

# Diplomarbeit

zum Thema

## Untersuchungen zur interkristallinen Korrosion der Nickelbasislegierung Alloy 625

Erstellt für *voestalpine Grobblech* GmbH, Linz

## Danksagung

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

In erster Linie möchte ich mich bei meinem Betreuer Ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori für seine großartige Betreuung und Unterstützung während der Zeit der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Für die Bereitstellung des Themas dieser Diplomarbeit danke ich Herrn Dipl.-Ing. Rainer Grill von der Firma *voestalpine Grobblech GmbH, Linz*.

Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Thomas Meisel, Leiter des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie, spreche ich meinen Dank aus für die Möglichkeit der Durchführung der Diplomarbeit sowie der Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der verwendeten Gerätschaften.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Hubert Falk und den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie für die freundliche Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

An dieser Stelle bedanke ich mich bei meiner Familie, die mich während der gesamten Studienzeit und der Verfassung der Diplomarbeit begleitet und unterstützt hat.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1. Aufgabenstellung .....	1
1.2. Plattierte Bleche .....	2
1.2.1. Allgemeines .....	2
1.2.2. Bleche der voestalpine Grobblech GmbH.....	3
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>6</b>
2.1. Ni- Basislegierungen.....	6
2.2. Verfestigungsmechanismen in Ni-Basislegierungen.....	8
2.2.1. Mischkristallverfestigung .....	8
2.2.2. Ausscheidungshärtung.....	8
2.2.3. Karbidverfestigung.....	11
2.3. Wärmebehandlung $\gamma'$ - gehärteter Ni-Basislegierungen .....	13
2.3.1. Lösungsglühung .....	14
2.3.2. Aushärtungsglühung.....	15
2.4. Elektrochemische Korrosion.....	16
2.4.1. Allgemeines .....	16
2.4.2. Interkristalline Korrosion (IK) von Ni-Basislegierungen.....	19
2.5. IK - Prüfverfahren für korrosionsbeständige Werkstoffe .....	20
2.5.1. Auslagerungstests .....	20
2.5.1.1. Oxalsäure - Verfahren nach ASTM A262 Methode A .....	22
2.5.1.2. Eisensulfat – Schwefelsäure - Verfahren (Streicher-Test) .....	22
2.5.1.3. Salpetersäure – Verfahren (Huey-Test) nach DIN 50 921-A und ASTM A262 Methode C.....	23
2.5.1.4. Kupfer – Kupfersulfat – Schwefelsäure – Verfahren (Strauß-Test) nach DIN 50 914-A und ASTM A262 Methode E und F.....	24
2.5.1.5. Verfahren nach SEP 1877 .....	25
2.5.2. Elektrochemische Potentiokinetische Reaktivierung (EPR).....	26
2.5.2.1. Allgemeines.....	26
2.5.2.2. Prüfvarianten.....	32
2.5.2.3. Wichtige veränderbare Parameter in der Praxis .....	34
2.6. Werkstoff Nicrofer 6020 hMo – Alloy 625 .....	37
2.6.1. Anwendungen.....	37
2.6.2. Eigenschaften .....	37
2.7. Zusammenfassung.....	42

<b>3. Praktische Durchführung</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1 Untersuchte Werkstoffe</b> .....	<b>43</b>
3.1.1. Charakterisierung des ungeprüften Probenmaterials.....	44
<b>3.2 Versuchsaufbau und -durchführung</b> .....	<b>52</b>
3.2.1. Streicher-Test nach ASTM G28, Methode A.....	52
3.2.2. EPR-Test nach ASTM G108, Methode A.....	54
<b>3.3 Ergebnisse</b> .....	<b>59</b>
3.3.1. Abtragsraten der Streicher-Tests .....	59
3.3.2. EPR-Kurven und Ir/Ia-Verhältnisse .....	61
3.3.3. Auswertung der geprüften Proben .....	67
<b>4. Diskussion</b> .....	<b>83</b>
4.1. Lösungsgeglühte Zustände entlang der Isochronen bei 2h.....	84
4.2. Lösungsgeglühte Zustände entlang der Isothermen bei 800°C.....	89
4.3. Stabilgeglühte Zustände entlang der Isothermen bei 740°C.....	92
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>95</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>97</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>101</b>

# **1. Einleitung**

## **1.1. Aufgabenstellung**

Die Firma **voestalpine Grobblech GmbH** produziert neben Röhren-, Offshore-, Kesselblechen und anderen auch korrosionsbeständige plattierte Bleche. Plattierte Bleche sind Verbundwerkstoffe mit metallurgischer Bindung zwischen Trägerwerkstoff und Auflagewerkstoff. Der Auflagewerkstoff aus einem hochlegierten Material dient hauptsächlich als Korrosionsschutz, das Grundmaterial aus einem Kohlenstoffstahl besitzt ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. Moderne thermomechanische Umformprozesse zur Einstellung optimierter mechanischer Eigenschaften finden zumindest teilweise in einem für viele hochbeständige Werkstoffe kritischen Temperaturintervall statt. Dabei ist stets die Gefahr der Sensibilisierung des Auflagematerials durch Ausscheidung unterschiedlicher Phasen gegeben. In der Anwendung und zuvor bei der Qualitätskontrolle muss daher der interkristallinen Korrosion Aufmerksamkeit geschenkt werden, die in aggressiven Medien an sensibilisiertem Material auftreten kann. Um die interkristalline Korrosion zu untersuchen, werden im Allgemeinen konventionelle Auslagerungstests durchgeführt, die allerdings viel Zeit in Anspruch nehmen.

Aus diesem Grund besteht die Notwendigkeit einen Korrosionstest einzuführen, der in kurzer Zeit durchführbar ist, um eine schnellere Qualitätskontrolle zu ermöglichen. Einen Schnelltest stellt die elektrochemische potentiokinetische Reaktivierungsmethode (EPR) nach ASTM G108 dar, wobei dieser Standard ausschließlich für korrosionsbeständige Stähle des Typs AISI 304 und 304L konzipiert ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die EPR-Methode für eine Ni-Basislegierung zu modifizieren und die Ergebnisse mit den Ergebnissen des derzeit durchgeführten 120 Stunden Tests nach ASTM G28-A (Streicher-Test) zu vergleichen. Bei der zu untersuchenden Legierung handelt es sich um den Werkstoff Nicrofer 6020 (Alloy 625),

---

der unter verschiedenen Bedingungen sensibilisiert wurde. Diese Sensibilisierung erfolgte bei unterschiedlichen Zeiten und Temperaturen an zuvor lösungsgeglühtem bzw. stabilgeglühtem Material.

## ***1.2. Plattierte Bleche***

### ***1.2.1. Allgemeines***

Aus Kostengründen werden in der Erdöl- und Erdgasindustrie bevorzugt un- bis niedriglegierte Kohlenstoffstähle verwendet, sofern nicht höchste Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit gestellt werden.<sup>[1]</sup>

Um bei Anwendungen, die eine hohe Beständigkeit des Werkstoffs an das angreifende Medium erfordern, die Materialkosten zu senken, werden zunehmend plattierte Bleche eingesetzt. Dabei bringt man auf einen kostengünstigen C-Stahl (Trägerwerkstoff) ein dünnes Blech (Auflagewerkstoff) aus hochlegiertem korrosionsbeständigem Material („CRA“ – Corrosion Resistant Alloy) auf. Dieser Verbund ist damit eine optimale Kombination aus Festigkeit, die vom Grundmaterial gewährleistet wird, und Korrosionsbeständigkeit, die der Auflegewerkstoff liefert. Die spezielle Herausforderung beim Herstellen der Bleche liegt demnach im gleichzeitigen Aufrechterhalten der Korrosionsbeständigkeit des Auflegewerkstoffs sowie der mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs.<sup>[2]</sup>

Der Grundwerkstoff muss sich durch gute Schweißbarkeit und Zähigkeit für eine leichte Verarbeitbarkeit ausweisen, während der Auflegewerkstoff durch seine hohe Korrosionsbeständigkeit in Form von ferritischen und austenitischen nichtrostenden Stählen, Nickel und Nickel-Basislegierungen, Kupfer und Kupfer-Nickel-Legierungen sowie Titan für eine lange Lebenszeit des Bauteils sorgen soll. Die Bleche werden unter Berücksichtigung des Auflegewerkstoffes umgeformt, wobei in einigen Fällen noch eine Wärmebehandlung (WBH) nach dem Umformen erfolgen muss. Hochlegierte

Auflagewerkstoffe hingegen erreichen ihre optimalen Korrosionseigenschaften erst durch besondere Temperaturführungen.<sup>[3]</sup>

### **1.2.2. Bleche der voestalpine Grobblech GmbH**

Es existieren verschiedene Methoden um Bleche zu plattieren, darunter Walz-, Auftrags- und Sprengplattieren. Die **voestalpine Grobblech GmbH** ist führender Produzent von thermomechanisch gewalzten Konstruktionsstählen für Offshore Plattformen, sauergasbeständige Röhrenbleche und hochfeste Tiefseebleche für Pipelines.

Die Bleche zu walzen ist die gängigste Methode, da sie große wirtschaftliche Vorteile und technische Überlegenheit gegenüber den anderen Plattierarten aufweist, wie beispielsweise größere lieferbare Abmessungen als beim Sprengplattieren und gleichmäßigere Oberflächen als beim Auftragsplattieren. Auf diese Weise hat der Werkstoff "Walzplattiertes Blech" eine vielfältige und vermehrte Anwendung in der Petrochemie, Öl- und Gasförderung, chemischen Industrie, Umwelttechnik, Lebensmittelindustrie und in vielen anderen Bereichen gefunden. Zusätzliche weitere Vorteile ergeben sich aus der wirtschaftlichen Alternative der Bleche zu teuren hochlegierten Vollblechen, aus den geringeren Wandstärken und der besseren Verarbeitbarkeit gegenüber Vollblechen.

Die **voestalpine Grobblech GmbH** erzeugt unter anderem die Grundwerkstoffe Baustähle, Feinkornbaustähle, Kesselbaustähle, Röhrenstähle und Schiffsbaustähle in Form von Blechen, die dann wiederum mit Auftragswerkstoffen wie nichtrostenden- und hitzebeständigen Stahlsorten, Sonderstählen und Nichteisenmetallen und -legierungen (z.B. Cu, Ni-Basislegierungen) plattiert werden.<sup>[3]</sup>

Den Herstellungsprozess dieser Bleche stellt die Abb. 1a und b ausführlich dar.

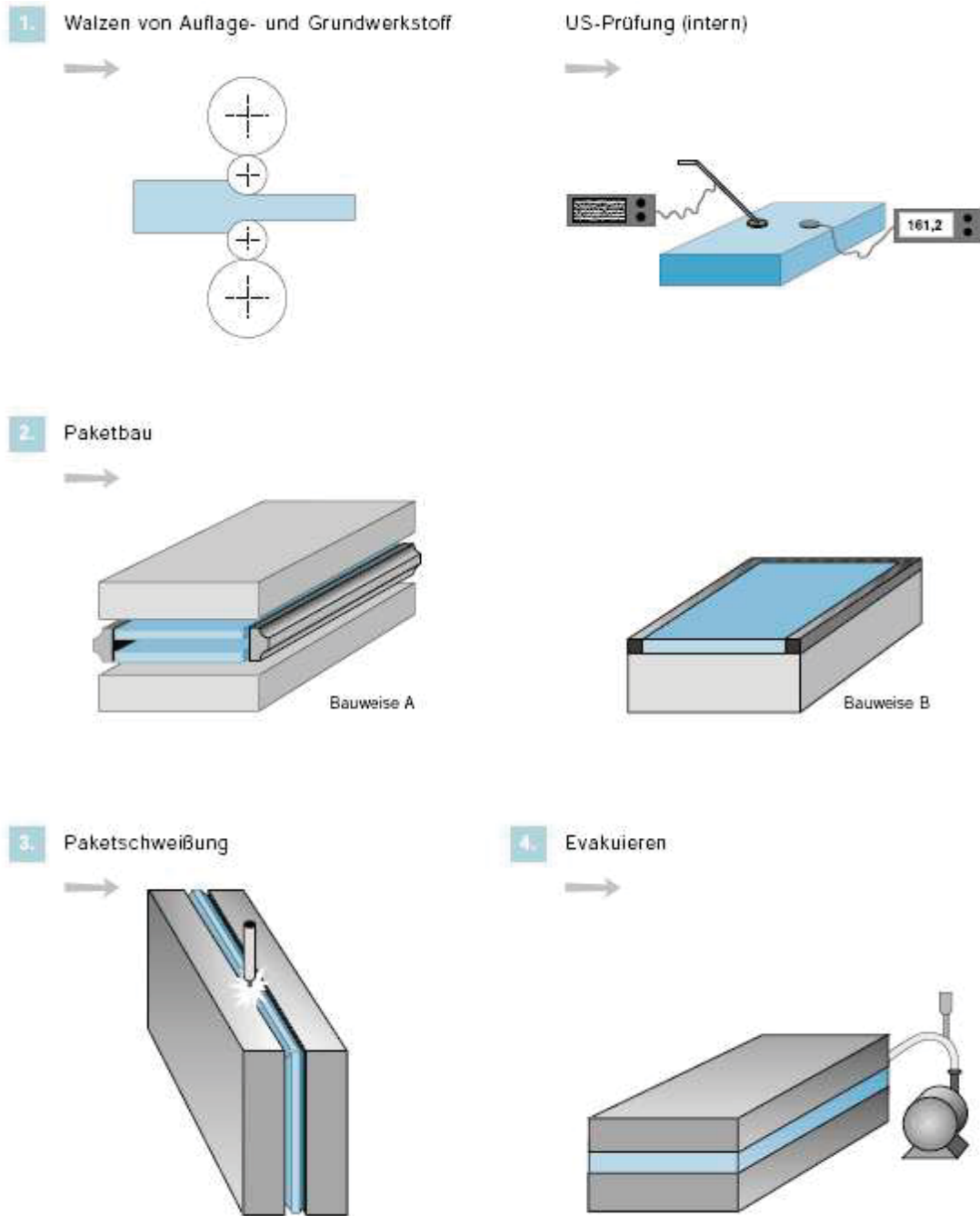


Abb. 1a: Herstellprozess plattierter Bleche der voestalpine Grobblech GmbH <sup>[3]</sup>



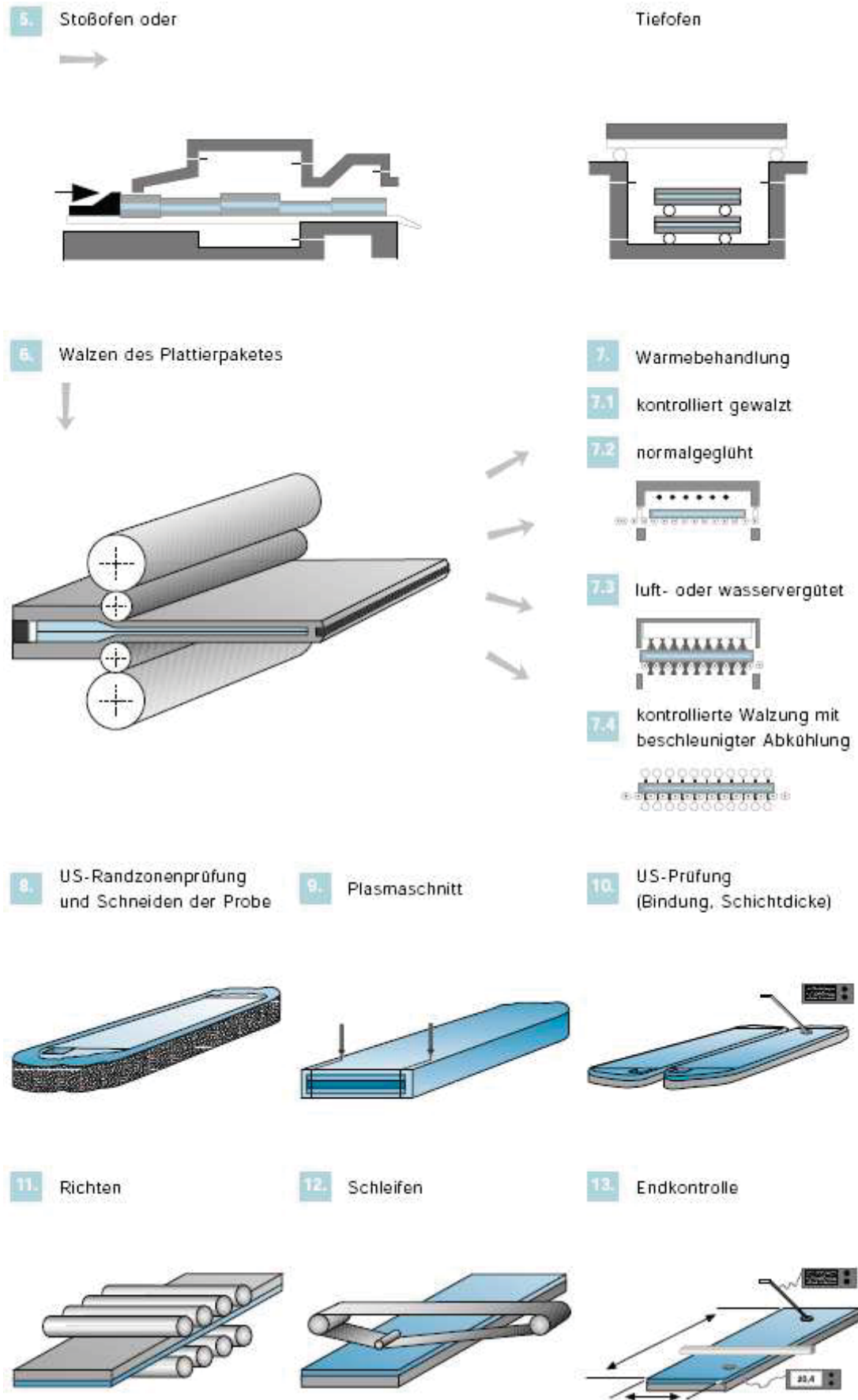


Abb. 1b: Fortsetzung des Herstellprozesses plattierter Bleche der voestalpine Grobblech GmbH<sup>[3]</sup>

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Ni- Basislegierungen

Da sich die vorliegende Arbeit in den folgenden Kapiteln auf eine Ni-Basislegierung konzentriert, wird des Weiteren speziell auf die Familie der Ni-Basislegierungen als Auflegewerkstoff eingegangen.

Entwickelt wurden Ni-Basislegierungen in erster Linie für den Gasturbinenbau, für die Luftfahrt und für Kraftwerke. Da hohe Wirkungsgrade nur durch höhere Verbrennungstemperaturen ab 500°C erreicht werden können, war es unerlässlich sich auf die Entwicklung hochtemperaturbeständiger Werkstoffe zu konzentrieren.

#### Vor- und Nachteile des Basiselements Ni:

- + Bis zum Schmelzpunkt durchgehend kubisch-flächenzentrierte Struktur → keine gitterstabilisierenden Elemente wie Fe oder Co nötig
- + Cr und Al sind in hohen Gehalten bis zu hohen Temperaturen löslich → hoher Korrosionsschutz möglich
- + Im Hochtemperaturbereich hohe Festigkeitssteigerung durch Legierungsmaßnahmen wie z.B. Teilchenhärtung möglich
- Schmelzpunkt liegt bei 1455°C (am niedrigsten von allen Basiselementen), durch Legieren weiter abgesenkt → hohe homologe Temperaturen wirksam, 1150°C für längere Zeit nicht überschreitbar
- Temperaturleitfähigkeit ( $\lambda$ ) gering, thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ) hoch → Eintreten thermischer Ermüdung bei sehr hohen Temperaturen<sup>[4]</sup>

Ni ist als ein sehr vielfältiges Metall bekannt. Durch seine hohe Löslichkeit in anderen Metallen, wie Eisen, Chrom oder Kupfer, sind viele Legierungskombinationen möglich.<sup>[5]</sup>



## 2.2. Verfestigungsmechanismen in Ni-Basislegierungen

Die hohe Löslichkeit vieler Elemente in Ni macht verschiedene Verfestigungsmechanismen möglich. Aus diesem Grund wird in Tab. 1 veranschaulicht, wie die einzelnen Legierungselemente in den Ni-Basislegierungen wirken.

**Tab. 1:** Wirkungsweise verschiedener Legierungselementen in Hochtemperaturlegierungen auf Ni-Basis<sup>[5]</sup>

Effekt	Elemente																
	Cr	Mo	Co	Fe	W	Ti	Ta	C	N	Ni	Nb	Al	La	Th	B	Zr	
Mischkristallverfestigung	x	x	x	x	x												
Karbidbildung MC		x			x	x	x				x						
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	x																
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	x	x			x												
M <sub>6</sub> C		x			x												
Karbonitridbildung M(CN)								x	x								
γ' - Ni <sub>3</sub> (Al,Ti)-Bildung						x						x					
Erhöhung d. Lösungstemperatur v. γ'			x														
Ausscheid.härtung u/o Bild. intermet. Phasen						x					x	x					
γ''-Bildung (Ni <sub>3</sub> Nb)											x						
Oxidationsbeständigkeit	x											x					
Heisskorrosionsbeständigkeit													x	x			
Sulfidierungsbeständigkeit	x																
Erhöhung der Duktilität															x	x	
Korngrenzensegregation								x							x	x	

### 2.2.1. Mischkristallverfestigung

Die Elemente Co, Fe, Cr, Nb, Mo, W und Al sind in Ni Mischkristallverfestiger. Alle Elemente unterscheiden sich im Gitterabstand von Ni um weniger als 13%.<sup>[5]</sup>

Co hat die Eigenschaft, die Stapelfehlerenergie im Mischkristall zu senken, wodurch die Kriechfestigkeit gesteigert wird. Al ist ein stark mischkristallhärtendes Element, sein Anteil in der Matrix ist allerdings aufgrund der γ'-Ausscheidung gering. Mo und W bewirken den deutlichsten Effekt aller Mischkristallverfestiger, da sie sowohl den Diffusionskoeffizienten der Matrix verringern, als auch die elastischen Moduln E und G erhöhen.<sup>[4]</sup>

### 2.2.2. Ausscheidungshärtung

In Ni-Basislegierungen überwiegt der Teilchenhärtungseffekt durch Ausscheidung der intermetallischen γ'-Phase, die in der geordneten kfz – Gitterstruktur auftritt.<sup>[4]</sup>

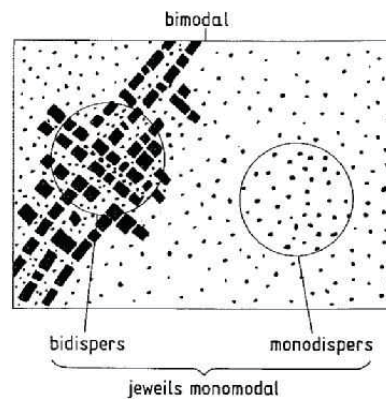
Die Ausscheidung von  $\gamma'$ -Phase [ $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ] in einer hochkonzentrierten Ni-Matrix führt zu einem Anstieg der Festigkeitseigenschaften. Diese besondere intermetallische Phase ist ähnlich der Matrix kubisch flächenzentriert mit einem Gitterabstand, der sich mit nur 1% oder weniger von dem der Matrix unterscheidet, so dass die Phasengrenzfläche kohärent ist ohne oder mit wenigen Fehlpassungsversetzungen in größeren Abständen. Dieser kleine Unterschied in den Gitterabständen erlaubt niedrige Oberflächenenergien und damit thermische Langzeitstabilität.<sup>[5]</sup>

Durch Berücksichtigung folgender Parameter ist eine hohe Kriechfestigkeit zu erzielen:

- $\gamma'$ -Volumenanteil möglichst hoch
- $\gamma'$ -Größe, - Form und – Anordnung optimal
- Vergrößerungskinetik möglichst träge<sup>[4]</sup>

Die Hochtemperaturbeständigkeit nimmt mit steigendem Volumenanteil der  $\gamma'$  - Ausscheidungen im Gefüge zu. Es ist möglich Kornvergrößerung zu verzögern, allerdings müssen dazu Elemente zulegiert werden, die den Volumengehalt an  $\gamma'$  erhöhen, oder Elemente, die langsam in der Ni-Matrix diffundieren, wie z.B. Nb und Ta, um gewünschte Ausscheidungen zu bilden. Die  $\gamma'$ -Phase kommt je nach Anwendung in verschiedenen Volumenanteilen vor, so z.B. beinhalten Blechlegierungen nur einige wenige % und gegossene Einkristall-Schaufelwerkstoffe bis zu 60%.<sup>[4]</sup>

Legierungsverfestigung durch  $\gamma'$  - Ausscheidung ist eine Funktion der  $\gamma'$  - Partikelgröße. Die Härte der Legierung nimmt mit der Partikelgröße zu, die eine Funktion der Temperatur und Zeit ist.<sup>[5]</sup> Wie in Abb. 3 ersichtlich, ist es möglich, dass sich aufgrund von Seigerungen oder Wärmebehandlungsbedingungen unterschiedliche  $\gamma'$  – Größenverteilungen in bestimmten Gefügebereichen und über das ganze Gefüge einstellen.<sup>[4]</sup>



**Abb. 3:** verschiedene Teilchenmodifikationen der  $\gamma'$ -Ausscheidung in der Ni-Matrix<sup>[4]</sup>

Die  $\gamma'$  – Keimbildung ist größtenteils homogen, also verteilen sich die Ausscheidungen relativ gleichmäßig über das gesamte Korn. Im monodispersen Bereich tritt nur eine Größenverteilung auf, im bidispersen treten zwei auf, z. B. große kubische und keine runde Partikel. Wenn im Gefüge sowohl der monodisperse als auch der bidisperse Bereich auftreten, bezeichnet man das als bimodal. Die groben kubischen Ausscheidungen ( $> ca. 0,5\mu m$ ) sollten eher vermieden werden, da im Betrieb die Gefahr einer weiteren Vergrößerung besteht und hyperfeine Teilchen ( $< ca. 0,05\mu m$ ) bewirken nur eine geringe Kriechfestigkeit, so dass runde Teilchen mit mittlerer Größe ( $0,3$  bis  $0,4 \mu m$ ) den höchsten Effekt erzielen. Ausscheidungen von  $\gamma'$  aus dem übersättigten Mischkristall führen zu einer Zunahme der Festigkeit und der Ausscheidungstemperatur, bis hinauf zur Überalterungs- oder Vergrößerungstemperatur. Ab einer Temperatur  $0,6 \cdot T_m$  (Schmelztemperatur) nimmt die effektive Verfestigung ab, da ab hier die Kornvergrößerung eintritt.<sup>[5]</sup>  $Ni_3Al$  weist eine anormale Temperaturabhängigkeit der Festigkeit auf, die sich in einem Maximum der Fließgrenze bei  $800^\circ C$  zeigt.<sup>[4]</sup>

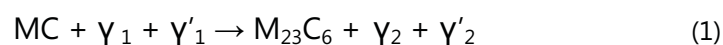
Die  $\gamma'$ - Phase kann in andere  $Ni_3X$  Ausscheidungen umgewandelt werden, wenn die Legierung an Ti, Nb oder Ta übersättigt ist. Ti - reiches metastabiles  $\gamma'$  kann sich zu  $Ni_3Ti$  oder  $\eta$ -Phase (eta) umwandeln, eine hexagonale dichtest gepackte Phase. Die Bildung von  $\eta$ -Phase, die in Form von gröberen Platten oder in Widmannstätten-Anordnung vorliegt, ist unerwünscht, da sie die Zähigkeit, Duktilität, Kerbempfindlichkeit und Ermüdungsfestigkeit des Materials verringern kann.

Weiters führt überschüssiges Nb von metastabilem  $\eta$  zu  $\gamma''$  (raumzentriert-tetragonal), das sich in Form von Plättchen ausscheidet und in mittleren Temperaturbereichen einen hohen Härtingsbeitrag bei ausreichender Duktilität liefert. Eine weitere Umwandlungsstufe ergibt die orthorhombische  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  – Gleichgewichtsphase (Abb. 4), auch  $\delta$ - oder  $\varepsilon$ - Phase genannt, die allerdings unerwünscht ist, da sie zu erhöhter Kerbempfindlichkeit und niedrigerer Ermüdungsfestigkeit führt.<sup>[4]</sup>

### 2.2.3. Karbidverfestigung

Karbide haben prinzipiell drei wichtige Funktionen. Erstens scheiden sich manche Arten an Korngrenzen aus und dienen dazu die Korngrenzen an Ort und Stelle festzuhalten, d.h. sie verhindern oder verzögern Gleiten. Zweitens führen kleine in der Matrix ausgeschiedene Karbide zu einer Verfestigung, wobei dieser Effekt vor allem in Co-Basislegierungen wichtig ist, da sie nicht wie Ni-Basislegierungen durch  $\gamma'$  verfestigt werden können. Drittens verringern Karbide mit Legierungselementen wie Nb, Ti oder W das Ausscheiden unerwünschter Karbide wie z.B. Chromkarbide. Die am häufigsten vorkommenden Karbide sind  $\text{MC}$ ,  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  und  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , wobei M für das karbidbildende Element steht.<sup>[5]</sup>

$\text{MC}$  ist ein Karbid, das bei der Erstarrung zuerst gebildet wird (Primärkarbid) und als thermodynamisch sehr stabil gilt. Es wird unter anderem auch Stickstoff aus der Schmelze aufgenommen, darum handelt es sich hier meistens um Karbonitride  $\text{M}(\text{C}, \text{N})$ . Die  $\text{MC}$  – Teilchen liegen relativ grob in blockartiger Form vor und verteilen sich regellos über die gesamte Matrix, weshalb die mechanischen Eigenschaften des Materials kaum beeinflusst werden.<sup>[4]</sup> Bei thermodynamischen Veränderungen in der Legierung sind die Karbide instabil und wandeln sich langfristig in  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  - Karbide um (Glg. 1).

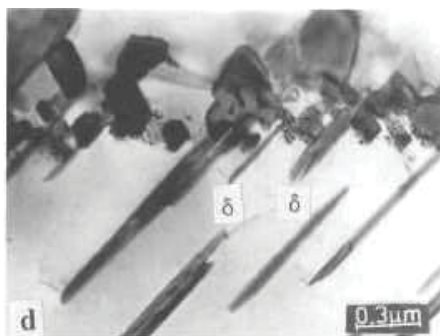


Bei den Phasen  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma'_1$  und  $\gamma'_2$  handelt es sich um leicht unterschiedliche Zusammensetzungen der  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phasen.<sup>[4]</sup> Die  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  scheiden sich in der Umgebung der  $\text{MC}$  und an Korngrenzen aus (Abb. 5), was für eine Erhöhung der Korngrenzenviskosität gegen Korngrenzengleiten hilfreich ist.<sup>[4][5]</sup> Weiters führen

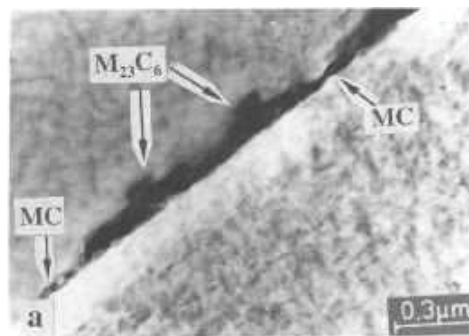
Langzeitbelastungen bei 760 bis 980°C zu ungünstigen  $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen an den Korngrenzenwinkeln und an Zwillingsbändern und -enden (Abb. 6).<sup>[5]</sup> Eine Anordnung von Karbiden entlang der Korngrenzen in globularer Form ist wünschenswert, allerdings treten sie auch in Plättchen, Lamellen oder Filmen auf, die zu einer Versprödung des Materials führen.<sup>[6]</sup> Einzelne Partikel an den Korngrenzen fördern allerdings die Gefahr der Kriechrissinitiierung.<sup>[4]</sup>

$M_6C$  Karbide sind ebenfalls blockartig und befinden sich an den Korngrenzen, wo sie die Korngröße kontrollieren und somit Duktilität und Bruchfestigkeit des Werkstoffs beeinflussen können.<sup>[5]</sup>  $M_6C$  ist das Hauptkarbid in hoch Mo- und W - haltigen Legierungen, sofern die Regel  $(Mo + \frac{1}{2} W) \geq 6$  Masse-% gilt. Aus kinetischen Gründen bildet sich zunächst hauptsächlich  $M_{23}C_6$  aus, bei höheren Temperaturen ist  $M_6C$  allerdings stabiler (Abb. 7).<sup>[4]</sup>

$M_7C_3$  Karbide (überwiegend  $Cr_7C_3$ ) findet man in einigen Co-Basislegierungen bei Temperaturen über 1000°C.<sup>[6]</sup> Sie formen ebenfalls an den Korngrenzen aus und sind nützlich, solange es sich um kleine Partikel handelt. Wenn eine Anhäufung dieser Partikel an den Korngrenzen (Säume) gegeben ist, führt das zu einer Versprödung des Werkstoffs. Dieser Zustand tritt ein, wenn der Werkstoff über eine längere Zeitspanne bei hohen Temperaturen wärmebehandelt wird.<sup>[5]</sup>



**Abb. 4:** TEM-Aufnahme der  $\delta$ -Phase in Nadelform<sup>[7]</sup>



**Abb. 5:** TEM-Aufnahme der  $M_{23}C_6$ - und MC-Karbide an einer Korngrenze<sup>[7]</sup>



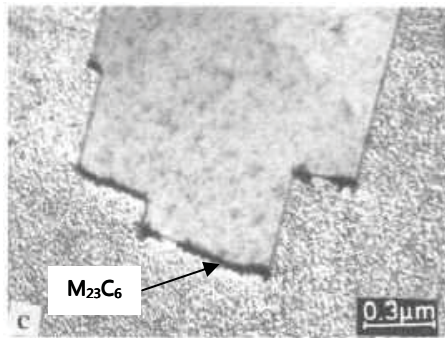


Abb. 6: TEM-Aufnahme von  $M_{23}C_6$ -Karbid an einer inkohärenten Zwillingsgrenze <sup>[7]</sup>

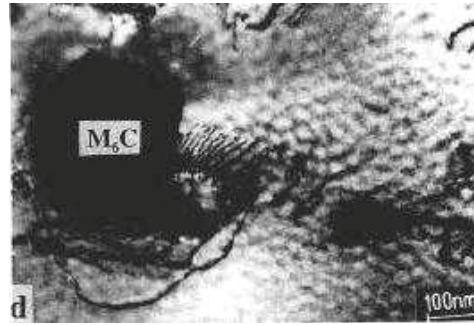


Abb. 7: TEM-Aufnahme eines  $M_6C$ -Karbids in globularer Form <sup>[7]</sup>

### 2.3. Wärmebehandlung $\gamma'$ - gehärteter Ni-Basislegierungen

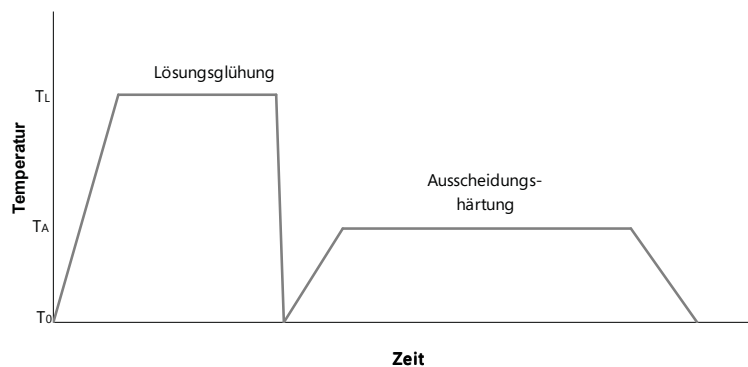
Nachdem sie in ihre Bauteilform gebracht worden sind, werden fast alle  $\gamma'$  – Werkstoffe wärmebehandelt, um die für sie optimalen mechanischen oder auch anderen Eigenschaften einzustellen. Ausnahmen werden nur in Fällen gemacht, in denen die Kosten der Wärmebehandlung die Vorteile überragen. Die wichtigsten Ziele von Wärmebehandlungen sind:

- Einstellung der optimalen  $\gamma'$ -Größe, -Größenverteilung, -Form und -Anordnung
- Ausscheidung harter Teilchen an Korngrenzen
- Homogene Verteilung der Legierungselemente und Reduzierung bzw. Beseitigung von Gusseigerungen
- Abbau von Eigenspannungen aufgrund der Herstellung oder Fertigung
- Einstellung der Korngröße von Knetlegierungen durch Rekristallisation
- Wiederherstellung des optimalen Gefüges und/oder Beseitigung unerwünschter Ausscheidungen nach dem Betrieb
- Veränderung der Korngrenzenmorphologie
- Beseitigung innerer Hohlräume bei überlagertem Druck <sup>[4]</sup>

Im Normalfall die Lösungsglühung bei Temperaturen über 1000°C unter Hochvakuum ( $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  Pa) oder unter Schutzgas, zur Vermeidung übermäßiger Verzunderung, durchgeführt. Da Ni-Basislegierungen keine besonders hohe Temperaturleitfähigkeit

aufweisen können, müssen große Aufheiz- und Abkühlraten vermieden werden, um Eigenspannungen, die Risse oder Verzug hervorrufen können, zu unterdrücken. Aus diesem Grund darf Flüssigkeitsabschreckung nicht angewendet werden.<sup>[4]</sup>

Im klassischen Fall gibt es eine zweistufige Wärmebehandlung, die aus einer Lösungsglühung und der Ausscheidungshärtung besteht (Abb. 8). Modifikationen davon oder weiterführende Wärmebehandlungen gestalten sich für jeden Werkstoff unterschiedlich.<sup>[4]</sup>



**Abb. 8:** Schematisches Zeit - Temperatur Diagramm für eine zweistufige Ausscheidungshärtung <sup>[8]</sup>

### 2.3.1. Lösungsglühung

Bevor die Ausscheidungshärtung eines Materials durchgeführt werden kann, wird eine Lösungsglühung bei hoher Temperatur vorgenommen, um alle Legierungselemente im Gefüge homogen zu verteilen.<sup>[4]</sup>

Wesentlich ist die  $\gamma'$ -Lösungstemperatur, die mit dem Anteil  $\gamma'$ -bildender Elemente und mit dem  $\gamma'$ -Volumenanteil zunimmt. Um diesen Umstand zu verdeutlichen sind einige Ni-Basislegierungen in Tab. 2 angeführt.<sup>[4]</sup>

**Tab. 2:** Ungefähre Lösungstemperaturen in °C von Ausscheidungen in einigen  $\gamma'$  – gehärteten Ni-Basislegierungen <sup>[4]</sup>

Ausscheidung → Legierung ↓		$M_{23}C_6$	$M_6C$	$\gamma'$	MC
Nimonic 80A K		1040...1095	1095...1150	960...980	1200...1250
Nimonic 105 K		1100...1150	-	1020...1060	1200...1250
Nimonic 115 K		1080...1100	-	1140...1160	
Nimonic 263 K		1050...1070	-	910...925	1180
Waspaloy K		1030	-	1050	1230
Udimet 500 K/G		1050...1100	-	1050...1100	1155
Udimet 700 K/G		1075	-	1135	
B 1900 G		960	1130	1150	
IN 100 G		1100	-	1180	
IN 713 LC G			-	1180...1200	
IN 738 LC G		1000	-	1160...1190	
IN 792 G		1000...1050	-	1200...1240	
René 80 G		1045	1070	1150	
CMSX-4 G		-	-	1290...1320	-

K ... Knetlegierung

G ... Gusslegierung

- ... Karbidart existiert in dieser Legierung nicht

Leere Felder ... keine Angaben vorhanden

Bei Knetlegierungen muss der Temperaturbereich zwischen Lösungsglüh- und Solidustemperatur genügend groß sein, da Umformvorgänge sonst nicht möglich wären. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass der  $\gamma'$ -Anteil relativ klein ist, um die Lösungsglüh-temperatur niedrig zu halten. So ist es möglich in Knetlegierungen alle Ausscheidungen bis auf MC und  $M(C, N)$  vollständig zu lösen.<sup>[4]</sup>

### 2.3.2. Aushärtungsglühung

Während der Aushärtungsglühung sollen der gesamte  $\gamma'$ -Anteil, in möglichst optimaler Form, d.h. optimale Größe und Größenverteilung, und die verfestigenden Teilchen, in der Regel  $M_{23}C_6$  und  $M_6C$  Karbide, ausgeschieden werden. Die Karbide sollen danach wie schon erwähnt in globulitischer Form vorliegen. Nach der Lösungsglühung liegt bei Raumtemperatur in vielen Legierungen bereits  $\gamma'$  vor, das einerseits aus der Lösungsglühung (grobes  $\gamma'$ ) selbst stammt, wenn diese unvollständig war, und das andererseits durch die Abkühlung (feines Abkühl- $\gamma'$ ) entstanden ist. Bei der Aushärtungsglühung, meistens bei 850°C über 16 bis 24h, wachsen nun die bereits vorhandenen  $\gamma'$ -Phasen an und neue entstehen (Sekundär- $\gamma'$ ).<sup>[4]</sup> Dieser Effekt führt zu

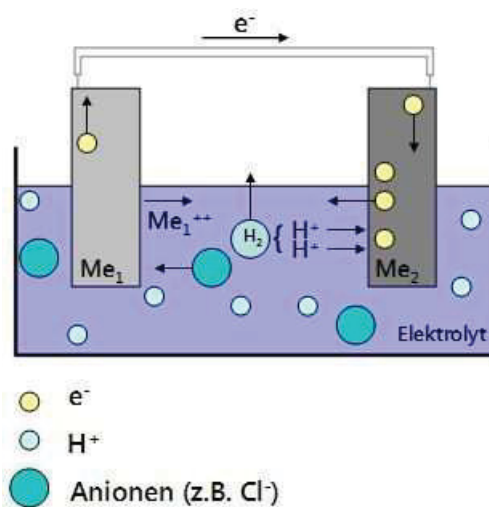
einer ausgeprägten Zunahme von Härte, Streckgrenze und Zugfestigkeit sowie einer Abnahme der Bruchdehnung.<sup>[9]</sup>

## 2.4. Elektrochemische Korrosion

### 2.4.1. Allgemeines

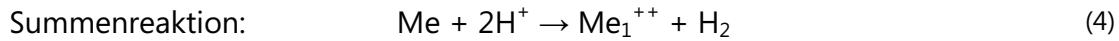
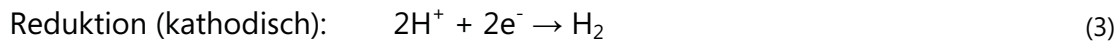
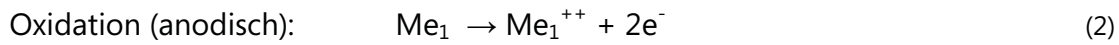
Per Definition ist Korrosion von Metallen die von der Oberfläche ausgehende Beschädigung metallischer Bauteile durch chemische Reaktionen des Metalls mit Bestandteilen der Umgebung. Die Beschädigung der Oberfläche kommt durch den Übergang der Metallatome aus dem metallischen in den nichtmetallischen Zustand chemischer Verbindungen zustande.<sup>[10]</sup>

Eine wichtige Phasengrenzreaktion ist die elektrolytische Korrosion, d.h. die Korrosion an den Phasengrenzen Metall - Elektrolytlösung. Elektrolytlösungen enthalten Anionen und Kationen und sind Ionenleiter (Leiter 2. Klasse, im Unterschied zu Metallen, welche Elektronenleiter sind). Elektrochemische Korrosion in flüssigen Elektrolyten (siehe Abb. 9) zeigt gegenüber chemischer Korrosion bzw. Korrosion in Festelektrolyten bei gleicher Temperatur eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, da der Stofftransport nicht ausschließlich über Diffusion, sondern zumindest teilweise durch Konvektion erfolgt.<sup>[10]</sup>



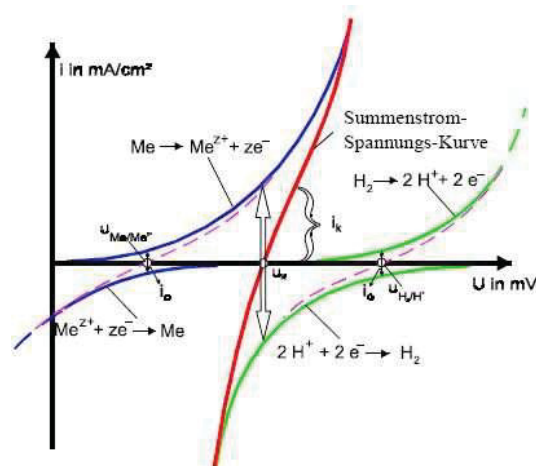
**Abb. 9:** Schema einer einfachen elektrolytischen Zelle, bei der Ionen von Metall 1 in Lösung gehen und Wasserstoff an Metall 2 entwickelt wird; der Stromfluss verläuft im Uhrzeigersinn - außen Elektronentransport, innen Ionentransport

Bei elektrochemischer Korrosion wird das Metall oxidiert und Wasserstoff oder eine andere Spezies im Elektrolyten ( $O_2$ ,  $Fe^{3+}$ , ...) reduziert (Glg. 2-4).



Das Redox-Potential des Elektrolyten muss größer sein als das des Metalls, damit die Metallauflösung stattfinden kann.<sup>[11]</sup>

Die schematische Darstellung dieser Reaktionen wird in Abb. 10 in einer Summenstrom-Spannungs-Kurve gezeigt, die sich aus einer anodischen und einer kathodischen Kurve zusammensetzt.  $U_R$  bezeichnet das Ruhepotential, bei dem die anodische und kathodische Reaktion gleich schnell ablaufen. D. h. hier befindet sich das System mit einer Korrosionsstromdichte  $i_k$  im Gleichgewicht. Bei Potentialen, die größer als  $U_{\text{Me}/\text{Me}^{2+}}$  sind, findet Korrosion am Metall statt.<sup>[11]</sup>



**Abb. 10:** Vollständiges Stromdichte-Spannungsdiagramm einer unter  $H_2$ -Entwicklung korrodierenden Metallelektrode (schematisch)<sup>[11]</sup>

Die entscheidende Größe bei der Untersuchung von Korrosionsvorgängen ist die Korrosionsgeschwindigkeit eines Materials unter bestimmten Bedingungen. Einfach liegen die Bedingungen bei der gleichmäßigen Korrosion vor, weil in diesem Fall die

Korrosionsgeschwindigkeit an allen Stellen der Oberfläche annähernd den gleichen Wert hat. In der Praxis haben allerdings ungleichmäßige Korrosionsarten wie Lochkorrosion, Kornzerfall und Spannungsrisskorrosion die größere Bedeutung.<sup>[10]</sup> Deshalb sind in Tab. 3 die wichtigsten Korrosionsarten und ihre Merkmale kurz zusammengestellt.

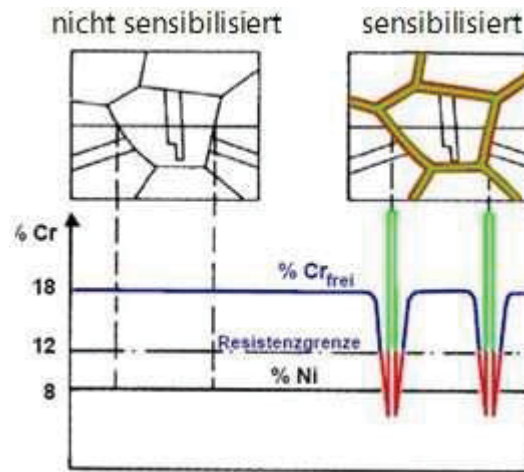
**Tab. 3:** Überblick über verschiedene Korrosionsarten korrosionsbeständiger Werkstoffe mit aggressiven Medien und Abhilfemaßnahmen

Korrosionsarten	Merkmale	Angreifendes Medium	Abhilfe	Bemerkungen
<b>Gleichförmige Korrosion</b>	Annähernd gleichmäßiger Abtrag	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chloridionen</li> <li>▪ HCl, bei hoher Konzentration</li> <li>▪ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei hoher Konzentration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Erhöhen des Cr Gehalts</li> <li>▪ Zulegieren von Mo, Ti, Nb</li> </ul>	Beständig, solange Abtragsrate < 0,1mm/a
<b>Lochkorrosion (Pitting)</b>	Bei passiven Metallen bei Überschreiten eines kritischen Lochfraßpotentials → Lochbildung unter der Deckschicht	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chloridionen</li> <li>▪ (Halogenide)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Absenken des Chloridgehalts</li> <li>▪ Erhöhung des pH-Werts</li> <li>▪ Zulegieren von Cr, Mo, Ni</li> </ul>	Erhöhen der Wirksumme: PREN = %Cr + 3,3% Mo + 16-30%N
<b>Spaltkorrosion</b>	In Spalten → Sauerstoffzufuhr wird behindert, Passivschicht wird nicht voll ausgebildet	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chloridionen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ähnlich wie bei Lochkorrosion</li> <li>▪ Konstruktive Änderung</li> <li>▪ Belüftung</li> </ul>	
<b>Spannungsrisskorrosion</b>	Gleichzeitiges Einwirken von für Werkstoff aggressivem Medium und Zugspannungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chloride</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Erhöhung des Ni Gehalts</li> <li>▪ Verwendung von ferr. oder ferr.-aust. Stählen</li> <li>▪ Abbau von Spannungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Einfluss der Temperatur erheblich, mind. 50°C</li> <li>▪ Tritt nur bei passiven Metallen auf</li> </ul>
<b>Schwingungsrisskorrosion</b>	Gleichzeitiges Einwirken von Schwingungsbeanspruchung und aggressivem Medium	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chloride</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Verwendung von Metallischem Überzug oder Beschichtung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tritt bei aktiven und passiven Metallen auf</li> </ul>
<b>Interkristalline Korrosion</b>	Ausscheidung von Cr-reichen Karbiden an Korngrenzen → Cr-Verarmung → Kornzerfall	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ C-Gehalt senken</li> <li>▪ Ti und Nb-Gehalt steigern</li> <li>▪ Hohe Temperaturen vermeiden</li> </ul>	
<b>Kontaktkorrosion</b>	Abbau eines unedlen Metalls aufgrund eines edleren → Unedles Metall entzieht der Passivschicht des edlen Metalls den Sauerstoff	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Elektrolyt (z.B. Wasser) → Elektronen Transportierendes Medium</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vermeiden eines Mediums, das als Elektrolyt wirkt.</li> <li>▪ Isolieren der beiden Metalle durch Gummi, Kunststoff, Anstrich</li> </ul>	

### **2.4.2. Interkristalline Korrosion (IK) von Ni-Basislegierungen**

Eine Anzahl von Ni-Basislegierungen und andere hochlegierte Werkstoffe neigen, nachdem sie bestimmten sensibilisierenden metallurgischen Bedingungen, wie Wärmebehandlungen oder Schweißprozessen ausgesetzt wurden, in korrosiven Medien zu interkristalliner Korrosion. Der Angriff erfolgt im Allgemeinen aufgrund einer an den Korngrenzen ausgeschiedenen Phase, die entweder selbst korrodiert wird, oder die ihrer Umgebung bei ihrer Bildung Elemente entzieht, die für die Korrosionsbeständigkeit von Bedeutung sind. Diese Phasen sind vor allem Cr-Karbide, die aufgrund der hohen Bindungsaffinität von Cr zu C entstehen, wenn das Material für eine bestimmte Dauer gewissen Temperaturbereichen ausgesetzt wird. Für korrosionsbeständige Stähle liegt dieser Bereich ungefähr zwischen 550 – 800°C und für Ni-Basislegierungen zwischen ca. 750 – 980°C. <sup>[12]</sup> Die Karbide bilden sich bevorzugt an den Korngrenzen aus, da hier der Diffusionskoeffizient erhöht ist und die Keimbildung durch eventuelle vorhandene Verunreinigungen erleichtert wird. <sup>[11]</sup>

Um IK zu vermeiden, werden Stabilisierungsglühungen bei Temperaturen zwischen 900 und 1100°C durchgeführt, bei denen der Kohlenstoff mit Elementen wie Titan oder Niob - durch MC-Ausscheidungen abgebunden wird. Damit steht kaum mehr Kohlenstoff für die Chromkarbidbildung zur Verfügung. Eine andere Methode IK zu vermeiden ist, den Kohlenstoffgehalt der Legierung möglichst niedrig zu halten. Ein Gehalt von weniger als 0,02% ist in den meisten Fällen ausreichend. <sup>[12]</sup> Weiters soll in korrosionsbeständigen Stählen ein Mindestgehalt von 13% Chrom enthalten sein, damit sie eine Passivschicht ausbilden können. Wird dieser Grenzgehalt durch die Bildung der Karbide in den Bereichen um die Korngrenzen unterschritten, sind die entsprechenden Bereiche nicht mehr passivierbar und werden somit durch einen Elektrolyten angegriffen. Abb. 11 zeigt dieses Verhalten schematisch. <sup>[11]</sup>



**Abb. 11** : Schematische Darstellung des Verlaufs der Cr-Konzentration eines nicht sensibilisierten und eines sensibilisierten Stahls mit  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  - Ausscheidungen; im Fall des sensibilisierten Materials sind die Bereiche in der Nähe der Korngrenze stark an Cr verarmt. <sup>[11]</sup>

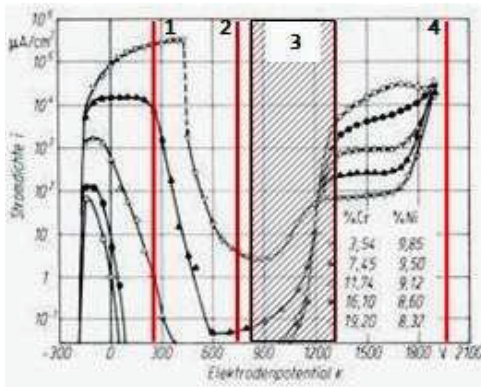
## 2.5. IK - Prüfverfahren für korrosionsbeständige Werkstoffe

Prinzipiell kann man die IK - Prüfverfahren in Auslagerungstests und elektrochemische Methoden einteilen. Im ersten Fall wird die Abtragsrate pro Fläche und Zeit ermittelt. Die Versuche sind zeitaufwendig, d. h. die Versuchsdauer liegt oft bei mehreren Tagen. Im zweiten Fall wird innerhalb kurzer Zeit (oft < 1h) ein Ergebnis erhalten. Weiters können elektrochemische Versuche durch sogenannte Aufsatzzellen auch im Feld am im Betrieb befindlichen Bauteil durchgeführt werden, wobei das Bauteil nur an der getesteten Stelle angegriffen wird.

### 2.5.1. Auslagerungstests

Als Massenverlustverfahren gelten die nachfolgend aufgezählten Methoden. Die ungefähren Potentialbereiche der zu testenden Proben in den Testlösungen sind in Abb. 12 schematisch in einer I-U-Kurve eingezeichnet.





**Abb. 12:** Stromdichte-Potential-Kurven verschiedener Cr-Ni-Stähle in 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25°C) mit Potentialen nichtrostender Stähle in IK-Prüflösungen <sup>[10]</sup>

1. **Strauß-Test:** (DIN 50914, ASTM A262 E und F)  
Cu/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Lösung
2. **Streicher-Test:** (ASTM A262 B; ASTM G28 A)  
Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Lösung  
(ASTM G28 B)  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/HCl/CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-Lösung
3. **Huey-Test:** (DIN 50921, ASTM A262 C)  
HNO<sub>3</sub> – Lösung
4. **Oxalsäure-Ätztest:** (ASTM A262 A)  
Oxalsäure - Lösung

Die angeführten IK-Tests, sind mit Ausnahme des Streicher-Tests für korrosionsbeständige Stähle entwickelt worden. Letzterer wird sowohl für hochlegierte Stähle als auch für Nickelbasislegierungen, speziell hochchromhaltige, herangezogen.

Der Streicher-, der Huey- und der Strauß-Test mit 50%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Methode F) sind Massenverlustverfahren, die eine quantitative Gegenüberstellung der untersuchten Proben ermöglichen, während der Strauß-Test mit 16%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (DIN 50914 und ASTM A262 Methode E) nur eine optische Untersuchung verbogener Proben gewährleistet, d.h. er kann lediglich eine Aussage über akzeptierbares oder nicht akzeptierbares Material machen. <sup>[13]</sup>

In vielen Fällen ist es üblich entweder den 24-h Strauß-Test mit 16%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder den 120-h Streicher (ASTM A262 B), in Verbindung mit dem Oxalsäure-Test, anzuwenden, um Ergebnisse in kürzester Zeit zu erhalten. ASTM A262 B, C, E, F und G28 A, B werden zur Bewertung von Ausgangsmaterial gegenüber wärmebehandeltem Material eingesetzt. Außerdem wird mit diesen Verfahren die Effizienz von stabilisierenden Zusatzelementen wie Nb oder Ti und die Reduzierung des C-Gehalts zur Vorbeugung der IK - Anfälligkeit untersucht. <sup>[13]</sup>

### **2.5.1.1. Oxalsäure - Verfahren nach ASTM A262 Methode A**

#### ▪ Anwendungsbereich

Dieser Test wird als Vorprüfung für die zu untersuchenden Proben herangezogen. Sollte im Oxalsäure-Test keine IK festzustellen sein, wird man sie auch im Strauß-, im Streicher- und im Huey-Test nicht finden. Dieses ist das einzige Verfahren bei dem nicht nur Cr-, sondern auch Mo - reiche Ausscheidungen angegriffen werden. Es dient standardisiert als Schnelltest zum IK - Nachweis.<sup>[13]</sup>

#### ▪ Ablauf

Die polierte Probe wird für 1,5 min. bei 1A/cm<sup>2</sup> in der H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Lösung geätzt, danach werden die Ätzstrukturen, sofern vorhanden, nach der Tiefe des Angriffs beurteilt.

Drei der Klassifizierungstypen seien besonders hervorgehoben:

- Step Structure: leichter Angriff, kleine Stufen zwischen den Körnern
- Dual Structure: mittlerer Angriff; kleine Stufen und einige „Gräben“ zwischen den Körnern
- Ditch Structure: schwerer Angriff; Körner vollkommen von „Gräben“ umgeben <sup>[13]</sup>

### **2.5.1.2. Eisensulfat – Schwefelsäure - Verfahren (Streicher-Test)**

Der Streicher-Test wird im passiven Bereich der Stromdichte-Potential-Kurve durchgeführt (Abb. 12).<sup>[11]</sup>

### **Nach ASTM A262 Methode B und ASTM G28 A**

#### ▪ Anwendungsbereich

Die beiden Normen unterscheiden sich lediglich durch die zu untersuchenden Materialien. ASTM G28 A wird nur für Cr- reiche Ni-Legierungen verwendet, ASTM A262 Practice B hingegen für austenitische korrosionsbeständige Stähle.<sup>[13][14]</sup> In diesem Verfahren ist es möglich die interkristalline Korrosion aufgrund von Chromkarbid-Ausscheidungen festzustellen, sowie für manche Stähle wie AISI 321 und 347 auch die IK, die durch  $\sigma$ -Phase verursacht wurde.<sup>[13]</sup> ASTM A262 B eignet sich sowohl für Knet- und

Gußlegierungen als auch für Schweißungen, ASTM G28 A ist für Gußlegierungen allerdings unbrauchbar.<sup>[13][14]</sup>

- Ablauf

Prüflösung: 600ml mit 236ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 25g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Prüfdauer: je nach Material für 24 oder 120h in siedender Lösung; danach nach Massenverlust bewertet.<sup>[13][14]</sup>

### **Nach ASTM G28 B**

- Anwendungsbereich

Unterschiedlich zu ASTM A262 Methode B und ASTM G28A sind die zu untersuchenden Materialien und die daraus folgende eigene Prüflösung sowie eine für jedes Material gleiche Testzeit von 24h. Es werden nur Cr-reiche Ni-Knetlegierungen und keine Schweißungen oder Gußlegierungen geprüft.

- Ablauf

Prüflösung: 600ml mit 90ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 18ml HCl und 7,2g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Prüfdauer: 24h in siedender Lösung<sup>[14]</sup>

### **2.5.1.3. Salpetersäure – Verfahren (Huey-Test) nach DIN 50 921-A und ASTM A262 Methode C**

Im Stromdichte-Potential-Diagramm ist der Huey-Test im passiv - transpassiven Bereich zu finden.<sup>[11]</sup>

- Anwendungsbereich

Dieses Verfahren wird für molybdänfreie nichtstabilisierte austenitische Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von ≤ 0,03 %, für molybdänfreie niobstabilisierte Stähle oder vereinzelt für vollaustenitische molybdänhaltige nichtstabilisierte Stähle mit ≤ 0,03 % C und ≤ 3 % Mo herangezogen. Der Test dient zur Feststellung der IK oder anderer lokaler Korrosionserscheinungen von geschmiedeten oder gewalzten Bauteilen in stark oxidierenden Medien.<sup>[15]</sup> D.h. im Gegensatz zu ASTM A262, Methode E und F werden hier

nicht nur die chromverarmten Bereiche, sondern auch andere Gefügeinhomogenitäten, wie  $\sigma$ -Phase, selektiv angegriffen.<sup>[13]</sup>

- Ablauf

Prüflösung: hochkonzentrierte  $\text{HNO}_3$  mit einem Massenanteil von 65-67%.

Prüfdauer: 5 mal 48 Stunden in siedender Lösung

Nach jedem Abschnitt wird der integrale flächenbezogene Massenverlust errechnet. In diesem Fall ist eine zusätzliche metallographische Untersuchung zu empfehlen.<sup>[15]</sup>

#### **2.5.1.4. Kupfer – Kupfersulfat – Schwefelsäure – Verfahren (Strauß-Test) nach DIN 50 914-A und ASTM A262 Methode E und F**

Der Strauß-Test zeichnet sich als Kurzeit-Korrosionsversuch aus und ist die am häufigsten angewendete Prüfung.<sup>[16]</sup> In der I-U-Kurve liegt der Strauß-Test ca. auf dem Übergangspotential zw. Aktiv- und Passivbereich.<sup>[11]</sup>

#### **Nach DIN 50 914-A und ASTM A262 Practice E (mit 16%iger $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**

- Anwendungsbereich

Sollten die zu testenden nichtrostenden Stähle aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung oder aufgrund ihres Gefügestandes in aktivem Zustand vorliegen, dürfen sie in der Testlösung nicht geprüft werden.<sup>[16]</sup>

Zum einen werden in diesem Test stabilisierte Stähle überprüft, d.h. solche, die wegen ihrer hohen Beständigkeit gegen IK eingesetzt werden (austenitische mit  $\leq 0,03$  % C oder austenitische oder ferritische, die Ti oder Nb/Ta). Diese Stähle werden vor dem IK - Test durch Wärmebehandlung oder Schweißen sensibilisiert. Zum anderen werden Stähle im Lieferzustand getestet, d.h. ohne vorherige Sensibilisierung.<sup>[16]</sup> Dieser Test eignet sich zur Feststellung von IK aufgrund von Chromkarbid-Ausscheidungen und nicht von IK durch  $\sigma$ -Phase.<sup>[13]</sup>

- Ablauf

DIN 50 914-A :           Prüflösung: 1L mit 100ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **100g** CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

Prüfdauer: 15 Stunden in siedender Lösung <sup>[16]</sup>

ASTM A262 Practice E:  Prüflösung: 1L mit 100ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **110g** CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und  
Kupferspäne

Prüfdauer: 24 – 72 Stunden in siedender Lösung <sup>[13]</sup>

Die Proben werden gekocht und dann gebogen, die konvexe Seite der Probe wird auf interkristallinen Angriff untersucht. Ist der Angriff nicht tiefer als 50 µm, gilt das Material als kornerfallsbeständig. <sup>[16]</sup>

### **ASTM A262 Methode F (mit 50%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

- Anwendungsbereich

Der Test unterscheidet sich von Practice E durch seine stärkere Prüflösung mit der es möglich ist Stähle zu untersuchen, die einen sehr geringen C-Gehalt aufweisen. Der Test liefert allerdings keine Möglichkeit zur Untersuchung interkristalliner Korrosion, die durch σ-Phase verursacht worden ist.

- Ablauf

Prüflösung: 600ml mit 236ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 72g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und einem Kupferstück

Prüfdauer: 120h in siedender Lösung <sup>[13]</sup>

### **2.5.1.5. Verfahren nach SEP 1877**

Dieses Prüfblatt beschreibt Kurzzeitprüfverfahren für hochlegierte korrosionsbeständige Werkstoffe zur Ermittlung der Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion. In Tab. 4 sind die Materialien mit den jeweiligen Prüfverfahren angeführt. <sup>[17]</sup>

**Verfahren I:** Kupfersulfat-Schwefelsäure-Prüfung in 35%iger Schwefelsäurelösung

Prüflösung: 1L mit 250ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84g/ml), 110g CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O und 55g Elektrolytkupfer  
 Prüfdauer: 15h in siedender Lösung

**Verfahren II:** Eisen(III)-Sulfat- Schwefelsäure-Prüfung in 40%iger Schwefelsäurelösung mit 25 g/L Eisen(III)-Sulfat

Prüflösung: 1L mit 280ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84g/ml), 25g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O  
 Prüfdauer: 24h in siedender Lösung

**Verfahren III:** Salzsäure-Prüfung in 10%iger

Salzsäurelösung

Prüflösung: 1L mit 240ml HCl (1,18g/ml)  
 Prüfdauer: 24h in siedender Lösung

**Tab. 4:** Verschiedene korrosionsbeständige Materialien und deren geeignete IK –Tests nach SEP 1877 <sup>[17]</sup>

Werkstoff	Werkstoff		Empfohlenes Prüfverfahren
	Kurzname	Werkstoffnr.	
X2CrNiMoN22-5-3		1.4462	Verfahren I
X2CrAlTi32-20		1.4558	
X4CrNiMoN27-5-2		1.4460	
X1NiCrMoCuN25-20-5		1.4539	
X3CrNiMoTi25-25		1.4577	
X1NiCrMoN25-25-2		1.4465	
X1NiCrMoNb28-4-2		1.4575	
X2CrNiMnMoNbN25-18-5-4		1.4565	
X3CrNiMnMoCuNbN23-17-5-3		1.4566	
X1NiCrMoCu32-28-7		1.4462	
X1NiCrMoCuN25-20-7		1.4529	Verfahren II
X1NiCrMoCuN31-27-4		1.4563	
NiMo16Cr15W		2.4819	
NiMo16Cr16Ti		2.4610	
LC-NiCr15Fe		2.4817	
NiCr23Mo16Al		2.4605	
NiCr21Mo14W		2.4602	
NiCr22Mo7Cu		2.4619	
NiCr22Mo9Nb		2.4856	
NiCr30FeMo		2.4603	
NiCr21Mo		2.4858	Verfahren III
NiMo28		2.4617	
NiMo29Cr		2.4600	

Ausgewertet werden die drei Verfahren indem die Proben nach den Tests gebogen und metallographisch untersucht werden. Als kornerfallsbeständig gelten sie, wenn sie auf der konvexen Seite keine Risse aufweisen.<sup>[17]</sup>

## 2.5.2. Elektrochemische Potentiokinetische Reaktivierung (EPR)

### 2.5.2.1. Allgemeines

Zur Beschreibung der Korrosionsbeständigkeit von Stählen und Legierungen eignen sich insbesondere elektrochemische potentiokinetische Reaktivierungsverfahren, aber auch andere Polarisationsverfahren. Gegenüber Auslagerungstests sind sie schneller und oftmals empfindlicher. Die EPR-Verfahren eignen sich für eine Vielfalt von Werkstoffen, wie austenitischen Standardstählen, hochlegierten ferritischen, martensitischen und Duplex - Stählen sowie Nickelbasislegierungen und niedrig- bis mittellegierten Stählen. Bevorzugt wird das Verfahren für die Überprüfung fertiger Bauteile oder als Vorortprüfung von bereits sich im Betrieb befindlichen Komponenten, hier vor allem im Bereich von Schweißverbindungen und Auftragsschweißungen, verwendet.<sup>[18]</sup>

Ursprünglich wurde das Verfahren zur Messung der Sensibilisierung der Wärmeeinflußzone von Schweißverbindungen am Stahl AISI 304 und 304L in Leichtwasser-Kernkraftwerken entwickelt, da diese bei hohen Wassertemperaturen interkristalline Spannungsrisskorrosion aufwiesen.<sup>[19]</sup> Daraus wurde der Standard EPR-Test ASTM G108-94 geschaffen, der speziell für die erwähnten Stähle ausgelegt ist. Von ihm gehen alle weiteren modifizierten Verfahren – auch für Ni-Basislegierungen – aus.<sup>[20]</sup>

Es ist möglich durch diese Prüfverfahren sowohl die Empfindlichkeit gegen interkristalline Korrosion als auch gegen Lochkorrosion oder selektiven Angriff zu ermitteln. Weiters geben sie Aufschluss über die allgemeine Korrosionsbeständigkeit und über Gefügeänderungen, die in den genannten Werkstoffen aufgetreten sind.<sup>[18]</sup>

Im Folgenden werden die wichtigsten mit der EPR-Methode feststellbaren Effekte aufgelistet:

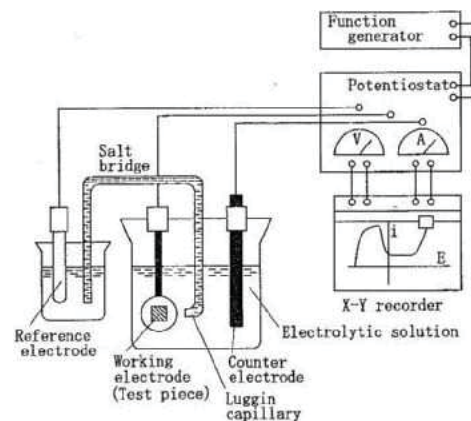
- Grad der Sensibilisierung
- Niedrigtemperatur Sensibilisierung
- Strahlungsverursachte Veränderungen
- Mikrostrukturelle Veränderungen wie Ausscheidungen, Phasen und nichtmetallische Einschlüsse
- Kaltumform- und thermomechanische Behandlungen
- Schädigung durch Kriechen
- Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion (IK)
- Anfälligkeit gegen interkristalline Spannungsrisskorrosion (IK-SpRK)
- Oberflächenveränderungen
- Vergleich mit anderen elektrochemischen Techniken<sup>[21]</sup>

Aufgrund der Vielzahl wahrnehmbarer Effekte ist eine Mehrdeutigkeit der Messergebnisse des EPR-Tests möglich und somit eine zusätzliche metallographische Beurteilung der Prüfflächen unerlässlich, deshalb ist die alleinige Verwendung des Verfahrens als allgemeine Abnahmeprüfung wenig empfehlenswert. Weiters fehlt bisher eine allgemein anerkannte Normung.<sup>[22]</sup>

Die Empfindlichkeit eines Werkstoffs gegen IK kann mithilfe des EPR - Verfahrens aufgrund der Reaktivierung des Werkstoffs aus dem passiven Zustand bewertet werden. Sie kann durch die maximale Reaktivierungsstromdichte bzw. durch die Reaktivierungsladung, welche die bevorzugte Auflösung der chromverarmten Bereiche, z.B. an den Korngrenzen, wiedergibt, beschrieben werden, wobei sie dabei mit der kritischen Passivierungsstromdichte bzw. -ladung verglichen wird.<sup>[18]</sup>

### **Aufbau des Versuchs und Vorgänge während des Versuchs**

Zunächst werden die wichtigsten Instrumente für einen EPR-Test beschrieben. Dazu ist in Abb. 13 eine typische Anordnung einer Messvorrichtung schematisch dargestellt.



**Abb. 13:** Schematische Anordnung einer Messvorrichtung für elektrochemische Polarisation.<sup>[21]</sup>

#### ▪ Arbeitselektrode (AE)

Die Arbeitselektrode kann in verschiedenen Formen gefertigt sein, wie z.B. in Zylinderform, als Scheiben oder Würfel. Scheiben und Zylinder haben den Vorteil, weniger Kanten als Würfel aufzuweisen, womit die Gefahr der ungleichmäßigen Stromverteilung geringer ist. Würfel hingegen sind leichter anzufertigen. Die übliche Testfläche beträgt  $1\text{cm}^2$ , wobei eine viel größere Fläche im Falle kleiner Ströme und eine kleinere Fläche für größere Ströme vorteilhaft ist. Der Fehler aufgrund ohmschen Spannungsabfalls zwischen AE und BE ist geringer, wenn eine kleine AE verwendet wird.<sup>[23]</sup>



- Bezugselektrode (BE)

Voraussetzung für eine gute Bezugselektrode ist, dass sie sich aufgrund des Stromflusses nicht auflöst und, dass sie eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist. In den meisten Fällen wird Platin verwendet. Da die BE viel größer sein soll als die AE, um die Stromdichte an der BE zu reduzieren, werden aber auch billigere Materialien wie Graphit, rostfreier Stahl oder Titanlegierungen verwendet. Das hat allerdings den Nachteil, dass der Elektrolyt durch Reaktionsprodukte kontaminiert wird. In diesem Fall wäre es besser, die BE getrennt von der Zelle zu halten und nur über eine Glasfritte den elektrischen Kontakt herzustellen.<sup>[23]</sup>

- Referenzelektrode (RE)

Die am häufigsten verwendete RE ist die gesättigte Kalomelelektrode (SCE – saturated calomel electrode)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , da sie sich durch hohe Stabilität und Verfügbarkeit auszeichnet.<sup>[23]</sup> Sie weist ein gut reproduzierbares Potential auf, das bei 25°C bei +0,242 mV gegen die Standardwasserstoffelektrode liegt.<sup>[24]</sup> Allerdings kann der Elektrolyt der Testzelle durch Chloridionen der RE verunreinigt werden, weshalb es sich für chloridfreie Elektrolyte empfiehlt, REs aus  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  einzusetzen. Andere REs sind  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  sowie  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ . Die RE und der Elektrolyt sind über eine Salzbrücke, die in einer Luggin Kapillare endet, miteinander verbunden. Die Kapillare steht dabei in einem geringen Abstand zur WE, da der ohmsche Spannungsabfall zwischen WE und RE möglichst gering sein soll.<sup>[23]</sup> Der Außendurchmesser der Kapillare sollte nicht größer sein als der doppelte Abstand der Kapillare von der Oberfläche der WE.<sup>[25]</sup>

- Messzelle

Während der Entwicklung der EPR-Methode wurden auch verschiedenste Arten von elektrochemischen Zellen entwickelt, da elektrochemische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Konzentrationen schneller ablaufen und beide auch das Auftreten von Loch- und Spaltkorrosion begünstigen. In Abb. 13 ist eine einfache Anordnung einer Messzelle mit einem Potentiostaten schematisch dargestellt. Weitere Zellen sind im Anhang enthalten.<sup>[21]</sup>

### ▪ Potentiostat

Der Potentiostat ist für elektrochemische Polarisationsversuche das zentrale Gerät, er sollte eine Stellgenauigkeit von mindestens  $\pm 5\text{mV}$  über den gesamten Polarisationsbereich aufweisen. Bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode müssen die Potentiale mindestens in einem Bereich von  $-700$  bis  $+1500\text{ mV}$  einstellbar sein. Der Potentiostat sollte zumindest Ströme im Bereich von  $1\mu\text{A}$  bis  $100\text{mA}$  liefern können und Einstellungen von kontinuierlichen Potentialänderungsraten zwischen  $1$  und  $15\text{ V/h}$  gewährleisten können.<sup>[18]</sup>

### ▪ Weitere Instrumente

- Voltmeter zur Erfassung von Potential und Strom (optional)
- Aufnahmegerät (x-y Rekorder)
- Computer mit Softwareprogramm und Plotter (ersetzt Voltmeter und x-y Rekorder)
- Gasflasche mit Ar, N oder einem anderen Gas zum Entlüften der Lösung (optional)
- Thermostat mit konstantem Temperaturbad (optional)<sup>[23]</sup>

### Vorgänge beim EPR-Test am Beispiel Nickel

Das folgende Diagramm in Abb. 14 soll als besseres Verständnis der Vorgänge am Material während des EPR-Tests dienen. Es wurde das System Nickel in verdünnter Schwefelsäure herangezogen.

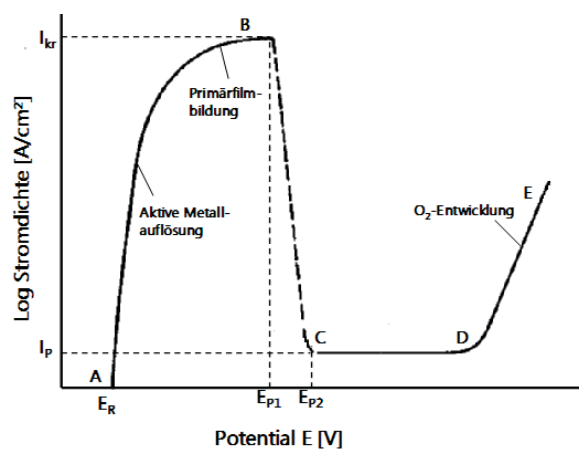
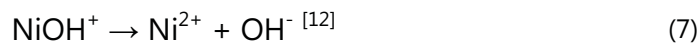


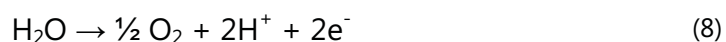
Abb. 14: Schematische Stromdichte-Potential-Kurve; in Anlehnung an [12]

Wenn die frisch abgeschliffene Ni-Elektrode in den Elektrolyten getaucht wird, stellt sich nach einigen Minuten ein konstantes Potential zwischen dem Nickel und der Bezugselektrode ein, das als Ruhepotential oder „open circuit potential“ bezeichnet wird. Wird nun von diesem Punkt aus das Potential erhöht, beginnt anodisch Strom zu fließen, d. h. das Metall wird aufgelöst. In Summe findet die Reaktion  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$  statt, welche sich aus den folgenden Einzelreaktionen zusammensetzt (Glg. 5 bis 7).



Die Steigung der Kurve zwischen A und B nimmt bei höheren Stromdichten ab, da sich hier eine poröse Salzdeckschicht (Primärfilm) an der Metalloberfläche bildet, die die weitere Metallauflösung behindert. In den Poren der Deckschicht ist die wahre Stromdichte viel höher als die berechnete scheinbare, die sich aus gemessener Stromdichte und Elektrodenoberfläche ergibt. Bei einer kritischen Stromdichte  $I_{kr}$  ist das Maximum der Metallauflösung erreicht und die Stromdichte fällt. Hier ist das Gleichgewichtspotential  $E_p$  für die Bildung einer Oxidschicht erreicht.<sup>[10]</sup> Aus Literaturquellen geht hervor, dass es sich dabei um einen Film aus NiO und Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> handelt.<sup>[12]</sup>

Nach der Passivierung bleibt eine bestimmte Stromdichte  $I_p$  auch bei weitersteigendem Potential konstant erhalten, bis ein Potential erreicht ist, über dem Sauerstoffentwicklung einsetzt. Dieser Vorgang wird als Transpassivität bezeichnet (Glg. 8).<sup>[24]</sup>

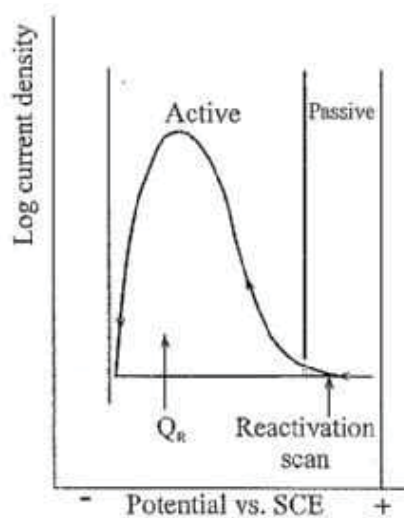


Sollte es sich bei einem EPR-Test um einen Double-Loop-Test handeln (siehe nächstes Kapitel), wird bei einem Potential im passiven Bereich die Richtung gewechselt und zurück zum Ausgangspotential polarisiert.

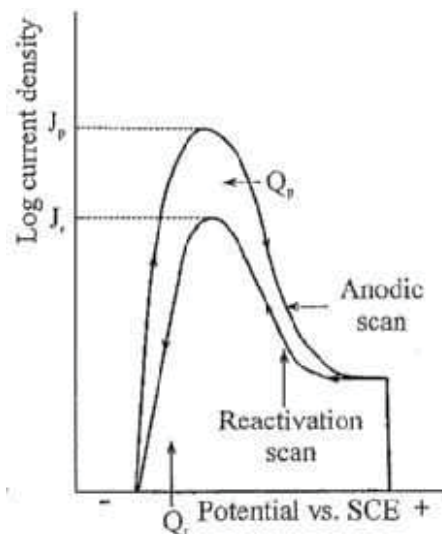
Cr legiertes Material bildet eine Passivschicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , die das Material vor korrosiven Angriffen schützt. Im Fall eines sensibilisierten Materials gibt es an den Korngrenzen eine Cr - Verarmung und somit unedle Bereiche, an denen der Strom nach dem Potential-Richtungswechsel wieder ansteigt, da hier die Passivschicht schwach bis gar nicht ausgeprägt ist. Dieser Umstand führt zur Auflösung dieser Bereiche.

### 2.5.2.2. Prüfvarianten

Man unterscheidet prinzipiell zwischen Single-Loop- und Double-Loop-Prüfverfahren des EPR-Tests (Abb. 15 und 16). Das genaue Prozedere kann aber aufgrund der verschiedenen Materialien und vieler Parameter wie Temperatur, Haltezeit am Umkehrpotential, Konzentration des Elektrolyten, Oberflächenbehandlung, scan rate, Konzentration des Aktivators, Korngröße, usw. von Test zu Test unterschiedlich sein.<sup>[26]</sup>



**Abb. 15:** Single Loop (SL); Schematische Polarisationskurve der Aktivierung aus dem passiven Zustand<sup>[18]</sup>



**Abb. 16:** Double Loop (DL); Schematische Polarisationskurve der Aktivierung in den passiven Zustand und der Reaktivierung aus dem passiven Zustand<sup>[18]</sup>

### Single Loop (SL)

Wie in Abb. 15 ersichtlich, wird zuerst das Ruhepotential  $E_R$  (oder OCP – open circuit potential) festgestellt und danach zu einem Halte- bzw. Umkehrpotential polarisiert. Danach wird das Potential mit derselben Änderungsrate wieder gesenkt, der Strom

beschreibt an sensibilisierten Werkstoffen einen Reaktivierungsspeak. Die Fläche unter der Kurve ist proportional zur elektrischen Ladung  $Q_r$ , wobei  $Q_r$  von der Oberfläche und der Korngröße abhängt. Sollte das Material nicht sensibilisiert sein, bleibt der Passivfilm intakt und die Kurve und somit  $Q_r$  sind sehr klein. Der Indikator  $P_a$  für die Sensibilisierung eines Materials wird wie folgt ausgedrückt:

$$P_a = Q_r / \text{GBA} \text{ (C/cm}^2\text{)} \quad (9)$$

$$\text{GBA} = A_s * [5.09544 * 10^{-3} * \exp(0.34696 * X)] \quad (10)$$

GBA ... total Grain Boundary Area  
 X.....ASTM grain size number  
 $A_s$  ..... Specimen surface area

Aus einer früheren Untersuchung <sup>[27]</sup> geht hervor, dass für optimale, reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse von  $P_a$ , es sehr wichtig ist, dass die Testfläche mit einer 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste poliert, eine Temperatur von  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  gehalten und eine Potentialänderungsrate von 1,67 mV/s beibehalten werden muss.<sup>[19]</sup>

### **Double Loop (DL)**

Für den Fall, dass Feldversuche durchgeführt werden müssen, ist es sehr schwierig und zeitaufwendig eine Probe fein (1  $\mu\text{m}$ ) zu polieren. Hier wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem eine erste Kurve (anodic scan) bei steigendem Potential und eine zweite (reactivation scan) bei wieder fallendem Potential aufgenommen wird (Abb. 16). Um verwertbare Ergebnisse aus diesem Test zu erhalten, ist eine Prüffläche nötig, die mit einer Körnung von 140  $\mu\text{m}$  poliert wurde.<sup>[19]</sup>

Im DL-Test dienen die Verhältnisse aus  $Q_r/Q_a$  oder  $I_r/I_a$  als Maß für die IK - Empfindlichkeit, wobei  $Q_r$  und  $Q_a$  wie beschrieben die elektrischen Ladungen proportional zur Fläche unter der Kurve darstellen und  $I_r$  sowie  $I_a$  die Stromdichten an den höchsten Punkten der Kurven ausdrücken.<sup>[18]</sup>

Wie groß die gemessenen Parameter werden, hängt davon ab wie stark sich die einzelnen Werkstoffe im Aktivfeld auflösen. Vorteilhaft ist es, wenn die IK - Empfindlichkeit im

Verhältnis  $Q_r/Q_a$  beschrieben wird, da die Bewertungsmethode mit  $I_r/I_a$  bei sehr geringer oder stark lokalisierter Sensibilisierung an ihre Grenzen stößt.<sup>[18]</sup>

### **2.5.2.3. Wichtige veränderbare Parameter in der Praxis**

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die EPR-Tests meistens in ihrer Anwendung aufgrund der verschiedenen Werkstoffe. Der wichtigste Aspekt, der bei der Wahl der optimalen Parameter beachtet werden muss, ist dabei das Verhältnis aus  $I_r/I_a$  oder aus  $Q_r/Q_a$ . Einige der variablen Parameter werden im Folgenden besprochen, wobei darauf hinzuweisen ist, dass die Literatur sich in diesem Fall hauptsächlich auf die Prüfung rostfreier Stähle bezieht.

#### **▪ Probenvorbereitung**

Die Proben sollten in erster Linie eine Testfläche von nicht mehr als  $1\text{cm}^2$  aufweisen, d.h. sie sind entweder klein genug, dass ihre Gesamtoberfläche diesem Wert entspricht, oder der Rest der Oberfläche, der nicht Testfläche ist, muss vom Elektrolyt abgeschirmt werden. Dies kann z. B. durch Lackieren oder Einbetten erfolgen, wobei hier aber die Gefahr einer eventuellen Spaltkorrosion besteht. Vor dem Test müssen die Prüfflächen von kaltverformten Schichten oder Oxidschichten befreit und möglichst fein poliert werden. Im Fall des EPR-SL wird das mit bis  $1\mu\text{m}$  feinen Diamantpasten durchgeführt.

Wie ein EPR-DL-Test mit Proben verschiedener Oberflächenrauigkeiten ( $23\mu\text{m}$ ,  $17\mu\text{m}$ ,  $6\mu\text{m}$  und  $1\mu\text{m}$ ) ergab, besteht in der Ausprägung der Körner und der chromverarmten Bereiche auf metallographischen Aufnahmen kein Unterschied, auch die Stromdichte – Verhältnisse blieben für alle Proben gleich groß.<sup>[19]</sup>

#### **▪ Elektrolytzusammensetzung und -konzentration**

Damit der Unterschied in den Stromdichten zwischen Aktiv- zu Passivbereich deutlich hervortreten kann, muss der Elektrolyt für einen EPR-Test ausreichend aggressiv sein. In der Literatur scheinen erste EPR-Untersuchungen für Stahl des Typs Cr18Ni10 mit und ohne Ti und Nb als Stabilisierungselemente sowie für Nickelbasislegierungen auf, wobei diese bei einer Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  in einer wässrigen  $2,5\text{M H}_2\text{SO}_4$  – Lösung

durchgeführt wurden. Stähle des Typs Cr18Ni12Mo2 hat man in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl getestet. Die am häufigsten verwendeten Elektrolyte sind allerdings Lösungen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KSCN, wobei die Menge an Schwefelsäure für die verschiedenen Werkstoffe eine Bandbreite von 5-50% und die des KSCN von 0-3% umfasst.<sup>[18]</sup> Eine Auflistung typischer EPR Konditionen für verschiedene Materialien ist im Anhang zu finden.<sup>[21]</sup>

- **Aktivator**

Dem Elektrolyten wird in den meisten EPR-Tests ein Katalysator zugegeben, der im Aktivierungsscan als Aktivator wirkt, d.h. er beschleunigt die Metallauflösung, und der im Reaktivierungsscan als Depassivator wirkt, d.h. er sorgt für die Zerstörung des Passivfilms. Der für die meisten Werkstoffe verwendete Katalysator ist KSCN (Kaliumthiocyanat). Für weniger korrosionsbeständige Materialien ist KSCN allerdings zu aggressiv, in diesen Fällen hat sich CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (Thioharnstoff) bewährt.<sup>[28]</sup> Einen weiteren Aktivator stellt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS (Thioacetamid) dar, das vorwiegend für Duplex - Stähle eingesetzt wird.<sup>[29]</sup>

- **Potentialänderungsrate**

EPR-Tests mit verschiedenen scan rates ergaben, dass das  $I_r/I_a$  Verhältnis mit sinkender scan rate zunimmt. Die Passivschicht an den Korngrenzen wird vorzugsweise während der Reaktivierung aufgelöst, wenn aber die scan rate zu gering ist, dauert die Reaktivierungsphase zu lange und daraus folgt, dass nicht nur die Passivschicht an den chromverarmten Bereichen verschwindet, sondern auch die Schicht an den Körnern selbst angegriffen wird, was einen großen Anteil an gleichmäßiger Korrosion ergibt. Auf der anderen Seite können sich die Passivschichten bei hohen scan rates an den Korngrenzen nicht schnell genug auflösen, wonach die Reaktivierungsströme zu gering sind und die Empfindlichkeit des Tests geschmälert ist. Ein guter Mittelwert einer Potentialänderungsrate ist laut Literatur eine Rate von 2 mV/s.<sup>[30]</sup>

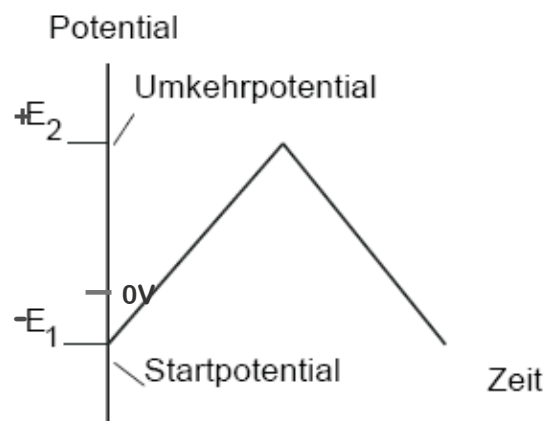
- **Temperatur**

Die übliche Temperatur für Prüflösungen im EPR-DL-Test beträgt 30°C. In einer Testreihe wurden Proben bei Temperaturen zwischen 25 und 40°C untersucht, dabei blieb das

Stromdichte – Verhältnis  $I_r/I_a$  für lösungsgeglühte Proben konstant, für sensibilisierte Proben nahm  $I_r/I_a$  allerdings stark mit der Temperatur zu. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ist die Temperatur in Labortest unbedingt konstant zu halten, in Feldversuchen sind Temperaturschwankungen von  $\pm 2^\circ\text{C}$  zulässig.<sup>[19]</sup>

#### ▪ Halte- bzw. Umkehrpotential

Je mehr das Halte- bzw. Umkehrpotential gegen 0 mV (gemessen gegen die Standard Kalomelektrode) geht, desto größer ist das Stromdichteverhältnis, da die Zeit zur Passivschichtbildung sehr kurz ausfällt. Sollte es tatsächlich 0 mV betragen, ergibt das eine schlechte Reproduzierbarkeit des Tests und einen großen Anteil an gleichmäßiger Korrosion aufgrund des dünnen Passivfilms auf Korn und Korngrenze. Ist das Umkehrpotential gleich 100 mV oder größer, dann bleibt das  $I_r/I_a$  Verhältnis von zum Beispiel lösungsgeglühten Proben klein und konstant. Bei positiveren Potentialen kann sich die Passivschicht sowohl an Korn als auch Korngrenze besser ausbilden und kann somit bei der Reaktivierung nicht vollständig aufgelöst werden. In der Literatur wird häufig +200 mV als geeignetes Potential angeführt.<sup>[30]</sup> Eine typische Zeit-Potential-Kurve stellt Abb. 17 dar, hier liegt das Umkehrpotential weit über 0 V.



**Abb. 17:** Diagramm Zeit vs. Potential mit Umkehrpotential im weit positiven Potentialbereich und gleichen scan rates für den Hin- und Rücklauf<sup>[31]</sup>



## 2.6. Werkstoff Nicrofer 6020 hMo – Alloy 625

### 2.6.1. Anwendungen

Die Superlegierung Alloy 625 weist sowohl ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine gute Verarbeitbarkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit auf.<sup>[36]</sup> Sie enthält ca. 22% Cr und 9% Mo sowie 3,5% Nb (Tab. 5).<sup>[32]</sup>

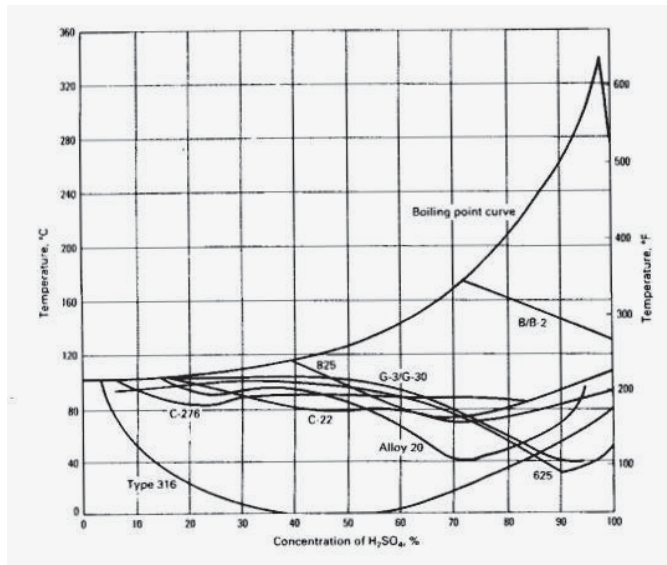
Tab. 5: Chemische Zusammensetzungen verschiedener NiCrMo - Legierungen nach Thyssen Krupp VDM<sup>[32]</sup>

Legierung	Werkst.-Nr.	VDM NICROFER	Ni	Cr	Mo	Fe	Cu	W	Mn	Si	Ti	Nb	V	C	P	S
G - 3	2.4619	4823 hMo	47,60	22,60	7,10	19,70	1,98	0,06	0,42	0,03	-	0,30	-	0,010	0,010	0,005
C - 276	2.4819	5716 hMoW	58,30	15,50	15,70	5,80	0,11	3,40	0,31	0,04	-	-	0,21	0,003	0,007	0,002
C - 4	2.4610	6616 hMo	67,20	15,90	15,90	0,60	0,01	-	0,02	0,04	0,25	-	-	0,007	0,005	0,003
22	2.4602	5621 hMoW	59,60	21,30	13,40	2,50	-	3,10	0,19	0,04	-	-	0,15	0,008	0,011	0,004
59	2.4605	5923 hMo	60,80	22,70	15,60	0,30	0,01	-	0,15	0,02	-	-	0,13	0,005	0,002	0,003
625	2.4856	6020 hMo	62,50	22,15	9,10	2,00	0,05	0,02	0,14	0,12	0,24	3,40	-	0,014	0,002	0,002

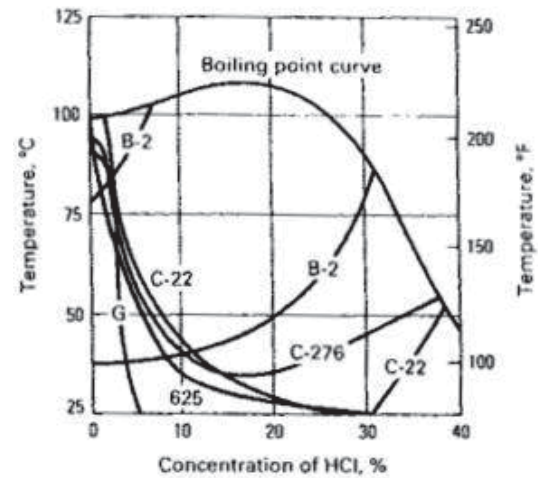
Ursprünglich für Dampfleitungen und als Behältermaterial für nuklearen Müll verwendet, wird das Material heute überwiegend bei der Erdölgewinnung und -raffinerie, Raumfahrt, Automobilindustrie, Papierproduktion und Energiewirtschaft eingesetzt. Diese Anwendungen machen Alloy 625 zu einer der meist gebrauchten Legierungen in aggressiven Medien.<sup>[37]</sup>

### 2.6.2. Eigenschaften

Durch seine Legierungszusammensetzung ist der Werkstoff in der Lage einem breiten Spektrum korrosiver Medien standzuhalten. In milden Medien wie Umgebungsluft, Frisch- und Meerwasser oder basischen Medien ist das Material so gut wie korrosionsfrei. In schärferen Umgebungen führt das Chrom gegen oxidierende Medien und die Kombination Nickel und Molybdän in nichtoxidierenden Medien zu einer hohen Korrosionsresistenz. Die Legierung wird in diesen Umgebungen bei sowohl niedrigen als auch hohen Temperaturen eingesetzt. Abb. 18 und 19 zeigen das Verhalten von Alloy 625 in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl, den in der chemischen Industrie gängigsten Medien.<sup>[37]</sup>



**Abb. 18:** Verhalten verschiedener Ni-Basislegierungen in reiner  $H_2SO_4$ . Die Isokorrosionslinien stehen für eine Korrosionsrate von 0,5mm/a; Alloy 625 ist zw. 20-40%  $H_2SO_4$  am höchsten und bei 90%  $H_2SO_4$  am wenigsten beständig [6]

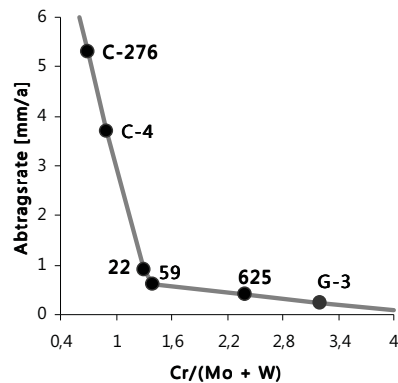


**Abb. 19:** Verhalten verschiedener Ni-Basislegierungen in konzentrierter HCl. Die Isokorrosionslinien stehen für eine Korrosionsrate von 0,13mm/a; Alloy 625 ist bei <8% HCl am besten beständig [6]

$H_2SO_4$  gilt bis zu 50-60 Gewichtsprozent als nichtoxidierend, darüber als oxidierend. Je mehr oxidierende Zusätze wie  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $CrO_4^{2-}$  in der Lösung sind, desto besser kann die Legierung Alloy 625 einen Passivfilm aufbauen. In HCl haben Legierungen mit sehr hohen Mo-Gehalten die geringsten Abtragsraten. Alloy 625 ist bei HCl - Konzentrationen bis 3% vollkommen beständig. [6]

Wegen des hohen Molybdängehalts ist die Legierung gegen Lochkorrosion und Spaltkorrosion beständig. Durch das Zulegieren von Niob ist das Material gegen Sensibilisierung während des Schweißens geschützt (bei entsprechender Wärmebehandlung) und der hohe Ni-Gehalt vermeidet chloridinduzierte Spannungsrissskorrosion. [37]

Die Korrosionsbeständigkeit der NiCrMo - Legierungen im IK - Test ASTM G28 A ist in Abb. 20 angeführt, wobei ersichtlich ist, dass Alloy 625 neben G-3 das beste Ergebnis liefert. Dieses Ergebnis erhält man aufgrund der sehr hohen thermischen Stabilität nach dem  $50\mu m$  IK - Kriterium in oxidierenden Lösungen, das mit Legierungen erreicht werden kann, die dem Verhältnis  $Cr/(Mo + W) > 1,3$  genügen. Abb. 20 zeigt das  $Cr/(Mo + W) > 1,3$  Verhältnis für gängige Ni-Basislegierungen und ihre Abtragsraten nach einer WBH von  $700^\circ C$  und 1h.



**Abb. 20:** Korrosionsabtragsraten diverser Ni-Mo-Legierungen nach ASTM G28 A bei 700°C/1h gegen das Cr/(Mo + W) – Verhältnis<sup>[33]</sup>

Die Legierung C-276 hat in ASTM G 28 A eine hohe Korrosionsrate, da sie nur in reduzierenden Medien beständig ist.<sup>[33]</sup>

Die chemische Zusammensetzung von Alloy 625 variiert in allen Anwendungen zwischen den Werten der Tabelle 6. Der maximale Gehalt an C liegt bei 0,1%, wobei die Legierung auf dem Markt in zwei Versionen erhältlich ist: Eine Version mit niedrigem C-Gehalt (weniger als 0,025%) für Nasskorrosionsanwendungen bei Einsatztemperaturen von bis zu 600°C, die stabilgeglüht vorliegt, und eine Version mit hohem C-Gehalt (ca. 0,045%) für Hochtemperaturanwendungen bei Temperaturen von 600 - 1000°C im lösungsgeglühten Zustand.<sup>[34]</sup>

**Tab. 6:** Chemische Zusammensetzung der Legierung Nicrofer 6020 nach Thyssen Krupp VDM in Gewichts-%<sup>[32]</sup>

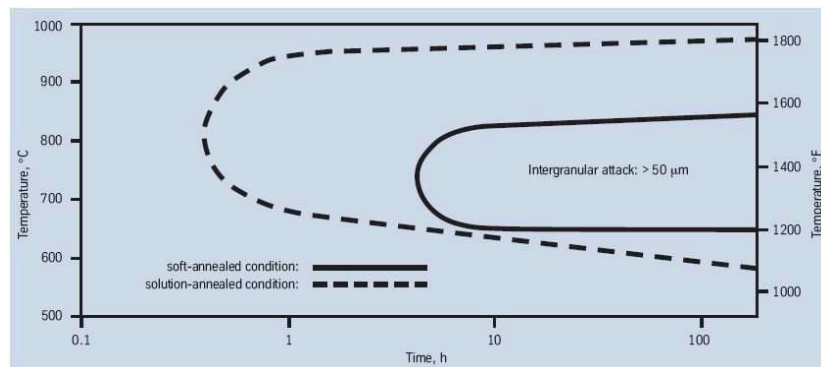
	Ni	Cr	Fe	C*	Mn	Si	Mo	Co	Al	Ti	Nb + Ta	P	S
min.	58.0	20.0					8.0				3.15		
max.		23.0	5.0	0.10	0.50	0.50	10.0	1.0	0.40	0.40	4.15	0.015	0.015

\*C-Gehalt normalerweise unter 0,03 Gewichts-%

Die stabilgeglühte Version wird bevorzugt in der chemischen Prozesstechnik, in der Seeindustrie und für Anlagen des industriellen Umweltschutzes eingesetzt. Bei Hochtemperaturanwendungen sind hohe Festigkeiten, Kriech- und Bruchbeständigkeit erforderlich, die durch die lösungsgeglühte Legierung erfüllt sind.<sup>[32]</sup>

Im Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm der Legierung mit einem C-Gehalt von 0,02% sind der lösungsgeglühte und der stabilgeglühte Zustand gegenübergestellt. Das Diagramm in Abb. 21 ist nach der IK-Prüfung nach ASTM G28 A erstellt worden und es ist ersichtlich, dass das lösungsgeglühte Material unter diesen Bedingungen einen viel größeren Sensibilisierungsbereich aufweist als das stabilgeglühte.<sup>[32]</sup>

Der Hauptgrund dafür ist in der Abbindung des Kohlenstoffs mit Ti bzw. Nb durch die Bildung von MC-Primärkarbiden beim stabilgeglühten Zustand gegeben. Beim lösungsgeglühten Zustand ist der C-Gehalt der Matrix im Unterschied dazu deutlich höher.



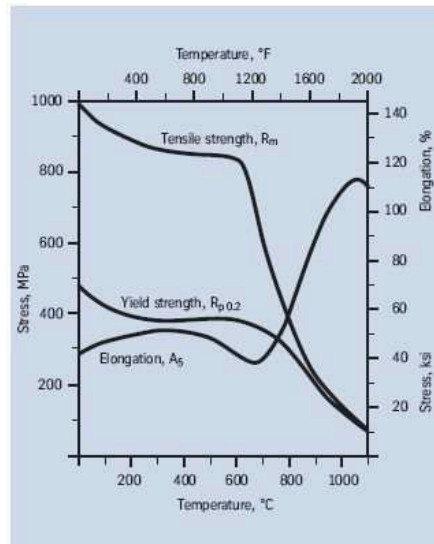
**Abb. 21:** ZTA – Diagramm der Legierung Nicrofer 6020 nach Thyssen Krupp VDM mit 0,02 Gewichts-% C; die strichlierte Linie steht für den lösungsgeglühten Zustand, der eine weit höhere Sensibilisierung als der stabilgeglühte aufweist<sup>[32]</sup>

Nach den ASTM Normen liegt der durchschnittliche Durchmesser für stabilgeglühte Körner bei 20µm und der für lösungsgeglühte bei 60µm. Also sind für den stabilgeglühten Zustand die Festigkeit und Härte höher und die Duktilität etwas niedriger als für den lösungsgeglühten Zustand (Tab. 7).<sup>[34]</sup>

**Tab. 7:** Gegenüberstellung mech. Eigenschaften des lösungsgeglühten gegen den stabilgeglühten Zustand bei Raumtemperatur<sup>[34]</sup>

	Rp <sub>0,2</sub> [N/mm <sup>2</sup> ]	Rm [N/mm <sup>2</sup> ]	A5 [%]	Brinell-Härte
lösungsgeglüht	376	843	55	208
stabilgeglüht	451	910	45	244

In weiterer Folge ist die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Alloy 625 von der Temperatur für den stabilgeglühten Zustand in Abb. 22 zu sehen.<sup>[32]</sup>



**Abb. 22:** Veränderung der mechanischen Eigenschaften des stabilgeglühten Materials mit der Temperatur <sup>[32]</sup>

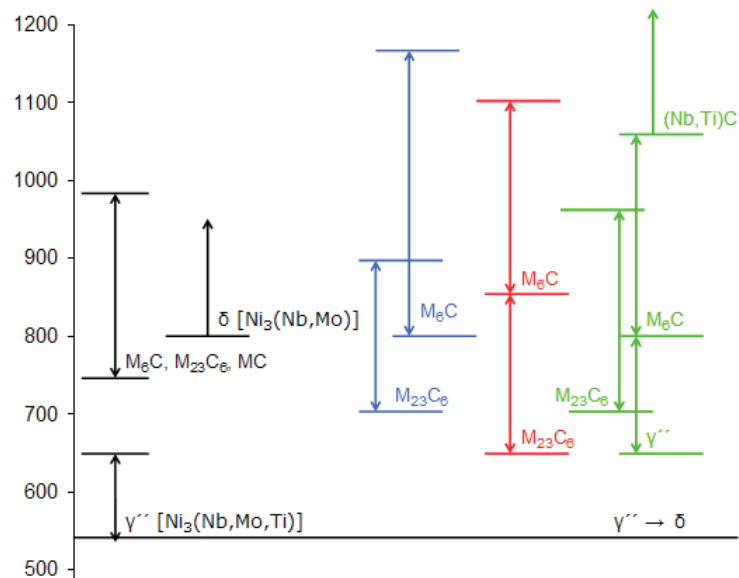
Die Tab. 8 zeigt, wie sich die Kerbschlagzähigkeit mit zunehmender Stabilglüh­temperatur für verschiedene Kohlenstoffgehalte der untersuchten Legierung erhöht. Bei 980 und 1050°C ist noch kein Kornwachstum festzustellen. Das Gefüge bei 1120°C weist Kornvergrößerung auf.<sup>[9]</sup>

**Tab. 8:** Kerbschlagzähigkeiten (in J/cm<sup>2</sup>) zweier Alloy 625 Legierungen mit verschiedenen C-Gehalten bei verschiedenen Stabilglüh­temperaturen <sup>[9]</sup>

	C-Gehalt in Gewichts-%	
	0,011	0,03
<b>Kerbschlagzähigkeit in J/cm<sup>2</sup> bei 980°C</b>	152	135
<b>1050°C</b>	186	178
<b>1120°C</b>	211	188

Alloy 625 neigt bei bestimmten Temperaturen dazu Ausscheidungen zu bilden, die sich einerseits für die mechanischen Eigenschaften als positiv erweisen, wie z.B. M<sub>6</sub>C im stabilgeglühten Zustand, und die andererseits ungünstig sind, wie z.B. M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, die für das Auftreten interkristalliner Korrosion verantwortlich sind. Um bei der Interpretation der Untersuchungen im praktischen Teil dieser Arbeit einen Überblick über die verschiedenen thermodynamischen Vorgänge im Material zu haben, wurde mithilfe der Literaturquellen [34] [35] [36] [38] eine Graphik erstellt (Abb. 23). Jede Quelle untersuchte lösungsgeglühtes Material, allerdings immer unter anderen Glühbedingungen, weshalb sich die

Temperaturbereiche für alle Ausscheidungen verschieben. Aus diesem Grund kann die Graphik für die folgende Ergebnisinterpretation nur eine Richtlinie sein.



**Abb. 23** Darstellung der Ausscheidungen des lösungsgeglühten Alloy 625 aus verschiedenen Literaturquellen<sup>[34] [35] [36] [38]</sup> (farbig); die Temperaturbereiche für Ausscheidungen verschieben sich aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsbedingungen

## 2.7. Zusammenfassung

Wie in der Einleitung schon erwähnt, soll für die Legierung Alloy 625 neben dem langwierigen Auslagerungstest (Streicher-Test) auch die schnellere EPR-Methode, für Proben des Materials, die unter verschiedenen Bedingungen sensibilisiert wurden, durchgeführt werden, wobei der existierende EPR-Test nach ASTM G108 ausschließlich für korrosionsfreie Stähle des Typs AISI 304 und 304L konzipiert ist.

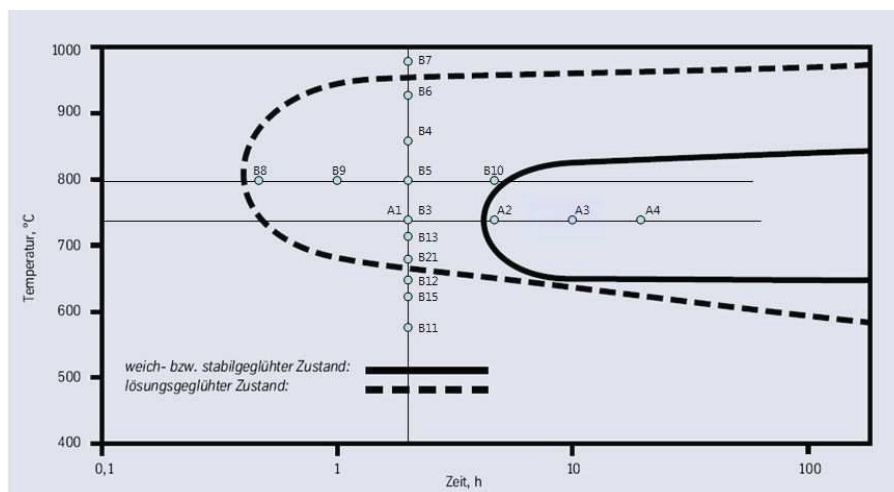
Die Aufgabenstellung lautet zu klären, ob es einerseits möglich ist, für die Legierung Alloy 625 optimale Parameter für den EPR-Test zu finden, die die erhaltenen Werte untereinander vergleichbar machen, und andererseits, ob es möglich ist, mit dem EPR – Test den konventionellen ASTM G28 A – Test (Streicher) abzulösen oder zumindest teilweise zu ersetzen.

### 3. Praktische Durchführung

#### 3.1 Untersuchte Werkstoffe

Es wurden 19 verschiedene Zustände der Legierung Alloy 625 ausgewählt, wobei es sich um Proben entlang einer Isochronen bei 2h von 580 bis 980°C und um zwei Serien entlang von Isothermen bei einerseits 800°C von ½ bis 5h und andererseits bei 740°C von 2 bis 20h handelt (Abb. 24). Die Proben entlang der Isochronen (B11-B7) und jene auf der Isothermen bei 800°C (B8-B10) wurden mit lösungsgeglühtem Material gefertigt. Bei den Proben entlang der Isothermen bei 740°C (A1-A4) handelt es sich um stabilgeglühtes Ausgangsmaterial. Als Referenzmaterialien dienten die unbehandelten Zustände, also die Lösungsglühung (B) und die Stabilglüfung (A).

Tab. 9 enthält die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Legierung, Tab. 10 gibt alle Zustände wieder.



**Abb. 24:** Thyssen Krupp ZTS-Diagramm für Alloy 625 aus Abb. 21 mit eingetragenen Wärmebehandlungszuständen isochrone Reihe B11-B7, isotherme Reihen B8-B10 und A1-A4<sup>[32]</sup>

**Tab. 9:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierung in Massen-%

C	S	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Fe	P	Al	Co	Ta
0,026	0,001	22,1	61,09	0,04	0,14	9,1	0,2	3,42	3,5	0,004	0,15	0,1	0,01

**Tab. 10:** Untersuchte Zustände des Werkstoffs Alloy 625, zwei Isotherme, eine Isochrone

Zustands- bezeichnung	Wärmebehandlung
A	Stabilglühung (SG) bei 960°C/3h
A1	SG + 740°C/ 2h
A2	SG + 740°C/ 5h
A3	SG + 740°C/10h
A4	SG + 740°C/20h
B	Lösungsglühung (LG) bei 1120°C/4h
B11	LG + 580°C/2h
B15	LG + 620°C/2h
B12	LG + 650°C/2h
B21	LG + 680°C/2h
B13	LG + 710°C/2h
B3	LG + 740°C/2h
B5	LG + 800°C/2h
B4	LG + 860°C/2h
B6	LG + 920°C/2h
B7	LG + 980°C/2h
B8	LG + 800°C/½h
B9	LG + 800°C/1h
B10	LG + 800°C/5h

Verglichen mit Tab. 6 liegen die Gehalte der in Tab. 9 angegebenen Zusammensetzung im mittleren Bereich der Spezifikation. Der C-Gehalt ist mit 0,026% niedrig. Dieses Material wurde für die stabilgeglühten Zustände weiter wärmebehandelt. Für die lösungsgeglühten Zustände wurde das stabilgeglühte Material zuerst lösungsgeglüht und dann weiter wärmebehandelt.

Im weiteren Verlauf werden die Zustände z.B. mit **SG+740°C/2h (A1)** bezeichnet, wobei mit **SG** der stabilgeglühte und mit **A1** die zusätzliche Wärmebehandlung bei **740°C und 2h** gemeint ist. Mit **LG** werden lösungsgeglühte Zustände bezeichnet.

### ***3.1.1. Charakterisierung des ungeprüften Probenmaterials***

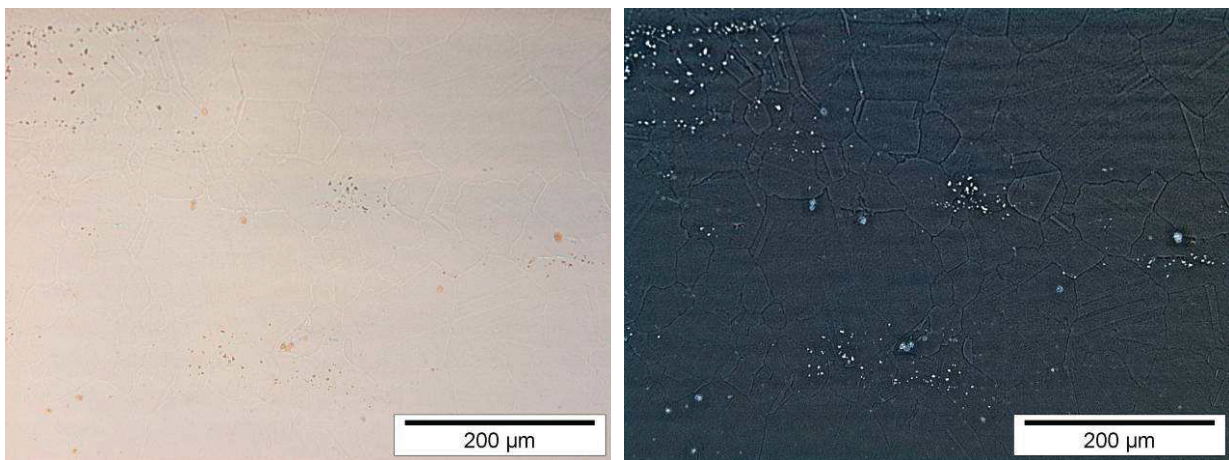
Um im Vorfeld feststellen zu können, wie das Gefüge eines jeden Zustands und dessen dazugehörige Ausscheidungen vorliegen, wurden einige Proben geätzt. Eine Ätzung schädigt aber im Normalfall entweder die Korngrenzen oder das Korn selbst. Aus diesem Grund wurde in vielen Fällen eine Reliefpolitur angewendet, die die Körner und



eventuellen Ausscheidungen nur andeutet. Gegebenenfalls wurden EDX-Analysen im Gefüge durchgeführt.

### Gefügecharakterisierung im Lichtmikroskop

In Abb. 25a. und b. ist beispielhaft eine Probe nach der Reliefpolitur sowie dieselbe Stelle im invertierten Zustand dargestellt. Es liegt eine austenitische Matrix mit oftmals zeilig angeordneten Primärkarbiden vor. Die Korngröße beträgt stets zwischen 50 und 100µm.



a. LG+740°C/2h (B3), 200-fach: Ausscheidungen und Einschlüsse sind gut zu erkennen, Körner schwer zu sehen

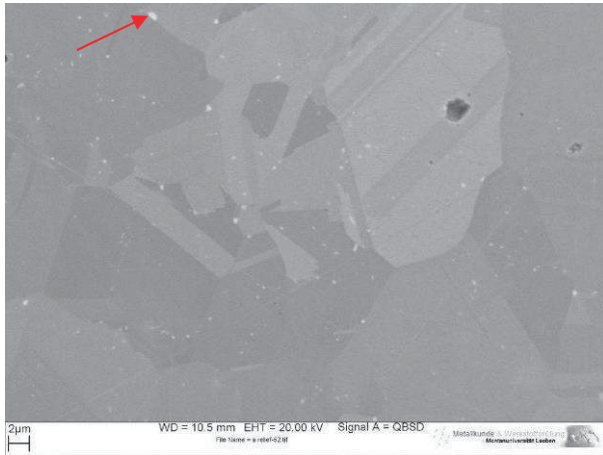
b. LG+740°C/2h (B3), 200-fach, invertiert: Körner und Ausscheidungen, sowie Einschlüsse gut erkennbar

**Abb. 25 a. –b.:** Reliefpolituren einiger Zustände mit Invertierung, um Gefüge besser erkennbar zu machen

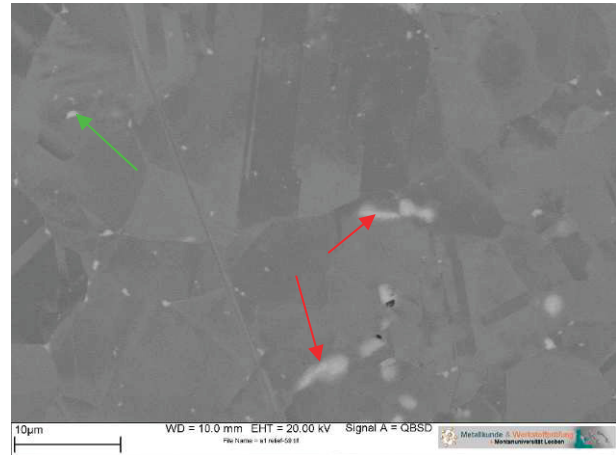
### Gefügecharakterisierung im Rasterelektronenmikroskop

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der reliefpolierten Schlitze wurden für jeden Zustand bei Vergrößerungen von 300 und 2000 gemacht, in manchen Fällen, wenn es erforderlich war, auch in 5000-facher Vergrößerung. Aufgrund der Stärke von Rückstreuerelektronen erscheinen Phasen mit leichteren Elementen wie Ti oder Mg in den Abbildungen dunkel und Phasen mit schwereren Elementen wie Nb oder Mo hell.

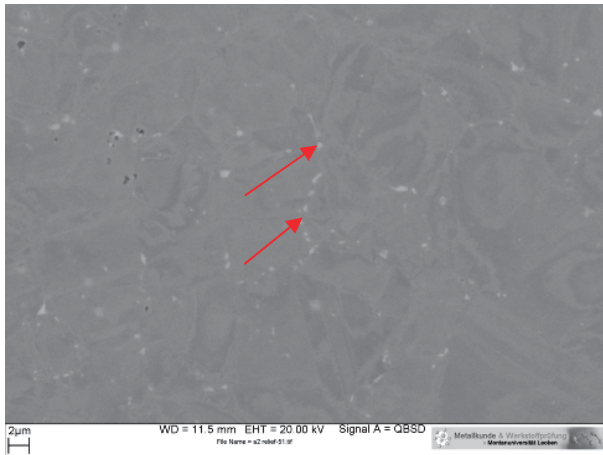
Die Abb. 26a. – e. zeigen das Gefüge der bei 740°C für unterschiedliche Zeiten behandelten stabilgeglühten Proben.



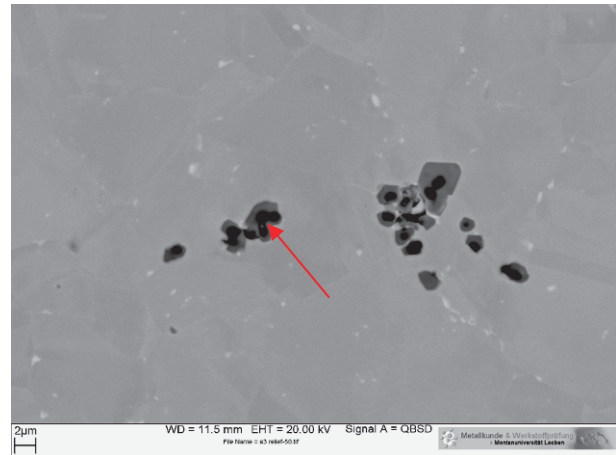
**a. SG (A), 2000-fach:** Austenitisches Gefüge mit Primärkarbid in Korn (dunkel) und willkürlich verteilten Sekundärkarbiden (hell, Pfeil), EDX-Analyse in Abb. 26e



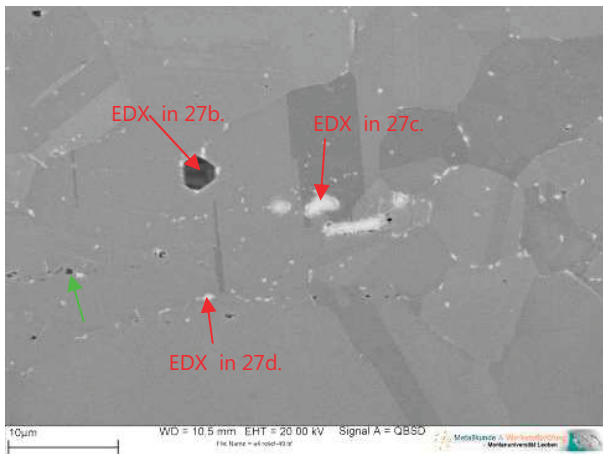
**b. SG + 740°C/2h (A1), 2000-fach:** NbC-Karbide in Korn und an Korngrenzen (KG) (Pfeile rot), nichtmetallische Einschlüsse an NbC (dunkel); Mo-Karbide ( $M_6C$ ) in feinen Ausscheidungen an KG (Pfeil grün)



**c. SG +740°C/5h (A2), 2000-fach:** Anordnung der  $M_6C$ -Karbide (hell) entlang der KG (Pfeile)



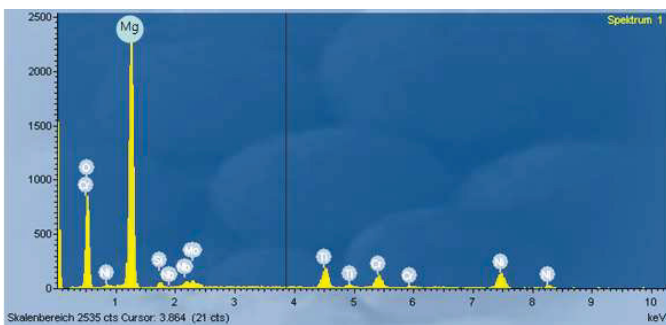
**d. SG +740°C/10h (A3), 2000-fach:**  $M_6C$ -Karbide entlang Korngrenzen und (Nb,Ti)-Primärkarbide mit nichtmetallischen Einschlüssen (Pfeil rot) (EDX-Analyse dazu in Abb. 27a.)



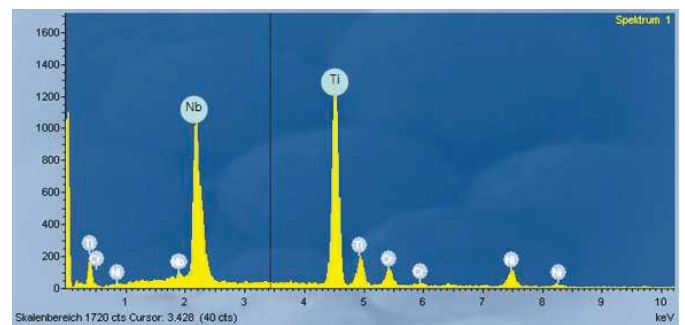
**e. SG +740°C/20h (A4), 2000-fach:** Stark ausgeprägte  $M_6C$ -Anordnung an KG (klein, hell) Cr-reiche (Ti,Nb)-Phase an KG (dunkel, Pfeil grün); (Ti,Nb)-Primärkarbide (groß, dunkel), NbC-Karbide an KG (groß, hell), EDX-Analyse in Abb. 30b.

**Abb. 26a. – e.:** Reliefpolitur des bei 740°C für unterschiedliche Zeiten behandelten stabilgeglühten Materials A-A4

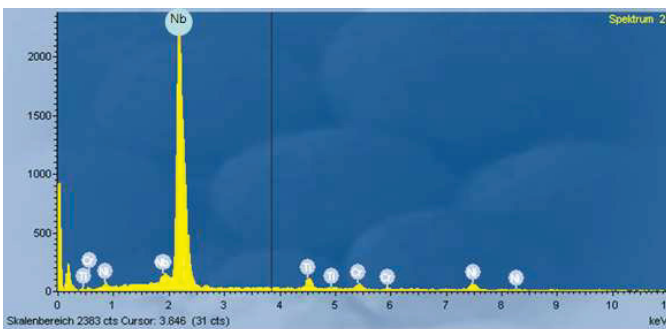
Im stabilgeglühten Zustand sind Primärkarbide des Typs MC, welche teilweise Nb- und teilweise Ti-reich sind, vorhanden. Weiters sind geringe Gehalte an  $\text{Mo}_6\text{C}$  an den Korngrenzen (KG) ausgeschieden. Mit zunehmender Glühdauer steigt der Gehalt an  $\text{Mo}_6\text{C}$ -Ausscheidungen an den KG an, bis bei 20h Glühdauer (A4) vermehrt  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Ausscheidungen an den KG auftreten. (Abb. 26 und dazu korrespondierende Analysen in Abb. 27).



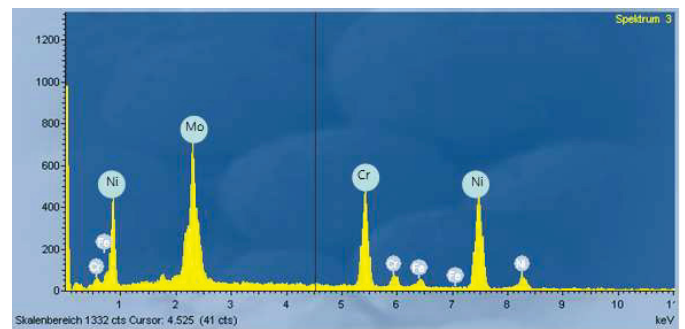
a. EDX-Analyse zu Abb. 26d.; Mg-haltiger Einschluss



b. EDX-Analyse zu Abb. 26e: (Ti,Nb)C- Primärkarbid dunkel



c. EDX-Analyse zu Abb. 26e: NbC - Primärkarbid hell



d. EDX-Analyse zu Abb. 26e: Mo, Cr-reiches Sekundärkarbid an KG

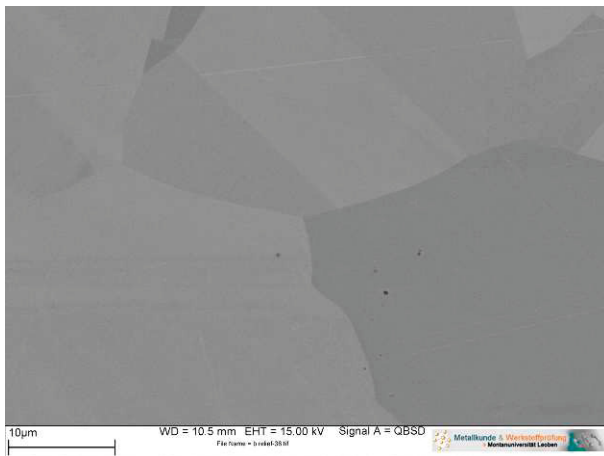
Abb. 27a. – d.: EDX-Analysen zu den Ausscheidungen des stabilgeglühten und bei 740°C unterschiedlich lange geglühten Werkstoffs Alloy 625

In Abb. 28a. – d. ist das Gefüge des ursprünglich lösungsgeglühten und des bei 740°C, 800°C und 980°C für 2h sensibilisierten Materials Alloy 625 wiedergegeben.

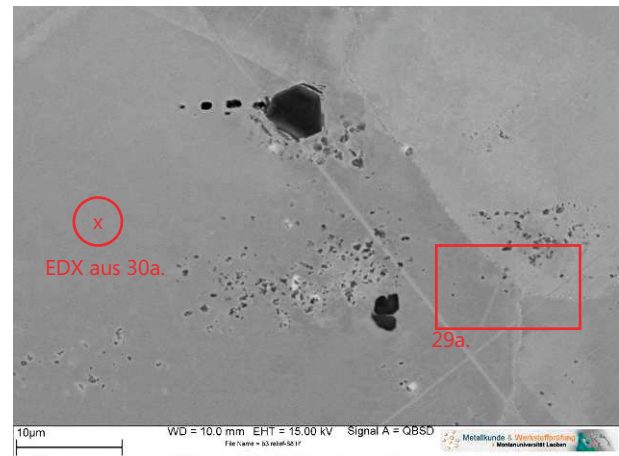
Im lösungsgeglühten Material (LG) gibt es außer Primärkarbidausscheidungen keine anderen Phasen im Korn oder an den KG. In Abb. 28a. ist das austenitische Gefüge einer lösungsgeglühten Probe mit groben Körnern zu sehen. Bei einer Temperatur von 740°C und 2h Glühdauer werden Cr-Karbide in der Nähe der Primärkarbide und den KG ausgeschieden (Abb. 28b. und 29a. mit korrespondierender EDX-Analyse in Abb. 30b.). An den KG selbst scheiden sich  $\text{Mo}_6\text{C}$ -Karbide als feiner Film globularer Partikel aus (Abb. 29a. und EDX-Analyse in Abb. 30c.). Zu höheren Temperaturen hin vergrößern die  $\text{Mo}_6\text{C}$ -

Karbid und nehmen eine eher elliptische Form an, die Ausscheidungen liegen nun nicht mehr in einem Film vor, sondern vereinzelt (Abb. 28c. und 29b. mit den EDX-Analysen in Abb. 31 sowie Abb. 28d. und 29c. mit den EDX-Analysen in Abb. 32).

Die Abb. 28b. und 29a. und die EDX-Analysen in Abb. 30a., b. und d. veranschaulichen den Cr-Gehalt der Matrix im Korn und an den KG. Im Korn und in der dunklen Phase in Abb. 29a. ist der Cr-Gehalt deutlich höher als an den KG.



**a. LG (B), 2000-fach:** Keine Sekundärausscheidungen, nur Körner definiert; grobkörniges austenitisches Gefüge



**b. LG+740°C/2h (B3), 2000-fach:** Anhäufungen von Cr-reicher Phase in der Nähe der Primärkarbide und KG (dunkel, klein) (siehe EDX-Analyse in Abb. 30b.)

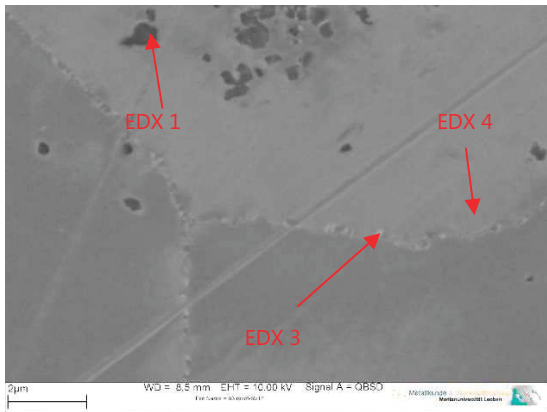


**c. LG+800°C/2h (B5), 2000-fach:** (Ti,Nb)C-Primärkarbid (dunkel, groß), NbC-Karbid (hell groß),  $M_6C$ -Sekundärkarbid (hell klein)

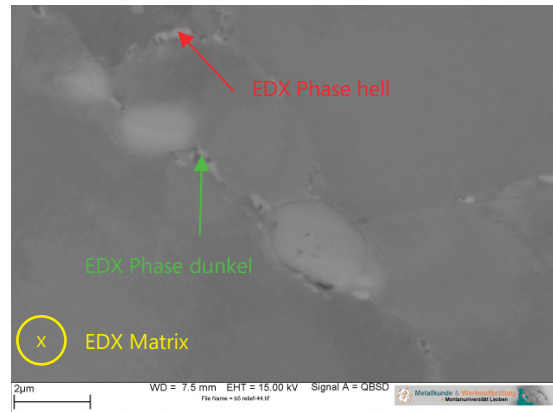


**d. LG+980°C/2h (B7), 2000-fach:** (Mo, Cr) – reiches Sekundärkarbid an KG (hell), (Ti,Nb)-Primärkarbid (dunkel)

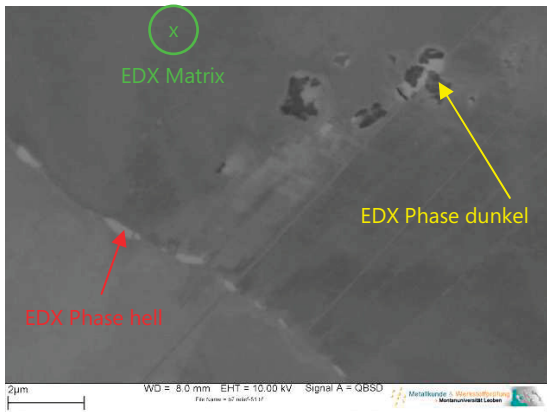
**Abb. 28a. – d.: Reliefpolituren des bei unterschiedlichen Temperaturen für 2h lösungsgeglühten Materials (B-B7)**



a. LG+740°C/2h (B3), 5000-fach: Detail aus 28b; EDX-Analysen in Abb. 30b. – d.

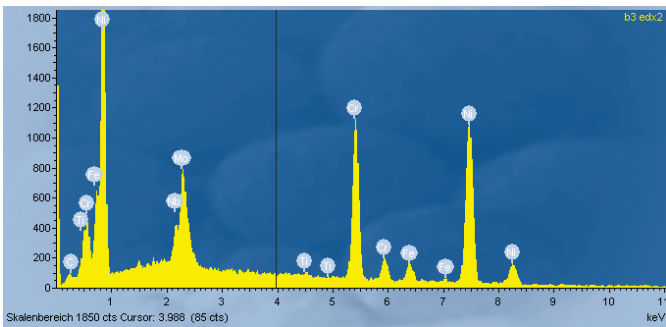


b. LG+800°C/2h (B5), 5000x-fach: Detail aus 28c; EDX-Analysen in Abb. 31

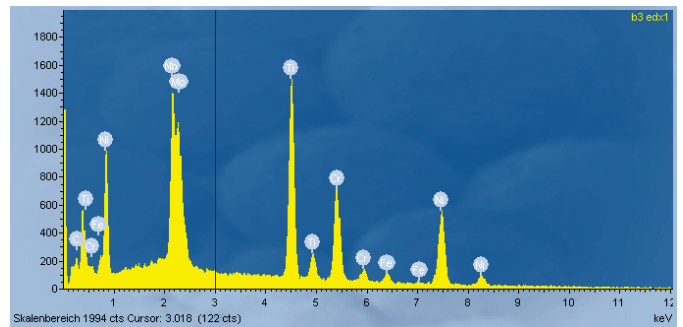


c. LG+980°C/2h (B7), 5000-fach: Detail aus 28d; EDX-Analysen in Abb. 32

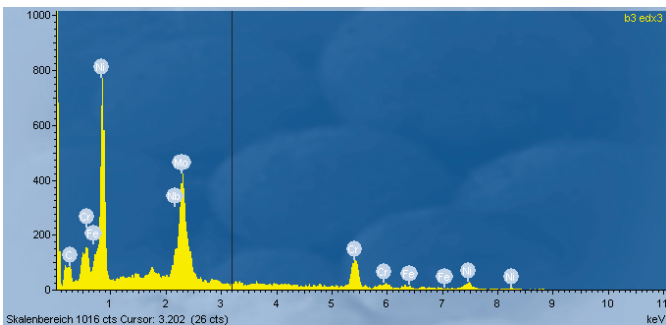
Abb. 29a. – c.: Detailabbildungen der Abb. 28b. – d. für die Erstellung der EDX-Analysen



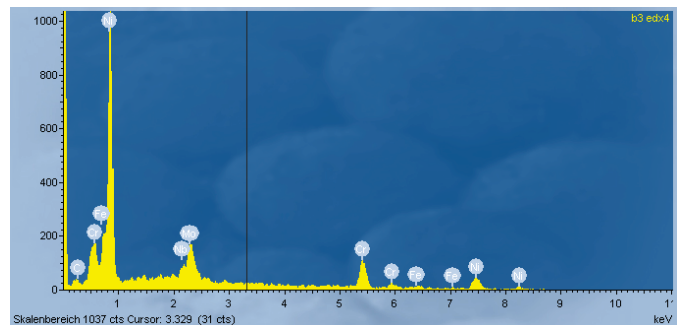
a. EDX-Analyse zu Matrix in Kornmitte in Abb. 28b.: viel Cr vorhanden



b. EDX-Analyse 1 zu dunkler Phase in Abb. 29a.

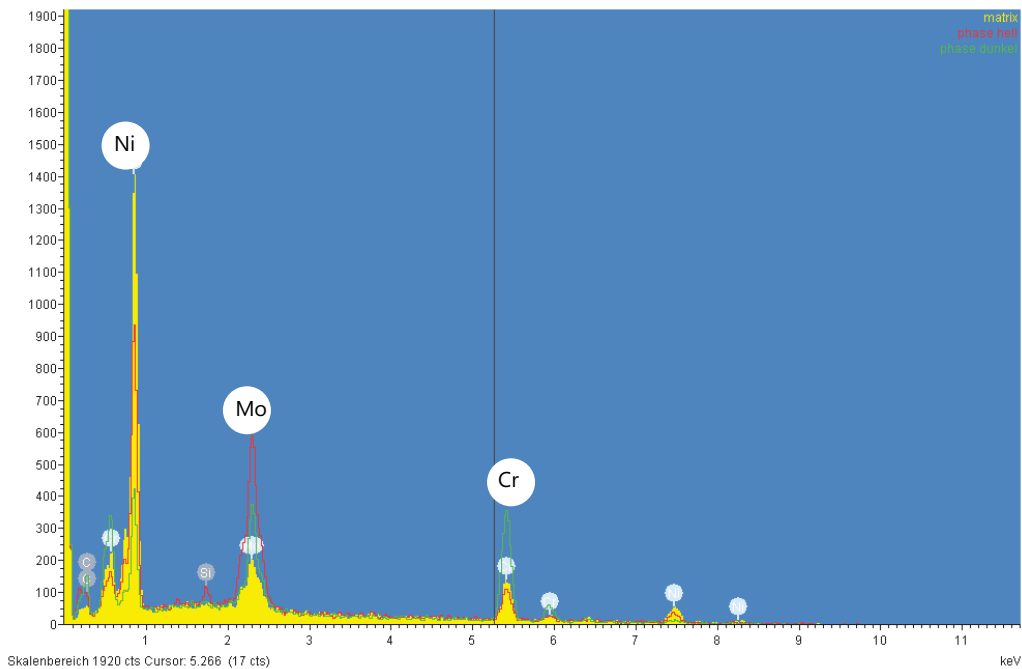


c. EDX-Analyse 3 zu heller Phase an KG in Abb. 29a.

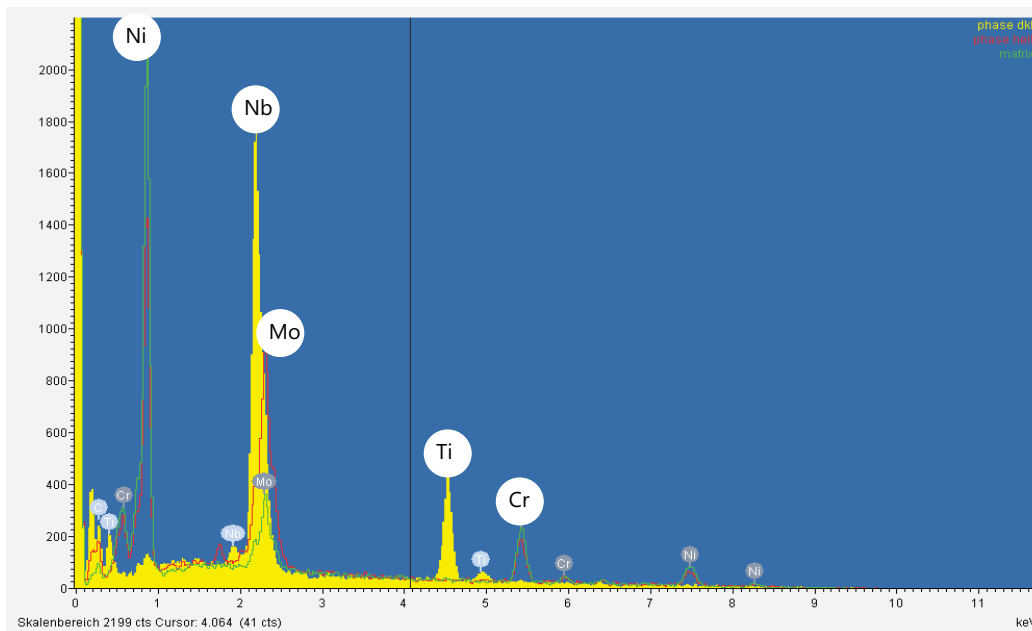


d. EDX-Analyse 4 zu Matrix an KG in Abb. 29a.: wenig Cr im Vergleich zu 30a.

Abb. 30 a. – d.: EDX-Analysen für den bei einer Temperatur von 740°C und einer Glühdauer von 2h lösungsgeglühten Zustand



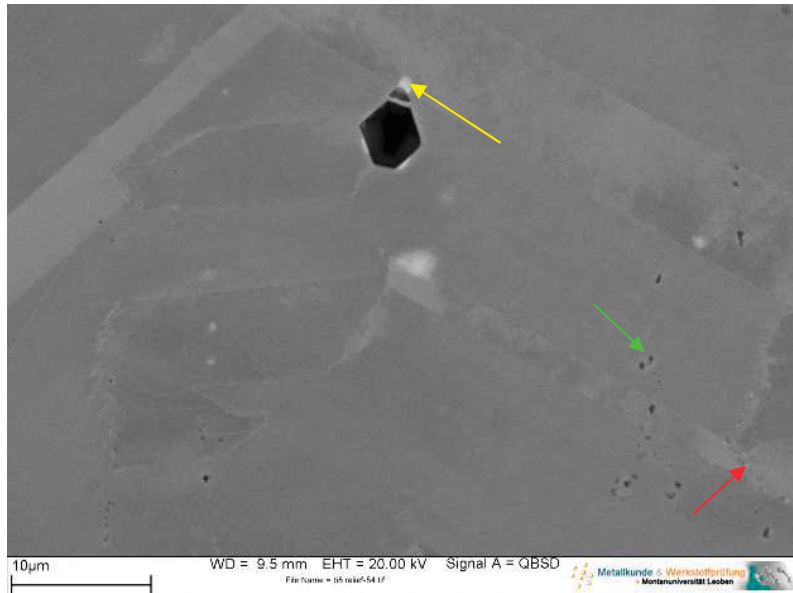
**Abb. 31: EDX – Analysen für Abb. 29b.:** helle Phase ist  $M_6C$  (rote Kurven); dunkle Phase ist  $M_{23}C_6$  oder zumindest stark Cr-reiche Phase (grüne Kurven), Matrix - gelbe Kurven



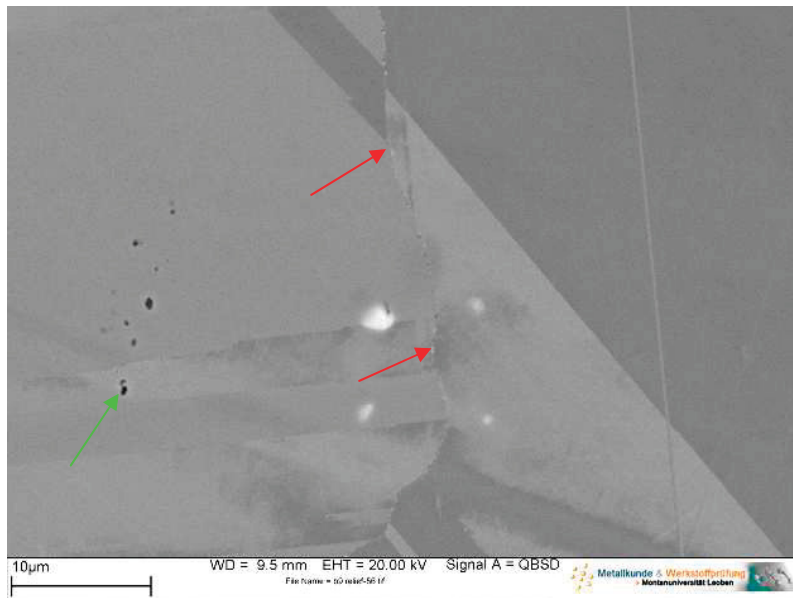
**Abb. 32: EDX – Analysen zu Abb. 29c.:** helle Phase ist  $M_6C$  mit höherem Gehalt an Cr (rote Kurven); dunkle Phase ist (Nb,Ti)C-Primärkarbid (gelbe Kurven); Matrix – grüne Kurven

Das bei 800°C und für unterschiedliche Zeiten lösungsgeglühtes Material ist in Abb. 33a. bis c. wiedergegeben. Auch bei dieser Isotherme bei 800°C treten durchgehend (Ti,Nb)-Primärkarbide innerhalb der Körner auf. Bei einer halben Stunde Glühdauer scheiden sich

an den KG feine  $\text{Mo}_6\text{C}$ -Karbide in runder Form sowie eine Cr-haltige Phase in der näheren Umgebung der KG aus (Abb. 33a.). Bei zunehmender Glühdauer bis hin zu 5h vergrößern die  $\text{Mo}_6\text{C}$ -Karbide entlang den KG (Abb. 33b. und c.).

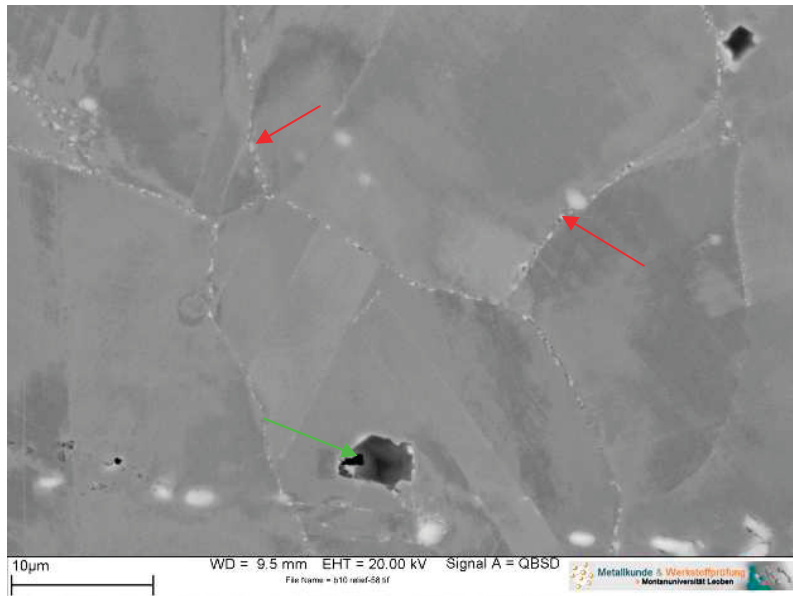


**a. LG+800°C/½h, (B8), 2000-fach:** Beginnende Sekundärkarbidausscheidung an KG (Pfeil rot), Cr-haltige Phase in der Nähe der Ausscheidungen (Pfeil grün), (Ti,Nb)-Primärkarbid (groß dunkel), Nb-Karbid (groß hell, auch an (Ti,Nb)-Primärkarbid zu finden (Pfeil gelb))



**b. LG+800°C/1h (B9), 2000-fach:** Feine  $\text{Mo}_6\text{C}$ -Ausscheidungen an KG (Pfeile rot) und Cr-reiche Phase in der Nähe der Ausscheidungen (Pfeil grün)

**Abb. 33a. und b.: Reliefpolituren des bei 800°C für unterschiedlichen Glühzeiten lösungsgeglühten Materials (B8 und B9); Fortsetzung auf Seite 52**



**c. LG+800°C/5h (B10), 2000-fach:** Größere  $\text{Mo}_6\text{C}$ -Ausscheidungen als in Abb. 33a. und b. (Pfeile rot); nichtmetallischer Mg-haltiger Einschluss (Pfeil grün)

**Abb. 33a. – c.: Reliefpolitur des bei 800°C für 5h lösungsgeglühten Materials (B10);**  
Fortsetzung von Seite 51

## 3.2. Versuchsaufbau und –durchführung

### 3.2.1. Streicher-Test nach ASTM G28, Methode A

Es wurden Auslagerungstests nach ASTM G28, Methode A durchgeführt, wobei jeder Zustand des zu untersuchenden Materials mindestens einmal geprüft wurde. Für einige Zustände wurden die Tests, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens gewährleisten zu können, drei mal durchgeführt.

Der genaue Versuchsablauf nach der ASTM Vorschrift ist wie folgt:

1. Proben mit einer Größe von 5 bis 20cm<sup>2</sup> allseits mit Schleifpapier der Körnung 80 schleifen und mit nichtchlorinierten Mitteln, wie Seife und Aceton reinigen, danach trocknen und abwiegen.
2. 600ml einer 50%igen Lösung aus 400ml destilliertem H<sub>2</sub>O und 236ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-98%ig) im Erlenmeyer-Kolben herstellen und darauf achten, dass die



- Lösung, während des Eingießens der Säure, nicht zu heiß wird (exotherme Reaktion).
3. 75g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  einwiegen und zur Lösung geben.
  4. Siedesteinchen dazugeben.
  5. Kühltür auf Kolben mit Lösung setzen, Wasser durch die Säule laufen lassen.
  6. Lösung bei Siedetemperatur kochen bis das ganze Eisensulfat aufgelöst ist.
  7. Probenhalter mit Probe in siedende Lösung geben.
  8. Lösung für 120h kochen lassen.
  9. Nach Ablauf der Testzeit Probe aus Kolben nehmen, reinigen, trocknen und wiegen.
  10. Masse von Masse vor dem Test subtrahieren.
  11. Berechnen der Korrosionsrate:

$$\text{Korrosionsrate} = (K \cdot W) / (A \cdot T \cdot D) \quad (11)$$

K...Konstante =  $8,76 \cdot 10^4$

T...Testzeit [sec] (auf 0,01 h genau)

A...Testfläche [ $\text{cm}^2$ ](auf 0,01  $\text{cm}^2$  genau)

W...Massenverlust [g](auf 1mg genau)

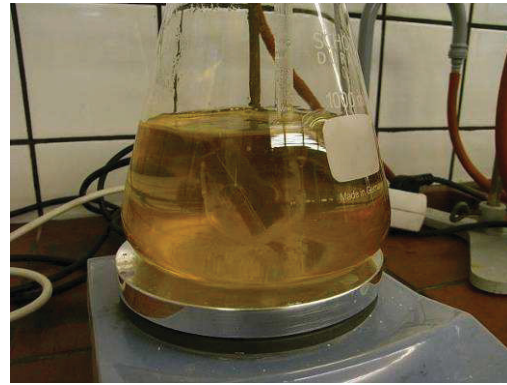
D...Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] (für Alloy 625  $D=8,44\text{g}/\text{cm}^3$ )

Im Unterschied zur ASTM Vorschrift wurden die Proben mit den ungefähren Abmessungen von 40 x 20 x 7mm mit Schleifpapier bis zu einer Körnung von 200 geschliffen, um das Gefüge nach den Tests im Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersuchen zu können. Nach dem Schleifen wurden die Proben im Ultraschallbad zuerst in Aceton und danach in destilliertem Wasser gereinigt und über Nacht in einem Exsikkator gelagert, damit sie eine Passivschicht aufbauen konnten.

Es wurden bei jedem Testdurchlauf min. 3 bis max. 9 Tests gleichzeitig durchgeführt (Abb. 34 und 35).

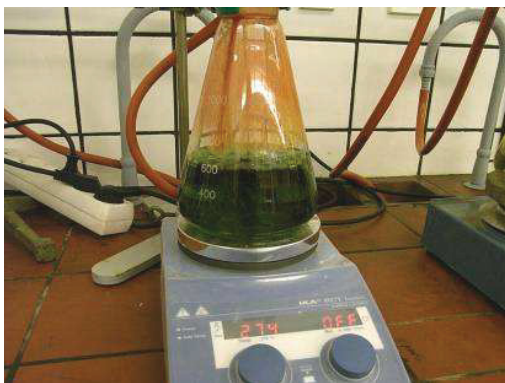


**Abb. 34:** Übersicht über den Versuchsaufbau; Kolben mit Kühlsäulen und

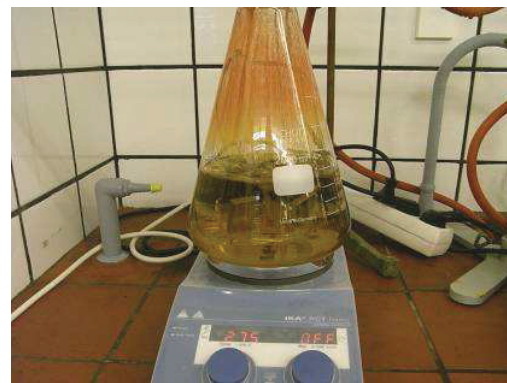


**Abb. 35:** Beginn eines Tests; Kolben mit Probe und Probenhalter

Die Abb. 36 und 37 zeigen die Kolben und die Proben nach Ablauf der vorgeschriebenen Testzeit von 120h. Ob eine Probe Sensibilisierung aufweist oder nicht, kann man nach dem Test bereits an der Verfärbung der Lösung erkennen.



**Abb. 36:** Testende nach 120h; stark sensibilisierte Probe; deutliche Grünfärbung der Lösung



**Abb. 37:** Testende nach 120h; wenig sensibilisierte Probe; kaum Färbung der Lösung

### **3.2.2. EPR-Test nach ASTM G108, Methode A**

Beim EPR-Test nach ASTM G108, Methode A werden zylindrische oder kubische Proben aus dem zu untersuchenden Werkstoff geschnitten, wobei die Prüffläche ca. 10 mm<sup>2</sup> aufweisen soll. Die Kanten der Proben müssen abgerundet sein. Es ist darauf zu achten, dass keine Verschmutzung oder ein Oxidfilm die Probe bedeckt, da es, nachdem sie eingebettet werden soll, zu keinem Adhäsionsverlust kommen darf und somit zu einer eventuellen Spaltkorrosion, die das Testergebnis beeinflussen könnte.

Die Probe muss kontaktiert in einen gegen den Elektrolyt beständigen Kunststoff eingebettet werden. Der Versuchsablauf nach der ASTM Vorschrift ist wie folgt:

1. Probe innerhalb einer Stunde vor dem Test schleifen, polieren und reinigen. Geschliffen soll mit Schleifpapier der Körnung 240 bis 600 werden, die Politur soll mit Diamantpaste der Stärke 6 und 1  $\mu\text{m}$  erfolgen.
2. Testlösung aus 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,01M KSCN in destilliertem Wasser herstellen und 500 bis 600ml davon in die Testzelle geben.
3. Die Temperatur der Lösung bei  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  halten.
4. Zelle mit Bezugselektrode und Salzbrücke in Verbindung bringen.
5. Probe einsetzen und OCP (open circuit potential) messen (soll für AISI 304 und 304L zwischen -350 und -450mV gegen SCE liegen).
6. Probe durch Polarisieren auf ein Potential von +200mV passivieren und für 2 min halten.
7. Starten des Stromintegrators (sofern nicht automatisch)
8. Rücklauf zu niedrigeren Potentialen bei einer Rate von 1,67mV/s bis zu 50mV über OCP.
9. Fläche unter Kurve ergibt Ladung Q für Parameter Pa
10. Testfläche metallographisch untersuchen und Korngröße nach ASTM E 112 ausmessen.
11. Berechnen der normalisierten Ladung Pa:

$$Pa = Q/X \quad (12)$$

GBA ... total Grain Boundary Area

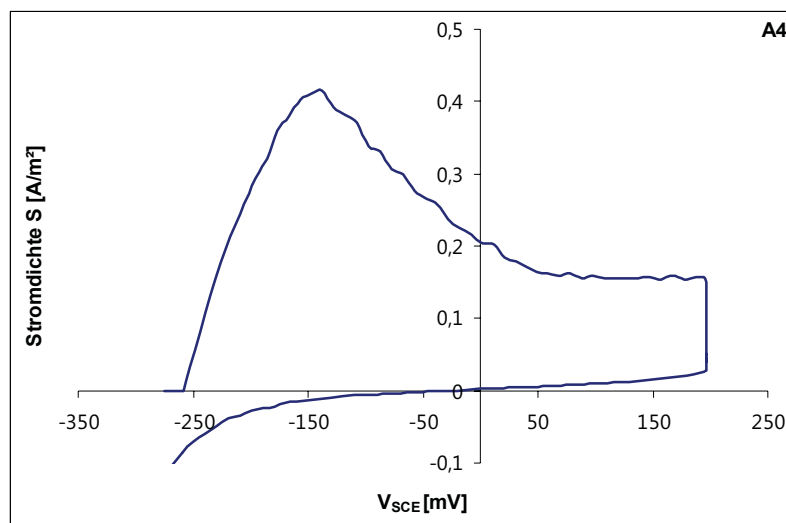
X.....ASTM grain size number

$A_s$  ..... Testfläche

Im Unterschied dazu wurden Versuche nach Corrieu, et al.,<sup>[35]</sup> durchgeführt, die geänderte Parameter wie folgt enthalten:

- Testlösung: 236ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 400ml dest. Wasser, 58mg NaCl
- N<sub>2</sub> Spülung
- DL – Methode
- Scanrate von 2mV/s

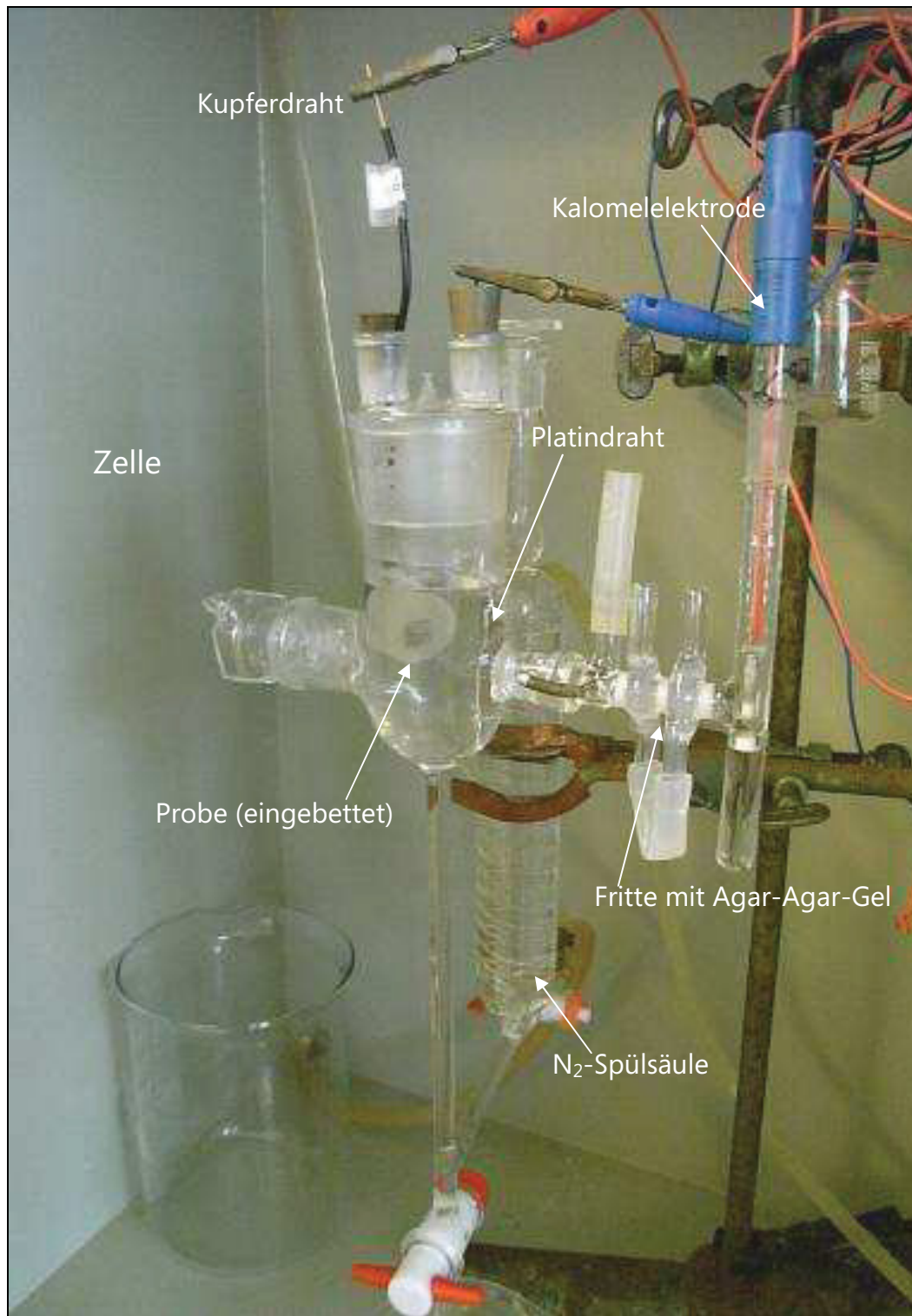
Es wurden einige Tests mit diesen Parametern durchgeführt, allerdings konnte kein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht werden, da erstens die Werte bei gleichem Zustand nicht reproduzierbar waren und zweitens keine Reaktivierungspeaks trotz starker Sensibilisierung der Probe festgestellt werden konnten (Abb. 38).



**Abb. 38:** Stromdichte-Potentialkurve des Zustands SG+740°C/20h (A4); der Reaktivierungsscan zeigt trotz starker Sensibilisierung der Probe keinen Peak

Die Werte waren vor allem deshalb nicht reproduzierbar, da durch die Einbettung der Proben Spaltkorrosion zwischen Probe und Einbettmaterial entstanden ist. Aus diesem Grund mussten andere Einstellungen gefunden werden.

In Abb. 39 ist der Aufbau einer Messzelle mit eingebetteter Probe dargestellt.



**Abb. 39:** Überblick über Testzelle mit eingebetteter Probe und Pt-Elektrode; Salzbrücke und Kalomelektrode

Nachdem die Tests nach Corrieu, et al., keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten, wurden Versuche mit den Parametern durchgeführt, die von **voestalpine Grobblech GmbH** bereits verwendet worden waren. Diese Einstellungen unterscheiden sich von der ASTM Vorschrift wie folgt:

- Testlösung: 1L mit 146ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dest. Wasser, 238ml HCl, 0,001M KSCN
- $\text{N}_2$  Spülung für 40 min
- DL-Methode
- Probenschliff bis Körnung 1200; Politur mit Körnung 4000
- Potentialscan bis +200mV mit 1,67mV/s scanrate
- Keine Haltezeit am Umkehrpotential

Der Versuchsablauf erfolgte nach folgendem Schema:

1. Testlösung mischen
2. Fritte reinigen
3. Gesättigte KCl-Lösung herstellen und in Behälter für Kalomelektrode füllen  
→ Kalomelektrode einführen
4. Agar-Agar-Gel herstellen und in Fritte füllen
5. Thermostat auf 30°C einstellen und Gas aufdrehen
6. Testlösung in Zelle geben
7. Platinelektrode glühen, um Verunreinigungen zu entfernen
8. Pt-Elektrode in Lösung einführen und Kontakt anbringen → Potential messen
9. Lösung 40 min lang mit  $\text{N}_2$  spülen
10. Probe nach 30 min schleifen und reinigen
11. Probe in Zelle geben und Kontakt anbringen → Ruhepotential 2 min lang messen
12. Test starten

13. Nach Test Probe reinigen
14. Lösung aus Zelle entfernen, Zelle mit Wasser spülen
15. Wiederholen ab Pkt. 6

Auch mit diesen Parametern wurden zuerst Tests mit eingebetteten Proben durchgeführt, die allerdings wieder zu Spaltkorrosion führten. Aus diesem Grund wurde die Einbettung weggelassen und die weiteren Tests erfolgten mit Proben mit einer Gesamtoberfläche von ca. 4cm<sup>2</sup>. Die elektrische Leitung wurde bei den eingebetteten Proben durch an die Probe angelötete Kupferdrähte gewährleistet, während die nicht eingebetteten Proben in einen Probenhalter mit einem Platindraht kontaktiert wurden.

Die Anwendung der Parameter mit nicht eingebetteten Proben lieferte verwertbare Ergebnisse, die in Kapitel 3.3. zusammen mit den Ergebnissen des ASTM G 28 – A Streicher-Tests ausführlich dargestellt werden.

### **3.3. Ergebnisse**

#### **3.3.1. Abtragsraten der Streicher-Tests**

Im Streicher – Test wurden alle Zustände bis auf B11, B15, B12, B21 und B13 drei Mal getestet um die Reproduzierbarkeit des Tests zu überprüfen. Für die Zustände B11, B15, B12, B21 und B13 bestand keine Notwendigkeit die Tests mehrmals durchzuführen, hier wurde die Prüfung nur einmal durchgeführt.

In den Tabellen 11, 12 und 13 wurden die Abtragsraten und deren Mittelwerte in mm/a aufgelistet. Es wurden Streuungen in der Größenordnung zwischen 2 und 10% erhalten. Die Tabellen sollen nur als Zusammenfassung der Tests gesehen werden, die genauen Angaben zu Ein- und Auswägen, sowie Probenbehandlung usw. sind im Anhang zu finden.

**Tab. 11:** Abtragsraten und deren Mittelwerte des ASTM G28-A Streicher-Tests für das bei 2h für unterschiedliche Temperaturen lösungsgeglühte Material in mm/a

Probe	Wärme-behandlung	Abtragsrate [mm/a]	MW [mm/a]
B	LG bei 1120°/4h	0,2942	0,3036
		0,3006	
		0,3159	
B11	LG + 580°/2h	0,3098	0,3098
		-	
		-	
B15	LG + 620°/2h	0,3061	0,3061
		-	
		-	
B12	LG + 650°/2h	0,3028	0,3028
		-	
		-	
B21	LG + 680°/2h	0,3664	0,3664
		-	
		-	
B13	LG + 710°/2h	0,3947	0,3947
		-	
		-	
B3	LG + 740°/2h	0,6177	0,5979
		0,6804	
		0,4955	
B5	LG + 800°/2h	0,8098	0,8149
		0,8218	
		0,8130	
B4	LG + 860°/2h	0,7985	0,7709
		0,8303	
		0,6840	
B6	LG + 920°/2h	0,5529	0,5759
		0,5437	
		0,6311	
B7	LG + 980°/2h	0,3390	0,3603
		0,3547	
		0,3873	

**Tab. 12:** Abtragsraten und deren Mittelwerte des ASTM G28-A Streicher-Tests für das bei 800°C für unterschiedliche Zeiten lösungsgeglühte Material in mm/a

Probe	Wärme-behandlung	Abtragsrate [mm/a]	MW [mm/a]
B8	LG + 800°/0,5h	0,5239	0,5671
		0,5828	
		0,5945	
B9	LG + 800°/1h	0,5875	0,6079
		0,6253	
		0,6109	
B10	LG + 800°/5h	0,9282	0,9390
		1,0167	
		0,8722	

**Tab. 13:** Abtragsraten und deren Mittelwerte des ASTM G28-A Streicher-Tests für das bei 740°C für unterschiedliche Zeiten stabilgeglühte Material in mm/a

Probe	Wärme-behandlung	Abtragsrate [mm/a]	MW [mm/a]
A	SG bei 960°C/3h	0,2626	0,2865
		0,3111	
		0,2857	
A1	SG + 740°/2h	0,2914	0,2995
		0,2854	
		0,3216	
A2	SG + 740°/5h	0,3702	0,3751
		0,3467	
		0,4083	
A3	SG + 740°/10h	0,5876	0,5566
		0,5888	
		0,4934	
A4	SG + 740°/20h	2,1673	1,9156
		1,6274	
		1,9520	

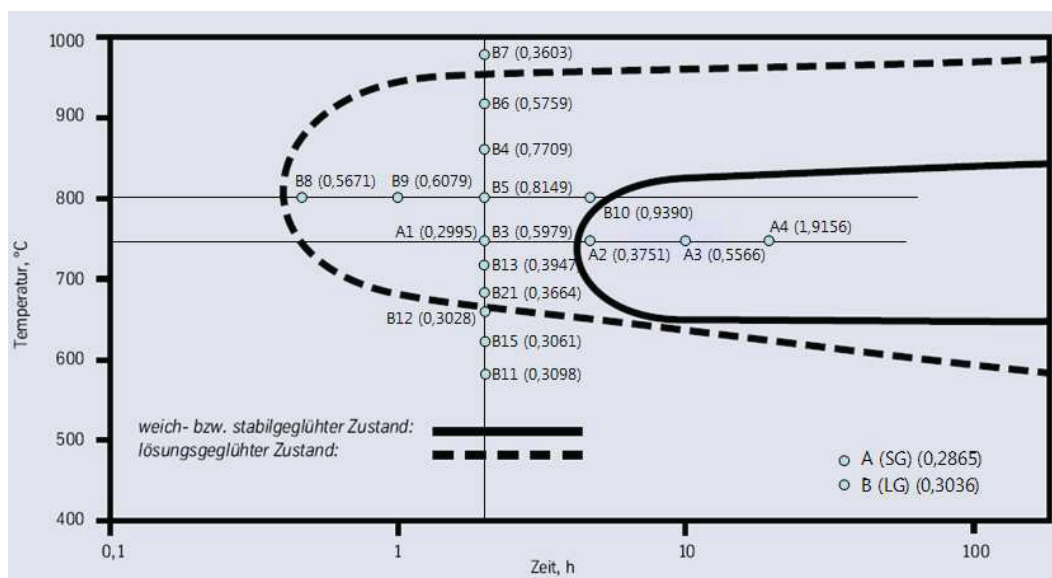
In Tab. 11 sind die Abtragsraten für das lösungsgeglühte und weiter wärmebehandelte Material von 580°C bis 650°C ungefähr gleich groß wie die Abtragsrate für das lösungsgeglühte Material (LG). Die Sensibilisierung beginnt demnach bei 680°C, hat ein Maximum bei 800°C und nimmt danach wieder ab. In Tab. 12 steigt die Abtragsrate von einer halben Stunde Glühdauer bis zu 5 Stunden stetig an. In Tab. 13 ist die Abtragsrate nach 2h Sensibilisierungszeit kaum unterschiedlich zum stabilgeglühten nicht sensibilisierten Material (SG), nach längeren Glühzeiten steigt die Abtragsrate allerdings ebenfalls kontinuierlich an.

Wenn man die Mittelwerte der Ergebnisse in das ZTS – Diagramm in Abb. 24 einträgt, erkennt man, dass sie mit den Ausscheidungsphasen gut übereinstimmen (Abb. 40).



Verglichen mit dem lösungsgeglühten Zustand (LG, Probe B) liegen alle lösungsgeglühten und weiter wärmebehandelten Zustände (B8 bis B10 und B11 bis B7) ab einer Abtragsrate von 0,365mm/a innerhalb der strichlierten Ausscheidungsnahe. Der stabilgeglühte Zustand (SG, Probe A) weist eine Abtragsrate von 0,2865mm/a auf. Alle Abtragsraten der weiter wärmebehandelten Zustände (A1 bis A4) liegen innerhalb der durchgezogenen ZTS-Kurve.

Es gibt laut ASTM Vorschrift keinen Maximalwert für die zulässige Abtragsrate oder die Tiefe des Angriffs, d.h. ab welchen Werten das Material nicht mehr im Betrieb eingesetzt werden darf, muss zwischen Käufer und Verkäufer vereinbart werden.



**Abb. 40:** ZTS-Diagramm der Legierung Alloy 625 mit Streicher-Ergebnissen (Mittelwerte in Klammern) für die Isothermen für 740°C und 800°C Sensibilisierungstemperatur und die Isochrone für 2h Sensibilisierungszeit in mm/a

### 3.3.2. EPR-Kurven und $I_r/I_a$ -Verhältnisse

Die während der Tests aufgezeichneten  $I_r/I_a$  – Kurven aller Zustände sind in den Abb. 41, 42 und 43 dargestellt. In weiterer Folge werden die Zustände B11, B12 und B15 nicht mehr dokumentiert, da sie sich vom lösungsgeglühten Zustand B (LG) kaum unterscheiden.

**EPR-Kurven**

Abb. 41 gibt die Kurven für die stabilgeglühten Zustände A bis A4 entlang einer Isothermen bei 740°C Glüh­temperatur wieder.

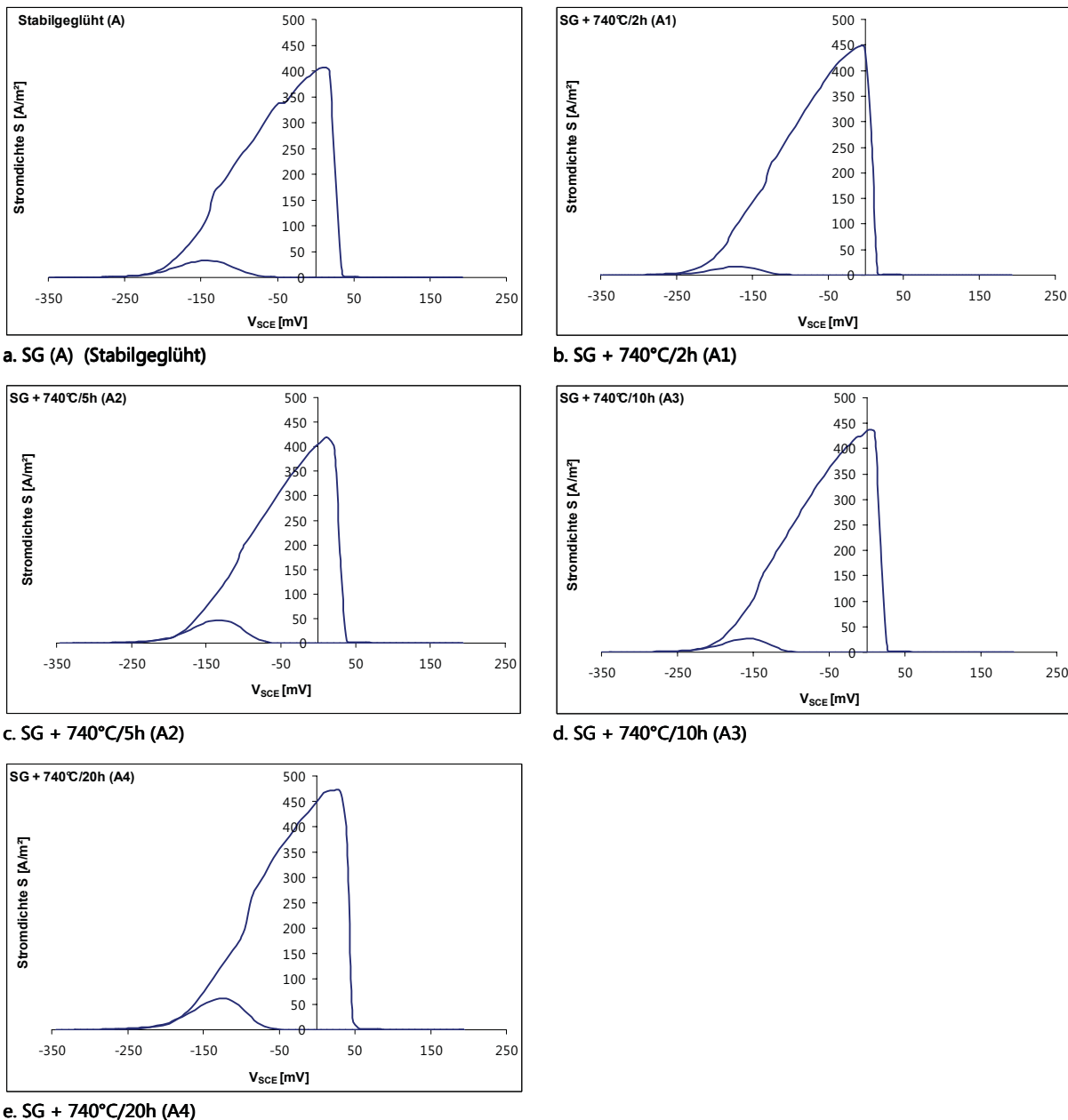


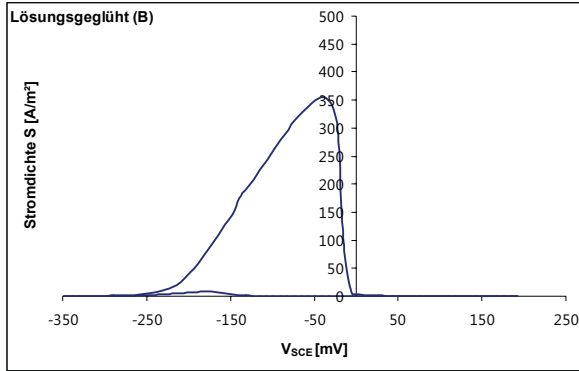
Abb. 41a. – e. : Stromdichte–Potential–Kurven aller stabilgeglühten Zustände A bis A4 entlang der Isothermen bei 740°C Sensibilisierungstemperatur

Die Aktivierungspeaks liegen für alle Zustände des untersuchten Materials ungefähr gleich hoch bei einer Stromdichte von 400 bis 470 A/m<sup>2</sup>. Die Reaktivierungspeaks allerdings sollten sich gemäß der Sensibilisierung des Materials voneinander

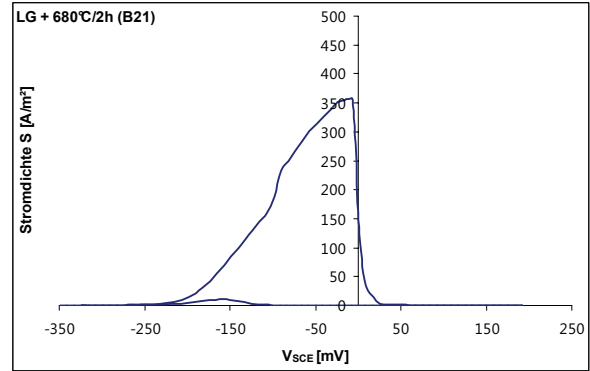
unterscheiden. Anhand dieser Kurven ist nicht zu erkennen, wie stark ein Zustand sensibilisiert worden ist. Nach den Ergebnissen des Streicher-Tests dürfte eine stabilgeglühte Probe (SG) keinen oder zumindest nur einen kleinen Reaktivierungspeak aufweisen, allerdings ist der Reaktivierungspeak der Probe in Abb. 41a. größer als der für die 10h sensibilisierte Probe in Abb. 41 d.

Die in Abb. 42a. bis h. dargestellten Kurven geben den lösungsgeglühten Zustand (LG) und die für 2h und unterschiedliche Temperaturen sensibilisierten Zustände B21 bis B7 wieder. Auch bei den Kurven der Isochrone liegen die Aktivierungspeaks für alle Zustände ungefähr in gleicher Höhe zw. 350 und 420A/m<sup>2</sup>. Die Reaktivierungspeaks sind bis zu einer Temperatur von 710°C sehr niedrig. Die bei 740°C geglühte Probe zeigt den höchsten Reaktivierungspeak und damit die höchste Sensibilisierung. Bei höheren Temperaturen nimmt der Peak wieder ab. Für die isochrone Testreihe sind die Ergebnisse des EPR-Tests also ähnlich denen des Streicher-Tests, mit dem Unterschied, dass beim EPR-Test das Maximum bei 740°C liegt und das des Streicher-Tests bei 800°C.

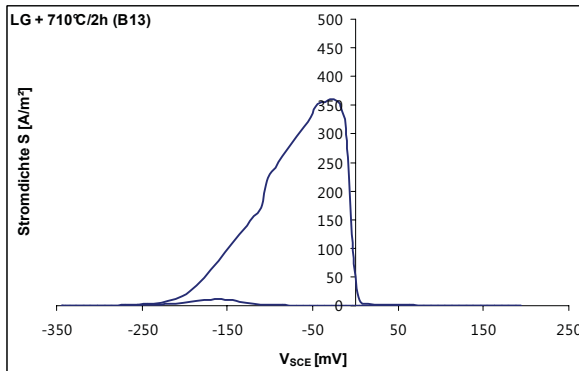
In Abb. 43a. bis c. werden die Kurven des bei 800°C und unterschiedlichen Glühzeiten lösungsgeglühten Materials dargestellt. Auch hier liegen die Aktivierungspeaks aller drei Zustände in ihrer Höhe nahe beieinander zw. 325 und 375A/m<sup>2</sup>. Die Reaktivierungspeaks nehmen allerdings mit zunehmender Glühdauer ab. Das bedeutet, dass die Ir/Ia-Verhältnisse des EPR-Tests für diese Isotherme zuerst hoch sind und dann mit zunehmender Glühzeit kleiner werden. In diesem Fall haben die Ergebnisse keine Ähnlichkeit mit den Ergebnissen des Streicher-Tests.



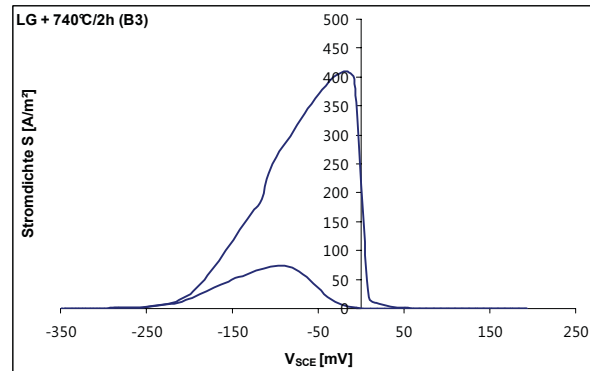
a. LG (B) (Lösungsgeglüht)



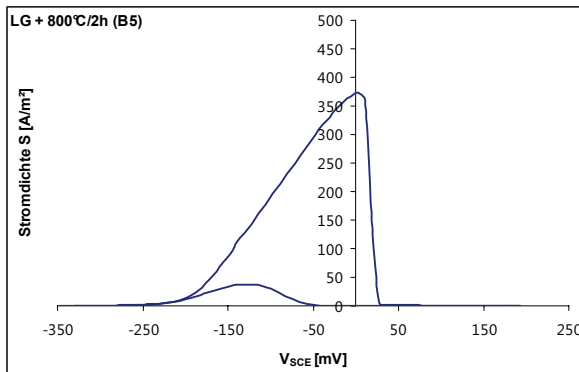
b. LG + 680°C/2h (B21)



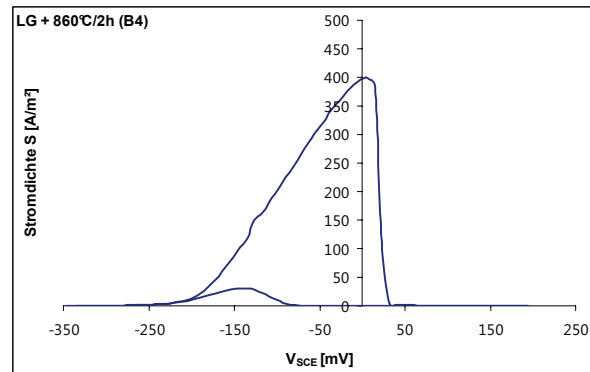
c. LG + 710°C/2h (B13)



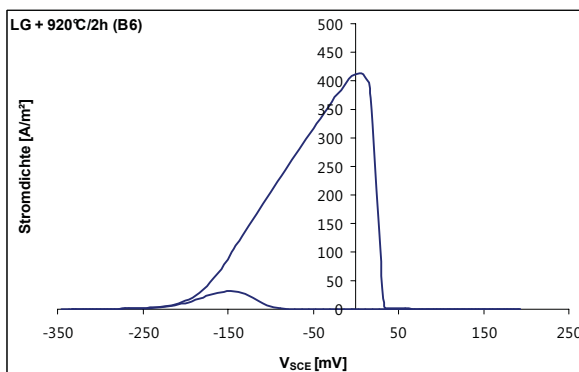
d. LG + 740°C/2h (B3)



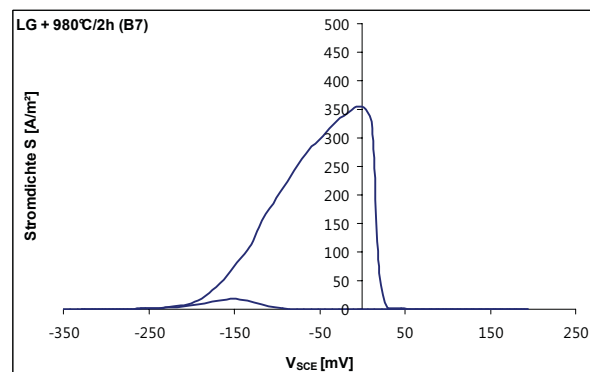
e. LG + 800°C/2h (B5)



f. LG + 860°C/2h (B4)

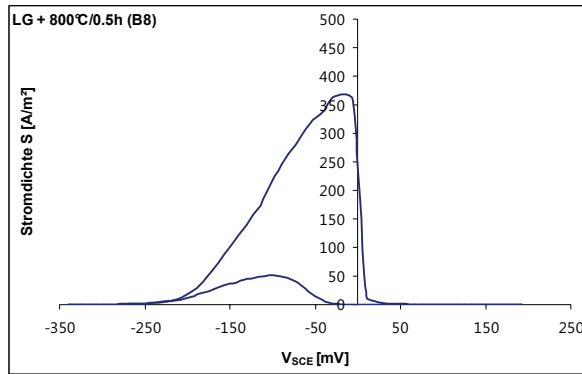


g. LG + 920°C/2h (B6)

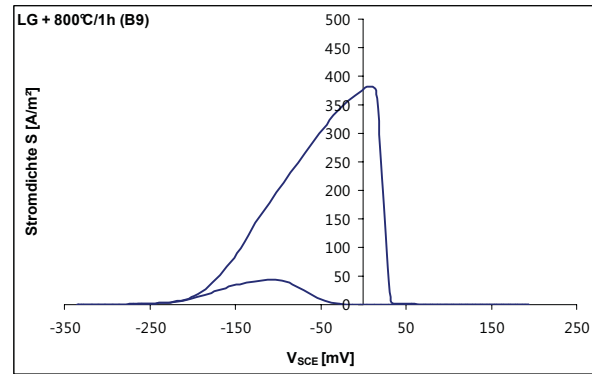


h. LG + 980°C/2h (B7)

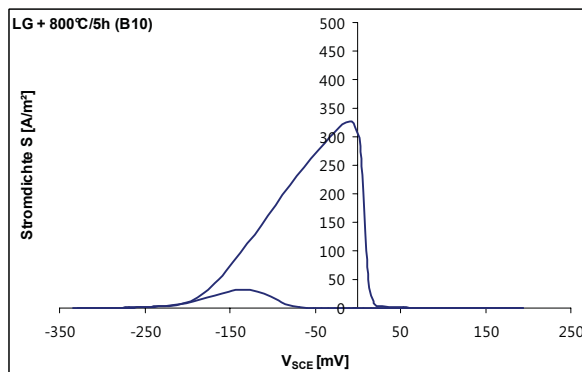
Abb. 42a. – h. : Stromdichte–Potential–Kurven aller lösungsgeglühten Zustände B bis B7 entlang der Isochronen bei 2h Sensibilisierungsdauer



a. LG + 800°C/0.5h (B8)



b. LG + 800°C/1h (B9)



c. LG + 800°C/5h (B10)

Abb. 43a. – c. : Stromdichte–Potential–Kurven aller lösungsgeglühten Zustände B8 bis B10 entlang der Isothermen bei 800°C Glühdauer

Bei den Untersuchungen, die vor den Tests der hier dargestellten Kurven durchgeführt worden sind, wiesen die Kurven teilweise unterschiedliche Formen und Höhen auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass entweder der Elektrolyt nicht immer die gleiche Zusammensetzung hatte oder dass er nicht immer frisch war. Bei der Herstellung der Mischung muss besonders auf den Aktivator KSCN geachtet werden, da nur ein Gehalt von 0,001M in die Lösung gegeben wird, das entspricht einem Gewicht von 0,09718 g, wobei man zusätzlich anmerken muss, dass KSCN eine hygroskopische Substanz ist und somit unweigerlich nach dem Freisetzen an Luft Wasser aufnimmt. Dieser Umstand erschwert das Einwiegen der geforderten Menge. Der Elektrolyt muss in der Zelle nach jedem Test gewechselt werden und soll nicht an zwei hintereinander folgenden Tagen verwendet werden, da nach einigen Stunden Veränderungen in der Elektrolytlösung auftreten können.

Es fällt bei der Betrachtung der hier angeführten Kurven sofort positiv auf, dass die Form der Kurven für alle Zustände ungefähr gleich ist. Die Höhe der Kurven und auch das

Potential, bei dem sie abfallen (Passivierung) werden durch die Schwefelsäure und die Salzsäure beeinflusst. Mehr Säure verschiebt die gesamte Kurve zu einem höheren Potentialbereich. Der Reaktivierungspeak ist allerdings auf den Aktivator zurückzuführen. Würde man der Lösung auch nur eine gering höhere Menge zufügen, wären die Reaktivierungspeaks in der Größenordnung der Aktivierungspeaks zu finden.

Für Stähle oder weniger beständige Materialien können die Reaktivierungspeaks bis zu 30 oder 40% der Höhe der Aktivierungspeaks annehmen. Bei Alloy 625 beschränkt sich die maximale Höhe auf ca. 25%.

### **Ir/Ia-Verhältnisse**

Die beim EPR-Test erhaltenen Verhältnisse aus Aktivierungspeak und Reaktivierungspeak und deren Mittelwerte in % sind für jeden Zustand in den Tab. 14, 15 und 16 aufgelistet. Die Tabellen sollen wie die Tabellen mit den Streicher-Abtragsraten nur als Zusammenfassung der Tests gesehen werden, die genauen Angaben zur Durchführung der Tests sind ebenfalls im Anhang zu finden. Es sind auch hier überwiegend drei Tests pro Zustand durchgeführt worden.

Wie in Tab. 14 ersichtlich, liegt das höchste Verhältnis aus Aktivierungs- und Reaktivierungspeak bei 19,49% für das lösungsgeglühte und bei 740°C/2h wärmebehandelte Material. Bis zu diesem Wert nehmen die Verhältnisse in dieser Tabelle zu und danach wieder ab. In Tab. 15 liegt der höchste Wert mit 13,97% bei einer Sensibilisierungszeit von nur einer halben Stunde. Zu längeren Zeiten hin nimmt der Wert wieder ab.

Im Gegensatz zu den Werten der beiden vorhergegangenen Tabellen zeigen die Werte der Tab. 16 keinen Trend mit der Sensibilisierungsdauer größer oder kleiner zu werden. Das stabilgeglühte Material (SG) weist einen im Vergleich zu den sensibilisierten Zuständen hohen Wert auf, der niedrigste Wert liegt bei dem für 2 Stunden sensibilisierten Material. Die Mittelwerte der Zustände, die für 5 bis 20 Stunden sensibilisiert worden sind, sind alle gleich hoch, dagegen unterscheiden sich die Einzelwerte dieser Zustände untereinander um bis zu 60 bis 70%.

**Tab. 14:** Ir/Ia-Verhältnisse und deren Mittelwerte des ASTM G108 EPR-Tests für das bei 2h für unterschiedliche Temperaturen lösungsgeglühte Material in %

Probe	WBH	Ir/Ia [%]	MW [%]
B	LG bei 1120°/4h	3,60	2,48
		1,61	
		2,24	
B21	LG + 680°/2h	3,02	3,02
		-	
		-	
B13	LG + 710°/2h	3,03	3,90
		4,76	
		-	
B3	LG + 740°/2h	18,10	18,80
		19,49	
		-	
B5	LG + 800°/2h	9,98	9,78
		9,98	
		9,38	
B4	LG + 860°/2h	6,06	7,28
		7,74	
		8,05	
B6	LG + 920°/2h	7,67	7,68
		7,68	
		-	
B7	LG + 980°/2h	3,91	4,45
		4,99	
		-	

**Tab. 15:** Ir/Ia-Verhältnisse und deren Mittelwerte des ASTM G108 EPR-Tests für das bei 800°C für unterschiedliche Zeiten lösungsgeglühte Material in %

Probe	WBH	Ir/Ia [%]	MW [%]
B8	LG + 800°/½h	13,97	13,97
		13,97	
		-	
B9	LG + 800°/1h	11,23	11,13
		11,03	
		-	
B10	LG + 800°/5h	9,80	8,52
		7,24	
		-	

**Tab. 16:** Ir/Ia-Verhältnisse und deren Mittelwerte des ASTM G108 EPR-Tests für das bei 740°C für unterschiedliche Zeiten stabilgeglühte Material in %

Probe	WBH	Ir/Ia [%]	MW [%]
A	SG bei 960°C/3h	8,12	6,81
		5,49	
		-	
A1	SG + 740°/2h	3,79	3,10
		2,36	
		3,16	
A2	SG + 740°/5h	11,26	7,41
		3,56	
		-	
A3	SG + 740°/10h	12,17	7,42
		4,00	
		6,10	
A4	SG + 740°/20h	12,92	7,43
		5,43	
		3,94	

### 3.3.3 Auswertung der geprüften Proben

Für ein besseres Verständnis der elektrochemischen Vorgänge an der Materialoberfläche, sowie des Aussehens des Gefüges wurden stereomikroskopische, lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht.

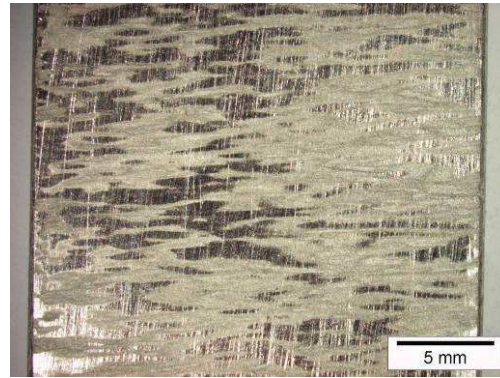
#### Lichtmikroskopische Untersuchung der nach Streicher geprüften Proben

Im Lichtmikroskop wurde jeder Zustand mit den Vergrößerungen 100, 200, 500 und 1000 abgebildet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Seiten der Proben sich nach dem Test stark unterscheiden (Abb. 44). Die dargestellten Muster sind bei allen getesteten Proben aufgetreten. Es handelt sich um geseigerte Bereiche auf der Probenoberfläche. In Abb. 44 und 45 ist die Probe A4, also der Zustand SG + 740°C/20h, als Beispiel angeführt.



**Abb. 44:** SG + 740°C/20h (A4) Seite A, gleichmäßiger, leichter Angriff der Oberfläche



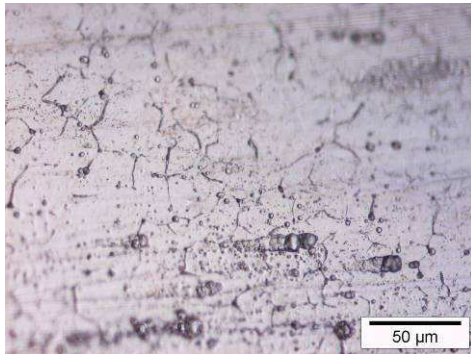
**Abb. 45:** SG + 740°C/20h (A4) Seite B; örtlicher Angriff entlang von Seigerungen

Während die Seite A der Proben einen relativ gleichmäßigen Angriff über die gesamte Fläche zeigt, zeigt die Seite B ein ausgeprägtes Streifenmuster, d.h. einen örtlichen selektiven Angriff. Offensichtlich ist der Auflagewerkstoff nicht durchgehend homogen. An der Seite B befinden sich mehr Seigerungen oder nichtmetallische Einschlüsse. Im weiteren Verlauf der Dokumentation wird, wenn es nicht anders angegeben ist, die Seite A betrachtet. Dies ist jene Seite der Proben, welche in der Praxis dem angreifenden Medium ausgesetzt ist.

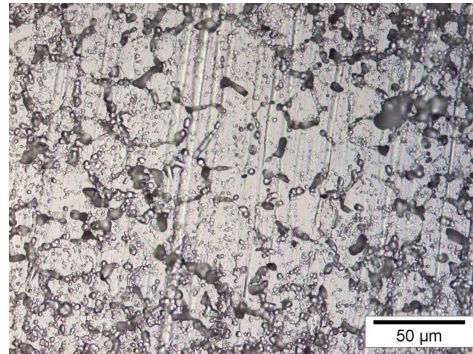
Die Abb. 46a. bis e. zeigen Aufnahmen des stabilgeglühten (SG) Materials sowie der stabilgeglühten und weiters bei 740°C für unterschiedliche Zeiten wärmebehandelten Zustände in 500-facher Vergrößerung.

Nach dem Test weist das stabilgeglühte Material in Abb. 46a. nur eine schwache Andeutung der KG auf, bei längerer Wärmebehandlung wird das Material allerdings zunehmend an den KG angegriffen. In Abb. 46e. ist der Angriff bereits so stark, dass sich einzelne Körner aus dem Gefüge lösen. An Seigerungsstellen zerfallen ganze Kornbereiche. Weiters weisen die Abb. 46b. bis d. auf ein stark inhomogenes Gefüge hin.

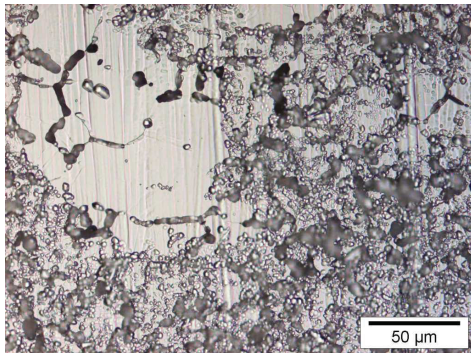




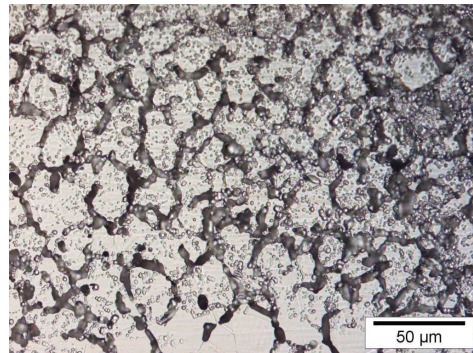
**a. Stabilgeglüht (SG) (A) 500-fach:** Leichte Andeutung der KG



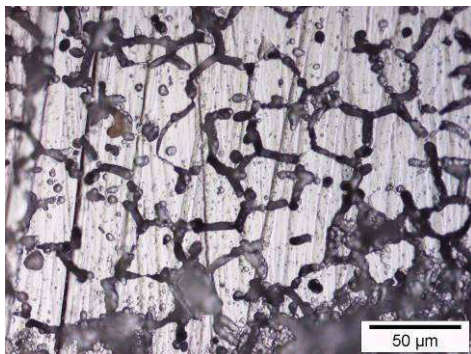
**b. SG + 740°C/2h (A1) 500-fach:** Leichter Angriff der KG



**c. SG + 740°C/5h (A2) 500-fach:** Etwas stärkerer Angriff der KG als in Abb. 46b., inhomogene Stelle des Gefüges



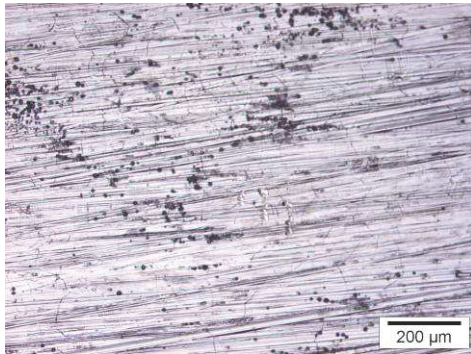
**d. SG + 740°C/10h (A3) 500-fach:** Stärkerer Angriff an den KG, inhomogene Stelle des Gefüges



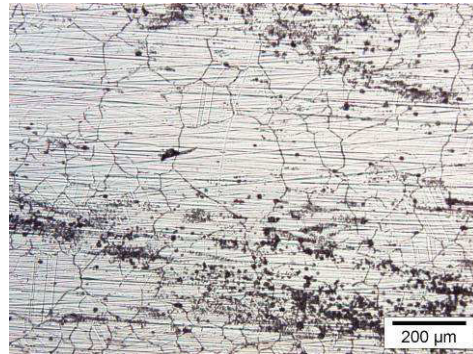
**e. SG + 740°C/20h (A4) 500-fach:** Starker Angriff der KG, an Seigerungsstellen Kornzerfall

**Abb. 46a. – e.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach Streicher getesteten stabilgeglühten und bei 740°C und unterschiedlichen Zeiten sensibilisierten Zustände

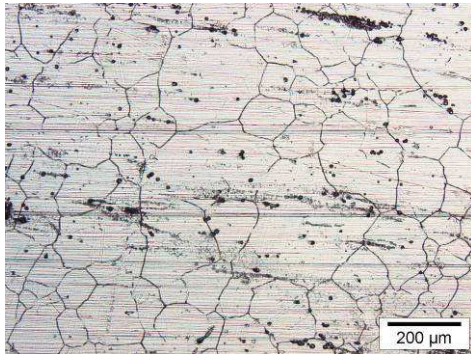
In Abb. 47 sind die nach Streicher getesteten für 2 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen lösungsgeglühten Zustände in 100-facher Vergrößerung angeführt. Bei diesen Zuständen kann man einen mit der Temperatur zunehmenden Angriff der KG erkennen, der bei 740°C (Abb. 47d.) bereits tief genug geht, um einzelne Körner aus dem Verbund zu lösen. Bei 800°C erreicht der Angriff ein Maximum, hier zerfallen ganze Kornbereiche. Bei höheren Temperaturen wird der Korngrenzenangriff wieder schwächer.



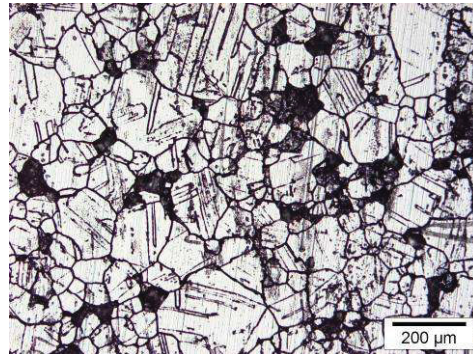
**a. Lösungsgeglüht (LG) (B) 100-fach:** Leichte Andeutung der KG



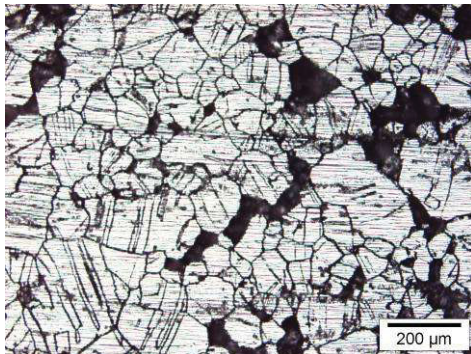
**b. LG + 680°C/2h (B21) 100-fach:** Leichter Angriff der KG, Andeutung der Zwillingsgrenzen



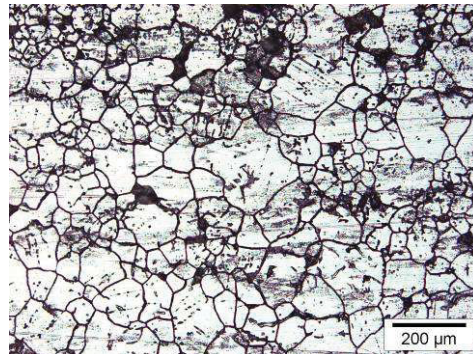
**c. LG + 710°C/2h (B13) 100-fach:** Etwas stärkerer Angriff der KG als in Abb. 47b., größere Unterschiede in Korngrößen



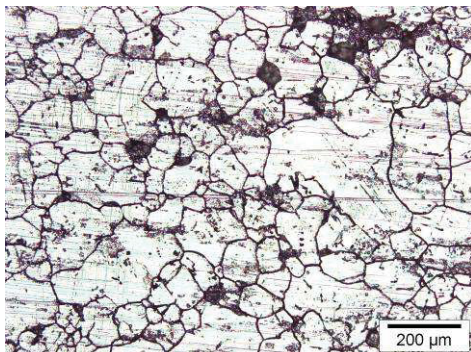
**d. LG + 740°C/2h (B3) 100-fach:** Starker Angriff der Korn- und Zwillingsgrenzen, einige Körner aus Verbund gelöst



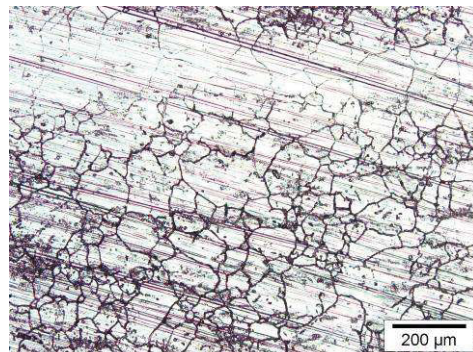
**e. LG + 800°C/2h (B5) 100-fach:** Starker Angriff der Korn- und Zwillingsgrenzen, mehr Körner aus Verbund gelöst als in Abb. 46d.



**f. LG + 860°C/2h (B4) 100-fach:** Starker Angriff der KG, wenig an Zwillingsgrenzen, einige Körner aus Verbund gelöst



**g. LG + 920°C/2h (B6) 100-fach:** Starker Angriff der KG, kaum Zwillingsangriff, wenige Körner aus Verbund gelöst

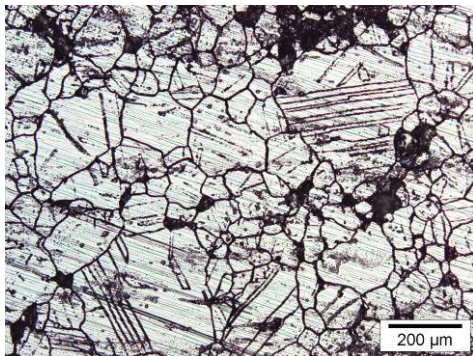


**h. LG + 980°C/2h (B7) 100-fach:** Schwächerer Angriff der KG, kein Zwillingsangriff, kein Kornerfall

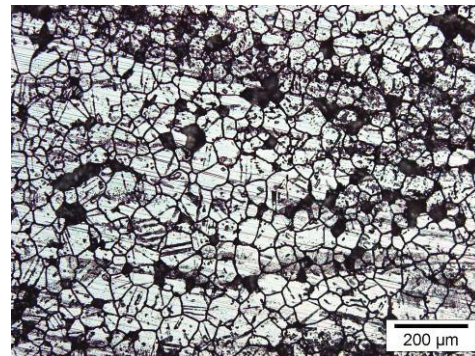
**Abb. 47a. – h.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach Streicher getesteten lösungsgeglühten Zustände B bis B7 entlang der Isochronen bei 2h Sensibilisierungsdauer

Bei 740°C und 800°C (Abb. 47d. und e.) tritt zusätzlich ein starker Angriff der Zwillingsgrenzen auf. Auffällig ist der starke Unterschied in der Anfälligkeit des Gefüges zwischen den Zuständen in Abb. 47c. und 47d. Hier liegen nur 30°C zwischen wenig angegriffenem und teilweise zerfallendem Material, während zwischen dem am stärksten angegriffenen Zustand (Abb. 47e.) und dem Zustand darüber (Abb. 47f.) eine Temperaturdifferenz von 60°C liegt innerhalb der der Angriff scheinbar nur langsam wieder abnimmt.

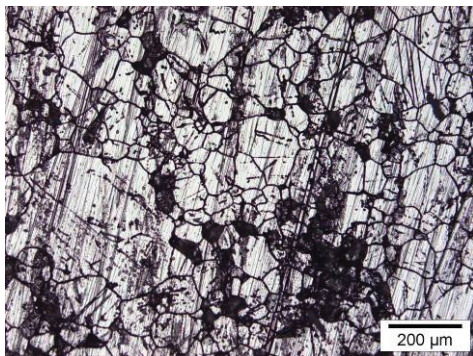
In Abb. 48a. bis c. werden die Zustände des lösungsgeglühten und bei 800°C für unterschiedliche Zeiten sensibilisierten Materials in 100-facher Vergrößerung dargestellt. Eine halbe Stunde Wärmebehandlungszeit bei dieser Temperatur ist bereits ausreichend, um ganze Kornverbunde aus dem Gefüge zu lösen und auch die Zwillingsgrenzen stark anzugreifen (Abb. 48a.). Der Angriff der Korngrenzen und damit der Kornzerfall nehmen bis zur längsten Sensibilisierungsdauer von 10 Stunden zu (Abb. 48c.).



**a. LG + 800°C/0.5h (B8) 100-fach:** Stark inhomogenes Gefüge, starker Korn- und Zwillingsgrenzenangriff, einige Körner aus Verbund gelöst



**b. LG + 800°C/1h (B9) 100-fach:** Kleine Körner, starker Korn- und Zwillingsgrenzenangriff, einige Körner aus Verbund gelöst



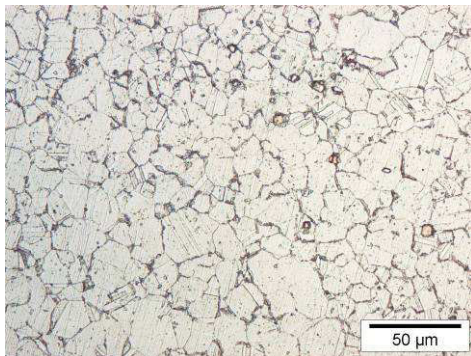
**c. LG + 800°C/5h (B10) 100-fach:** Stark inhomogenes Gefüge, starker Korn- und Zwillingsgrenzenangriff, einige Körner aus Verbund gelöst

**Abb. 48a. – c.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach Streicher getesteten lösungsgeglühten und bei 800°C für unterschiedliche Zeiten sensibilisierten Zustände B8 bis 10

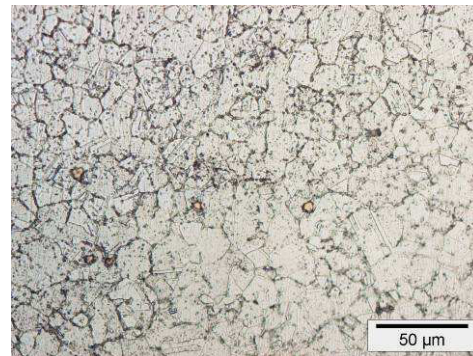
Es fällt auf, dass das Gefüge dieses und des für 10 Stunden sensibilisierten Zustands große Unterschiede in den Korngrößen aufweist, während der dazwischen liegende Zustand mit 5 Stunden Glühdauer verhältnismäßig kleine Körner hat.

### Lichtmikroskopische Untersuchung der nach EPR geprüften Proben

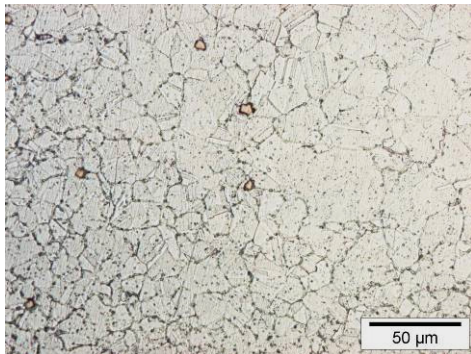
In den Abb. 49a. bis e. sind die Zustände des stabilgeglühten und für unterschiedliche Zeiten bei 740°C sensibilisierten Materials in 500-facher Vergrößerung veranschaulicht.



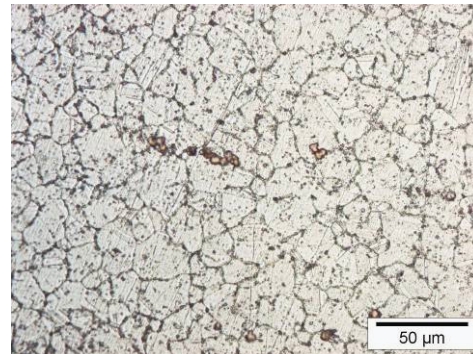
**a. Stabilgeglüht (SG) (A) 500-fach:** Korngrenzenangriff, Andeutung der Zwillingsgrenzen, Primärkarbide



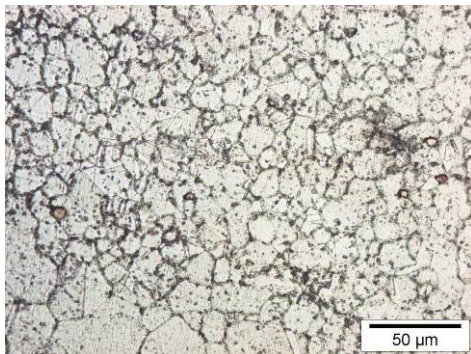
**b. SG + 740°C/2h (A1) 500-fach:** Angriff der Korngrenzen, Primärkarbide



**c. SG + 740°C/5h (A2) 500-fach:** Korngrenzenangriff und deutlicheres Hervortreten der Zwillingsgrenzen, Primärkarbide



**d. SG + 740°C/10h (A3) 500-fach:** Angriff der Korngrenzen, Anhäufung von Primärkarbiden



**e. SG + 740°C/20h (A4) 500-fach:** Stärkerer Angriff der Korngrenzen, Primärkarbide

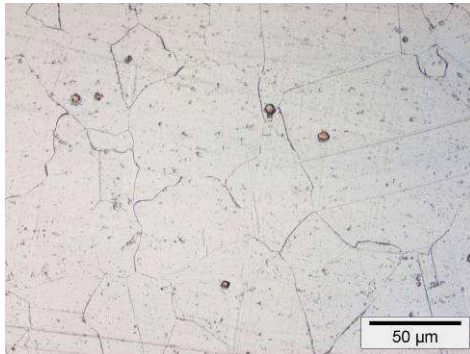
**Abb. 49a. – e.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach EPR getesteten, stabilgeglühten und bei 740°C und unterschiedlichen Zeiten sensibilisierten Zustände A bis A4

Die Gefügaufnahmen aller stabilgeglühten Zustände weisen Primärkarbidausscheidungen in den Körnern und an den KG auf, wobei sie teilweise in Anhäufungen an den KG vorliegen (Abb. 49d.). Die Aufnahme des stabilgeglühten Materials (SG) zeigt einen stärkeren Angriff der KG sowie eine leichte Andeutung der Zwillinge (Abb. 49a.). Die bei 2, 5 und 10 Stunden sensibilisierten Zustände (Abb. 49b. bis d.) unterscheiden sich im Gefügeangriff kaum vom stabilgeglühten Zustand in Abb. 49a. Dagegen ist das Gefüge des mit 20 Stunden am längsten sensibilisierten Materials an den KG etwas mehr angegriffen (Abb. 49e.).

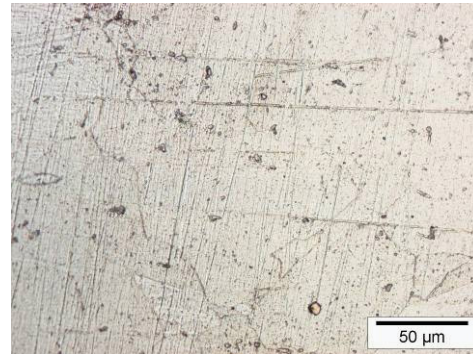
Das nach EPR getestete lösungsgeglühte und für 2 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelte Material ist in Abb. 50a. bis h. in 500-facher Vergrößerung dargestellt.

Das lösungsgeglühte Material (LG) zeigt neben Primärkarbidausscheidungen in den Körnern und an den KG nur eine leichte Andeutung der Korngrenzen (Abb. 50a.), dieses Aussehen des Gefüges ändert sich bis zu einer Sensibilisierungstemperatur von 710°C nur gering (Abb. 50b und c.). Hingegen tritt bei 740°C ein sehr starker, wenn auch schmaler, Angriff der KG auf, der allerdings bei 800°C bereits wieder schwächer wird (Abb. 50e.). Für die Zustände bei 860 und 920°C ist der Angriff der KG flacher und breiter, die Aufnahmen erscheinen dadurch etwas unscharf (Abb. 50f. und g.). Die Zwillingsgrenzen werden bei den EPR-Tests im Gegensatz zu den Streicher-Tests nur wenig angegriffen, lediglich die Abb. 50f. zeigt an den inkohärenten Zwillingsgrenzen einen Angriff. Bei einer Temperatur von 980°C sind die KG ähnlich den tiefen Temperaturen nur leicht angedeutet, hier sind auch die Zwillingsgrenzen zu sehen.

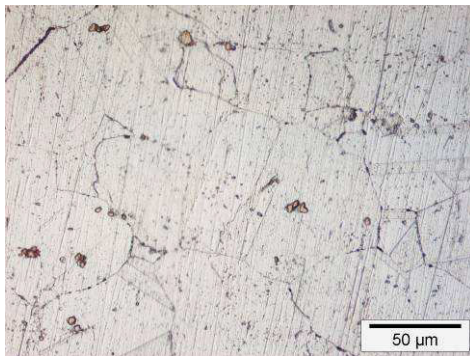
Auch bei den EPR-Tests fällt der extreme Übergang von wenig bis sehr stark angegriffenem Material zwischen 710 und 740°C auf, während der Übergang von 740 auf 800°C kaum einen Unterschied zeigt.



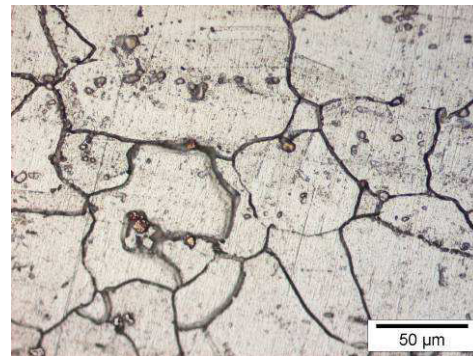
**a. Lösungsgeglüht (LG) (B) 500-fach:** Leichte Andeutung der KG, Primärkarbide



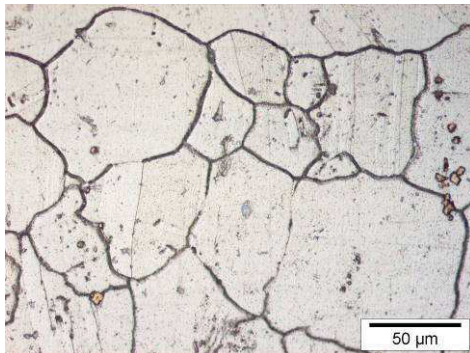
**b. LG + 680°C/2h (B21) 500-fach:** Leichte Andeutung der KG, Primärkarbide



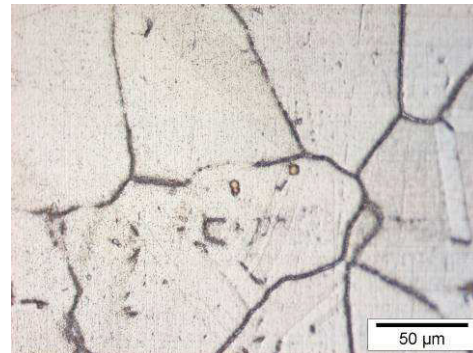
**c. LG + 710°C/2h (B13) 500-fach:** Etwas stärkere Andeutung der KG als in Abb. 50b., Primärkarbide



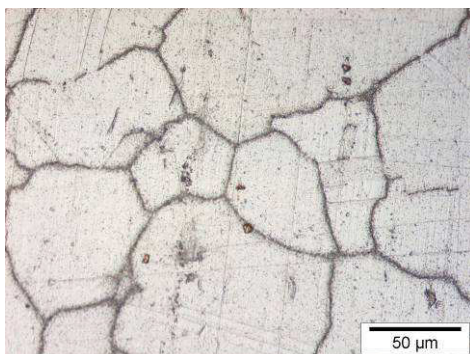
**d. LG + 740°C/2h (B3) 500-fach:** Starke, schmale Kontur des KG-Angriffs, Primärkarbide



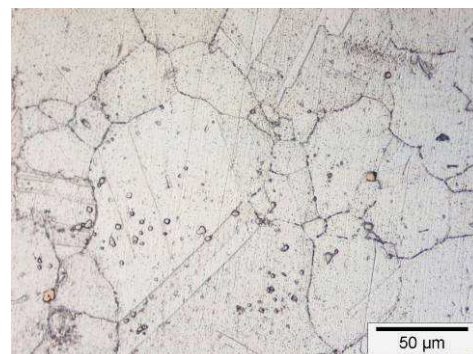
**e. LG + 800°C/2h (B5) 500-fach:** Starker, etwas breiterer Angriff der KG als in Abb. 50d., Primärkarbide, Andeutung von Zwillingsgrenzen



**f. LG + 860°C/2h (B4) 500-fach:** Weniger starker, aber breiter Angriff an den KG und an inkohärenten Zwillingen



**g. LG + 920°C/2h (B6) 500-fach:** Schwacher, aber breiter Angriff der KG, Primärkarbide

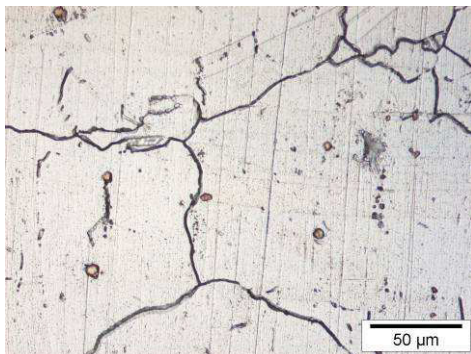


**h. LG + 980°C/2h (B7) 500-fach:** Schwacher, schmaler Angriff der KG, Primärkarbide

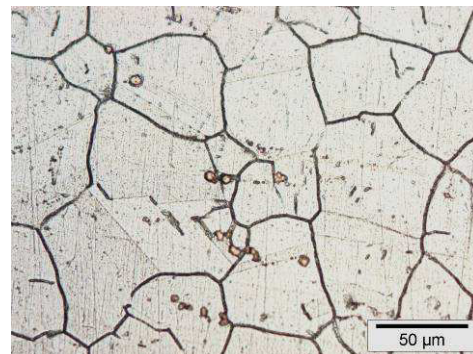
**Abb. 50a. – h.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach EPR getesteten, lösungsgeglühten und für unterschiedliche Temperaturen bei 2h sensibilisierten Zustände B bis B7

Das Gefüge der lösungsgeglühten und bei 800°C für unterschiedliche Sensibilisierungszeiten wärmebehandelten Zustände sind in 500-facher Vergrößerung in Abb. 51a. bis c. angeführt.

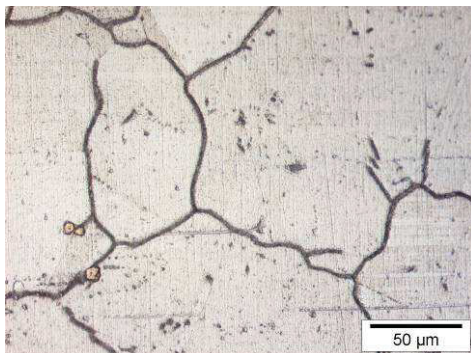
Auch hier treten durchgehend Primärkarbidausscheidungen an den KG und in den Körnern auf. Das für nur eine halbe Stunde sensibilisierte Material zeigt bei dieser Temperatur einen starken, wenn auch schmalen Angriff an den KG, sowie angegriffene inkohärente Zwillingsgrenzen (Abb. 51a.).



**a. LG + 800°C/0.5h (B8) 500-fach:** Inhomogenes Gefüge, starker, schmaler Korngrenzenangriff, Primärkarbide



**b. LG + 800°C/1h (B9) 500-fach:** Kleinere Körner, starker Angriff der Korngrenzen, Primärkarbide



**c. LG + 800°C/5h (B10) 500-fach:** Weniger starker, flacher Angriff der Korngrenzen, Primärkarbide

**Abb. 51a. – c:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach EPR getesteten, lösungsgeglühten und bei 800°C für unterschiedliche Temperaturen sensibilisierten Zustände B8 bis 10

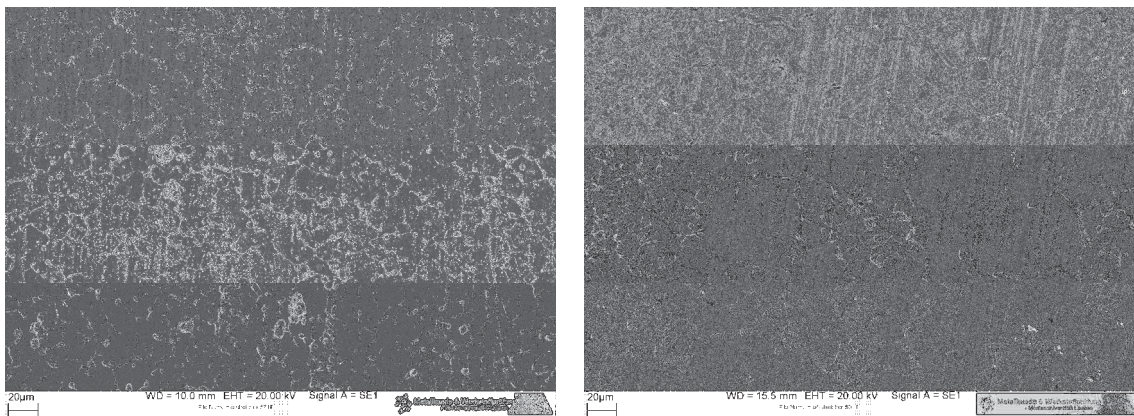
Auch bei einer Sensibilisierungszeit von einer Stunde ist der Angriff stark, jedoch erscheint er etwas breiter, auch bei diesem Zustand treten angegriffene Zwillinge auf (Abb. 51b). In Abb. 51c. ist der Angriff schwächer und flacher, obwohl die Sensibilisierungsdauer 5 Stunden beträgt, das Bild erscheint unscharf.

Es fällt zudem das stark inhomogene Gefüge bei den Zuständen dieser Isotherme auf, zusätzlich sind die Körner in Abb. 51b. kleiner als in den beiden anderen Abbildungen.

### **Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der nach Streicher geprüften Proben**

In Abb. 52a. und b. wird dem stabilgeglühten Zustand (SG) von den bei 740°C sensibilisierten Zuständen nur das bei 20 Stunden wärmebehandelte Material gegenübergestellt. Das Gefüge ist in 300-facher Vergrößerung dargestellt.

In Abb. 52a. gibt es nur sehr wenig interkristallinen Angriff, während in Abb. 52b. das stark sensibilisierte Material teilweise tiefe Furchen zwischen den KG aufweist. Das Gefüge ist stark inhomogen, an einigen Stellen zerfallen ganze Kornverbunde des Materials.



**a. Stabilgeglüht (SG) (A) 300-fach:** Leichter Angriff der Korngrenzen

**b. SG + 740°C/20h (A4) 300-fach:** Starker Angriff der KG, stark inhomogenes Gefüge, Kornzerfall an Seigerungsstellen

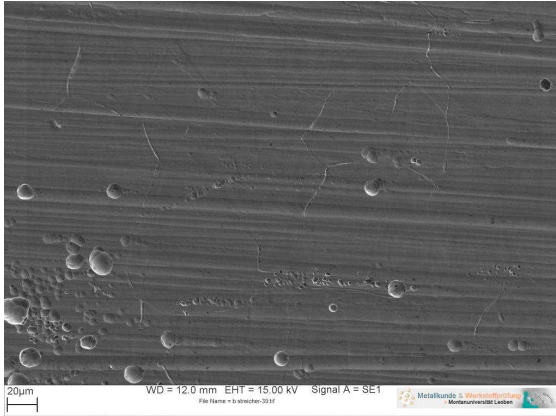
**Abb. 52a. – b.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach Streicher getesteten Zustände A und A4 des stabilgeglühten und bei 740°C und für verschiedene Zeiten sensibilisierten Materials

In Abb. 53a. bis f. sind die Zustände des bei 2 Stunden für unterschiedliche Temperaturen sensibilisierten Materials in 300-facher Vergrößerung wiedergegeben.

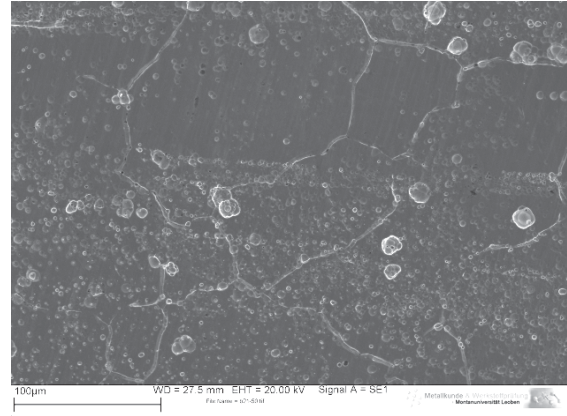
Der nach Streicher getestete lösungsgeglühte Zustand (LG) zeigt keinen interkristallinen Angriff, die Korngrenzen des Materials sind lediglich angedeutet (Abb. 53a.). Das Gefüge der bei 680 und 710°C sensibilisierten Materialien weist eine etwas stärkere Ausprägung der Korngrenzen (Abb. 53b und c.) auf. Der bei 740°C wärmebehandelte Zustand hingegen ist an den KG bereits so stark angegriffen, dass sich vereinzelt Körner aus dem Verbund gelöst haben. (Abb. 53d.). Auffällig ist, dass zwischen den stark unterschiedlichen Angriffen in Abb. 53c. und d. nur 30°C Temperaturunterschied liegen. Die Abb. 53e. zeigt das bei 800°C geglühte Material, das ebenfalls einen starken Angriff an den KG sowie an kohärenten und inkohärenten Zwillingsgrenzen aufweist. Auch für diesen Zustand war der Angriff des Mediums intensiv genug, um vereinzelt Körner aus dem Verbund zu lösen.



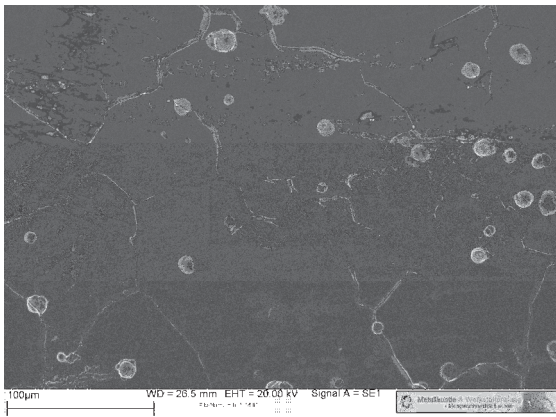
Abb. 53f. stellt das im Vergleich zu Abb. 53e. um 180°C höher gegläute Material dar. Der Angriff der Korn- und Zwillingsgrenzen ist hier deutlich abgeschwächt, es wurden auch keine Körner losgelöst.



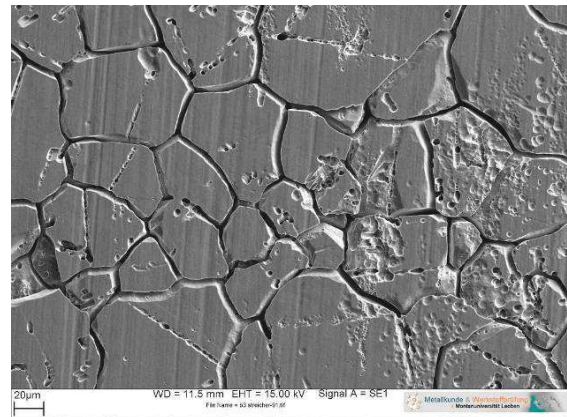
**a. Lösungsgeglüht (B) 300-fach:** Leichte Andeutung der KG



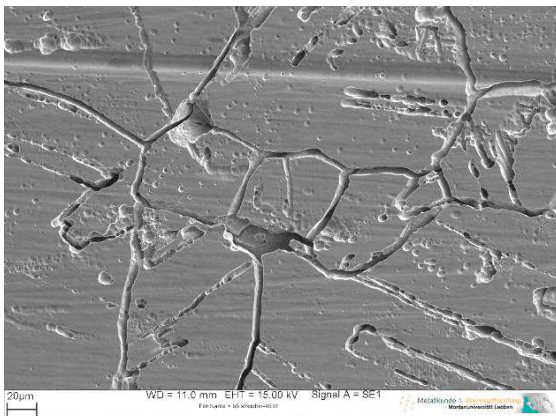
**b. LG + 680°C/2h (B21) 300-fach:** Stärker ausgeprägte Korngrenzen



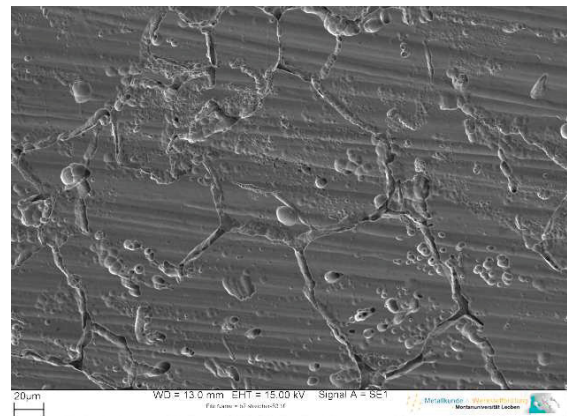
**c. LG + 710°C/2h (B13) 300-fach:** Ausprägung der Korngrenzen etwas stärker als in Abb. 53b.



**d. LG + 740°C/2h (B3) 300-fach:** Kraterförmiger Angriff an Korn- und Zwillingsgrenzen, vereinzelt Körner herausgefallen



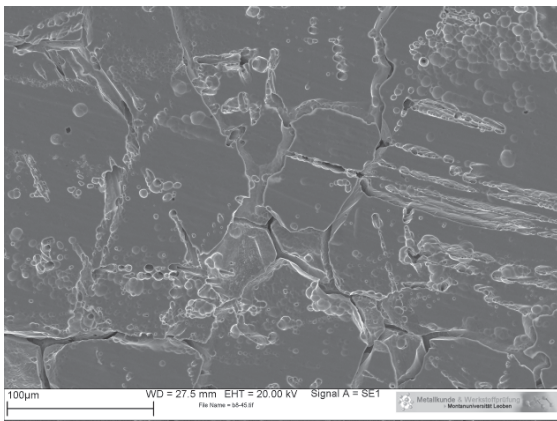
**e. LG + 800°C/2h (B5) 300-fach:** Kraterförmiger Angriff an Korn- und Zwillingsgrenzen, vereinzelt Körner herausgelöst



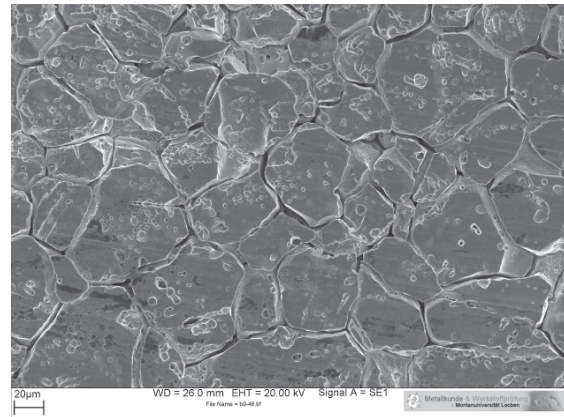
**f. LG + 980°C/2h (B7) 300-fach:** Schwächerer Angriff an Korn- und Zwillingsgrenzen

Abb. 53a. – f.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach Streicher getesteten Zustände B bis B7 des lösungsgeglühten und für 2h bei unterschiedlichen Temperaturen sensibilisierten Materials

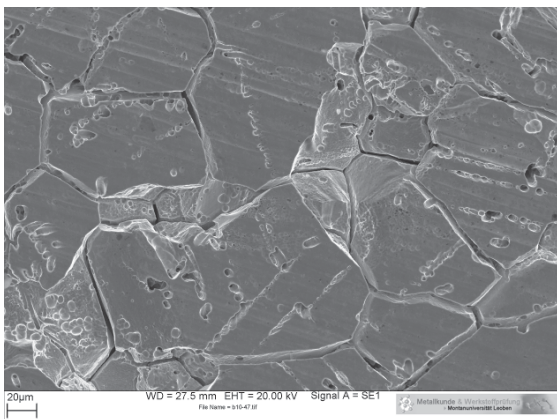
Die Abb. 54a. bis c. zeigen die bei 800°C und für unterschiedliche Zeiten sensibilisierten lösungsgeglühten Zustände in 300-facher Vergrößerung. Bei allen drei Zuständen treten so starke Angriffe der Korn- und Zwillingsgrenzen auf, dass sich kleine Körner aus dem Verbund gelöst haben. Auffällig ist, dass sich die Korngrößen des für 1 Stunde wärmebehandelten Materials stark von den Korngrößen der für eine halbe Stunde und 5 Stunden sensibilisierten Zustände unterscheiden.



**a. LG + 800°C/0.5h (B8) 300-fach:** starker Angriff der KG und Zwillinge



**b. LG + 800°C/1h (B9) 300-fach:** stärkerer Angriff der KG als in Abb. 53a.



**c. LG + 800°C/5h (B10) 300-fach:** starker Angriff der KG und Zwillinge

**Abb. 54a. – c.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach Streicher getesteten Zustände B8 bis B10 des lösungsgeglühten und bei 800°C für unterschiedliche Zeiten sensibilisierten Materials

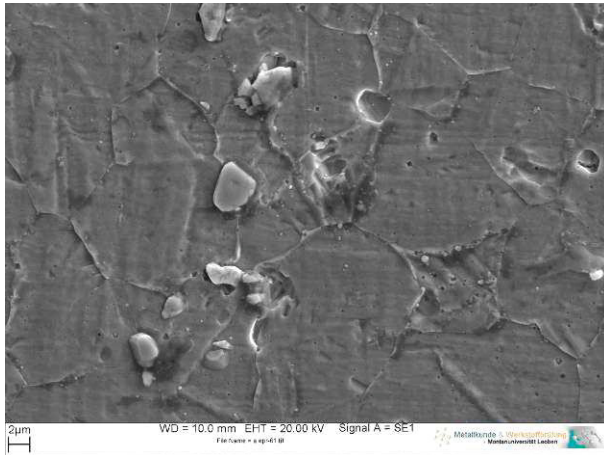
**Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der nach EPR geprüften Proben**

Die Abb. 55a. bis e. geben die stabilgeglühten und für unterschiedliche Sensibilisierungszeiten bei 740°C wärmebehandelten Zustände in 2000-facher Vergrößerung wieder.

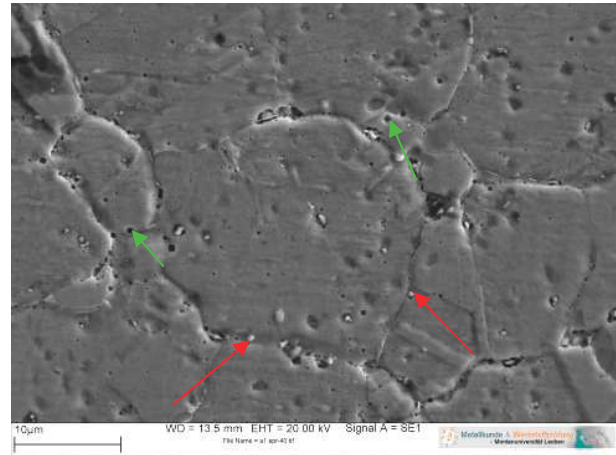
Der stabilgeglühte Zustand (LG) in Abb. 55a. weist keinen erkennbaren interkristallinen Angriff auf, die Korngrenzen sind nur leicht angedeutet. Das Gefüge ist allerdings aufgrund von Seigerungen stark inhomogen. Nach einer Glühzeit von 2 Stunden bei 740°C (Abb. 55b.) lässt sich bereits ein leichter globularer Angriff entlang der KG erkennen (grüne Pfeile), zusätzlich liegen Ausscheidungen von  $M_6C$ -Karbiden vor (rote Pfeile). Der globularer Angriff der KG wird bei einer Glühzeit von 5 Stunden verstärkt, so dass kleine Körner fast vollständig davon umgeben sind (grüner Kreis in Abb. 55c.). In Abb. 55d. erscheint der Angriff am stärksten, da die globularen Angriffe in blockartige Angriffe umzuformen beginnen und ein starker gleichförmiger Angriff über die Körner zu erkennen ist. Diese Blockform der Angriffe wird bei einer Sensibilisierungsdauer von 20 Stunden noch ausgeprägter (grüne Pfeile in Abb. 55e.).

Die lösungsgeglühten und bei verschiedenen Temperaturen für 2 Stunden wärmebehandelten Zustände werden in den Abbildungen 56a. bis e. wiedergegeben.

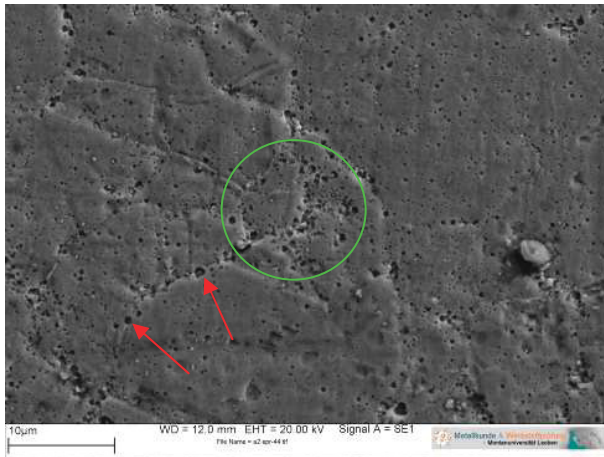
Bei einer Sensibilisierungstemperatur von 680°C lässt sich zum nicht sensibilisierten Material (LG) noch kein Unterschied im Korngrenzenangriff erkennen, die Korngrenzen sind nur leicht angedeutet (Abb. 56a. und b.), bei einer Temperatur von 710°C scheinen erstmals Angriffe in globularer Form auf (Abb. 56c.). Die stärkste Anfälligkeit der KG tritt bei einer um nur 30°C höheren Temperatur auf, da der Angriff hier sehr breit ist und relativ tief erscheint (Abb. 56d.). Wird die Sensibilisierungstemperatur um weitere 60°C erhöht, erscheint der Angriff wieder etwas weniger tief, dafür ist er aber breiter (Abb. 56e.) Bei einer Temperatur von 980°C ist der Angriff wie zu Beginn bei tiefen Temperaturen wieder kugelförmig.



**a. Stabilgeglüht (A) 2000-fach:** Leichte Andeutung der Korngrenzen; Stelle im Gefüge mit Seigerungen



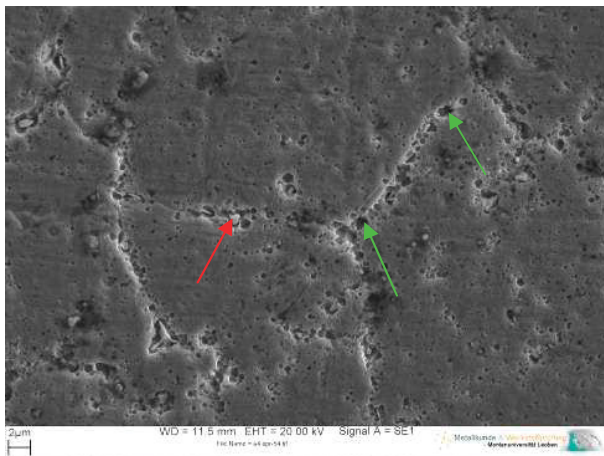
**b. SG + 740°C/2h (A1) 2000-fach:** Leichter Angriff der KG in globularer Form (Pfeile grün),  $M_6C$ -Sekundärkarbide an KG (Pfeile rot)



**c. SG + 740°C/5h (A2) 2000-fach:** Stärkerer globularer Angriff entlang der KG (Pfeile rot), speziell an kleinen Körnern (Kreis grün)

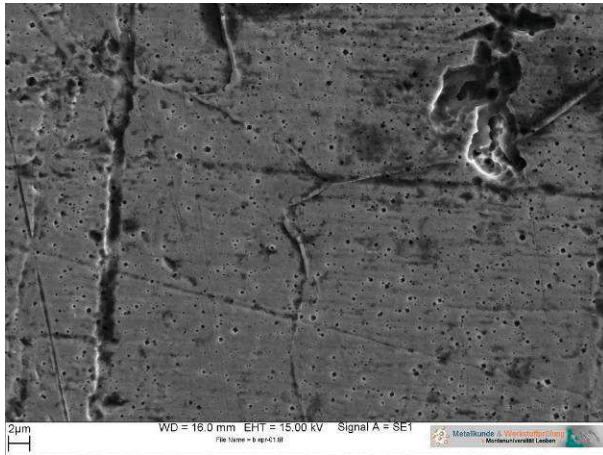


**d. SG + 740°C/10h (A3) 2000-fach:** Starker globularer Angriff an KG und starker gleichförmiger Abtrag der Körner,  $M_6C$ -Karbide (Pfeile rot)

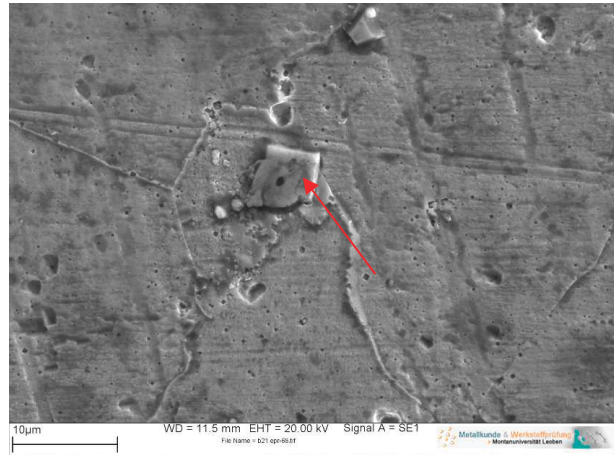


**e. SG + 740°C/20h (A4) 300-fach:** Blockartiger Angriff an KG (Pfeile grün),  $M_6C$ -Karbide an KG (Pfeil rot),

**Abb. 55a. – e.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach EPR getesteten Zustände A bis A4 des bei 740°C und für unterschiedliche Sensibilisierungszeiten wärmebehandelten Materials



**a. Lösungsgeglüht (B) 2000-fach:** Leichte Andeutung der Korngrenzen; „Ätzgrübchen“ in Körnern



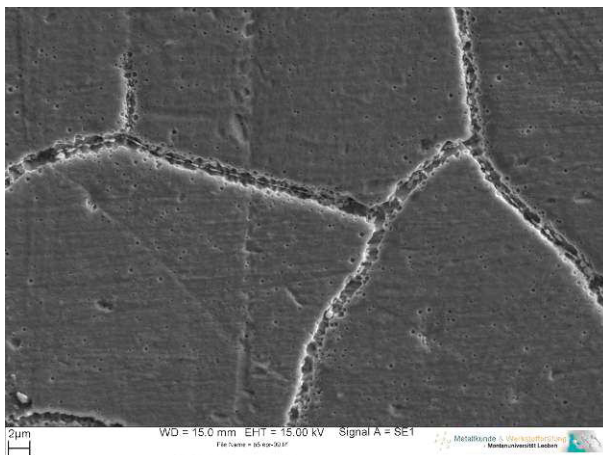
**b. LG + 680°C/2h (B21) 2000-fach:** Leichte Andeutung der Korngrenzen; Primärkarbid (Pfeil)



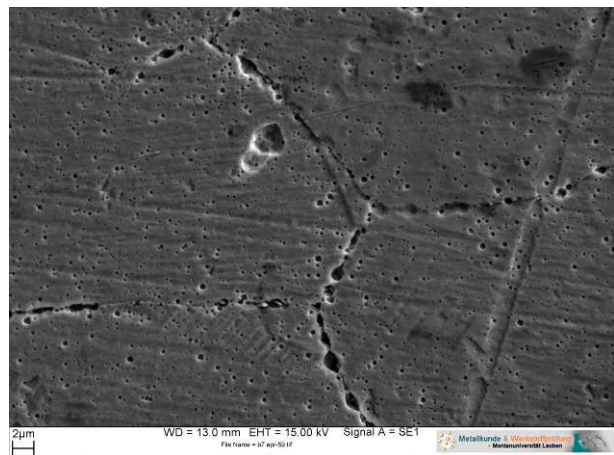
**c. LG + 710°C/2h (B13) 2000-fach:** Globularer Angriff der Korngrenzen



**d. LG + 740°C/2h (B3) 2000-fach:** Tiefer, kraterförmiger Angriff der Korngrenzen



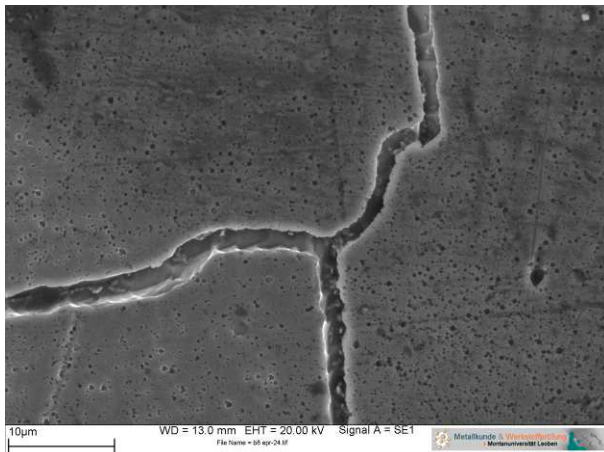
**e. LG + 800°C/2h (B5) 2000-fach:** Wenig tiefer Angriff der Korngrenzen



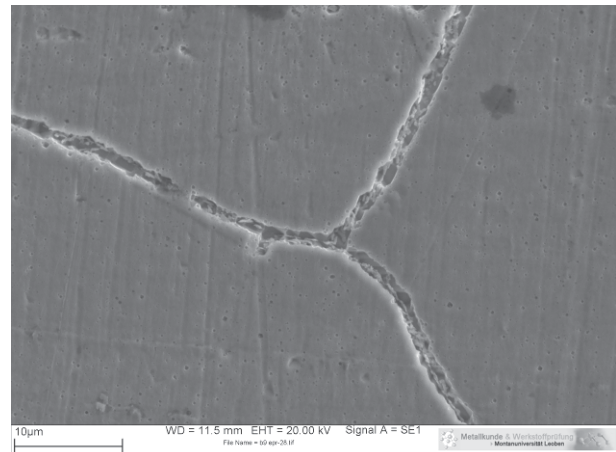
**f. LG + 980°C/2h (B7) 2000-fach:** Globularer Angriff der Korngrenzen

**Abb. 56a. – f.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach EPR getesteten lösungsgeglühten und für 2h bei unterschiedlichen Temperaturen sensibilisierten Zustände

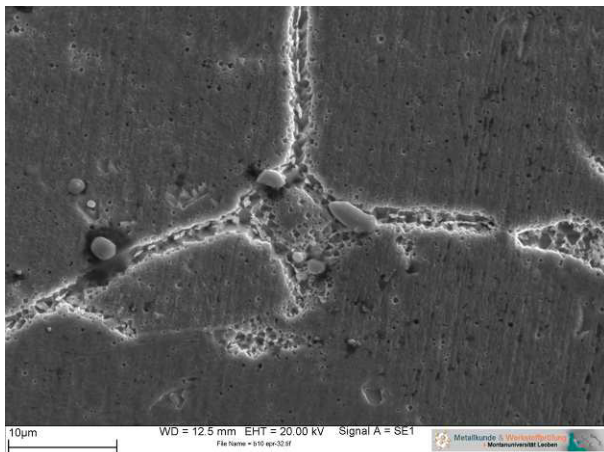
Die lösungsgeglühten und für unterschiedliche Zeiten bei 800°C sensibilisierten Zustände sind in Abb. 57a. bis c. wiedergegeben. Es ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass der Angriff der Korngrenzen nach nur einer halben Stunde Glühzeit am tiefsten ist und relativ gleichmäßig breit vorliegt (Abb. 57a.). Nach einer Stunde erscheint der Angriff weniger tief und dessen Breite weniger gleichmäßig, es scheint als ob Ausscheidungen in Blockform herausgelöst worden wären (Abb. 57b.). Nach weiteren 4 Stunden wird der Angriff noch ungleichmäßiger, dagegen ist er von allen drei Zuständen am wenigsten tief angegriffen (Abb. 57c.).



**a. LG + 800°C/0.5h (B8) 2000-fach:** Starker, gleichmäßig breiter Angriff der Korngrenzen



**b. LG + 800°C/1h (B9) 2000-fach:** Weniger tief, eher blockartiger Angriff der Korngrenzen



**c. LG + 800°C/5h (B10) 2000-fach:** Ungleichmäßig breiter, eher flacher Angriff der Korngrenzen

**Abb. 57a. – c.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der nach EPR getesteten lösungsgeglühten und bei 800°C für unterschiedliche Zeiten sensibilisierten Zustände

## 4. Diskussion

### Interpretation der Ausscheidungskinetik

Wie in früheren Kapiteln bereits erwähnt wurde, hat das Element Chrom, sofern 13 Massen-% oder mehr enthalten sind, in einem Werkstoff unter anderem die Eigenschaft den Werkstoff vor korrosiven Medien zu schützen. Tritt allerdings ein Umstand ein, der in bestimmten Bereichen des Materials zu einer Verminderung des Cr-Gehalts führt, d.h. weniger als 13%, ist das Material vor einem korrosiven Angriff nicht mehr geschützt. Im Allgemeinen passiert das, wenn der Werkstoff einer bestimmten Temperatur ausgesetzt wird. Solche Temperaturen können sich zum Beispiel während einer Glühbehandlung oder einer Schweißung einstellen. Für den Werkstoff Alloy 625 liegt dieser Bereich zwischen ca. 650-980°C.

Wie stark der Angriff auf das Material ausfällt, hängt somit einerseits von dieser Temperatureinwirkung und andererseits vom angreifenden Medium sowie vom Material selbst ab. Sollte das Material einen hohen Gehalt an C aufweisen, kann man davon ausgehen, dass sich der Kohlenstoff bei den erwähnten Temperaturen mit Cr verbinden wird und dem Material dadurch Cr entzieht.

### Wirkungsweise des EPR-Tests

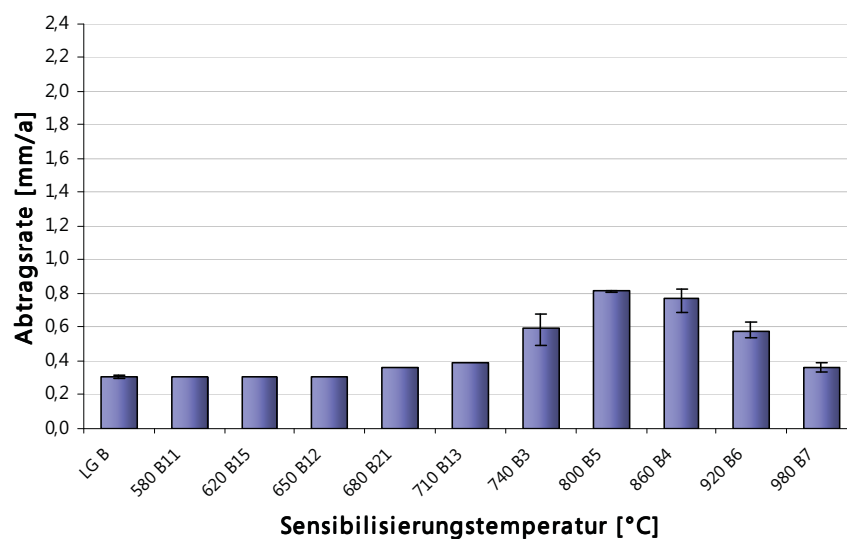
Beim EPR-Test wird am Werkstoff durch die erste Polarisation zuerst Material gleichförmig abgetragen und danach eine Passivschicht an Stellen, die viel Cr zur Verfügung haben, aufgebaut. Dieser Vorgang zeigt sich in der Aktivierungskurve. Während der zweiten Polarisation in die umgekehrte Richtung wird an sensibilisierten Stellen, also Stellen ohne Passivschicht, erneut Material aufgelöst, was zur Reaktivierungskurve führt. Der EPR-Test löst also gezielt an der Oberfläche Material, das nur wenig Cr enthält, auf, wobei die dabei entstehende Stromdichte gemessen wird.

### Wirkungsweise des Streicher-Tests

Der Streicher Test löst ebenfalls Cr - verarmte Bereiche auf, allerdings wirkt er 120 Stunden lang auf das Material ein. Das heißt, er löst zu Beginn die sensibilisierten Stellen an der Oberfläche auf und hat dann, wenn diese losgelöst sind, die Möglichkeit Material in tieferen Ebenen anzugreifen. Es kommt somit bei kleinen Körnern dazu, dass das sensibilisierte Material rund um sie vollständig aufgelöst wird, und die Körner damit keinen Zusammenhalt mehr mit anderen Körnern haben und herausfallen. Bei diesem Test wird der Massenverlust, also die Masse des aufgelösten Materials sowie der herausgefallenen Körner, als Kriterium herangezogen.

#### 4.1. Lösungsgeglühte Zustände entlang der Isochronen bei 2h

Die lösungsgeglühten und für 2h bei verschiedenen Sensibilisierungszeiten wärmebehandelten Zustände zeigen im Streicher-Test bis 680°C eine gleichbleibend niedrige Abtragsrate von ca. 0,3mm/a (Abb. 58). Ab 710°C nimmt die Sensibilisierung bis zu einem Höchstwert von ca. 0,8mm/a bei 800°C zu. Bei weiterhin zunehmenden Temperaturen nimmt die Sensibilisierung wieder ab und erreicht einen Wert von ca. 0,35mm/a bei einer Temperatur von 980°C.

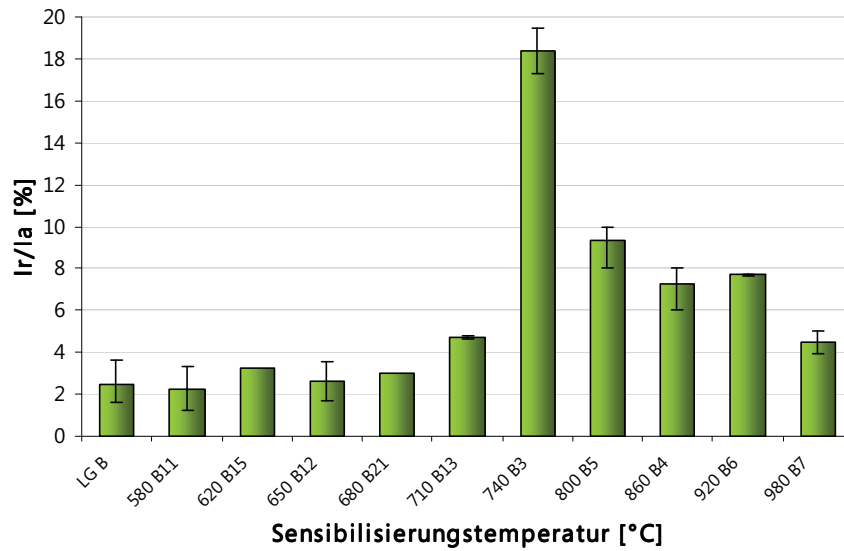


**Abb. 58:** Diagramm der Abtragsraten (Mittelwerte und Streuungen) der nach Streicher ermittelten Ergebnisse für die lösungsgeglühten und für 2h bei verschiedenen Sensibilisierungstemperaturen wärmebehandelten Zustände



Bei den EPR-Tests hingegen ist der maximale Mittelwert mit ca. 18,5% schon bei einer Temperatur von 740°C erreicht (Abb. 59).

Bei niedrigeren Temperaturen tritt außer bei 710°C kaum Sensibilisierung auf, die Zustände bei 580 bis 680°C unterscheiden sich nur wenig vom lösungsgeglühten Zustand (LG). Bei höheren Temperaturen als 740°C nimmt die Sensibilisierung wieder ab.



**Abb. 59:** Diagramm der Ir/Ia-Verhältnisse (Mittelwerte und Streuungen) der nach EPR ermittelten Ergebnisse für die lösungsgeglühten und für 2h bei verschiedenen Sensibilisierungstemperaturen wärmebehandelten Zustände

Für diese Zustände dieser Isochronen wurden in Tab. 17, um sich einen Überblick verschaffen zu können, alle Angriffe und Ausscheidungen im Gefüge, die aus den Reliefaufnahmen und den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgehen, zusammengefasst. In beiden Verfahren treten bei niedriger und hoher Temperatur, aufgrund vereinzelter Sekundärkarbidausscheidungen an den KG, globulare Angriffe auf. Bei Temperaturen dazwischen sind die globularen Ausscheidungen so fein an den KG verteilt, dass sie als Film bezeichnet werden können. Hier greifen sowohl der Streicher- als auch der EPR-Test die KG stark an. Der Streicher-Test greift allerdings für eine viel längere Zeit an, weshalb es hier zu vereinzelt Kornzerfall kommt.

**Tab. 17:** Zusammenfassung aller aus den Aufnahmen der Reliefpolituren und des Rasterelektronenmikroskops ersichtlichen Angriffe und Ausscheidungen des Gefüges der lösungsgeglühten und für 2h wärmebehandelten Zustände

Wärmebehandlung	Reliefpolitur	Streicher	EPR
LG	Primärkarbide in Körnern	Leichte Andeutung der KG	Leichte Andeutung der KG
LG + 710°C/2h	-	Leichter Angriff der KG	Vereinzelt globulare Angriffe der KG
LG + 740°C/2h	Primärkarbide, feine M <sub>6</sub> C-Karbide an KG, Cr-reiche Phase in Nähe der KG	Tiefer Angriff an Korn- und Zwillingsgrenzen, einzelne Körner losgelöst	Tiefer, gleichmäßiger Angriff entlang der KG
LG + 800°C/2h	Primärkarbide, gröbere M <sub>6</sub> C-Karbide an KG, Cr-reiche Phase in Nähe der KG	Tiefer Angriff an Korn- und Zwillingsgrenzen, einzelne Körner losgelöst	Wenig tiefer, gleichmäßiger Angriff der KG
LG + 980°C/2h	Primärkarbide, grobe (Mo,Cr)-reiche Sekundärkarbide an KG	Schwächerer Angriff an Korn- und Zwillingsgrenzen, keine Körner losgelöst	Vereinzelt globulare Angriffe der KG

### Ausscheidungsverhalten entlang der Isochronen bei 2h

Der Zustand des Materials bei 680°C weist keine Ausscheidungen auf, d.h. er unterscheidet sich weder im Streicher noch im EPR wesentlich vom lösungsgeglühten Ausgangszustand (LG). Bei höheren Temperaturen beginnt die Ausscheidung von M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>- und M<sub>6</sub>C-Karbiden.

Bei 710°C werden die ersten Karbide in globularer Form vereinzelt an den KG ausgeschieden. Bei einem korrosiven Angriff werden die Cr-verarmten Bereiche um die Karbide aufgelöst, d.h. sowohl im Streicher- als auch im EPR-Test gibt es, aufgrund der geringen Anzahl von Cr-Karbiden, nur einen geringen Abtrag (Abb. 60a.).

Bei 740°C sind nach 2 Stunden bereits viele M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Karbide nahe beieinander liegend an den KG ausgeschieden. Sie liegen in unterschiedlichen Größen vor, d.h. Karbide, die zuerst entstehen, vergrößern, während gleichzeitig neue entstehen. Die Cr-verarmten Bereiche bilden einen beinahe vollständig zusammenhängenden Saum sensibilisierter Stellen (Abb. 60b.). Im Streicher-Test werden die nicht passivierten Stellen über eine lange Zeit angegriffen und aufgelöst. Die Stellen, an denen sich keine Cr-Karbide und somit keine Cr-verarmten Zonen befinden, wirken dabei als „Stege“, die eine Verbindung zwischen den Körnern bilden. Wenn nur wenige Stege vorhanden sind, kann ein Korn aus dem

Verbund gelöst werden. Der relativ hohe Abtrag des Streicher-Tests für diesen Zustand zeigt, dass bereits einige Körner aus dem Verbund gefallen sind.

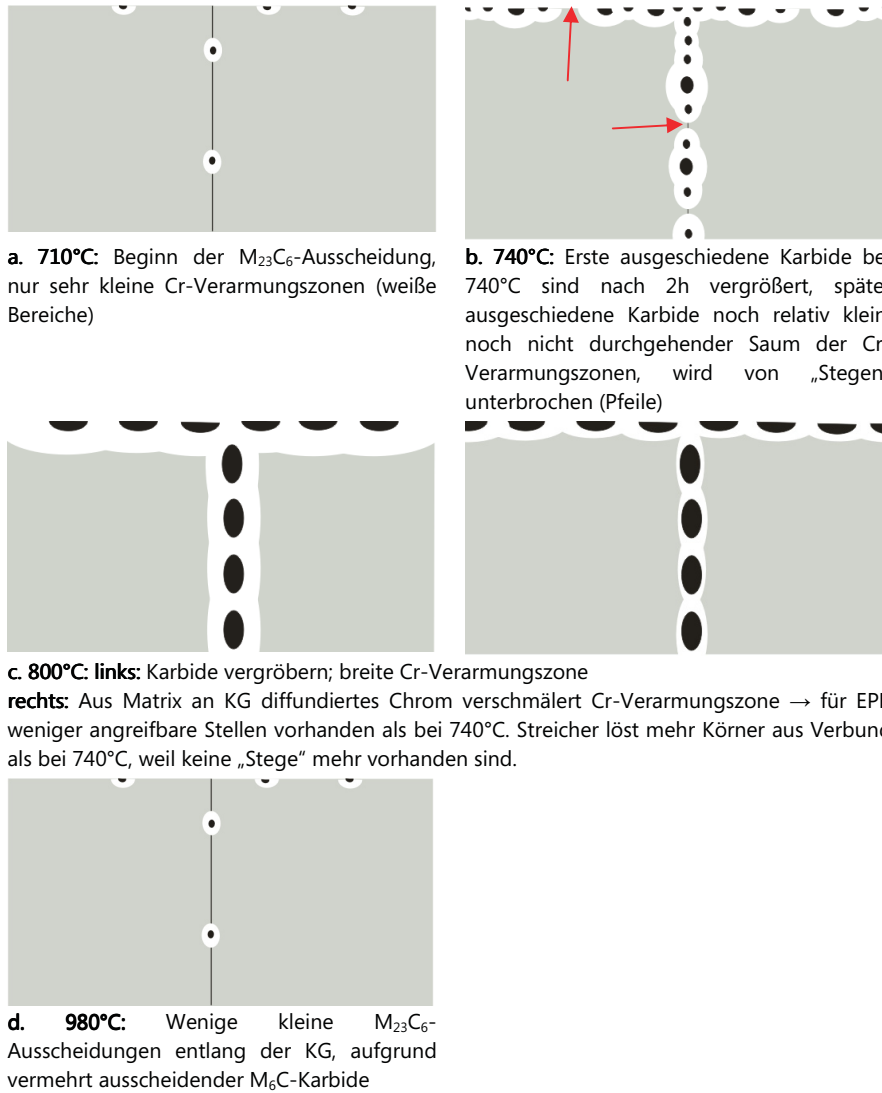
Im EPR-Test ist der Abtrag bei diesem Zustand der Isochronen am höchsten, da hier eine große Fläche angreifbaren Materials zur Verfügung steht.

Bei zunehmender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms zu. Dieser Umstand führt einerseits dazu, dass die Karbide weiter vergrößern und die Cr-verarmten Bereiche somit größer werden und andererseits dazu, dass Cr aus der Matrix an die KG diffundiert und dort die Cr-verarmten Bereiche teilweise wieder auffüllt. Man hat also am Ende der Glühzeit gröbere Karbide, aber eine fast gleiche Breite der Cr-verarmten Zone wie bei 740°C (Abb. 60c.). Hier sind die Karbide gleichmäßig entlang der KG verteilt, die Cr-verarmten Zonen bilden einen lückenlosen Saum und die „Stege“ sind somit nicht mehr vorhanden.

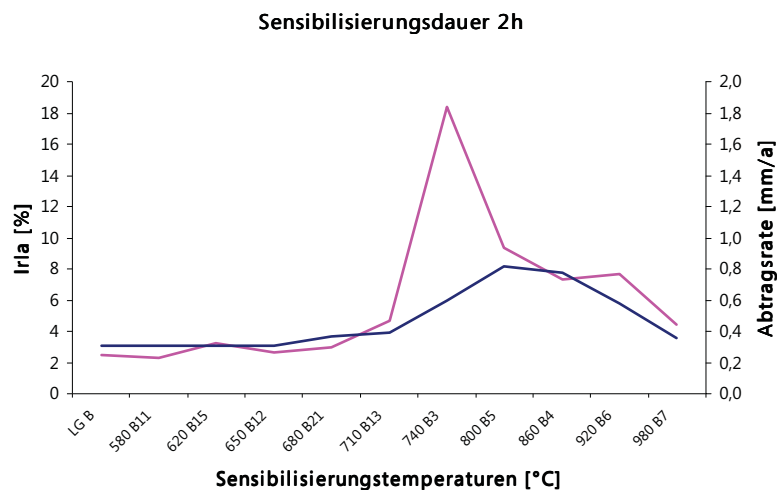
Somit liegt bei 800°C ein kleinerer Bereich sensibilisierter Stellen vor als bei 740°C, der Abtrag für den EPR-Test ist somit geringer. Für den Streicher-Test ist der Abtrag bei 800°C allerdings höher als bei 740°C, da er, aufgrund der nicht mehr vorhandenen „Stege“, eine größere Anzahl kleiner Körner aus dem Verbund lösen kann.

Bei höheren Temperaturen wird einerseits die Cr-Verarmung an den Korngrenzen durch aus der Matrix kommendes Cr noch weiter vermindert und andererseits scheiden sich immer öfter  $M_6C$ -Karbide anstatt  $M_{23}C_6$ -Karbiden aus. Aus diesem Grund sinken die Werte sowohl für EPR als auch für Streicher. Bei 980°C ist der Angriff wieder ähnlich dem bei 710°C, es scheiden sich nur mehr vereinzelt Cr-Karbide aus, da die  $M_6C$ -Karbidausscheidung überwiegt (Abb. 60d.).

In Abb. 61 werden die beiden Testarten für die Isochrone verglichen, wobei daraus hervorgeht, dass der EPR-Test schon bei niedrigeren Sensibilisierungsgraden einen hohen Abtrag zeigt und der Streicher-Test bei höheren Temperaturen durch herausfallende Körner eine massivere Sensibilisierung vortäuscht.



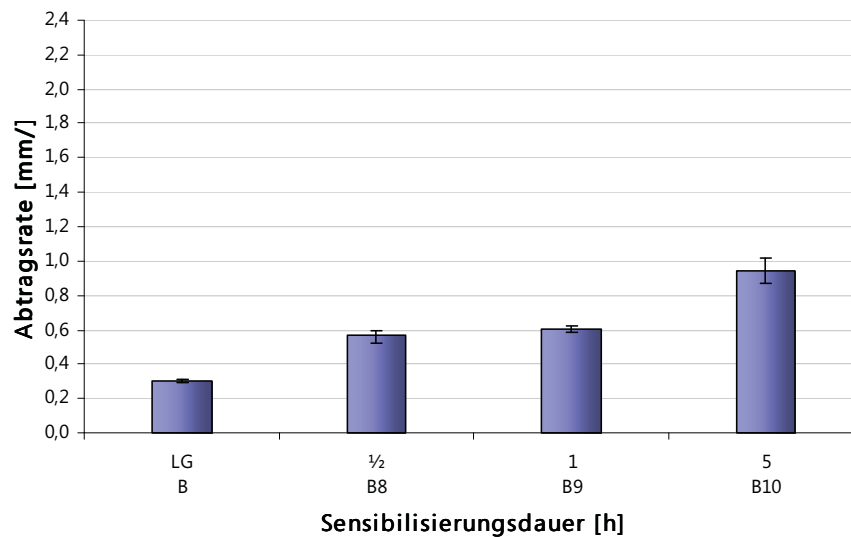
**Abb. 60:** Schematische Darstellung der Ausscheidungskinetik von  $M_{23}C_6$ -Karbiden der lösungsgeglühten und bei verschiedenen Temperaturen für 2h sensibilisierten Zustände



**Abb. 61:** Gegenüberstellung des EPR-Tests zum Streicher-Test für die Isochrone bei 2h

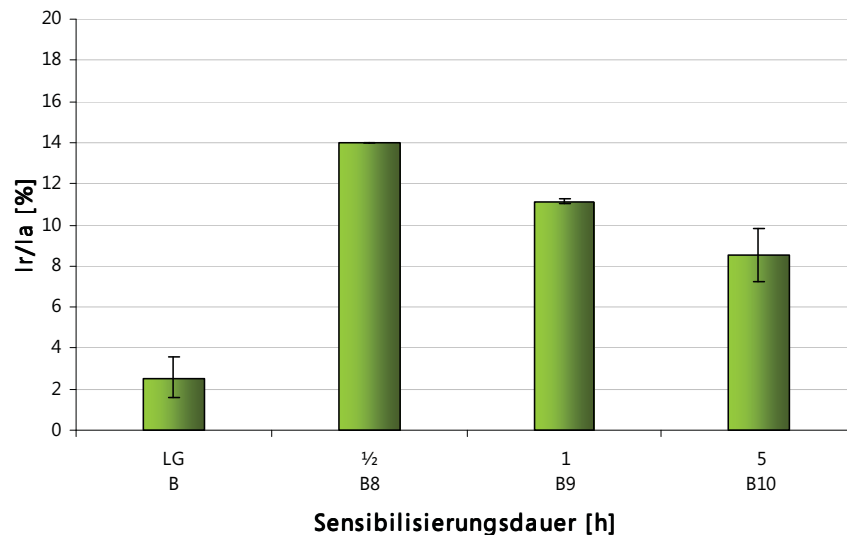
## 4.2. Lösungsgeglühte Zustände entlang der Isothermen bei 800°C

Für die Zustände B8 bis B10 verhält sich das Ausscheidungsverhalten ähnlich dem der Isochronen bei 2h. Die lösungsgeglühten und bei 800°C für verschiedene Sensibilisierungszeiten wärmebehandelten Zustände zeigen im Streicher-Test eine zunehmende Abtragsrate mit zunehmender Sensibilisierungszeit (Abb. 62). Für den nicht sensibilisierten Zustand (LG) wurden Abtragsraten von ca. 0,3mm/a erhalten, während der größte Mittelwert bei einer Sensibilisierungszeit von 5 Stunden bei ca. 0,9mm/a liegt.



**Abb. 62:** Diagramm der Abtragsraten (Mittelwerte und Streuungen) der nach Streicher ermittelten Ergebnisse für die lösungsgeglühten und bei 800°C für verschiedene Sensibilisierungszeiten wärmebehandelten Zustände

Bei den EPR-Tests dieser Zustände hingegen liegt der höchste Mittelwert der Ir/Ia-Verhältnisse mit 14% bei der geringsten Sensibilisierung und nimmt dann mit zunehmender Sensibilisierungsdauer bis zu einem Mittelwert von ca. 8,5% ab (Abb. 63). Der lösungsgeglühte Zustand (LG) hat im Vergleich mit 2,48% den geringsten Mittelwert.



**Abb. 63:** Diagramm der Ir/Ia-Verhältnisse (Mittelwerte und Streuungen) der nach EPR ermittelten Ergebnisse für die lösungsgeglühten und bei 800°C für verschiedene Sensibilisierungsdauern wärmebehandelten Zustände

Um sich einen Überblick verschaffen zu können, sind in Tab. 18 alle Angriffe und Ausscheidungen im Gefüge des Alloy 625, die aus den Reliefaufnahmen und den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich sind, zusammengefasst.

**Tab. 18:** Zusammenfassung aller aus den Aufnahmen der Reliefpolituren und des Rasterelektronenmikroskops ersichtlichen Angriffe und Ausscheidungen des Gefüges der lösungsgeglühten und bei 800°C wärmebehandelten Zustände

Wärmebehandlung	Reliefpolitur	Streicher	EPR
LG + 800°C/0.5h	Primärkarbide, beginnende Mo <sub>6</sub> C-Karbidausscheidungen an KG, Cr-haltige Phase in Nähe der KG	Zunehmender Angriff der Korn- und Zwillingsgrenzen, stellenweise kleine Körner losgelöst	Starker, gleichmäßig breiter Angriff der KG
LG + 800°C/1h	Feine Mo <sub>6</sub> C-Ausscheidungen an KG und Cr-reiche Phase in der Nähe der Ausscheidungen		Wenig tiefer, blockartiger Angriff der KG
LG + 800°C/5h	Größere Mo <sub>6</sub> C-Ausscheidungen an KG und Cr-reiche Phase in der Nähe der Ausscheidungen		Ungleichmäßig breiter, flacher und blockartiger Angriff der KG

Es geht hervor, dass im Streicher-Test ein mit der Zeit zunehmender Angriff der Korn- und Zwillingsgrenzen sowie ein Kornzerfall stattfindet, während im EPR-Test der Angriff zunehmend gröber und blockartiger, dafür aber flacher wird. Hier tritt kein Kornzerfall auf. Die Gründe für dieses Verhalten werden im folgenden Absatz beschrieben.

### **Ausscheidungsverhalten entlang der Isothermen bei 800°C**

Im vorigen Kapitel, bei den lösungsgeglühten Zuständen der Isochronen, wurde einer der Zustände bei 800°C für 2 Stunden sensibilisiert. In diesem Abschnitt werden Zustände betrachtet, die unter dieser Zeit, also für eine halbe und eine Stunde, und über dieser Zeit, also für fünf Stunden wärmebehandelt wurden. Das Ausscheidungsverhalten der Isothermen bei 800°C verhält sich ähnlich dem des Zustands bei 800°C und 2 Stunden.

Bei 800°C sind  $M_{23}C_6$ -Karbide und einige  $M_6C$ -Karbide ausgeschieden. Zusätzlich ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms so hoch, dass Cr aus der Matrix an die KG diffundieren und Cr-verarmte Stellen füllen kann. Das bedeutet, dass breitere Cr-Verarmungszonen durch das hinterher diffundierende Chrom wieder verschmälert werden.

Nach einer Sensibilisierungsdauer von einer halben Stunde sind die Karbide noch relativ klein und an den KG fein verteilt, zwischen den Säumen der Cr-Verarmungszonen befinden sich noch vermehrt „Stege“. Das Cr aus der Matrix erreicht gerade den Rand der Verarmungszone und füllt nur die ersten Cr-armen Stellen wieder auf. Dadurch gibt es noch viele sensibilisierte Stellen, die angreifbar sind und der Abtrag im EPR-Test ist relativ groß. Im Streicher-Test ist der Abtrag allerdings niedrig, da aufgrund der „Stege“ nur wenige Körner aus dem Verbund gelöst werden können.

Nach einer Stunde Sensibilisierungszeit sind die Karbide und damit der Cr-Verarmungsbereich bereits größer, das Cr aus der Matrix nähert sich allerdings immer mehr den KG. Dadurch ist die Gesamtbreite der Cr-Verarmungszone, d.h. links und rechts der KG, im Vergleich zur Breite bei einer halben Stunde Glühdauer kaum verändert. In diesem Fall ist der Abtrag des EPR-Tests geringer, da der Bereich angreifbarer Stellen aufgrund des nach diffundierten Chroms kleiner ist. Im Streicher-Test allerdings ist der Abtrag höher als der Abtrag nach einer halben Stunde Sensibilisierungszeit, da die „Stege“ zwischen den Cr-Verarmungssäumen zunehmend weniger werden und somit mehr Körner aus dem Verbund fallen.

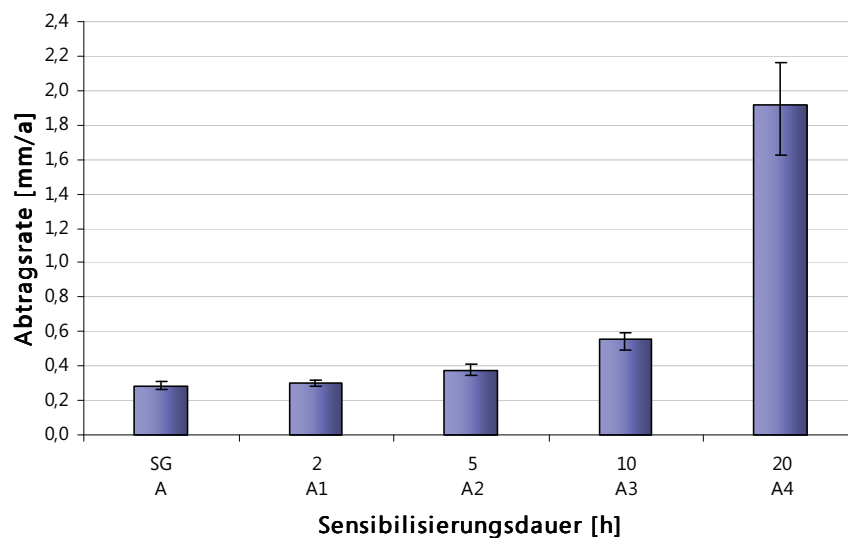
Dieses Verhalten der Ausscheidungen und des Materialabtrags ist nach fünf Stunden Sensibilisierungszeit noch weiter verstärkt. Hier liegen die Ausscheidungen in grober,

blockartiger Form vor. Die Cr-Verarmungszone ist noch breiter, aber aufgrund des aus der Matrix kommenden Chroms noch stärker wieder aufgefüllt. Hier kann der EPR-Test nur noch wenig angreifen, der Streicher-Test findet hier allerdings den höchsten Abtrag aller drei Zustände der Isothermen, da keine Stege mehr vorhanden sind, die kleine Körner am Herausfallen hindern könnten.

### 4.3. Stabilgeglühte Zustände entlang der Isothermen bei 740°C

In den Abb. 64 und 65 sind die Mittelwerte der Streicher-Tests in mm/a sowie der EPR-Tests in Prozent gegen die Sensibilisierungsdauer dargestellt.

Die Abtragsrate des stabilgeglühten Zustands (SG) im Streicher-Test ist mit ca. 0,3mm/a am kleinsten. Ab einer Sensibilisierungsdauer von 2 Stunden nimmt der Abtrag kontinuierlich zu. Bei 20 Stunden liegt der Abtrag bei einem Mittelwert von ca. 1,9mm/a.

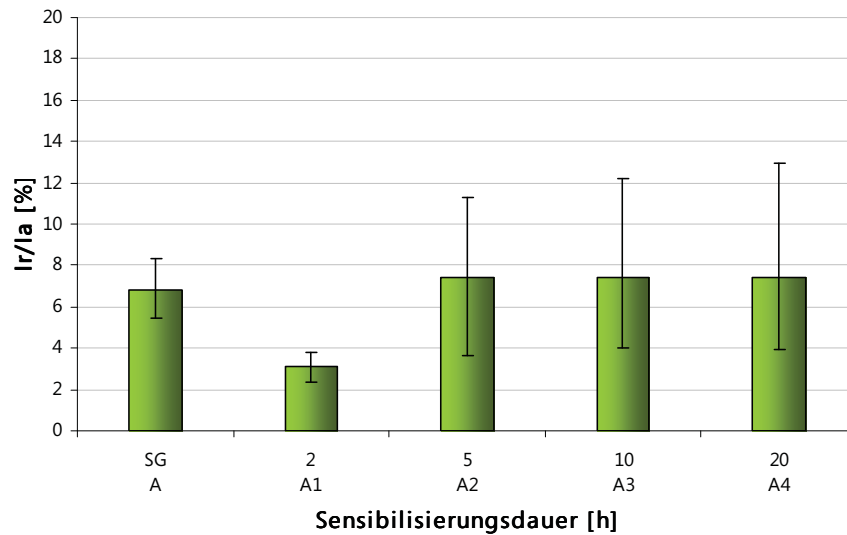


**Abb. 64:** Diagramm der Abtragsraten (Mittelwerte und Streuungen) der nach Streicher ermittelten Ergebnisse für die stabilgeglühten und bei 740°C für verschiedene Sensibilisierungszeiten wärmebehandelten Zustände

Während im Streicher-Test ein zunehmender Abtrag zu längeren Zeiten zu erkennen ist, ist im EPR-Test kein Trend festzustellen. Das geringste Ir/Ia-Verhältnis von ca. 3% scheint bei 2 Stunden Glühzeit aufzutreten, der stabilgeglühte Zustand und die bei 5, 10 und 20



Stunden sensibilisierten Zustände weisen hingegen alle gleich große Mittelwerte von ca. 7% auf. Auffällig ist auch die für jeden dieser Zustände starke Streuung der Werte.



**Abb. 65:** Diagramm der Ir/Ia-Verhältnisse (Mittelwerte und Streuungen) der nach EPR ermittelten Ergebnisse für die stabilgeglühten und bei 740°C für verschiedene Sensibilisierungsdauern wärmebehandelten Zustände

In Tab. 19 sind überblicksmäßig alle Angriffe und Ausscheidungen im Gefüge des Alloy 625, die aus den Reliefaufnahmen und den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich sind, zusammengefasst.

**Tab. 19:** Zusammenfassung aller aus den Aufnahmen der Reliefpolituren und des Rasterelektronenmikroskops ersichtlichen Angriffe und Ausscheidungen des Gefüges der stabilgeglühten und bei 740°C wärmebehandelten Zustände

Wärmebehandlung	Reliefpolitur	Streicher	EPR
SG	Primärkarbide; vereinzelt Sekundärkarbide an KG	Leichte Andeutung der KG	Andeutung der KG
SG + 740°C/ 2h	↓ Primärkarbide; Zunehmende Sekundärkarbidausscheidungen (M <sub>6</sub> C) an KG	↓ Zunehmender Angriff an KG	↓ Zunehmend starker, globularer Angriff an KG; M <sub>6</sub> C-Karbide
SG + 740°C/ 5h			
SG + 740°C/10h			
SG + 740°C/20h	Primärkarbide; Sekundärkarbide (M <sub>6</sub> C) in größeren Plättchen an KG; Cr-reiche Phase in KG- Umgebung	Starker Angriff der KG, an Seigerungsstellen Kornzerfall	Blockartiger Angriff an KG; größere M <sub>6</sub> C- Karbide

### **Ausscheidungsverhalten entlang der Isothermen bei 740°C**

Das Gefüge der stabilgeglühten Zustände ist homogener als das der lösungsgeglühten Zustände und weist auch kleinere Körner auf.

Im stabilgeglühten Zustand (SG) findet man Primärkarbide und  $M_6C$ -Sekundärkarbide, die sich teilweise an den KG ausscheiden. In den länger geglühten Zuständen nach 2, 5 und 10 Stunden formen sich die Karbide regelmäßig entlang der Korngrenzen aus und liegen dann nach 20 Stunden Glühdauer in gröberer Form vor. Zusätzlich findet man nach 20 Stunden Glühdauer bei 740°C vereinzelt eine Cr-reiche (Ti, Nb)-Phase, die aus der Umwandlung von MC-Primärkarbiden in  $M_{23}C_6$ - und  $M_6C$ -Karbide stammen könnte, wobei aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen allerdings nicht hervorgeht, ob sich die Primärkarbide in diesem Temperaturbereich und nach diesen Glühzeiten tatsächlich auflösen, oder ob noch geringe Mengen von Kohlenstoff aus der Matrix die  $Cr_{23}C_6$ -Ausscheidung bewirken.

Im Streicher-Test ergibt der Zustand bei 20 Stunden Glühdauer den höchsten Abtrag, der einerseits durch die Mo-Verarmung der Matrix und andererseits durch die Cr-reiche Phase stammen dürfte. Hier ist die Sensibilisierung hoch genug, dass Körner aus dem Verbund gelöst werden können.

Im Normalfall würden sich bei 740°C am meisten  $M_{23}C_6$ -Karbide ausscheiden. Da aber nun im stabilgeglühten Zustand die größte Menge an Kohlenstoff durch Mo gebunden wird, hat  $M_{23}C_6$  nur noch in geringem Maß die Möglichkeit sich auszuschcheiden. Dieser Umstand bleibt für alle Zustände in der Isotherme gleich, weshalb die Ir/Ia - Verhältnisse durchgehend mehr oder weniger dieselbe Höhe aufweisen. Möglicherweise beruht der erhöhte Angriff beim Streicher-Test zumindest teilweise auf einem galvanischen Effekt zwischen anodischen Korngrenzensäumen und kathodischen Körnern bzw. Ausscheidungen. Beim EPR-Test wird im Unterschied dazu die Möglichkeit der Repassivierung eines allenfalls vorhandenen Cr-verarmten Korngrenzensaums geprüft. Während der Saum durch die nur geringe Menge von zusätzlich ausgeschiedenen Chromkarbiden nur eine schwache Verarmung an Cr aufweist und dort daher zu keiner

Anzeige beim EPR-Test führt, ist ein galvanischer Effekt zwischen Saum und Korn bzw. Saum und Ausscheidung auch bei geringer Korngrenzenverarmung vorstellbar.

## 5. Zusammenfassung

Es wurden für die Nickelbasislegierung Alloy 625 zwei verschiedene Prüfverfahren für interkristalline Korrosion miteinander verglichen.

Dazu wurde einerseits stabilgeglühtes Material bei 740°C für verschiedene Sensibilisierungszeiten untersucht und andererseits lösungsgeglühtes Material bei 800°C für unterschiedliche Sensibilisierungszeiten, sowie lösungsgeglühtes Material bei verschiedenen Glühtemperaturen und einer Glühzeit von 2 Stunden.

Bei dem einen Prüfverfahren handelte es sich um den Test nach Streicher (ASTM G28, Methode A), in dem das zu testende Material für 120 Stunden bei siedender Temperatur in einer Schwefelsäure-Lösung ausgelagert wird. Gemessen wurde die Abtragsrate (in mm/a) anhand der Massendifferenz vor und nach dem Test. Bei dem anderen Verfahren handelte es sich um die elektrochemische potentiokinetische Reaktivierungsmethode mit Double-Loop (EPR-DL), (ASTM G108, Methode A), bei der das Material für ca. 12 bis 15 min in einer Salzsäure/Schwefelsäure-Lösung über einen Potentialscan aktiviert, passiviert und reaktiviert wird. In diesem Fall wurde das Verhältnis der Stromdichten (in %) aus Aktivierung und Reaktivierung als Kriterium herangezogen.

Im Streicher-Test nahm der Abtrag für das stabilgeglühte Material mit der Sensibilisierungszeit zu. Der höchste Abtrag wurde bei 740°C für eine Sensibilisierungszeit von 20 Stunden erhalten. Für das lösungsgeglühte Material nahm der Abtrag bei einer Sensibilisierungsdauer von 2 Stunden mit der Temperatur bis 800°C zu und danach wieder ab. Der höchste Abtrag bei dieser Isochrone lag somit bei 800°C. Bei der Isotherme bei einer Temperatur von 800°C nahm der Abtrag mit zunehmender

Sensibilisierungsdauer zu. In diesem Fall wurde der höchste Abtrag bei einer Wärmehandlungszeit von 10 Stunden erhalten.

Im EPR-Test hingegen waren die Werte für alle Zustände des stabilgeglühten Materials, außer für den Zustand, der für eine Zeit von 2 Stunden sensibilisiert wurde, ungefähr gleich groß. Für die lösungsgeglühten Zustände der Isochrone bei 2 Stunden Sensibilisierungsdauer waren die Ir/Ia-Verhältnisse bei niedrigen Temperaturen ebenso niedrig wie für den nicht sensibilisierten Zustand (LG). Bei 710°C allerdings begann das Verhältnis zu- und ab 800°C wieder abzunehmen. Der höchste Wert des Ir/Ia-Verhältnisses lag bei einer Temperatur von 740°C. Bei 800°C und einer von einer halben Stunde bis zu 10 Stunden zunehmenden Sensibilisierungszeit nahm das Ir/Ia-Verhältnis ab.

Der EPR- als auch der Streicher-Test greifen sensibilisierte, d.h. Cr-verarmte, Stellen an und lösen diese auf.

Neben der enormen Zeitersparnis spricht für den EPR-Test, dass ausschließlich das Verhältnis aus sensibilisiertem zu nicht sensibilisiertem Material ermittelt wird, während im Streicher-Test die stellenweise losgelösten Körner in die Auswertung miteinbezogen werden. Hingegen ist der Streicher-Test weniger aufwendig und leichter durchführbar, der EPR-Test erweist sich als eher sensibel, die Reproduzierbarkeit ist nur mit exakter Einhaltung des Testablaufs möglich.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Fort, T. Cassagne, M. Bonis: „Use of corrosion resistant alloys in oil and gas fields: past, present and future“, stainless steel world 2003, paper no. KP01, (2003), 1-11
- [2] R. Schimböck, G. Heigl, R. Grill, T. Reichel, J. Beissel, U. Wende: „Clad Pipes for the Oil and Gas Industry – Manufacturing and Applications“, stainless steel world 2004, paper no. P0435, (2004), 1-19
- [3] [http://www.voestalpine.com/grobblech/de/products/heavy\\_plates/clad\\_plates/](http://www.voestalpine.com/grobblech/de/products/heavy_plates/clad_plates/);  
voestalpine Grobblech GmbH; Linz im Dezember 2007
- [4] R. Bürgel: „Handbuch Hochtemperatur – Werkstofftechnik“, Vieweg Technik, Braunschweig/Wiesbaden, (1998), 352-374
- [5] W. L. Mankins, S. Lamb: “Properties and Selection: Nonferrous Alloys and special-purpose Materials“, ASM Handbook Vol. 2, 428-445
- [6] ASM Specialty Handbook: “Nickel, Cobalt and their Alloys“, USA, (2000), 14-304
- [7] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee: “Carbide precipitation in Nickel Base Superalloys 718 and 625 and their effect on mechanical properties“, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1997), 367-378
- [8] W. D. Callister: “Materials Science and Engineering an Introduction“, John Wiley and Sons, USA, (2000), 343
- [9] M. Köhler: “Effect of the Elevated-Temperature-Precipitation in alloy 625 on Properties and Microstructure“, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1991), 363-374
- [10] H. Kaesche: „Die Korrosion der Metalle, Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme“, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 3. Auflage, (1990), 1-10
- [11] <http://homepages.fh-regensburg.de/~heh39273/aufsaeetze/ik.pdf>
- [12] W. Z. Friend: “Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys“, John Wiley and Sons, USA, (1980)

- 
- [13] Annual Book of ASTM Standards, Vol. 01.03: "Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels", ASTM A 262-01, USA, (2002), 49-64
- [14] Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02: "Standard Test Methods of Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloys"; ASTM G28-97, USA, (2000), 87-91
- [15] DIN Taschenbuch 219: „Korrosion und Korrosionsschutz – Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen“, DIN 50 921, Beuth-Verlag, (1995), 122-124
- [16] DIN Taschenbuch 219: „Korrosion und Korrosionsschutz – Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen“, DIN 50 914, Beuth-Verlag, (1995), 81-83
- [17] Stahl-Eisen-Prüfblätter (SEP) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute: „Prüfung der Beständigkeit hochlegierter, korrosionsbeständiger Werkstoffe gegen interkristalline Korrosion“, SEP 1877, 440-444
- [18] V. Cihal, A. Desestret, G. H. Wagner: „Zur Entwicklung der elektrochemischen potentiokinetischen Reaktivierungsmethode – des EPR-Tests“, Materials and Corrosion 52 (2001), 7-14
- [19] A. P. Majidi, M. A. Streicher: „The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels“, Corrosion 40 (1984), 584-593
- [20] Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02: "Standard Test Method Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels", ASTM G 108-94, USA, (2000), 467-473
- [21] V. Cihal, T. Shoji, V. Kain, Y. Watanabe, R. Stefec: "EPR – A Comprehensive Review", FRRI, Graduate School of Engineering, Tohoku University, (2004), 12-21
- [22] G. H. Wagner: "Beurteilung spezieller Fragen zur Beständigkeit hochlegierter Werkstoffe mit dem EPR – Versuch (Cihal-Test)", Materials and Corrosion 52 (2001), 15-19
- [23] F. Mansfeld: "Electrochemical Methods of Corrosion Testing", ASM Handbook Vol. 13 A - Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, University of Southern California, (2003), 446-462
- [24] D. L. Piron: "The Electrochemistry of Corrosion", National Association of Corrosion Engineers, Houston/Texas, (1991)
-

- [25] DIN Taschenbuch 219: „Korrosion und Korrosionsschutz – Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen“, DIN 50 918, Beuth-Verlag, (1995), 102-107
- [26] A. Mignone, A. Borello, A. La Barbera: “The Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method – An Analysis of Different Treatments of Experimental Data”, Corrosion 38 (1982), 390-402
- [27] A. P. Majidi, M. A. Streicher: “Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels”, Corrosion 40 (1984), 393-408
- [28] H. Huang, C. Liu, S. Chen: „Electrolyte System of EPR Test for detecting sensitization in austenitic stainless steel“, Corrosion 48 (1992), 509-513
- [29] H. Huang, C. Liu, S. Chen: „Activators for EPR Test in Detecting Sensitization of Stainless Steels“, Corrosion 48 (1992), 686-690
- [30] H. Huang, C. Liu, S. Chen: „Electrolyte System of EPR Test for Detecting Sensitization in Austenitic Stainless Steel“, Corrosion 48 (1992), 509-513
- [31] [http://www.tu-darmstadt.de/fb/ch/akplenio/Teaching/Skripte\\_FGP\\_Vorlagen/2005/6\\_Cyclovoltammetrie.pdf](http://www.tu-darmstadt.de/fb/ch/akplenio/Teaching/Skripte_FGP_Vorlagen/2005/6_Cyclovoltammetrie.pdf); Institut für anorganische Chemie, TU Darmstadt, Darmstadt im Januar 2008
- [32] Material Data Sheet No. 4018: „Corrosion-resistant and high-temperature Alloy Nicrofer 6020 hMo – Alloy 625“, (2007), Thyssen Krupp VDM
- [33] M. Köhler, U. Heubner: “Das Zeit-Temperatur-Ausscheidungs- und das Zeit-Temperatur-Sensibilisierungs-Verhalten von hochkorrosionsbeständigen Ni-Cr-Mo-Legierungen“, Werkstoffe und Korrosion 43 (1992), 181-190
- [34] M. Köhler, U. Heubner: “The effect of final heat treatment and chemical composition on sensitization, strength and thermal stability of Alloy 625“, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1997), 795-803
- [35] J. M. Corrieu, C. Vernot-Loier, F. Cortial: “Influence of Heat Treatments on Corrosion Behaviour of Alloy 625 Forged Rod“, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1994), 795-806
- [36] L. Ferrer, B. Pieraggi, J. F. Uginet: “Microstructural evolution during thermomechanical processing of Alloy 625“, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, TMS, (1991), 217-228

- [37]** G. D. Smith, D. J. Tillack, S. J. Patel: "Alloy 625 – Impressive Past/Significant Presence/Awesome Future", *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, TMS, (2001), 35-46
- [38]** V. Shankar, K. Bhani Sankara Rao, S. L. Mannan: "Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 Superalloy", *Journal of Nuclear Materials* 288, (2001), 222-232



# Anhang

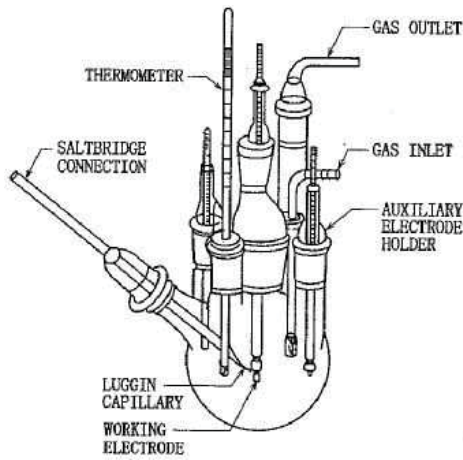
Tab. 20: Originaldaten der durchgeführten Streicher-Tests

Testl.	Probe	Testbeginn	Testende	Abmessungen [mm]	Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Gewicht vor Test [g]	Gewicht nach Test [g]	Massenverlust [mg]	Probenpräparation	Heizplatte	Abtragsrate [m m/a]		
1	A 1	4.7.	11:04	9.7.	11:04	39,95 x 21,57 x 6,74	25,5273	45,5312	45,4537	77,5	80 geschliffen	1	0,2626
	B 1	4.7.	11:04	9.7.	11:04	40,62 x 22,21 x 6,58	26,3118	49,3427	49,2532	89,5	80 geschliffen	1	0,2942
	A4 1	4.7.	11:00	9.7.	11:00	6,64 x 21,34 x 39,60	24,9941	46,9392	46,3129	626,3	80 geschliffen	2	2,1673
	B10 1	4.7.	10:07	9.7.	10:07	40,52 x 20,91 x 6,84	25,1034	46,8767	46,6073	269,4	80 geschliffen	3	0,9282
2	A1 1	11.7.	09:37	16.7.	09:37	6,04 x 21,07 x 39,97	24,2170	42,2331	42,1515	81,6	80 geschliffen	1	0,2914
	A2 1	11.7.	09:35	16.7.	09:35	6,99 x 21,44 x 40,01	25,7470	49,8070	49,6968	110,2	80 geschliffen	2	0,3702
	A3 1	11.7.	09:34	16.7.	09:34	6,18 x 20,79 x 39,36	23,8004	41,9268	41,7651	161,7	80 geschliffen	3	0,5876
3	B3 1	18.7.	09:39	23.7.	09:50	21,25 x 6,18 x 40,01	24,5760	43,7129	43,5374	175,5	80 geschliffen	1	0,6177
	B5 1	18.7.	09:37	23.7.	09:50	21,04 x 6,56 x 40,45	25,0888	46,2448	46,0099	234,9	80 geschliffen	2	0,8098
	B4 1	18.7.	09:35	23.7.	09:50	40,41 x 21,24 x 6,52	25,2053	46,2590	46,0263	232,7	80 geschliffen	3	0,7985
4	B5 2	1.8.	09:48	6.8.	09:48	40,65 x 22,72 x 7,25	27,6600	55,0608	54,7980	262,8	80 geschliffen	1	0,8218
	B5 3	1.8.	09:48	6.8.	09:48	40,39 x 21,48 x 7,23	26,2979	52,0670	51,8198	247,2	80 geschliffen	2	0,8130
	B10 z	1.8.	10:34	6.8.	10:34	2,17 x 20,1 x 21,38	10,3530	7,6138	7,4921	121,7	600 geschliffen	3	1,0167
5	B6 1	8.8.	09:35	13.8.	09:35	41,21 x 20,70 x 6,79	25,4683	47,9644	47,8016	162,8	80 geschliffen	1	0,5529
	B6 2	8.8.	09:35	13.8.	09:35	41,18 x 21,15 x 6,79	25,8836	48,8945	48,5911	303,4	80 geschliffen	2	1,0138
	B6 3	8.8.	10:45	13.8.	10:45	41,14 x 21,25 x 6,77	25,9321	49,0175	48,8545	163,0	80 geschliffen	3	0,5437
6	B7 1	22.8.	10:10	27.8.	10:10	41,14 x 20,91 x 6,57	25,3581	46,6074	46,5080	99,4	80 geschliffen	1	0,3390
	B7 2	22.8.	10:12	27.8.	10:12	40,75 x 20,93 x 6,53	25,1134	46,0965	45,9935	103,0	80 geschliffen	2	0,3547
	B7 3	22.8.	10:12	27.8.	10:12	40,76 x 21,14 x 6,57	25,3670	46,7567	46,6431	113,6	80 geschliffen	3	0,3873
7	A 2	29.8.	08:30	03.9.	08:30	40,05 x 21,21 x 6,88	25,4186	46,6805	46,5617	118,8	80 geschliffen	2	0,4042
	B 2	29.8.	08:30	03.9.	08:30	40,33 x 21,35 x 6,57	25,3257	46,6071	46,4755	131,6	80 geschliffen	2	0,4494
	A4 2	29.8.	08:30	03.9.	08:30	39,44 x 21,09 x 7,12	25,2553	46,7025	46,2273	475,2	80 geschliffen	3	1,6274
	B8 1	29.8.	08:30	03.9.	08:30	40,57 x 21,10 x 7,47	26,3340	53,0702	52,7707	299,5	80 geschliffen	1	0,9837
8	B1 1	29.8.	08:30	03.9.	08:30	40,35 x 21,04 x 6,55	25,0214	46,1146	45,2954	819,2	80 geschliffen	1	2,8318
	B8 2	05.9.	10:08	10.9.	10:08	40,47 x 21,26 x 7,51	26,4797	53,7215	53,5611	160,4	80 geschliffen	1	0,5239
	B10 2	05.9.	10:08	10.9.	10:08	40,88 x 21,23 x 6,60	25,5562	47,0754	46,8177	257,7	80 geschliffen	2	0,8722
	B1 2	05.9.	10:08	10.9.	10:08	40,39 x 21,28 x 6,57	25,2934	46,6765	46,2199	457,6	80 geschliffen	3	1,5648
	B2 1	05.9.	14:00	10.9.	14:00	40,83 x 21,21 x 5,12	23,6730	36,4700	35,8441	625,9	80 geschliffen	1	2,2868
	A 3	05.9.	14:00	10.9.	14:00	39,99 x 20,92 x 7,79	26,2216	51,6193	51,525	94,3	80 geschliffen	2	0,3111
	B 3	05.9.	14:00	10.9.	14:00	40,21 x 20,97 x 6,56	24,8909	45,5543	45,4678	86,5	80 geschliffen	3	0,3006
	B9 1	05.9.	14:00	10.9.	14:00	40,59 x 21,02 x 7,61	26,4411	53,5948	53,4152	179,6	80 geschliffen	4	0,5875
9	A4 3	05.9.	14:00	10.9.	14:00	39,55 x 21,01 x 7,11	25,2305	48,7651	48,1957	569,4	80 geschliffen	5	1,9520
	B8 3	05.9.	14:00	10.9.	14:00	40,78 x 21,35 x 5,98	24,8438	43,2000	43,0326	167,4	80 geschliffen	6	0,5828
	A 4	03.10.	11:50	10.10.	11:50	39,95 x 20,92 x 8,13	26,6125	54,2162	54,1283	87,9	1	0,2857	
9	B 4	03.10.	11:50	10.10.	11:50	40,14 x 21,16 x 6,62	25,1087	46,7699	46,6782	91,7	2	0,3159	
	B2 2	03.10.	11:50	10.10.	11:50	40,96 x 21,13 x 7,40	26,4990	53,2808	52,4801	800,7	3	2,6135	
	B2 3	03.10.	13:20	10.10.	13:20	40,64 x 21,31 x 7,43	26,5265	53,3586	52,6074	751,2	1	2,4494	
	B3 2	03.10.	13:20	10.10.	13:20	40,18 x 21,19 x 6,23	24,6750	43,9997	43,8056	194,1	2	0,6804	
9	B1 3	03.10.	13:20	10.10.	13:20	40,28 x 20,56 x 6,55	24,5332	45,1045	44,6659	438,6	3	1,5463	
	B1 4	03.10.	13:20	10.10.	13:20	41,12 x 21,15 x 4,96	23,5709	35,7505	35,2173	533,2	4	1,9566	
	B6 4	03.10.	13:20	10.10.	13:20	41,02 x 20,75 x 6,80	25,4240	47,9914	47,8059	185,5	5	0,6311	
	B4 2	03.10.	13:20	10.10.	13:20	40,48 x 21,15 x 6,50	25,1349	46,1043	45,8630	241,3	6	0,8303	
10	B3 3	17.10.	12:22	22.10.	12:00	39,95 x 20,92 x 8,13	26,8125	43,2360	43,0844	151,6	220 geschliffen	1	0,4955
	A1 2	17.10.	12:22	22.10.	12:00	40,14 x 21,16 x 6,62	25,1087	42,4526	42,3702	82,4	220 geschliffen	2	0,2854
	B9 2	17.10.	12:22	22.10.	12:00	40,96 x 21,13 x 7,40	26,4990	49,9092	49,7187	190,5	220 geschliffen	3	0,6253
	A2 2	17.10.	16:00	22.10.	14:30	40,64 x 21,31 x 7,43	26,5265	48,5091	48,4041	105	220 geschliffen	1	0,3467
	B9 3	17.10.	16:00	22.10.	14:30	40,18 x 21,19 x 6,23	24,6750	52,4293	52,2572	172,1	220 geschliffen	2	0,6109
	B4 3	17.10.	16:00	22.10.	14:30	40,28 x 20,56 x 6,55	24,5332	48,1456	47,954	191,6	220 geschliffen	3	0,6840
	B8 4	17.10.	16:00	22.10.	14:30	41,12 x 21,15 x 4,96	23,5709	53,9544	53,7944	160	220 geschliffen	4	0,5945
11	A3 2	17.10.	16:00	22.10.	14:30	41,02 x 20,75 x 6,80	25,4240	42,8821	42,5112	170,9	220 geschliffen	5	0,5888
	A3 3	17.10.	15:57	22.10.	14:30	40,48 x 21,15 x 6,50	25,1349	42,8089	42,4653	141,6	220 geschliffen	6	0,4934
	B11 1	21.11.	11:40	26.11.	11:40	40,77 x 21,00 x 7,25	26,0801	51,3856	51,2922	93,4	220 geschliffen	1	0,3098
	B12 1	21.11.	11:40	26.11.	11:40	40,87 x 20,56 x 7,22	25,6762	50,1087	50,0188	89,9	220 geschliffen	2	0,3028
	B13 1	21.11.	11:40	26.11.	11:40	41,00 x 20,85 x 7,19	25,9910	50,9781	50,8595	118,6	220 geschliffen	3	0,3947
	12	A1 3	29.11.	10:05	04.12.	10:05	40,08 x 21,21 x 6,03	24,3935	42,5310	42,4403	90,7	220 geschliffen	1
A2 3		29.11.	10:05	04.12.	10:05	39,99 x 20,71 x 6,98	25,0376	48,0468	47,9286	118,2	220 geschliffen	2	0,4083
A5 1		29.11.	10:05	04.12.	10:05	40,71 x 19,82 x 6,72	12,1363	45,3785	44,9835	395,0	220 geschliffen	3	2,8151
A6 1		29.11.	10:05	04.12.	10:05	40,70 x 20,73 x 6,71	25,1181	47,0740	46,7016	372,4	220 geschliffen	4	1,2823
A7 1		29.11.	10:05	04.12.	10:05	40,59 x 20,50 x 5,96	23,9238	40,8315	40,4689	362,6	220 geschliffen	5	1,3109
A8 1		29.11.	10:05	04.12.	10:05	40,21 x 20,37 x 6,94	24,7901	46,9998	46,6847	315,1	220 geschliffen	6	1,0994
B14 1		09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,57 x 21,37 x 6,42	25,2927	46,2369	46,1437	93,2	220 geschliffen	4	0,3187
13	B15 1	09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,65 x 21,39 x 7,55	26,7581	54,0520	53,9573	94,7	220 geschliffen	5	0,3061
	B17 1	09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,61 x 21,24 x 7,48	26,5039	53,5175	53,4239	93,6	220 geschliffen	2	0,3055
	B18 1	09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,78 x 21,37 x 6,49	25,4964	46,3973	46,3078	89,5	220 geschliffen	3	0,3036
	B20 1	09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,57 x 21,68 x 6,93	26,2190	50,1531	50,0525	100,6	220 geschliffen	6	0,3319
	B21 1	09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,51 x 20,92 x 6,88	25,4022	48,3953	48,2877	107,6	220 geschliffen	7	0,3864
	B22 1	09.01.	11:45	14.01.	11:45	40,61 x 21,63 x 7,23	26,5678	52,1505	51,9926	157,9	220 geschliffen	1	0,5141

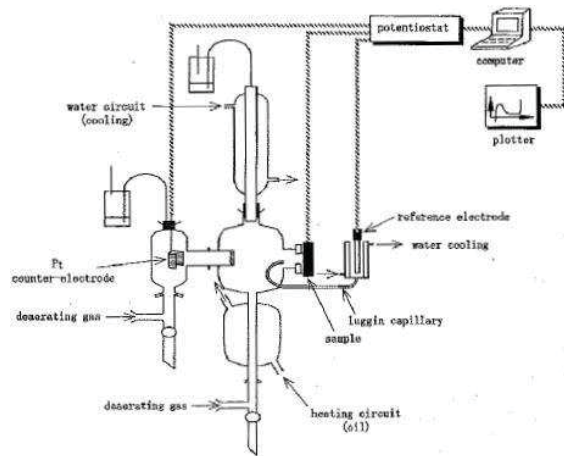
\* Die mit grün gekennzeichneten Tests sind fehlgeschlagen

Tab. 21: Originaldaten der durchgeführten EPR-Tests

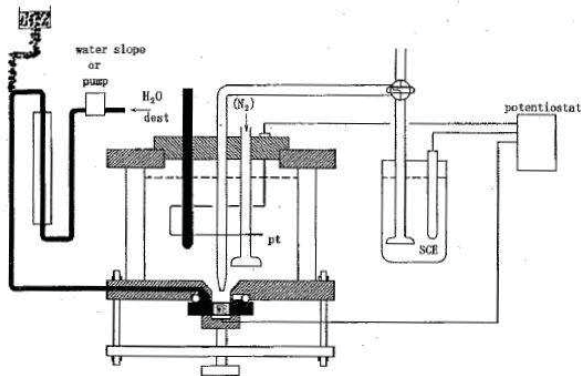
Test	Probe	Potential [mV]		Stromdichte berechnet [A/m <sup>2</sup> ]		Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Stromdichte/ Fläche [A/m <sup>2</sup> ]		I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub> [%]
		Pt	U <sub>R</sub>	I <sub>a</sub>	I <sub>r</sub>		I <sub>a</sub>	I <sub>r</sub>	
1	B (1)	235	-350	1497,65	53,85	4,1242	363,14	13,06	3,60
2	B (2)	247	-358	1446,57	23,24	4,1465	348,87	5,60	1,61
3	B3 (1)	245	-349	1824,00	330,20	4,4518	409,72	74,17	18,10
4	B4 (1)	243	-338	1669,77	101,25	4,4215	377,65	22,90	6,06
5	B5 (1)	243	-336	1724,75	172,06	4,4795	385,03	38,41	9,98
6	B6 (1)	243	-332	1581,17	121,30	4,6026	343,54	26,35	7,67
1	B (3)	228	-355	1515,76	33,89	4,2594	355,86	7,96	2,24
2	B7 (1)	210	-343	1646,67	64,36	4,4769	367,82	14,38	3,91
3	B8 (1)	216	-338	1540,30	215,14	4,1822	368,30	51,44	13,97
4	B9 (1)	201	-333	1815,77	203,93	4,7624	381,27	42,82	11,23
5	B10 (1)	228	-329	1316,90	129,05	4,0515	325,04	31,85	9,80
1	B3 (2)	248	-331	1752,58	341,54	4,3729	400,78	78,10	19,49
2	B5 (2)	221	-330	1648,92	164,59	4,4231	372,80	37,21	9,98
3	B4 (2)	234	-334	1802,58	139,60	4,5289	398,01	30,82	7,74
4	B6 (2)	217	-332	1872,71	143,75	4,5426	412,25	31,64	7,68
5	B7 (2)	243	-334	1611,11	80,46	4,5457	354,42	17,70	4,99
1	B11 (1)	295	-346	1717,30	21,60	4,7889	358,60	4,51	1,26
2	B12 (1)	257	-338	1479,33	25,62	4,5908	322,24	5,58	1,73
3	B13 (1)	265	-344	1640,04	49,73	4,5542	360,11	10,92	3,03
4	B11 (2)	267	-339	1662,42	54,74	4,6580	356,90	11,75	3,29
5	B12 (2)	254	-337	1507,93	53,40	4,3374	347,66	12,31	3,54
6	B13 (2)	253	-329	1360,42	63,36	4,6934	289,86	13,50	4,66
Test	Probe	Potential [mV]		Stromdichte berechnet [A/m <sup>2</sup> ]		Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Stromdichte/ Fläche [A/m <sup>2</sup> ]		I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub> [%]
		Pt	U <sub>R</sub>	I <sub>a</sub>	I <sub>r</sub>		I <sub>a</sub>	I <sub>r</sub>	
1	A1 (1)	241	-350	2020,57	76,55	4,5133	447,69	16,96	3,79
2	A (1)	252	-339	2108,54	171,25	5,1804	407,02	33,06	8,12
3	A2 (1)	262	-327	2000,69	225,32	4,7958	417,18	46,98	11,26
4	A4 (1)	265	-320	1956,22	252,75	4,1410	472,40	61,04	12,92
5	A3 (1)	254	-319	1679,19	204,44	4,6715	359,45	43,76	12,17
1	B3 (3)	241	-334	1890,20	351,62	4,4585	423,96	78,87	18,60
2	B5 (3)	177	-330	1702,53	159,76	4,5760	372,06	34,91	9,38
1	A2 (2)	226	-368	2086,13	74,86	4,6603	447,64	16,06	3,59
2	A1 (2)	186	-365	1471,48	34,76	3,4802	422,81	9,99	2,36
3	A4 (2)	196	-362	1931,52	104,87	4,2220	457,49	24,84	5,43
4	A3 (2)	197	-350	1671,83	66,82	4,0404	413,78	16,54	4,00
5	B10 (2)	230	-343	1623,21	117,58	4,0866	397,20	28,77	7,24
6	B8 (2)	200	-335	1506,23	210,43	4,2414	355,12	49,61	13,97
7	B9 (2)	183	-330	1733,36	191,26	4,8536	357,13	39,41	11,03
1	A (2)	210	-363	1926,68	105,72	5,0620	380,62	20,89	5,49
2	A4 (3)	180	-360	2193,30	86,52	4,5795	478,94	18,89	3,94
3	A1 (3)	220	-356	1818,02	57,45	4,2942	423,36	13,38	3,16
4	A3 (3)	191	-338	1798,08	109,74	4,1075	437,75	26,72	6,10
1	B5 (4)	352	-362	1800,00	145,00	4,6695	385,48	31,05	8,06
2	B3 (4)	360	-337	179,78	31,12	4,2537	42,26	7,32	17,31
3	B21 (1)	364	-327	156,57	4,73	4,4059	35,54	1,07	3,02
4	B15 (1)	367	-329	144,28	4,65	4,5573	31,66	1,02	3,22
5	B4 (3)	372	-330	185,64	14,95	4,5330	40,95	3,30	8,05



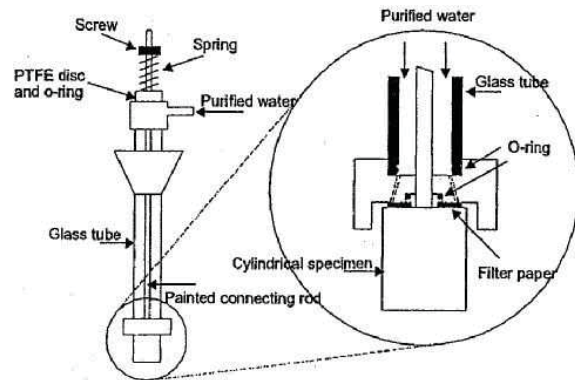
a. Standardzelle für elektrochemische Polarisationsmessungen



b. Elektrochemische Einrichtung für Polarisations tests mit Heizkreislauf



c. Avesta Zelle mit Dichtungsringen zur Vermeidung unerwünschter Spaltkorrosion



d. ASTM G5-Typ Probenhalter mit integrierter Zelle

Abb. 66 a. – d.: Übersicht über verschiedene elektrochemische Testzellen

Werkstoff	Typische EPR Testbedingungen
<b>Austenitische Rostfreie Stähle</b>	
304/304L	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h SL: + 200mV <sub>SCE</sub> , 2min bis OCP DL: OCP bis +300mV <sub>SCE</sub> bis OCP
316/316L	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h SL: + 200mV <sub>SCE</sub> , 2min bis OCP DL: OCP bis + 300mV <sub>SCE</sub> bis OCP  1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 - 0.1M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h DL: OCP bis + 300mV <sub>SCE</sub> bis OCP
321	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h SL: + 200mV <sub>SCE</sub> , 2min bis OCP DL: OCP bis +300mV <sub>SCE</sub> bis OCP 2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70°C, (N <sub>2</sub> ), 9V/h
347	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h SL: + 200mV <sub>SCE</sub> , 2min bis OCP DL: OCP bis +300mV <sub>SCE</sub> bis OCP  7.2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70°C, (N <sub>2</sub> ), 3V/h
<b>Ferritische Rostfreie Stähle</b>	
	2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , RT-40°C, (N <sub>2</sub> ), 2-6V/h DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis 500mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>  3-5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30°C, (N <sub>2</sub> ), 100-250mV/min DL: OCP bis +400mV <sub>SCE</sub> bis OCP
<b>Martensitische Rostfreie Stähle</b>	
	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, RT, (N <sub>2</sub> ), 15V/h DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis 500mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>
410	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 21-26°C, 6V/h DL: -490mV <sub>SCE</sub> bis 500mV <sub>SCE</sub> bis -490mV <sub>SCE</sub>
<b>Martensitisch Austenitische Rostfreie Stähle</b>	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01% KSCN, 25°C, (N <sub>2</sub> ), 9V/h DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis -100mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>

Abb. 67 a.: Typische EPR-Testbedingungen für verschiedene Werkstoffe, Teil 1 <sup>[21]</sup>

Werkstoff	Typische EPR Testbedingungen
<b>Ausscheidungs härtende Rostfreie Stähle</b>	
	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, RT DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis -100mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>
<b>Austenitisch Ferristische Rostfreie Stähle (Duplex)</b>	
	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, RT-70°C, (N <sub>2</sub> ), 3.6V/h
	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.02M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h DL: OCP bis +450mV <sub>SCE</sub> bis OCP
<b>Nickelbasislegierungen</b>	
<b>Alloy 600</b>	0.01M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.0001M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 1.8V/h SL: +700mV <sub>SCE</sub> für 10min bis OCP DL: OCP bis +600mV <sub>SCE</sub> bis OCP
<b>Alloy 800</b>	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01M KSCN, 20°C, (Luft), 9V/h DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis 500mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>
	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.005M KSCN, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h SL: +400mV <sub>SCE</sub> , 2min bis OCP DL: OCP bis +400mV <sub>SCE</sub> , 2min <small>halten</small> bis OCP, 12V/h
<b>Alloy 690</b>	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.001 - 0.01M KSCN, 20°C, (N <sub>2</sub> ), 6V/h DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis 500mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>
<b>Nickelbasis-Superlegierungen</b>	
	1N HCl + 0.1N HNO <sub>3</sub> + 0.5M Glycerol, 30°C, (N <sub>2</sub> ), 0.5mV/sec DL: OCP bis 150mV <sub>SCE</sub> für 3min halten, Rückscan bis OCP
<b>Hochlegierte Rostfreie Stähle</b>	
	5% HCl, 50°C, 6V/h DL: -700mV <sub>SCE</sub> bis 500mV <sub>SCE</sub> bis -700mV <sub>SCE</sub>
	23%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5.5%HCl + 0.1% KSCN, 20°C, 100mV/min DL: Vertexpotential 500mV <sub>SCE</sub>
<b>Niedriglegierte Stähle</b>	
<b>2.25 Cr - 1 Mo Stahl</b>	0.01M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , pH 5.3 - 5.4, 20°C, (N <sub>2</sub> ), 25mV/sec DL: OCP bis 250mV <sub>SCE</sub> für 3min halten, Rückscan bis OCP
<b>2.25 Cr - 1 Mo, CrMoV Stahl</b>	55 wt% Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 30°C, (N <sub>2</sub> ), 0.5 mV/sec OCP bis 1.4 V <sub>SCE</sub>

Abb. 67 b.: Typische EPR-Testbedingungen für verschiedene Werkstoffe, Teil 2 <sup>[21]</sup>