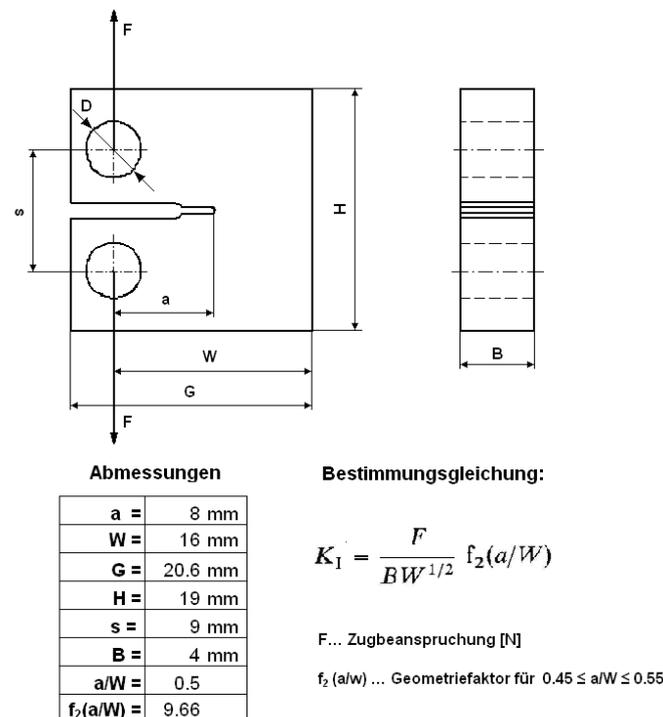


Abb. 3.1: Probengeometrie und Bestimmungsgleichung für den  $K_I$ -Wert der CT-Probe

Die Probennahme aus den gewalzten Stäben erfolgte aus der L-T Lage (Abb.3.2), sodass die spätere Zugbeanspruchungsrichtung in Walzrichtung lag und die Rissausbreitungsrichtung normal dazu. Die Kerbe wurde mit einem 0.3 mm Schnitt eingearbeitet. Auf ein zusätzliches Anschwingen im Kerbgrund wurde verzichtet, um die daraus folgende Plastifizierung vor der scharfen Rissspitze zu unterbinden und den anfänglichen Risswiderstand möglichst gering zu halten.

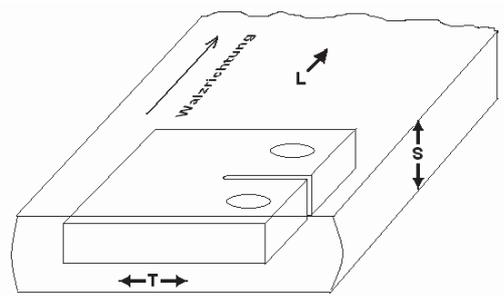


Abb. 3.2: Skizze der Probennahme aus dem gewalzten Stab aus der L-T Lage (1. Buchstabe: Belastungsrichtung, 2. Buchstabe Rissausbreitungsrichtung)

Vor den Versuchen wurden die Seitenflächen der CT-Proben geschliffen (Endschleifpapier besaß die Körnung P4000) und anschließend lackiert, um die Anodenoberfläche zu reduzieren, und den Korrosionsangriff auf den Kerbgrund und spätere Rissspitze zu konzentrieren.

### 3.2.2 Medium

Als Korrosionsmedium diente eine 45 Massen%  $MgCl_2$ -Lösung, mit einer Temperatur von 145 °C. Für die Herstellung einer 300 ml Testlösung, wurden 400 g Magnesiumchloridhexahydrat, 16.5 ml destilliertes Wasser beigemischt und in einem verschlossenem Glaszylinder auf einer Herdplatte bis zur Siedetemperatur aufgeheizt. Anschließend wurde die Lösung innerhalb von 15 Minuten in die vorgeheizte Messzelle dekantiert.

### 3.2.3 SRK-Versuche unter konstanter Last

Um die Risswachstumsgeschwindigkeiten unter Medieneinfluss (45 %  $\text{MgCl}_2$  bei 145 °C) in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors zu bestimmen, wurden alle Legierungen einer Prüfung mit konstanter Belastung unterzogen. Die Versuche wurden an einer Zugprüfanlage durchgeführt, die die Proben weggesteuert auf konstante Zuglast beanspruchte, sodass der Spannungsintensitätsfaktor vor der Risspitze mit fortschreitender Risswachstumslänge immer größer wurde.

Als Messzelle diente ein beheizbarer Glaszylinder, der während des Versuches mit einem Glasdeckel verschlossen war. Über zwei Öffnungen im Deckel wurde ein Thermometer in die Lösung eingeführt sowie ein Wasserkühler angeschlossen, um das Verdampfen der Testlösung zu vermeiden. Die Temperaturregelung der Lösung wurde über einen externen Thermostaten sichergestellt, der mit dem Thermometer verbunden war und der die Erwärmung des in der Messzellenwand zirkulierenden Silikonöls steuerte. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.2.a und 3.2.b dargestellt.

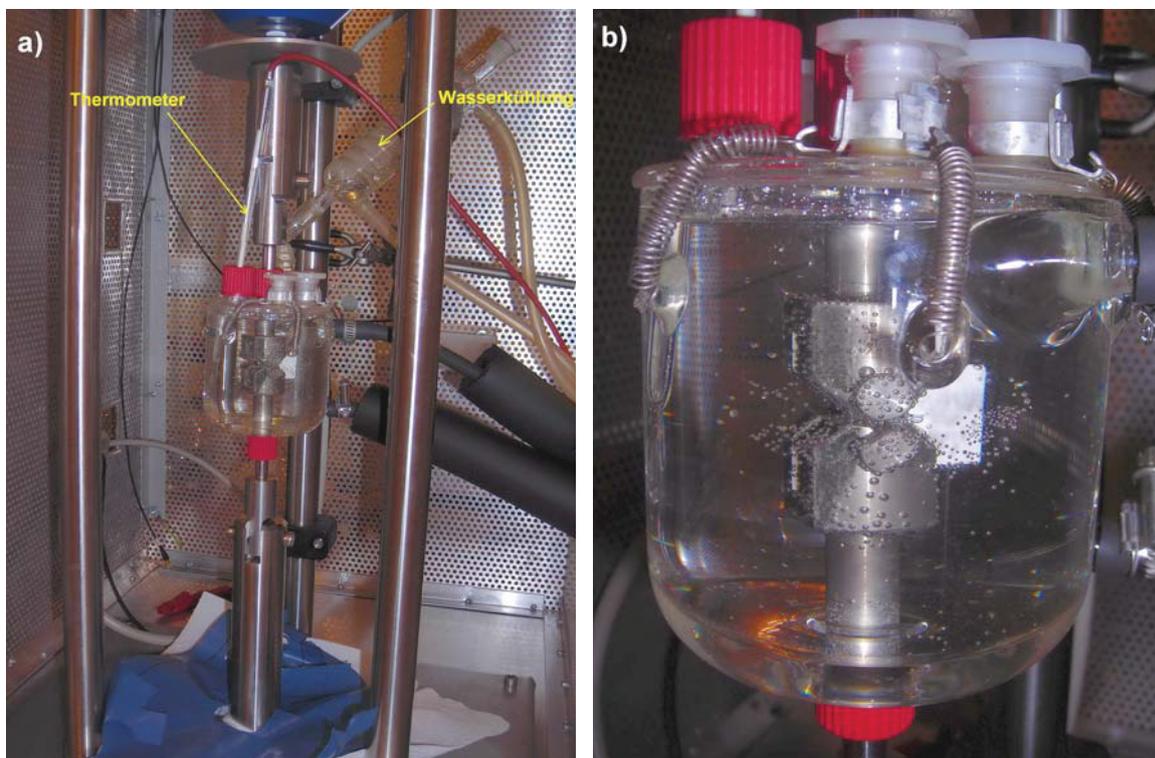


Abb. 3.2: Versuchsaufbau des SRK-Tests unter konstanter Last a) Messzelle mit eingeführtem Thermometer und Wasserkühlung, b) CT-Probe und Probenhalterung

Nachdem die Proben in die Messzelle eingebaut und das Prüfmedium eingefüllt worden war, wurden die Proben für 45 Minuten bei 150 N vorbelastet, um dem Prüfsystem die nötige Zeit zu geben, die gewünschte Temperatur zu erreichen und die damit verbundene Wärmeausdehnung zu kompensieren. Die darauf folgende Zugbeanspruchung auf die gewünschte Prüflast erfolgte zügig, mit einer Querhauptgeschwindigkeit von 250  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Während des Versuchs wurden Messdaten anhand von Zeit-Verlängerungskurven aufgezeichnet. Ein steiler werdender Anstieg dieser Kurven war Indikator dafür, dass ein Risswachstum aufgrund von SRK stattgefunden hatte, sodass die Proben für eine Auswertung der Risslänge wieder ausgebaut und gereinigt werden konnten. Aufgrund der undurchsichtigen Lackschicht, war die tatsächliche Rissfortschrittslänge an den Seitenflächen der Probe noch während des Versuches in der Messzelle mit freiem Auge nicht genau zu erkennen.

Die Versuche unter konstanter Last wurden an jeder Legierung für unterschiedliche Spannungsniveaus zwischen 600 N und 1400 N durchgeführt.

## 3.3 Auswertemethoden

### 3.3.1 Lichtoptische Untersuchungsmethoden

Nach den SRK-Tests unter konstanter Prüflast wurde die SRK-Risse zuerst an den Seitenflächen der CT-Proben unter dem **Lichtmikroskop (LIMI)** betrachtet, um einen ersten Eindruck in den Rissverlauf und das Ausmaß der Rissverzweigung zu erhalten.

Die Auswertung der Rissfortschrittlängen erfolgte mittels **Stereomikroskopie (STM)**. Für die stereomikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen mussten die rissbehafteten CT-Proben entlang der Rissfortschrittsebene geöffnet werden. Dazu wurden die Proben von der dem Kerb gegenüberliegenden Stirnfläche aus, in Höhe des SRK-Risses angesägt und durch zusätzliche Zugbeanspruchung in einer Zugprüfanlage ein Restbruch erzeugt. Der Lack an den Seitenflächen der Probe wurde mit Aceton entfernt. Anschließend wurden die Bruchflächen im Ultraschallbad zuerst mit destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol gereinigt. In Abb. 3.3 sind die Bruchflächen beider Hälften der Probe am Beispiel eines A975 Stahls dargestellt. Die Rissfortschrittlängen konnten mit Hilfe eines geeigneten Computerprogrammes direkt an den stereomikroskopischen Aufnahmen ausgemessen werden. Da das Risswachstum unter Medieneinfluss nicht gleichmäßig und gerade innerhalb einer Ebene stattfand, und auch Rissverzweigungen auftraten, wurde wie in Abb. 3.4 veranschaulicht, eine mittlere Rissfortschrittlänge aus mehreren Einzelmessungen beider Hälften der Bruchflächen ermittelt.

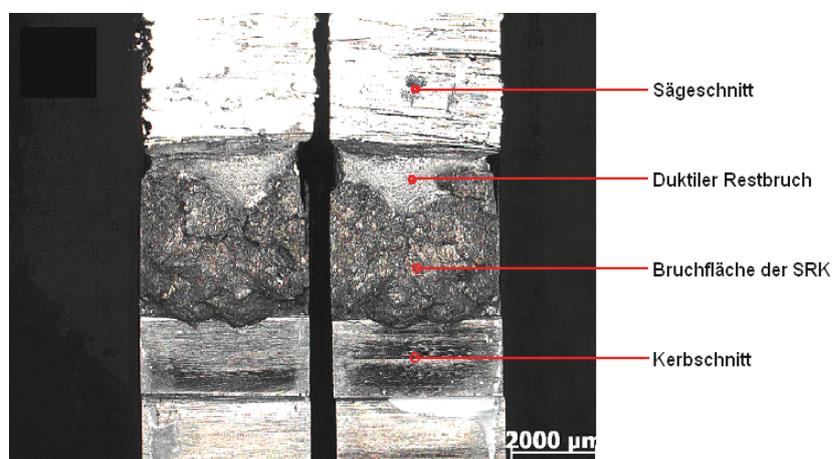


Abb. 3.3: Bruchflächen einer CT-Probe unter dem STM am Beispiel einer A975 Legierung

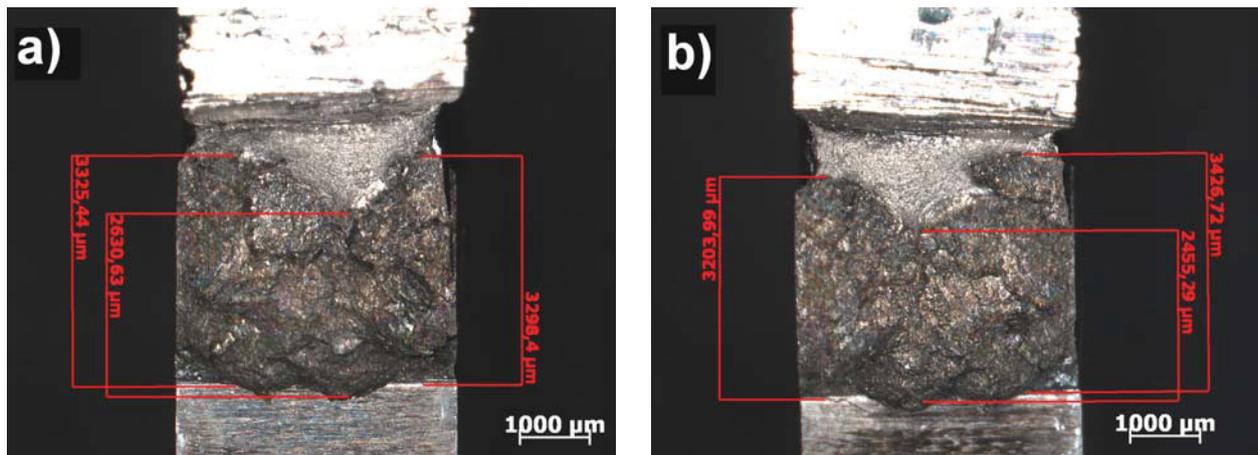


Abb. 3.4: STM Aufnahme a) der oberen und b) unteren Bruchfläche von SRK-Rissen. Für die Ermittlung der Rissfortschrittslänge wurde aus jeder Hälfte ein Mittelwert der Risslänge aus den seitenflächennahen Bereichen und dem inneren Bereich gebildet und dieser für beide Hälften wieder gemittelt. Bei dieser abgebildeten Probe beträgt die gemittelte Rissfortschrittslänge 3.06 mm

### 3.3.2 Berechnung der Spannungsintensitätsfaktoren und Risswachstumsgeschwindigkeiten

Es wurde für jede Prüflast  $F$  der SRK-Tests ein Ausgangswert bzw. Initialwert für den Spannungsintensitätsfaktor  $K_{\text{lini}}$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ , sowie ein Endwert des Spannungsintensitätsfaktors  $K_{\text{lend}}$  zum Zeitpunkt  $t$  (Gesamtdauer des Versuches abzüglich 5000 s) in Abhängigkeit der Risswachstumslänge  $da$ , nach der Bestimmungsgleichung in Abb. 3.1 berechnet. Von der Gesamtversuchsdauer wurden 5000 s abgezogen, da dies der Zeitspanne in den Zeit-Verlängerungskurven entsprach, innerhalb der die Probe eine konstante Ausgangsdehnung erreicht hatte.

Die Rissfortschrittsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Quotienten der Risswachstumslänge  $da$  und der Versuchszeit  $t$ . In der Auswertung der Risswachstumsrate wurde der Mittelwert aus  $K_{\text{lini}}$  und  $K_{\text{lend}}$  miteinbezogen ( $K_{\text{IMW}}$ ).

Nachstehende Tabelle 3.1 liefert ein Beispiel der Datenerfassung und Berechnung der bruchmechanischen Kennwerte für die Stähle P559 und A220.

Tab.3.1: Berechnung der  $K_I$ -Werte sowie der Risswachstumsgeschwindigkeiten der CT-Proben am Beispiel einer P559 und A220 Legierung.

Probe:	Ausgangswerte			Endwerte			Mittelwert	t	da/dt
	F	a <sub>0</sub>	K <sub>lini</sub>	da	a <sub>end</sub>	K <sub>Iend</sub>	K <sub>IMW</sub>		
	[N]	10 <sup>-3</sup> [m]	[MPa√m]	10 <sup>-3</sup> [m]	10 <sup>-3</sup> [m]	[MPa√m]	[MPa√m]	[s]	[m/s]
P-KV-CT5	1300	8	25	1.9	9.9	38	31	16883	1.13.E-07
A-KV-CT11	800	8	15	2.9	10.9	31	23	31550	9.15.E-08

### 3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Am REM wurde die Charakterisierung der mikroskopischen Erscheinungsform der Bruchflächen untersucht. Diese gibt Aufschluss über die Art und den Verlauf der SRK-Risse (TKSRK oder IKSrk). Repräsentativ für einen CrNi- und einen CrMnN-Stahl wurden REM-Aufnahmen von den Legierungen A220 und P559 angefertigt.

Da die Bruchoberflächen nach den SRK-Tests von Korrosionsprodukten bedeckt waren, erfolgte unmittelbar vor den REM-Untersuchungen eine Beizung der Bruchflächen. Dazu wurden die Proben für 3 Minuten in einer 20 % HNO<sub>3</sub>-Lösung eingetaucht und anschließend in destilliertem Wasser sowie Ethanol gereinigt.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Bruchmechanische SRK-Untersuchungen

#### 4.1.1 Zeit-Verlängerungskurven

Abb. 4.1 bis 4.4 zeigen die Zeit-Verlängerungskurven in Abhängigkeit der konstanten Zuglasten für die unterschiedlichen Legierungen in 45 %  $MgCl_2$ -Lösung bei 145 °C. Es konnte kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Steigung der Verlängerungskurven und der aktuellen Rissfortschrittslängen ausfindig gemacht werden. Die Initiierungszeit (Zeit bis zum Einsetzen des Risswachstums vor der Kerbe) dauerte je nach Legierung und Lastniveau, unterschiedlich lang (2 bis 17 Stunden) und konnte ebenso wenig den Zeit-Verlängerungskurven entnommen werden. Erst nach Beendigung einiger Tests war unter dem Lichtmikroskop zu erkennen, dass Rissbildung und erstes Risswachstum bereits vor dem progressiven Anstiegen der Verlängerungskurven eingetreten waren. Die in Abb. 4.1 und 4.4 mit einem Kreuz versehenen Verlängerungskurven konnten für die Auswertung der Risswachstumsraten nicht mehr herangezogen werden, da diese Proben zu dieser Zeit bereits gebrochen waren. Aus diesen ist jedoch ersichtlich, dass der Anstieg der Verlängerungskurve mit der Erhöhung der Risswachstumsgeschwindigkeit korreliert.

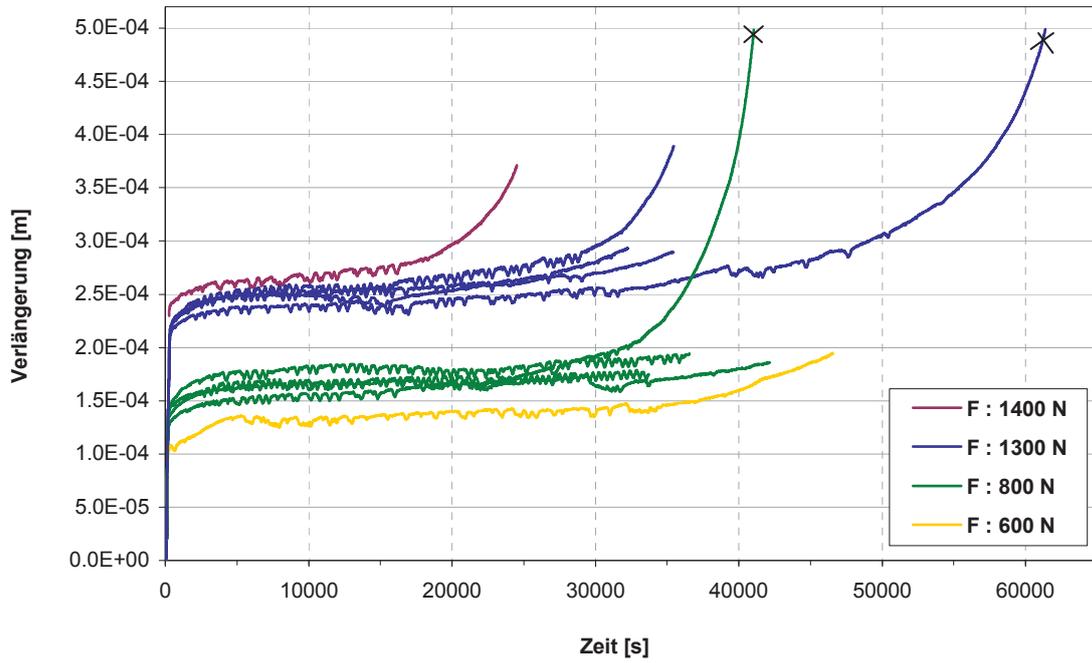


Abb. 4.1: Zeit-Verlängerungskurve der Legierung **A220** in 45 Massen%  $MgCl_2$  bei 145 °C in Abhängigkeit der Zuglast F

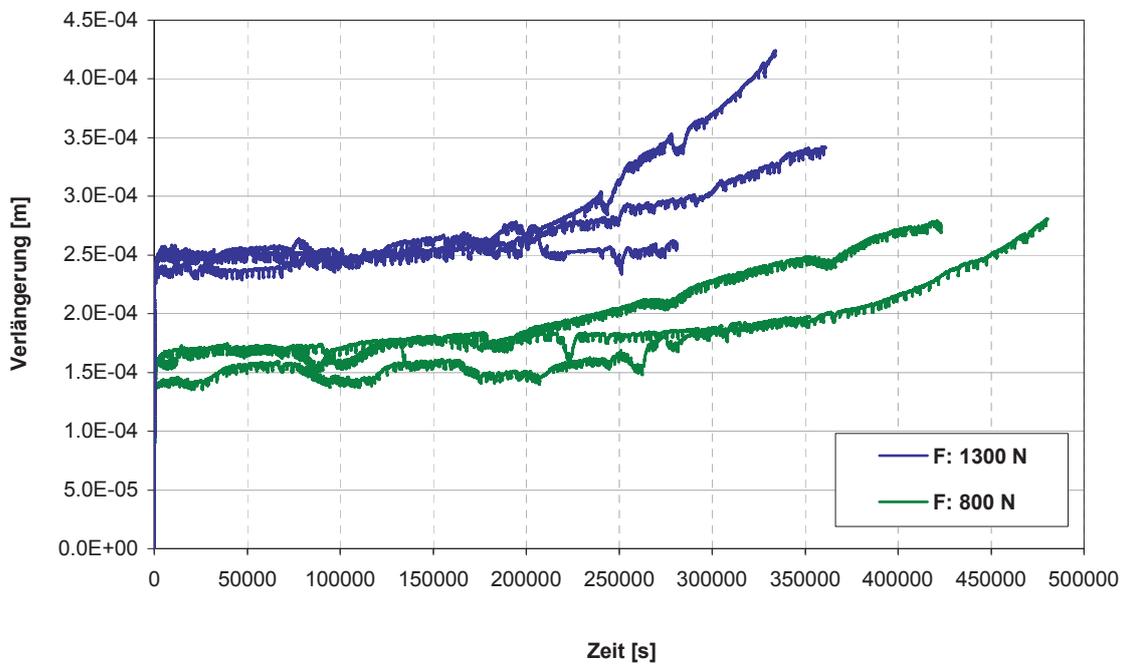


Abb. 4.2: Zeit -Verlängerungskurve der Legierung **A975** in 45 Massen%  $MgCl_2$  bei 145 °C in Abhängigkeit der Zuglast F

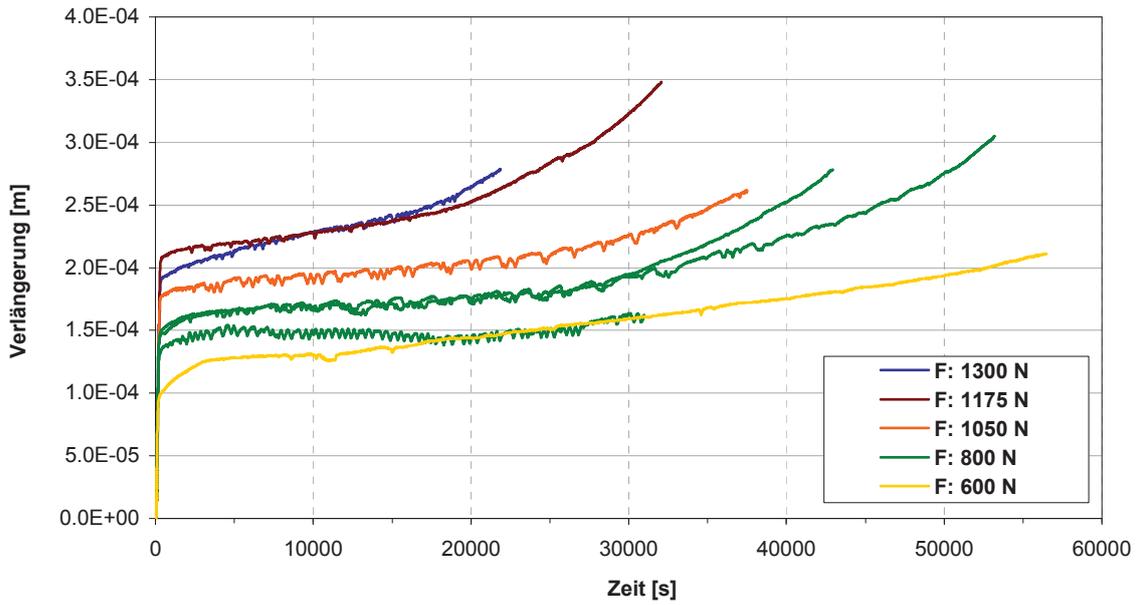


Abb. 4.3: Zeit-Verlängerungskurve der Legierung **P559** in 45 Massen% MgCl<sub>2</sub> bei 145 °C in Abhängigkeit der Zuglast F

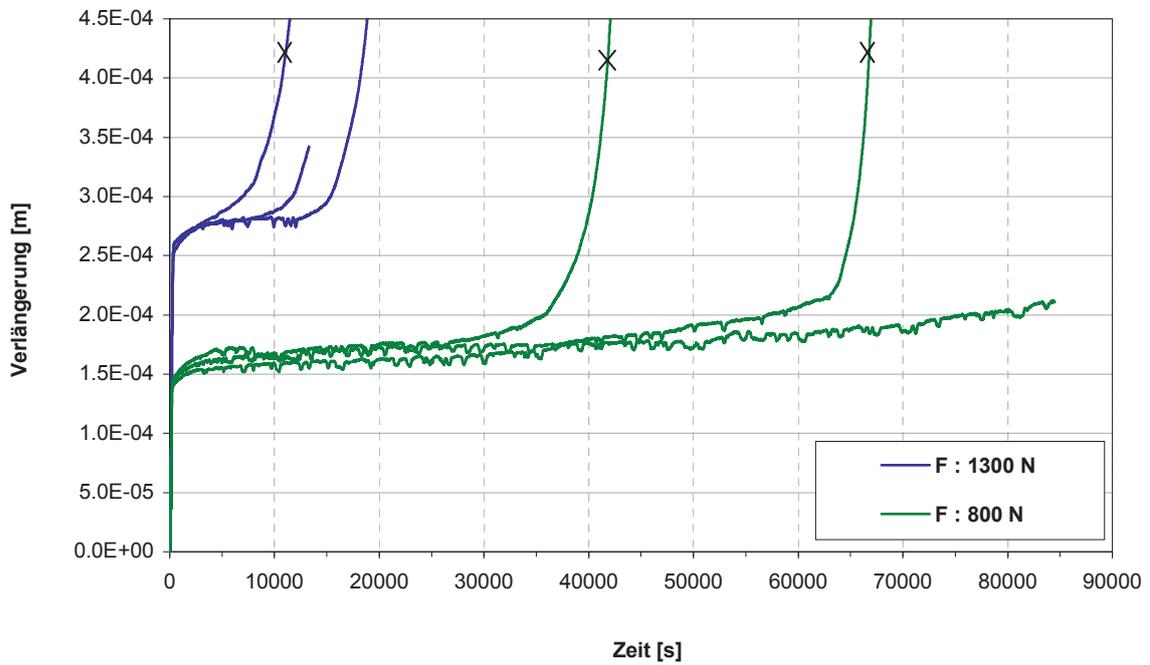


Abb. 4.4: Zeit-Verlängerungskurve der Legierung **P565** in 45 Massen% MgCl<sub>2</sub> bei 145 °C in Abhängigkeit der Zuglast F

An den Zeit-Verlängerungsdiagrammen ist zu sehen, dass bei höheren Prüflasten die Gesamtdehnung des Materials zunimmt. Bei höheren Ausgangsspannungsintensitätsfaktoren steigt auch die Gleitstufenerzeugungsrate an, sodass sich die Zeit bis zum Einsetzen des Risswachstums verringert.

Bei einer Prüflast von 1300 N lag die Verlängerung aller Legierungen vor Eintreten des Risswachstums trotz unterschiedlicher Festigkeiten bei  $165 \pm 5 \mu\text{m}$ .

Ein Unterschied im SRK-Verhalten der Legierungen zeigt sich, indem man die Zeitdauer bis zum Auftreten des progressiven Anstieges bei gleicher Prüflast vergleicht. Durch diese grobe Abschätzung der Initialzeiten bis zum Eintreten des Risswachstums konnte folgende Reihung beobachtet werden:  $A975 > A220 > P559 > (P565, 1300N)$ . Der Edelstahl P565 ist hierbei schwer einzuordnen, da sein SRK-Verhalten im Vergleich zu den anderen Stählen noch viel stärker von der Prüflast abhängt. Weiters reagieren die diversen Legierungen auch in unterschiedlichem Ausmaß auf eine Änderung des Lastniveaus. Durch eine Reduzierung der Zuglast von 1300 N auf 800 N verlängerte sich die Zeitspanne bis zum Eintreten des progressiven Anstieges der Verlängerungskurve für die Legierung A220 um ca. 36 %, A975 um 135 %, P559 um ca. 83 % und P565 um ca. 585 %.

Ein geringer Unterschied zwischen den Werkstoffen ist auch am Verlauf der Steigung der Verlängerungskurven zu erkennen. Während die Verlängerungskurven der Legierungen A220 und P565 vorerst annähernd gerade verlaufen, und nach fortgeschrittenem Risswachstum steil ansteigen, tritt dieser Übergang an den Stählen A975 und P559 eher fließend auf.

### 4.1.2 Risswachstumsgeschwindigkeiten

In Tab. 4.1 sind die Messergebnisse aus den SRK-Tests unter konstanter Last, die aus den stereomikroskopischen Aufnahmen ermittelten Rissfortschrittslängen sowie die daraus berechneten Werte für die Spannungsintensitätsfaktoren und Risswachstumsgeschwindigkeiten gegenübergestellt, und mit folgenden Abkürzungen bezeichnet:

- $F$  [N]: Zugprüflast
- $a_0$  [m]: Kerbtiefe bzw. Rissausgangslänge
- $K_{\text{lini}}$  [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]: Ausgangspannungsintensitätsfaktor (berechnet aus der Bestimmungsgleichung in Abhängigkeit von  $F$  und  $a_0$ )
- $t$  [s]: Prüfdauer abzüglich 5000 s
- $da$  [m]: Rissfortschrittslänge nach einer Prüfdauer von  $t$
- $a_{\text{end}}$  [m]: Gesamtlänge des SRK-Risses nach einer Prüfdauer von  $t$
- $K_{\text{lend}}$  [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]: Spannungsintensitätsfaktor zum Zeitpunkt  $t$  (berechnet aus der Bestimmungsgleichung in Abhängigkeit von  $F$  und  $a_{\text{end}}$ )
- $K_{\text{IMW}}$  [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]: Mittelwert des Spannungsintensitätsfaktor in Abhängigkeit von  $K_{\text{lini}}$  und  $K_{\text{lend}}$
- $da/dt$  [m/s]: Risswachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Rissfortschrittslänge  $da$  und der Prüfdauer  $t$

Tab. 1.4: Messergebnisse aus den SRK-Tests unter konstanter Last in 45 Massen%  $MgCl_2$ -Lösung bei 145 °C

Leg.	Probe	F	$a_0$	$K_{ini}$	$da$	$a_{end}$	$K_{lend}$	$K_{IMW}$	t	$da/dt$
		[N]	$10^{-3}$ [m]	[ $MPa\sqrt{m}$ ]	$10^{-3}$ [m]	$10^{-3}$ [m]	[ $MPa\sqrt{m}$ ]	[ $MPa\sqrt{m}$ ]	[s]	[m/s]
A220	A-KV-CT3	600	8	11	1.82	9.82	17	14	41554	4.38E-08
	A-KV-CT6	800	8	15	1.98	9.98	24	19	28722	6.89E-08
	A-KV-CT11	800	8	15	2.89	10.89	31	23	31550	9.15E-08
	A-KV-CT5	800	8	15	2.80	10.80	30	22	37162	7.54E-08
	A-KV-CT7	1300	8	25	4.04	12.04	75	50	30470	1.33E-07
	A-KV-CT8	1300	8	25	3.43	11.43	60	42	30422	1.13E-07
	A-KV-CT9	1300	8	25	3.70	11.70	66	46	27251	1.36E-07
	A-KV-CT4	1400	8	27	2.08	10.08	42	35	19526	1.07E-07
A975	B-KV-CT1	800	8	15	3.08	11.08	33	24	418274	7.36E-09
	B-KV-CT3	800	8	15	1.92	9.92	23	19	347521	5.51E-09
	B-KV-CT6	800	8	15	3.12	11.12	33	24	481851	6.48E-09
	B-KV-CT4	1300	8	25	2.70	10.70	47	36	329134	8.22E-09
	B-KV-CT5	1300	8	25	2.10	10.10	39	32	276171	7.60E-09
	B-KV-CT7	1300	8	25	2.08	10.08	40	33	355741	5.84E-09
P559	P-KV-CT6	800	8	15	3.26	11.26	35	25	48204	6.77E-08
	P-KV-CT10	800	8	15	3.01	11.01	32	23	37933	7.93E-08
	P-KV-CT11	800	8	15	1.96	9.96	23	19	25993	7.54E-08
	P-KV-CT7	1050	8	20	2.77	10.77	39	29	32518	8.51E-08
	P-KV-CT9	1175	8	22	2.79	10.79	44	33	27070	1.03E-07
	P-KV-CT5	1300	8	25	1.91	9.91	38	31	16883	1.13E-07
P565	C-KV-CT6	800	8	15	2.08	10.08	40	27	79481	2.62E-08
	C-KV-CT1	1300	8	25	3.28	11.28	57	41	14341	2.29E-07
	C-KV-CT3	1300	8	25	2.01	10.01	39	32	8302	2.42E-07

Eine graphische Darstellung, die die Risswachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors liefert, sind in den Diagrammen in Abb. 4.5 und 4.6 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass in Abb. 4.5 für jeden Versuch lediglich ein Mittelwert der Risswachstumsgeschwindigkeit dargestellt ist, d.h. gemittelt bis zum Zeitpunkt t der Probenentnahme und nicht der gesamte Entwicklungsverlauf der Risswachstumsrate innerhalb eines Versuches. Aus den Diagrammen geht hervor, dass mit steigendem Spannungsintensitätsfaktor auch die Risswachstumsraten der Legierungen zunehmen. Die Bestimmung der Plateaurissfortschrittsgeschwindigkeiten ist nicht tabellarisch festgehalten und kann durch Vergleiche mit Literaturwerten als entsprechend bezeichnet werden. Die Messungen für die Ermittlung des kritischen Grenzspannungsintensitätsfaktors  $K_{ISCC}$  erwiesen sich als besonders zeitaufwendig (Wochen bis Monate) und wurden daher nicht durchgeführt.

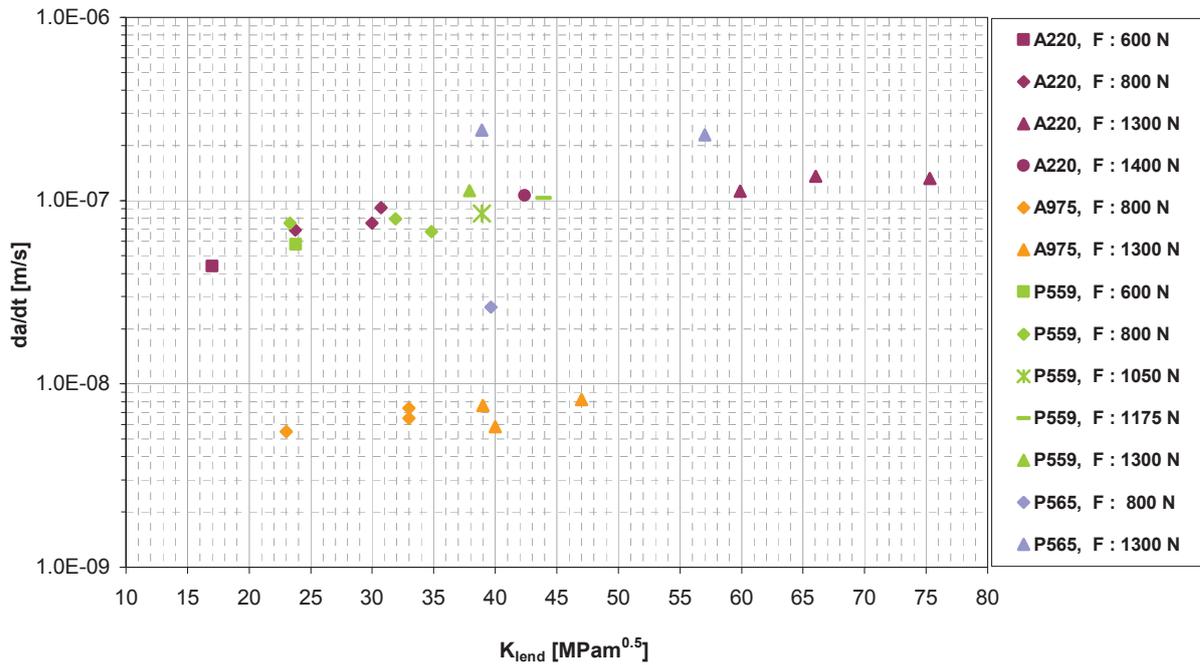


Abb. 4.5: Risswachstumsgeschwindigkeit (da/dt) in Abhängigkeit des Endspannungsintensitätsfaktors  $K_{Iend}$  für unterschiedliche Prüflasten für alle getesteten Legierungen in 45 Massen%  $MgCl_2$  bei 145 °C

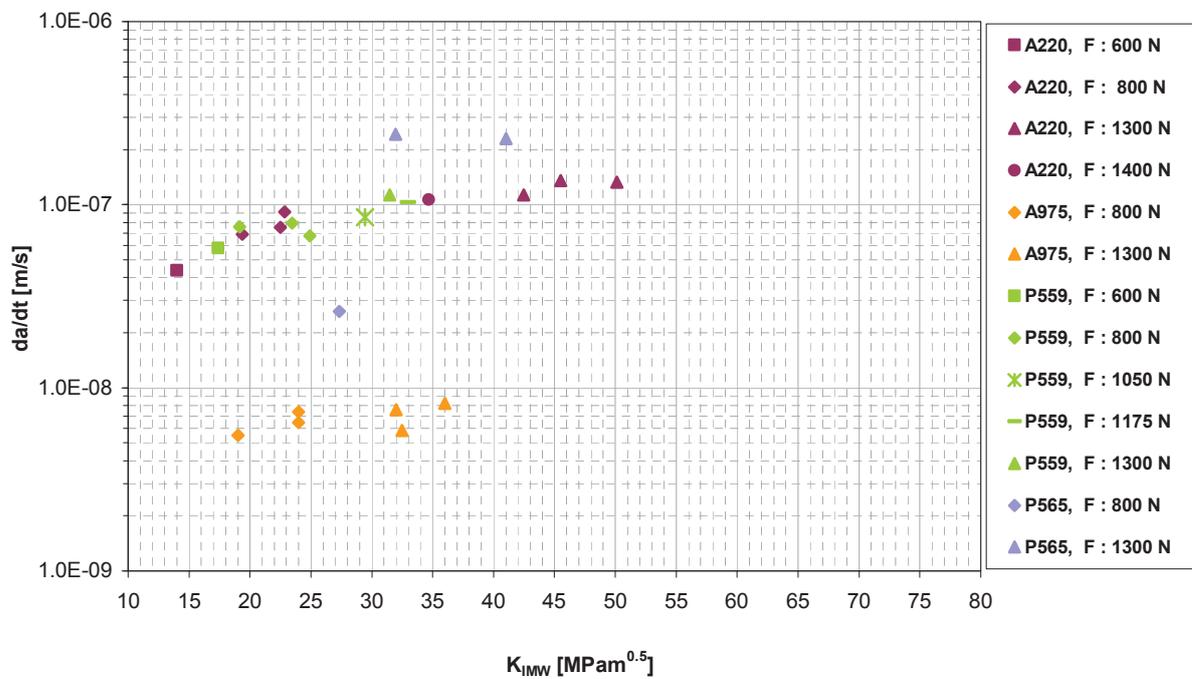


Abb. 4.6: Risswachstumsgeschwindigkeit (da/dt) in Abhängigkeit des mittleren Spannungsintensitätsfaktors  $K_{I_MW}$  für unterschiedliche Prüflasten für alle getesteten Legierungen in 45 Massen%  $MgCl_2$  bei 145 °C

Das Diagramm der Risswachstumsraten in Abhängigkeit der mittleren Spannungsintensitätsfaktoren (Abb. 4.6) wurde erstellt, um auch den Ausgangsspannungsintensitätsfaktor bzw. das Lastniveau in die Wachstumsgeschwindigkeit der SRK-Risse mit einbeziehen zu können. So zeigt sich am Beispiel der Legierungen A220 bei einem Lastniveau von 1400 N und P559 von 1175 N, dass sie die gleichen Risswachstumsraten erreicht haben, jedoch unterschiedlich schnell. Das würde bedeuten, dass der Spannungsintensitätsfaktor (und damit auch die Risslänge) der Legierung P559 innerhalb einer bestimmten Zeitspanne schneller angewachsen ist, als jener der Legierung A220, trotz niedrigeren Ausgangsspannungsintensitätsfaktors bzw. geringerer Prüflast.

Es lässt sich kaum ein Unterschied des SRK-Verhaltens zwischen den Legierungen A220 und P559 feststellen, bei beiden lagen die Risswachstumsgeschwindigkeiten je nach Lastniveau im Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{-8}$  m/s bis  $1.1 \cdot 10^{-7}$  m/s.

Die niedrigsten Risswachstumsgeschwindigkeiten besaß die Legierung A975. Sie erwiesen sich um einen Faktor 10 niedriger als die Rissfortschrittraten der Legierungen A220 und P559.

Die größte Streuung zeigte die Legierung P565. Während ihre Risswachstumsrate bei einer Prüflast von 800 N im Vergleich zu P565 und A220 relativ niedrig lag, war es bei 1300 N zu weit höheren Risswachstumsgeschwindigkeiten gekommen. Hier sei angemerkt, dass bei dieser Legierung auch die Zeit-Verlängerungskurven (Abb. 4.4) innerhalb der gleichen Prüflast von 800 N ein unterschiedliches Verhalten zeigten. So ist anzunehmen, dass sich die Risswachstumsgeschwindigkeiten der Legierung P565 für mehrere Messergebnisse bei einer Last von 800 N zu höheren Werten verschoben hätten, da die zwei anderen Proben schneller gerissen waren.

## 4.2 Charakterisierung der Rissmorphologie

### 4.2.1 Lichtoptische Untersuchungen

In Abb. 4.7 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Seitenflächen der CT-Proben zu sehen, an denen je nach Legierung unterschiedlich stark ausgeprägte Makro- und Mikrorissverzweigungen zu erkennen sind. An der Legierung P565 ist neben der stark ausgeprägten Mikrorissverzweigung, auch eine stärkere plastische Deformation um die fein verzweigten Rissspitzen herum zu sehen. Während die SRK-Risse der Legierung P559 kaum Rissverzweigung aufwiesen, waren an den Proben der A975 Legierung die größte Makrorissverzweigung zu erkennen.

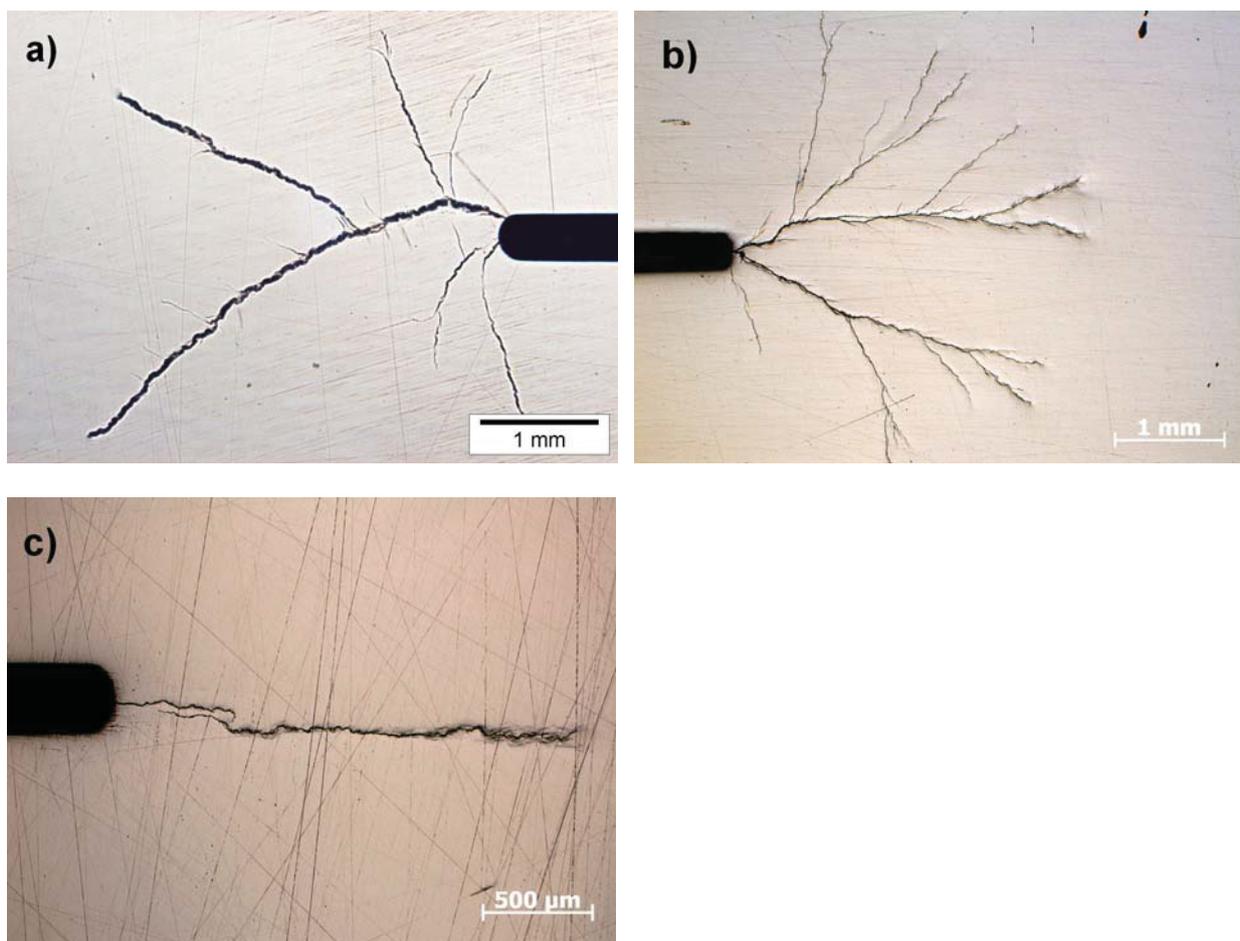


Abb. 4.7: LIMI-Aufnahme der Rissverzweigungen an den Seitenflächen der CT-Probe der Legierung a) A220 b) A975 und c) P565 nach einem SRK-Versuch mit 800 N

In Abb. 4.8 bis 4.15 sind die STM Aufnahmen der makroskopischen Bruchflächen infolge der SRK aller Legierungen für zwei unterschiedliche Prüflasten dargestellt. An den Rändern der SRK-Bruchflächen sind keine Scherlippenanteile zu erkennen, sodass von einem reinen Trennbruch ausgegangen werden kann. Die duktile Einschnürung an den Seitenflächen einiger Proben erfolgte erst beim Auseinanderziehen bzw. Öffnen der Bruchflächen.

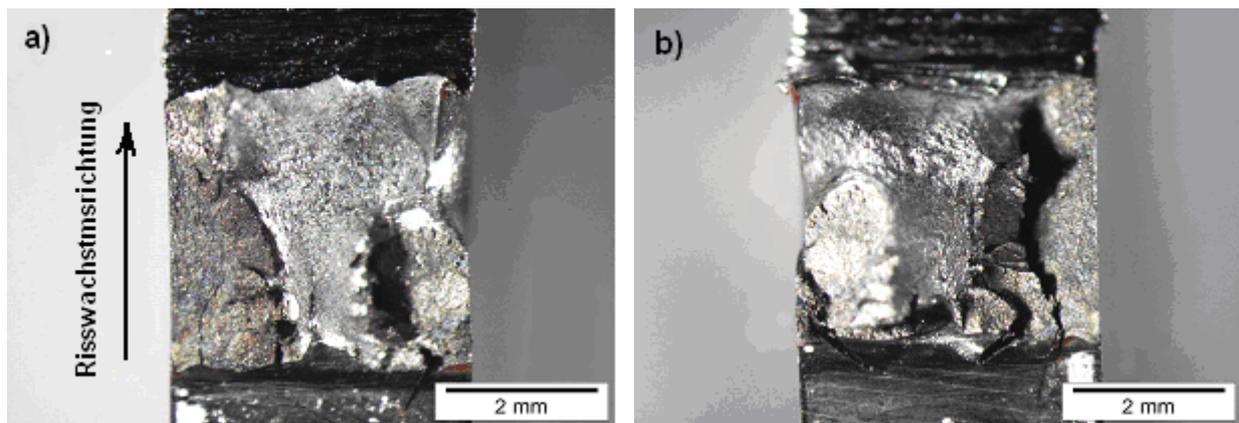


Abb. 4.8: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **A220**, nach einem SRK-Test mit **800 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

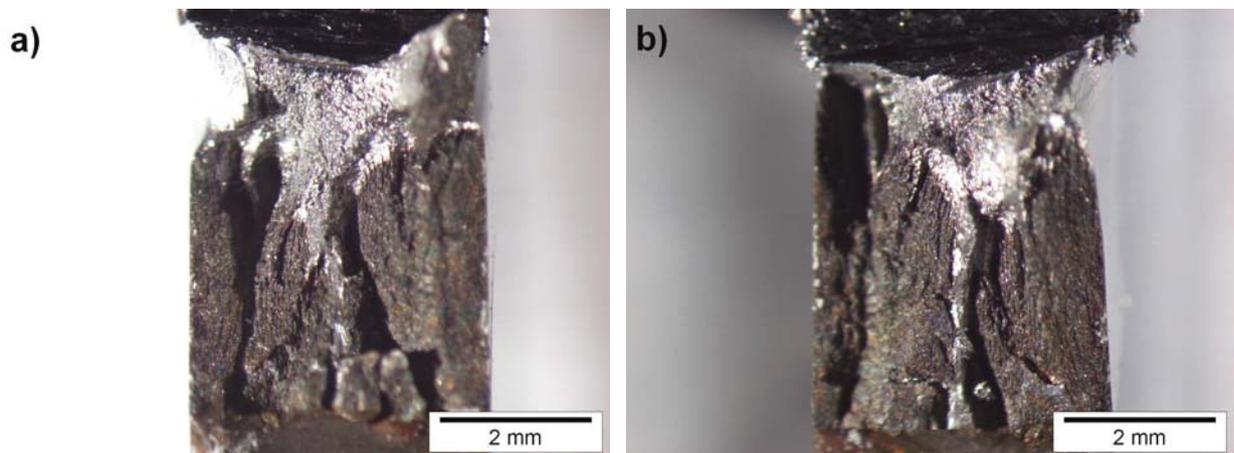


Abb. 4.9: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **A220**, nach einem SRK-Test mit **1300 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

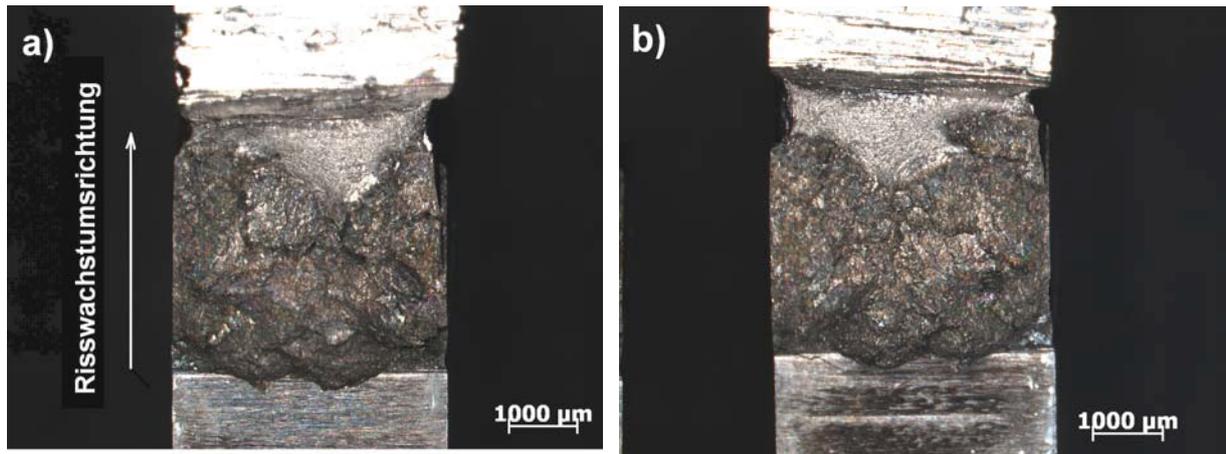


Abb. 4.10: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **A975**, nach einem SRK-Test mit **800 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

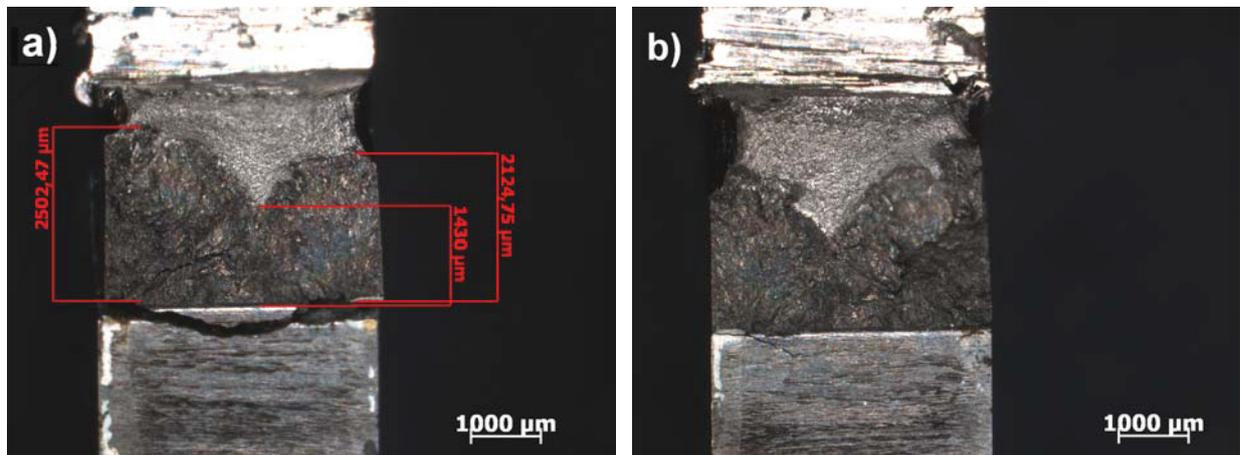


Abb. 4.11: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **A975**, nach einem SRK-Test mit **1300 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

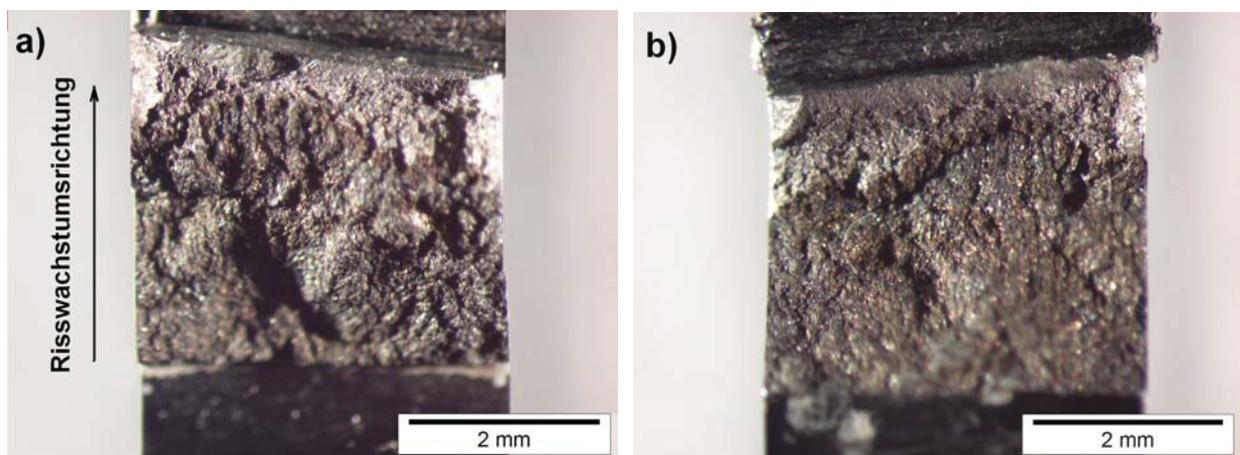


Abb. 4.12: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **P559**, nach einem SRK-Test mit **800 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

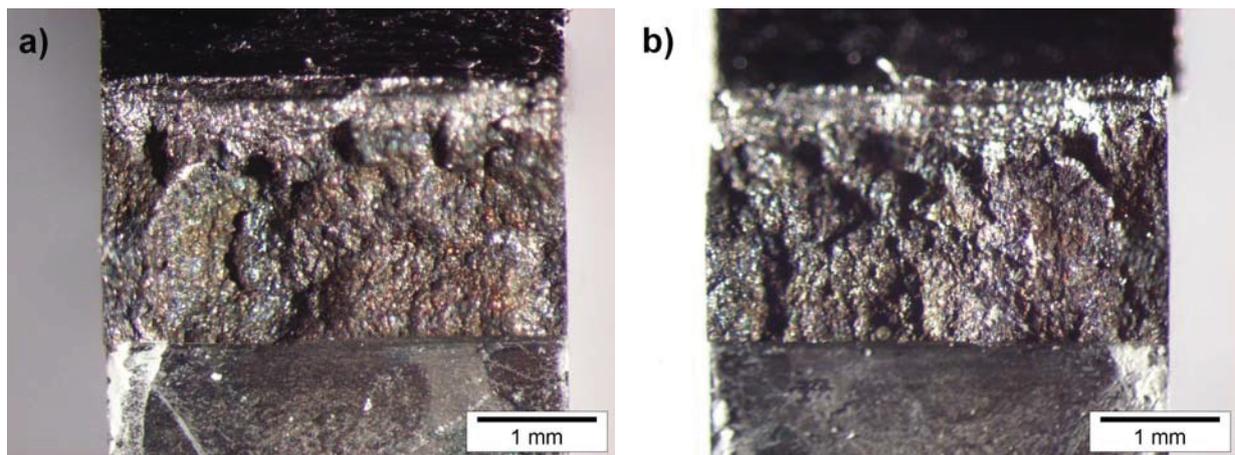


Abb. 4.13: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **P559**, nach einem SRK-Test mit **1300 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

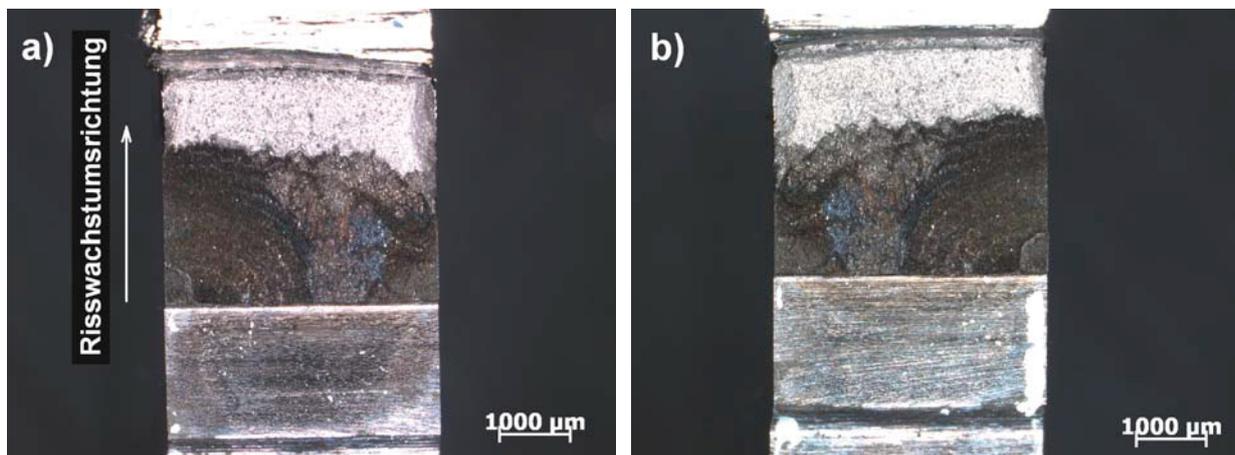


Abb. 4.14: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **P565**, nach einem SRK-Test mit **800 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

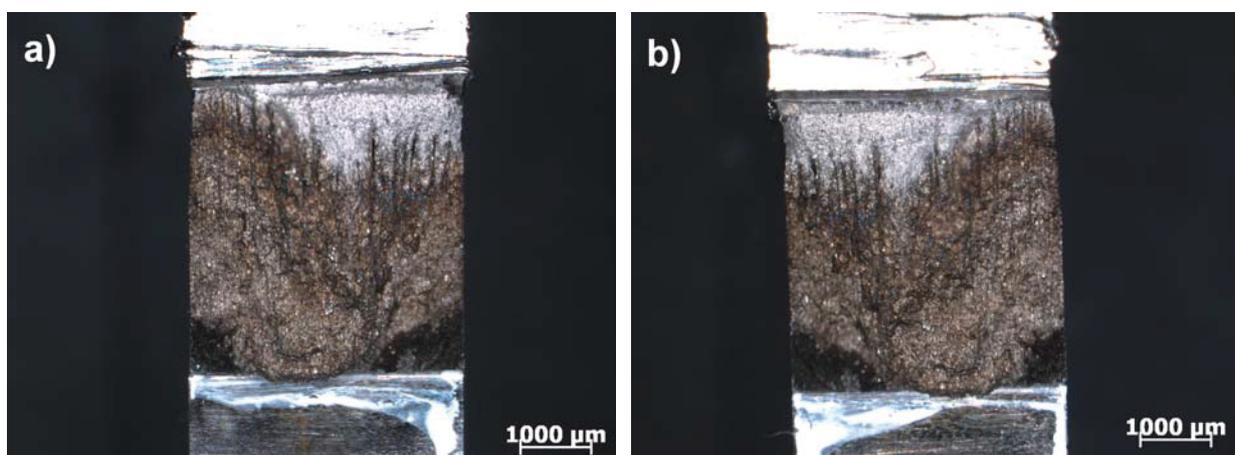


Abb. 4.15: STM-Aufnahme der SRK-Bruchflächen der Legierung **P565**, nach einem SRK-Test mit **1300 N** a) obere b) untere Bruchfläche der CT-Probe

Aus den Abbildungen 4.8 bis 4.11 und 4.15 geht hervor, dass das Risswachstum an den Seitenflächen der Probe trotz Lackierung schneller vorangeschritten war, als im Probeninneren (vgl. Risslängen in Abb. 4.15). Dies trifft vor allem auf die Legierungen A220 und A975 zu. Bei diesen beiden Legierungen, die eine geringere Festigkeit als die CrMnN-Stähle besitzen, war auch die Makrorissverzweigung an den Seitenflächen der Proben am größten. Das ausgeprägte Relief (Furchen und Spitzen) der Bruchflächen sind ein Indiz dafür, dass das Risswachstum nicht entlang einer Ebene verlief sondern die Richtung immer wieder wechselte, oder mehrere Risse gleichzeitig entstanden waren. Die makroskopischen SRK-Bruchflächen der Stähle A975, P559 und P565 zeigten eine ebenere Beschaffenheit als die der Legierung A220.

#### 4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Abb. 4.16 bis 4.27 zeigen die REM-Aufnahmen der SRK-Bruchflächen der Legierungen A220 und P559 bei unterschiedlichen Prüflasten, in zunehmender Vergrößerung. Beide Stähle weisen transkristalline Spaltflächen auf, was auf einen verformungsarmen Trennbruch schließen lässt. Die fließlinienförmigen, und fächerartigen Strukturen der Bruchflächen sind charakteristisch für TKSRK. Durch die vorangegangene Kaltverformung der Legierungen sind zwar sehr viele und feine Spaltlinien (Stufen) zu sehen, ihre fächerartige Struktur ist jedoch nicht so ausgeprägt, wie es wahrscheinlich im Lösungsgeglühten Zustand der Proben der Fall gewesen wäre [30]. So ist zu erkennen, dass der Stahl A220 trotz seiner geringeren Korngröße (vgl. Tab. 3.3) eine gröbere Struktur der Spaltlinien aufweist als der P559 Stahl höherer Festigkeit. Weiters sind an den Bruchflächen der Legierung A220 vermehrte Fließlinien zu sehen, die in Abb. 4.18.b eingezeichnet sind, deren Orientierung der makroskopischen Risswachstumsrichtung zu folgen scheint. Diese Fließlinien entstehen während des Bruchvorganges, durch duktilen Auseinanderziehen von Bändern zweier sich kreuzender Ebenen d.h. wenn dünne Ligamente teilweise von den Bruchflächen hochgezogen werden [7,28]. Das Bruchbild der Legierung P559 hingegen wirkt spröder, mit schärfer voneinander abgegrenzten Spaltlinien und feinen Gleitstufen, die eher normal zur Risswachstumsrichtung ausgerichtet sind.

An den Bruchflächen waren auch immer wieder kleinere Risse zu sehen, sogenannte Sekundärrisse [19], die an der Legierung A220 vermehrt und in einem größeren Ausmaß auftraten als bei der Legierung P559 (Abb. 4.17. b)

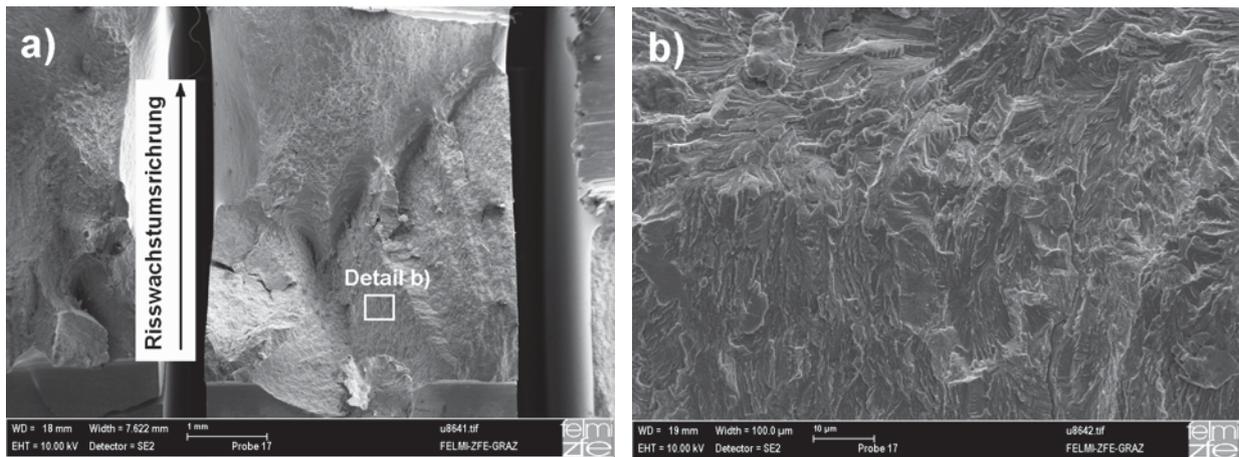


Abb. 4.16: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **A220**, nach einem SRK-Test mit **600 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) im Detail

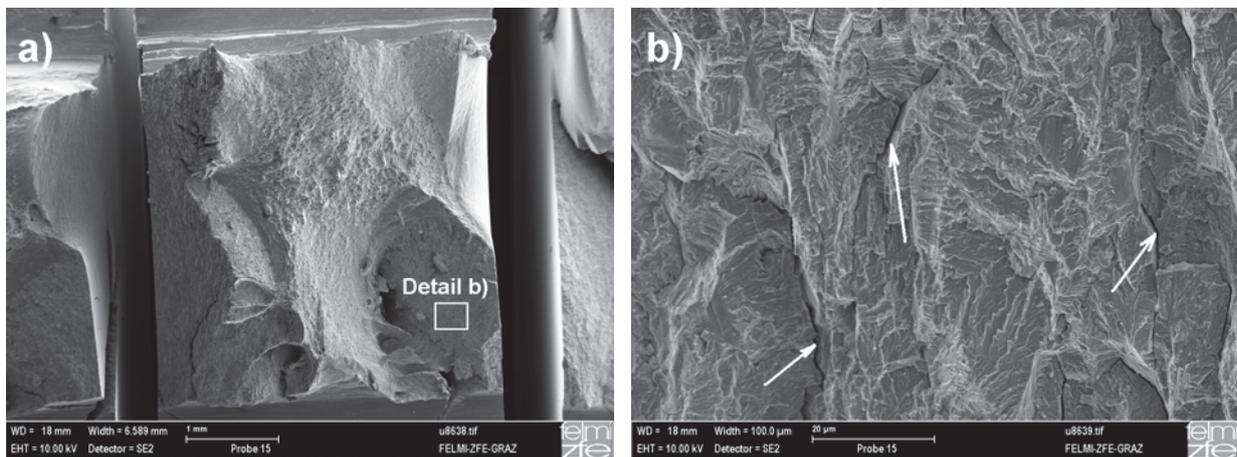


Abb. 4.17: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **A220**, nach einem SRK-Test mit **800 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) Detail Pfeile markieren die Sekundärrisse

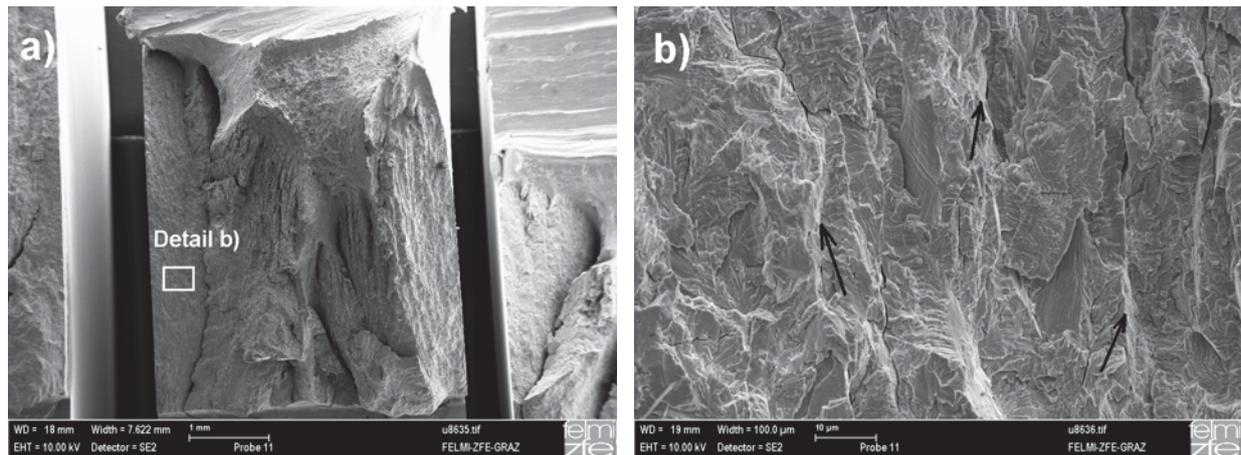


Abb. 4.18: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **A220**, nach einem SRK-Test mit **1300 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) Detail, Pfeile markieren die Fließlinien

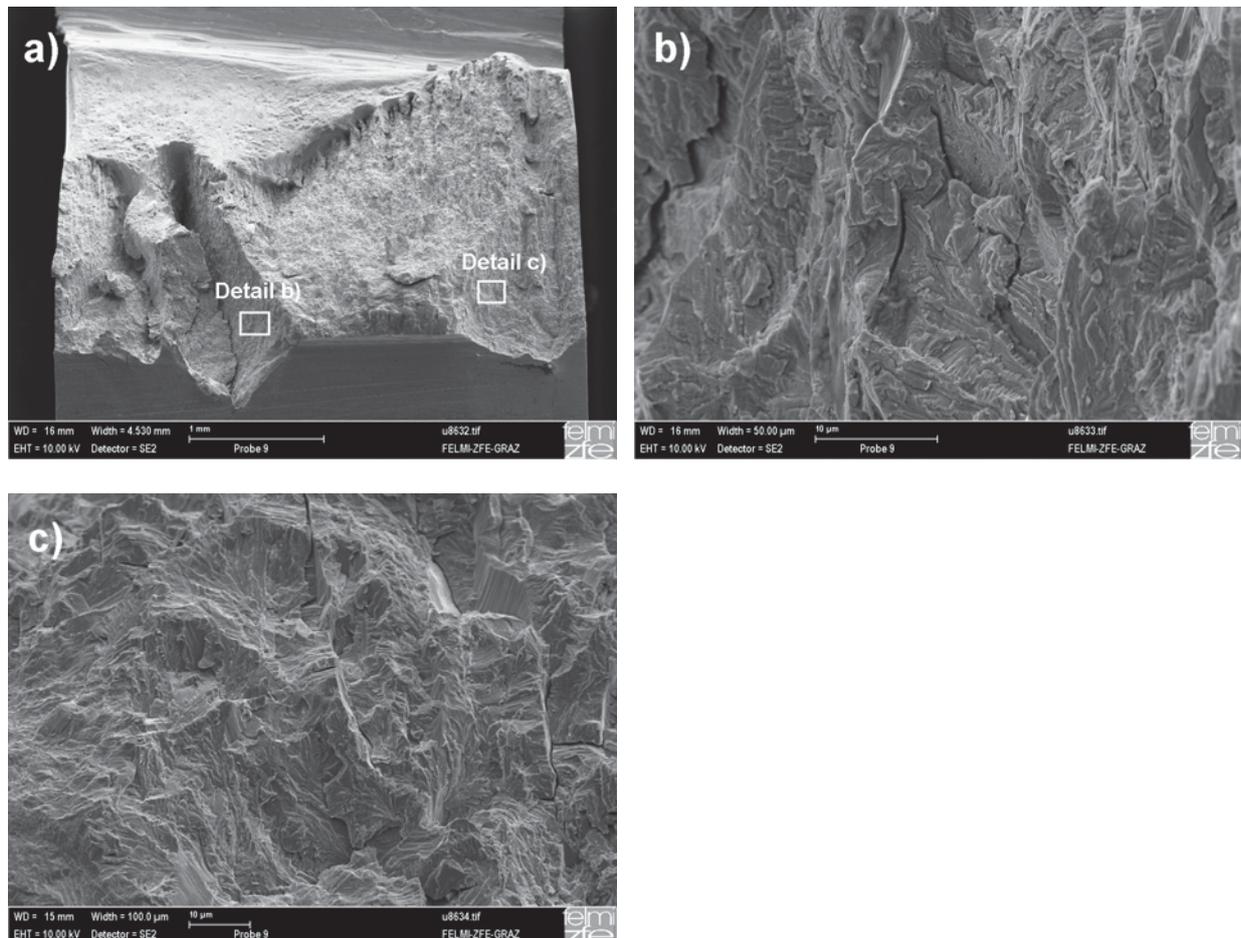


Abb. 4.19: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **A220**, nach einem SRK-Test mit **1400 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) und c) Detail

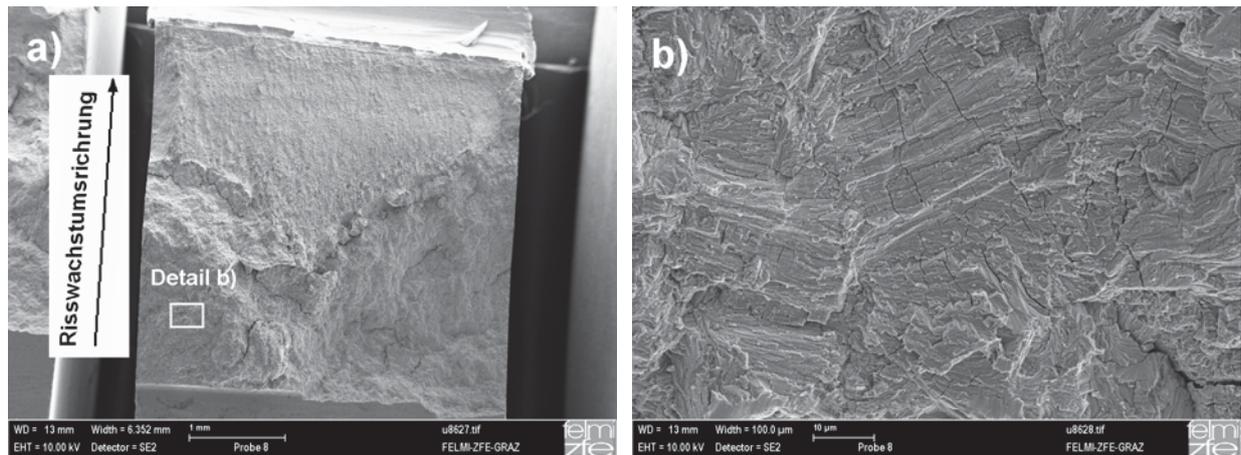


Abb. 4.20: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **P559**, nach einem SRK-Test mit **600 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) Detail

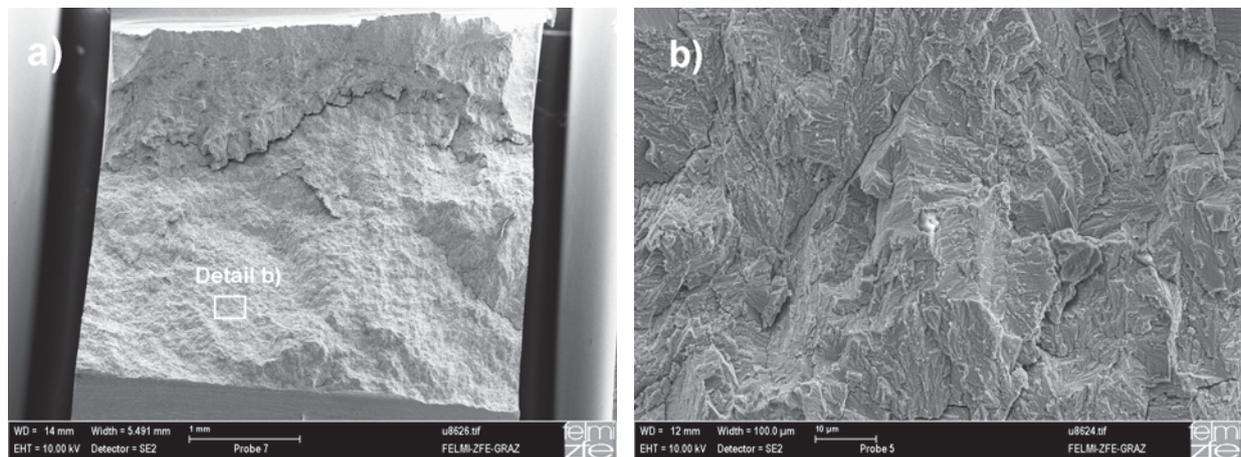


Abb. 4.21: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **P559**, nach einem SRK-Test mit **800 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) Detail

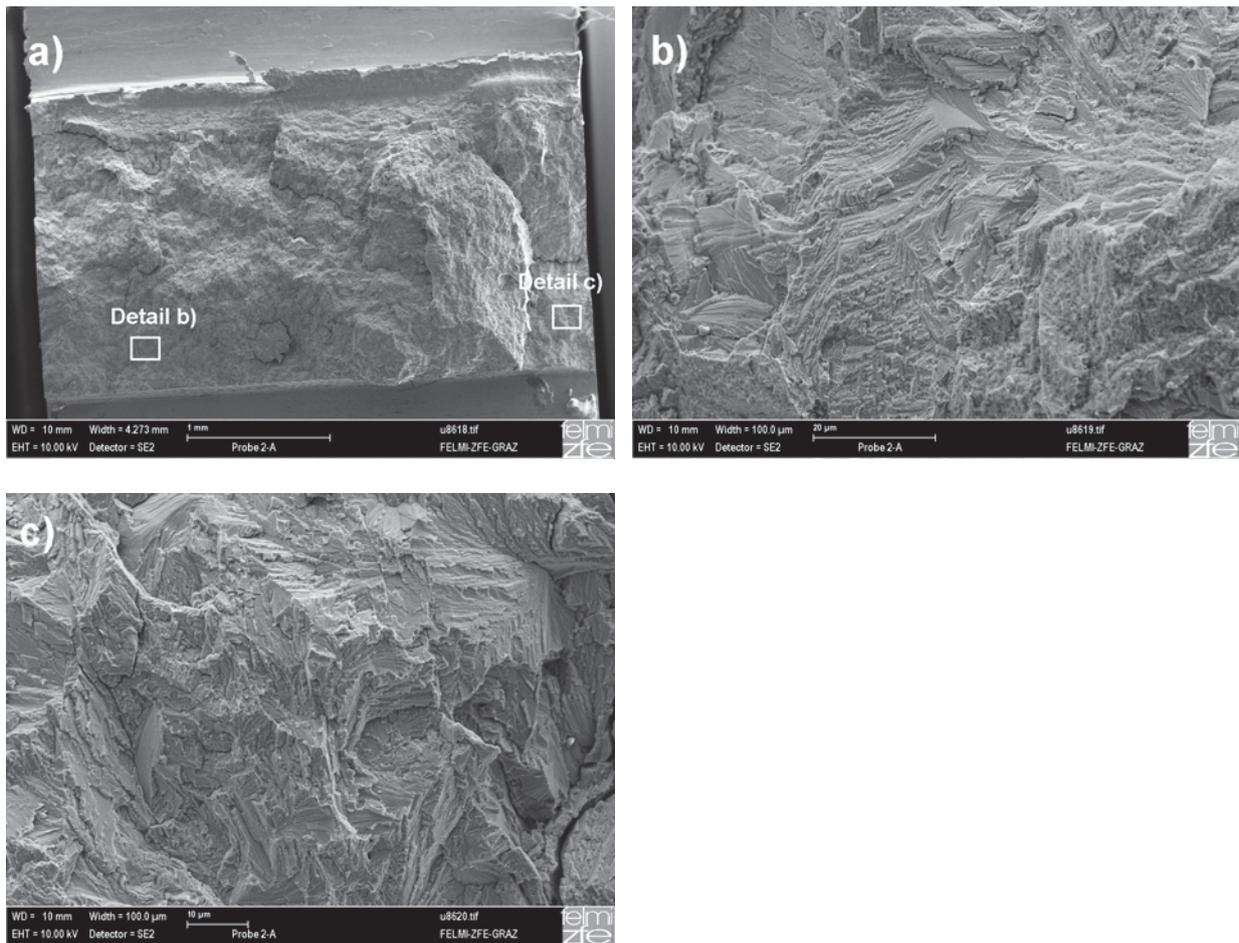


Abb. 4.22: REM-Aufnahme der SRK-Bruchfläche der Legierung **P559**, nach einem SRK-Test mit **1300 N** Prüflast a) gesamte Bruchfläche b) und c) Detail

## 5. Diskussion

### 5.1 Risswachstum im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung

Bei einem Vergleich des SRK-Verhaltens zwischen den Legierungen A220 und A975 wird die Annahme bestätigt, dass durch höhere Gehalte an Cr und Ni sowie Mo die SRK-Beständigkeit verbessert wird (Abb. 5.1). Die geringste Risswachstumsgeschwindigkeit von  $7 \cdot 10^{-9}$  m/s in 45 %  $MgCl_2$ -Lösung bei 145 °C zeigte der höchstlegierte Stahl A975. Sie lag um eine Größenordnung unterhalb jener der Legierung A220.

Auch bei den CrMnN-Stählen zeigte der an Ni höher legierte P565 Stahl gegenüber dem Stahl P559 bei einer Prüflast von 800 N eine geringere Risswachstumsrate.

Cr und Mo verbessern die Passivschichtstabilität, und insbesondere die Beständigkeit gegen Lochkorrosion. Je höher der Ni- und Mo- Gehalt der untersuchten Legierungen ist, desto länger waren auch die Initiierungszeiten bis zum Eintreten des Risswachstums, die an den Zeit-Verlängerungskurven durch ihren Anstieg grob abgeschätzt wurden (Abb. 4.1 bis 4.4).

Es ist anzunehmen, dass der CrNiMo-Stahl A220 in einer aggressiveren  $MgCl_2$ -Lösung, bei höheren Temperaturen, eine höhere SRK-Beständigkeit (bzw. eine geringere Risswachstumsrate) gegenüber dem CrMnN-Stahl P559 aufweist, da das Legierungselement Mn eine schnellere selektive Auflösung als Ni, Cr und Fe durchläuft und damit die Passivschichtstabilität herabsetzt. Abb. 5.1 zufolge, spricht alles für einen ausgeprägten Korrosionseinfluss des GPV-Modells, sodass in diesen Untersuchungen die chemischen Zusammensetzung und die damit verbundene metallische Auflösung die Hauptrolle spielte.

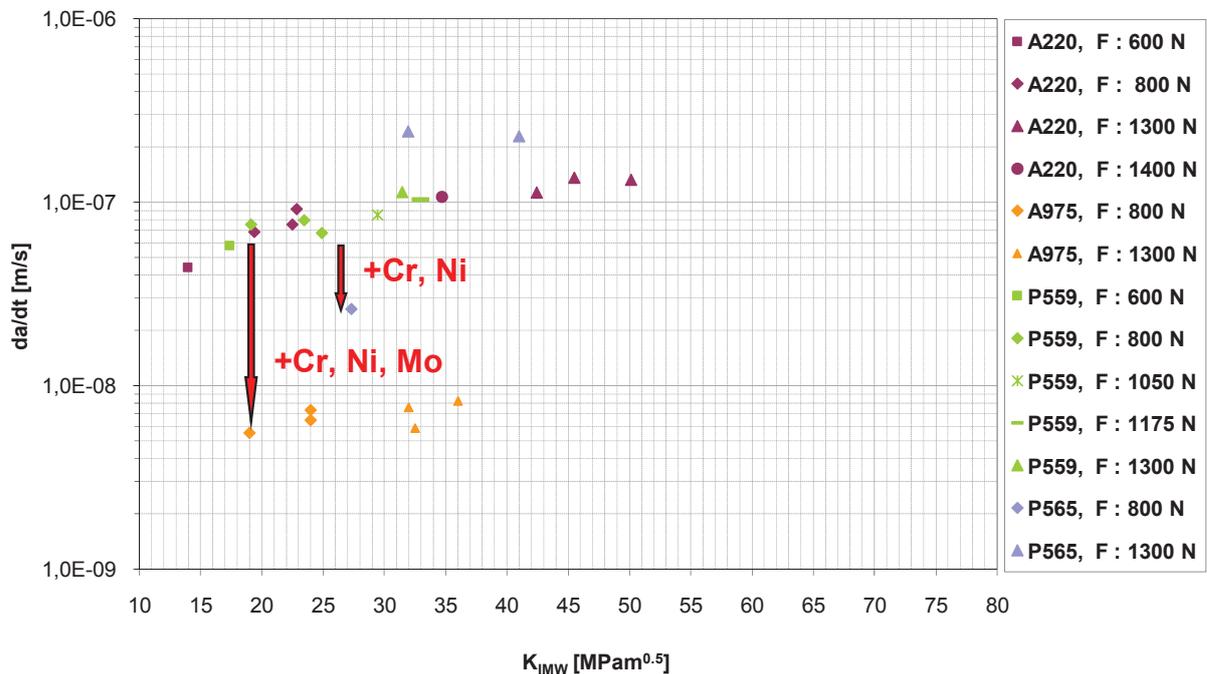


Abb. 5.1: Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Risswachstumsgeschwindigkeit ( $da/dt$ ) der unterschiedlichen Legierungen in 45 Massen%  $MgCl_2$ -Lösung bei 145 °C

Weiters besitzen die Legierungen P559 gegenüber P565 und A975 gegenüber A220 auch einen höheren Stickstoffgehalt. Über das Legierungselement Stickstoff wurde von Shaikh und Schneider [7] berichtet, dass dieses die Passivschichtstabilität erhöht, gleichzeitig aber eine Erniedrigung der Stapelfehlerenergie herbeiführt, wodurch Grobgleiten und die Bildung hoher Gleitstufen begünstigt wird. Jedoch soll der Einfluss Stickstoffs auf das SRK-Verhalten in aggressiven Medien relativ gering sein.

Bei den vorliegenden Untersuchungen spielt der Stickstoff insofern eine Rolle, da er bei den Legierungen zur Ausbildung von Ausscheidungen beigetragen hat, die in den Gefügaufnahmen (Abb. 3.1 bis 3.4) zu sehen sind. Bei der Legierung P565 traten vermehrt große Ausscheidungen an den Korngrenzen auf, die einen Grund für die große Streuung der Zeit-Verlängerungskurven und der daraus ersichtlichen Initialzeiten bis zum Einsetzen des Risswachstums darstellen dürfen.

## 5.2 Risswachstum im Hinblick auf die Festigkeit

Nach dem GPV-Modell sinkt mit zunehmender Festigkeit eines Werkstoffes, die Gleitstufenerzeugungsrate und damit auch die Depassivierungsrate und folglich die Risswachstumsgeschwindigkeit. Trotz der höheren Zugfestigkeit des CrMnN-Stahls P559 von 1300 MPa (bei 150 °C) zeigte dieser gegenüber dem edleren CrNiMo-Stahl A975 mit einer Festigkeit von 990 MPa (bei 150 °C) höhere Risswachstumsraten (Abb. 5.2). Jedoch weisen die Legierungen A975 gegenüber A220 und P559 gegenüber P565 in Abb. 5.2 eine höhere Festigkeit auf, die zur Verringerung der Risswachstumsgeschwindigkeit beigetragen haben sollte.

Bei den CrNiMo-Legierungen geringerer Festigkeit (A220 und A975) traten stark ausgeprägte Makrorissverzweigungen auf. Pro Rissverzweigung reduziert sich der effektive Spannungsintensitätsfaktor vor jeder Riss Spitze zweier gleich langer Rissäste auf den  $1/\sqrt{2}$ -fachen Wert des Ausgangsspannungsintensitätsfaktors, sodass sich die Risswachstumsraten gegenüber einem unverzweigten Riss verringern [8]. Hinzu kommt, dass die ausgeprägtere plastische Deformation vor der Riss Spitze von weniger festen Stählen zu einer Abstumpfung der Riss Spitze führt, was wiederum den Spannungsintensitätsfaktor reduziert. Daher sind die Risswachstumsraten der Legierungen A220 und A975 in Abb. 5.2 gegenüber den CrMnN-Stählen bei zu hohen  $K_I$ -Werten eingetragen. Das Ausmaß dieser Verschiebung kann nicht angegeben werden. Da die Rissfortschrittsraten jedoch sehr flach verlaufen, ist keine signifikante Änderung der Aussagen im Hinblick auf die Rissfortschrittsgeschwindigkeit gegeben. Dies gilt nicht für die  $K_{ISCC}$ -Werte, welche jedoch nicht bestimmt wurden.

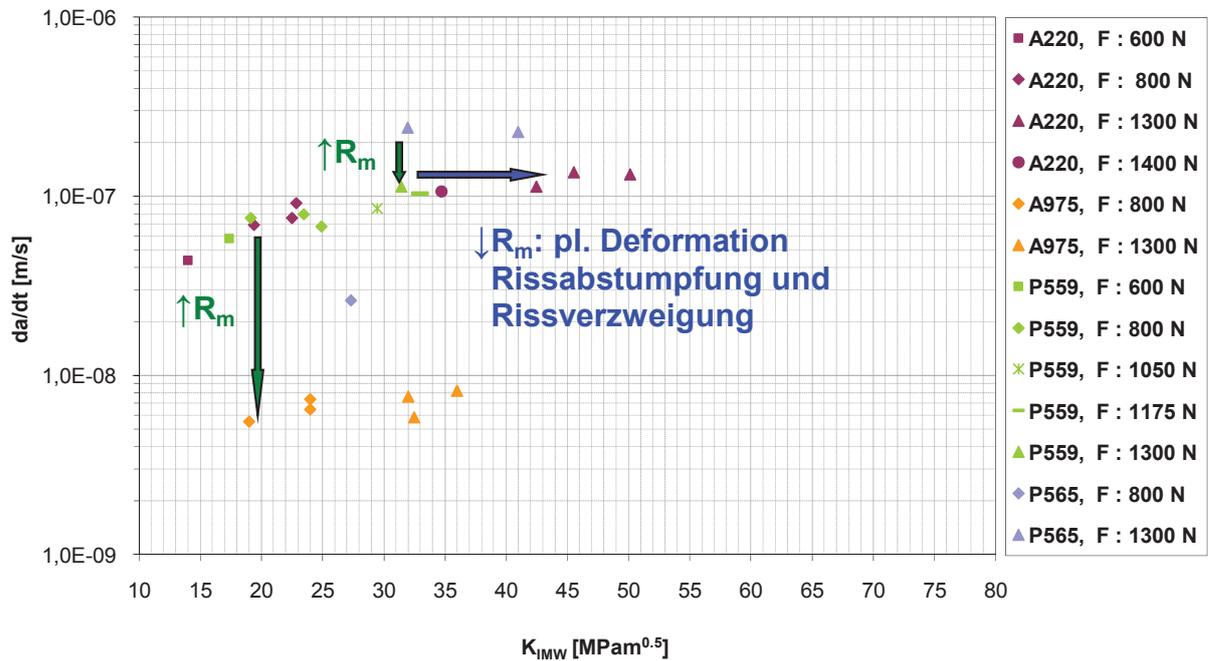


Abb. 5.2: Einfluss der Festigkeit auf die Risswachstumsgeschwindigkeit ( $da/dt$ ) der unterschiedlichen Legierungen in 45 Massen%  $MgCl_2$ -Lösung bei 145 °C

Auch an den Bruchflächen der SRK-Risse in den REM Aufnahmen ist der Einfluss des Festigkeitsunterschiedes zwischen den beiden Legierungen A220 und P599 erkennbar. Während die Bruchfläche der Legierung A220 duktil herausgezogene Fließlinien aufwies (vgl. Abb. 4.18.b beispielsweise), die bevorzugt in Risswachstumsrichtung orientiert waren, waren solche bei der Legierung P559 kaum zu beobachten. An den SRK-Bruchflächen der Legierung P559 (Abb. 4.22.b und 4.22.c) waren hingegen feinere und schärfer voneinander abgegrenzte Spaltlinien zu beobachten, die vermehrt normal zur Rissfortschrittsrichtung orientiert waren. Diese könnten im Zusammenhang mit einem Rissstopp (crack arrestment) bzw. diskontinuierlichen sprunghaften Risswachstum von einigen  $\mu m$  stehen [28]. Ein diskontinuierlicheres Risswachstum der Legierung P559 kann wiederum eine Erklärung für ihren weniger stark ausgeprägten Anstieg der Zeit-Verlängerungskurve gegenüber der Legierung A220 liefern (vgl. Abb. 4.3 und 4.1).

### 5.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Risswachstumsraten aus der Literatur

Tabelle 5.1 liefert einen Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Risswachstumsraten zu den bruchmechanischen SRK-Kennwerten unterschiedlicher Legierungen in  $MgCl_2$ -Testlösungen, die aus der Literatur entnommen wurden. Generell lassen sich kaum Vergleichbarkeiten zwischen den Risswachstumsraten herstellen, da sich die Rahmenbedingungen der SRK-Versuche wie Temperatur der  $MgCl_2$ -Testlösungen, Legierungszusammensetzung sowie Probengeometrien voneinander unterscheiden, dennoch lassen sich Tendenzen und Richtwerte verfolgen.

Tab. 5.1: Vergleich der bruchmechanischen Kennwerte der SRK-Tests aus dieser Arbeit mit jenen aus der Literatur. Abkürzungen: CW: kaltverformt, CLT: Constant Load Test (SRK Versuch unter konstanter Last), CDT: Constant Displacement Test (SRK Versuch unter konstanter Verformung), CT: Compact Tension Probe, DCB: Double Cantilever Beam Probe, TN-DCB: T-Notched Double Cantilever Beam Probe, k.A: keine Angaben verfügbar

Legierung	Festigkeit	Medium, Temperatur	$K_{ISCC}$	da/dt	Prüfmethode/Probe	Quelle
	[MPa]			[MPa $\sqrt{m}$ ]		
A220	971	45% $MgCl_2$ , 145 °C	nicht bestimmt	1.0E-07	CLT/CT	diese Arbeit
A975	1185			7.0E-09		
P559	1471			9.0E-08		
P565	1335			3E-8 bis 2E-7		
17%Cr-16%Mn-2.2%Ni-22%N	k.A	45% $MgCl_2$ , 154 °C	15.5	7.8E-09	CDT/ DCB	[19]
AISI 304	k.A	45% $MgCl_2$ , 154 °C	11.5	7.5E-07	CLT/CT	[19]
AISI 304 L	480	42% $MgCl_2$ , 130 °C	8.0	3-6E-8	CLT,/DCB	[8]
AISI 316	k.A	45% $MgCl_2$ , 154 °C	14.0	5.6E-08	CLT/CT	[19]
AISI 316	0 % CW	44.7% $MgCl_2$ , 154 °C	k.A	7.0E-08	CLT/TN-DCB	[20]
AISI 316	50 %CW	44.7% $MgCl_2$ , 154 °C	12.0	4.7E-07	CLT/TN-DCB	[27,31]
AISI 310	0 % CW	44.7% $MgCl_2$ , 154 °C	k.A	2.0E-08	CLT/TN-DCB	[20]
AISI 310	50 %CW	44.7% $MgCl_2$ , 154 °C	k.A	1.01E-08	CLT/TN-DCB	[31]

Die chemische Zusammensetzung der kaltverformten Legierung A220 ist jener des Stahls AISI 316L ähnlich. In welchem Ausmaß der geringere C-Gehalt und der höhere Verformungsgrad der Legierung A220 gegenüber dem AISI 316 Stahl (50 % kaltverformt) für die etwas geringeren Risswachstumsgeschwindigkeiten beitragen, lässt sich schwer sagen da der Temperaturunterschied der Lösungen 9 °C beträgt.

Bei einer Gegenüberstellung der CrMnN-Stähle stellt sich heraus, dass die nickelhaltige Legierung 17%Cr-16%Mn-2.2%Ni-0.2%N eine um ca. eine Größenordnung niedrigere Risswachstumsgeschwindigkeit besitzt als der Stahl P559 (18%Cr-19%Mn-0.8%N) trotz der höheren Temperatur bei gleicher Konzentration der MgCl<sub>2</sub>-Lösung.

Die Legierungen A975 (27%Cr-29%Ni-3%Mo) und AISI 310 (25%Cr-21%Ni) besitzen bei einem Temperaturunterschied von 9 °C der Testlösungen ähnlich niedrige Risswachstumsraten im Bereich von  $1 \cdot 10^{-8}$  m/s.

Abb. 5.1 stellt die in dieser Arbeit ermittelten Risswachstumsgeschwindigkeiten, jenen für chemisch beständige, austenitische Stähle aus der Literatur gegenüber, obwohl folgende Unterschiede in der Ausführung der SRK-Tests bestehen:

- 1) Temperatur der MgCl<sub>2</sub>-Lösung,
- 2) untersuchte Legierungen,
- 3) Probengeometrie ohne Schwingungsanriss in der vorliegenden Arbeit,
- 4) Ausmessung der Risslängen unter dem Mikroskop nach dem Versuch und folglich die Berechnung einer über die gesamte Versuchszeit gemittelten Risswachstumsrate in der vorliegenden Arbeit,
- 5) Miteinfließen der Initiierungszeit bis zum Eintreten des Risswachstums in die Berechnung der Risswachstumsrate in dieser Arbeit.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die bruchmechanische Charakterisierungsmethode für SRK durchaus vergleichbare Werte liefert und eine sinnvolle Ergänzung zu den eher üblicheren Standzeitversuchen darstellt.

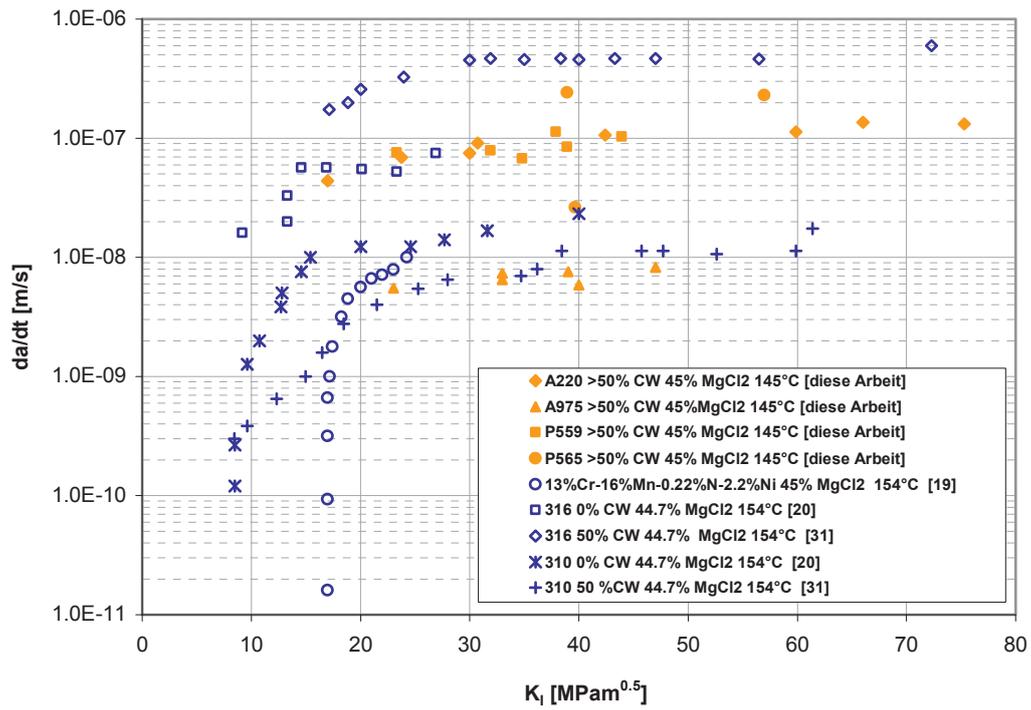


Abb. 5.3: Vergleich der Risswachstumsgeschwindigkeiten in heißer MgCl<sub>2</sub>-Lösung, der in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe mit anderen, aus der Literatur stammenden Legierungen

## 6. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden zwei CrNiMo-Stähle und zwei CrMnN-Stähle unter Anwendung der bruchmechanischen Charakterisierungsmethoden auf ihre SRK-Verhalten in 45 Massen%  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 145 °C geprüft. Dabei wurden Versuche mit konstanter Last an CT-Proben durchgeführt, und die mittlere Risswachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors ermittelt.

Die CrNiMo-Legierung A975 besaß die geringsten Risswachstumsgeschwindigkeiten mit  $7 \cdot 10^{-9}$  m/s, gefolgt von den Legierungen A220 und P559 von je  $1 \cdot 10^{-7}$  m/s. Der Stahl P565 zeigte eine sehr starke Abhängigkeit der Risswachstumsgeschwindigkeiten von der Prüflast bzw. dem Ausgangsspannungsintensitätsfaktor. Seine Risswachstumsrate streute zwischen  $2.7 \cdot 10^{-8}$  m/s und  $2.4 \cdot 10^{-7}$  m/s.

Durch eine Abschätzung der Initialzeiten bis zum Eintreten des Risswachstums konnte folgende Reihung der Initialzeit beobachtet werden: A975 > A220 > P559. Diese korreliert mit zunehmendem Ni-Gehalt der Legierungen.

Korngrenzenausscheidungen wirken sich nachteilig auf das SRK-Verhalten aus, da die Legierung P565 große Streuung der Risswachstumsraten auch innerhalb des gleichen Lastniveaus aufwies.

Unabhängig von den Ausgangsspannungsintensitätsfaktoren war das Bruchaussehen der SRK-Risse der Legierungen A220 und P559 transkristallin.

Die geringeren Festigkeiten der Legierungen A220 und A975 führten zu einer stark ausgeprägten Rissverzweigung, welche eine Abnahme der Treibkraft für das Risswachstum zur Folge hatte.

Den größten Einfluss auf das Risswachstumsverhalten besaß die chemische Zusammensetzung der Legierungen und die damit verbundene Passivschichtstabilität. Damit spricht alles für einen ausgeprägten Korrosionseinfluss des GPV-Modells, sodass an diesen untersuchten Legierungen die metallische Auflösung hinsichtlich der SRK-Beständigkeit die Hauptrolle spielte.

Die in dieser Arbeit ermittelten Risswachstumsraten zeigen vergleichbare Werte mit jenen chemisch beständigen, austenitischen Stählen, die aus der Literatur stammen.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] **H. Blumenauer:** Technische Bruchmechanik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig · Stuttgart, 3. Auflage 1993, S.122, S.17, S.52-56, S.97, S.64-67, S.80-81, S.88, S.122-124
- [2] **H. Kaesche:** Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, 3. Auflage 1990, S.515, S.413, S.436-448
- [3] **M. Panzenböck:** Vorlesungsskriptum Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben, SS 2004, Kapitel Bruchmechanik
- [4] **G. A. Cragnolino, D. S. Dunn, Y. M. Pan, N. Sridhar:** The Critical Potential For Stress Corrosion Cracking of Fe-Cr-Ni Alloys and its Mechanistic Implications, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001, p.90
- [5] **H. P. Rossmannith:** Grundlagen der Bruchmechanik, Springer Verlag Wien New York, 1982, S. 32
- [6] **K. Heckel:** Einführung in die technische Anwendung der Bruchmechanik, Carl Hanser Verlag München Wien, 2. Auflage 1983, S.43-51
- [7] **H. Shaikh, G. George, F.Schneider, K. Mummert, H. S. Khatak:** Stress corrosion studies on nitrogen added AISI 316 stainless steel and its weld metal in a boiling acidified sodium chloride solution using the fracture mechanics approach, Materials and Corrosion 51, 2000, p.719-727
- [8] **M. O. Speidel:** Stress Corrosion Crack Growth in Austenitic Stainless Steel, CORROSION – NACE Vol.33, No 6, June 1977, p.200-202
- [9] **H. Shaikh, H.S. Khatak:** Fracture Mechanic Approach to Stress Corrosion Crack Growth Studies of Austenitic Stainless Steels in Hot Concentrated Chloride Solutions, Proceedings of International Symposium on Material's Ageing and Life Management, October 2000, p.1005-1010
- [10] **F. B. Brown:** Metallurgical Reviews, Review 129, p.171-183
- [11] **A. John Sedriks:** Stress Corrosion Cracking Test Methods, Corrosion Testing Made Easy Volume1, p.53-54
- [12] **L. L Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein:** Corrosion Volume1: Metal/Environment Reactions, Butterworth-Heinemann, p.8:226-230, p.8:66-75
- [13] **W. Dietzel:** Zur Anwendung bruchmechanischer Methoden bei der Untersuchung des Umgebungseinflusses auf die Rissausbreitung bei zügiger Beanspruchung, Dissertation, Technische Universität Hamburg, 1990
- [14] **H. S. Khatak:** Applications of Fracture Mechanics in Stress Corrosion Cracking and Introduction of Life Prediction Approaches, Corrosion of Austenitic Stainless Steels, by H. S. Khatak and Baldev Raj, Woodhead Publishing, 2002, p.196-208
- [15] **E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen:** Korrosionsschadenkunde, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1998, S.349-363

- [16] **M. O. Speidel:** Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in NaCl Solutions, Metallurgical Transactions A Volume 12A, May 1981, p.779-789
- [17] **M. O. Speidel, Ruth Madgowski:** Prediction of Stress Corrosion Crack Growth in Service, Based on Laboratory Data, TMS (The Minerals, Metals & Material Society), 2001, p.181-184
- [18] **R. M. Pedrazzoli, M. O. Speidel:** Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels, Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Cincinnati, Ohio, October 1991, p.341-351
- [19] **N. A. Mariano, D. Spinelli:** Stress corrosion cracking in stainless steels used in drill collars, Materials Science and Engineering A 285, 2004, p.212-219
- [20] **R. C. Newmann, A. Mehta:** Stress Corrosion Cracking of Austenitic Steels, EICM Proceedings, p.496, p.500
- [21] **B. F. Brown:** The application of fracture mechanics to stress corrosion cracking, Metallurgical Reviews, Review 129, p.171-183
- [22] **K. Risch:** Maßnahmen gegen die chloridbedingte Spannungsrisskorrosion austenitischer Stähle, Werkstoffe und Korrosion 36, 1985, S.55-63
- [23] **M. Helie, D. Desjardins, M. Puiggali, M. C. Petit:** Influence of temperature and concentration of MgCl<sub>2</sub> solutions on the stress corrosion cracking of type 18-10 stainless steels, Proceedings of the "International Congress on Metallic Corrosion", Vol. 3, Toronto, June 1984, p.591-597
- [24] **A. Devasenapathi, R. C. Prasad, V. S. Raja:** Passivation and stress corrosion cracking tendency of manganese stainless steels, Journal of material science 31, 1996, p.3989-3993
- [25] **A. Devasenapathi, M. Asawa:** Effect of high Mn on SCC behaviour of an austenitic stainless steel in 42% boiling MgCl<sub>2</sub> solution, Journal of materials science letters 16, 1997, p.1363-1365
- [26] **J. E. Truman:** The influence of chloride content, pH and temperature of test solution on the occurrence of stress corrosion cracking with austenitic stainless steel, Corrosion Science Vol. 17, 1977, p.737- 746
- [27] **A. J. Russel, D. Tromans:** A Fracture Mechanics study of Stress Corrosion Cracking of Type-316 Austenitic Steel, Metallurgical Transactiona A. Volume 10A, 1979, p.1229-1238
- [28] **H. S. Khatak, J. B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez:** Studies on the Influence of Metallurgical Variables on the Stress Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Solution Using Fracture Mechanics Approach, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 27A, 1996, p.1313-1325
- [29] **P. Muraleedharan:** Metallurgical Influences on Stress Corrosion Cracking, Corrosion of Austenitic Stainless Steels, by H. S. Khatak and Baldev Raj, Woodhead Publishing, 2002, p.145-163
- [30] **T. J. Smith, R. W. Staehle:** Role of Slip step Emergence in the Early Stages of Stress Corrosion Cracking in Face Centered Iron-Nickel-Chromium Alloys, Corrosion 23, 1976, p.117-129

- [31] **A. J. Russel, D. Tromans:** Stress corrosion Cracking of Austenitic Steels - Region II Behavior, Metallurgical Transactiona A. Volume 12A, 1981, p.613-620