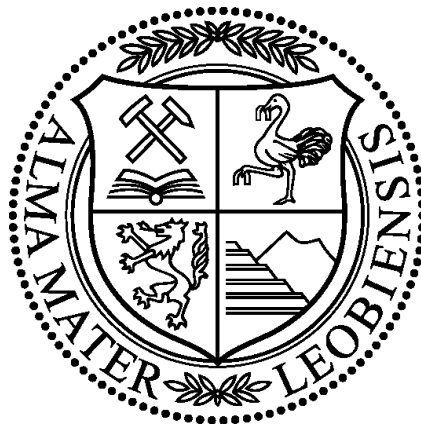


Diplomarbeit

Thema:

Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit von Kunststoffformenstählen



An der Montanuniversität Leoben eingereichte Diplomarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomingenieurs

Ersteller:

Michael Kohlhofer

Leoben, Februar 2016

Danksagung

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

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Herrn ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont Gregor Mori, der mir immer größte Geduld und fachliche Unterstützung entgegenbrachte. Die hervorragende Betreuung und die anregenden Diskussionen bildeten den Grundstein für diese Arbeit.

Für die Themenstellung und Möglichkeit der Durchführung der Diplomarbeit möchte ich mich an dieser Stelle bei der Firma Böhler Edelstahl herzlichst bedanken. Besonders mein Betreuer Dipl.-Ing. Dr. mont Horst Zunko stand mir immer sehr hilfsbereit, entgegenkommend und mit zahlreichen Ratschlägen zur Seite.

Weiters gilt mein besonderer Dank Dipl.-Ing. Anna Visser. Sie unterstützte mich als Betreuerin in jeglicher Art und Weise. Durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen nimmt sie großen Anteil an der Fertigstellung dieser Diplomarbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme und Hilfestellung. Besonders möchte ich meinen zwei Kollegen Herrn Hubert Falk und Herrn Dipl.-Ing. Christoph Holzer meinen Dank für ihre tatkräftige Unterstützung aussprechen.

Ein herzliches Dankeschön gebührt auch meinen Eltern, die mir jahrelang zur Seite standen und mir ein Studium an der Montanuniversität Leoben ermöglicht haben.

An dieser Stelle darf ich mich auch bei allen hier namentlich nicht angeführten Personen bedanken, die mich im Studium als auch privat immer unterstützten.

Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit von Kunststoffformenstählen

Kurzfassung

Eine Sparte der Werkzeugstähle bilden die sogenannten Kunststoffformenstähle, die neben hohen mechanischen Beanspruchungen oft auch chemisch aggressiven Bedingungen standhalten müssen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden neue Werkstoffe mit variierten Chrom- und Molybdängehalten bei unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen untersucht. Diese Werkstoffe wurden hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens charakterisiert und mit bestehenden Legierungen verglichen. Der experimentelle Teil umfasste die elektrochemische Prüfung sowie Auslagerungstests. Ziel dieser Forschungsarbeit war die Weiterentwicklung kostengünstiger Kunststoffformenstähle durch die Optimierung der Materialeigenschaften und insbesondere der Korrosionsbeständigkeit durch Änderung der Legierungszusammensetzung. Zudem sollten die Grenzen der Anwendbarkeit im Hinblick auf Lochkorrosionsbeständigkeit in synthetischem Meerwasser und die Abtragsrate bedingt durch gleichförmige Korrosion in verdünnter Essigsäure ermittelt werden.

Neben der chemischen Zusammensetzung stellte sich vor allem die Wahl der Wärmebehandlung als ausschlaggebender Parameter für die Korrosionsbeständigkeit heraus. Als Grenze der Anwendbarkeit in Bezug auf die geforderte Korrosionsbeständigkeit, wurden Legierungsgehalte von 11,5 wt.-% Chrom und 0,2 wt.-% Molybdän im gehärteten Zustand festgestellt.

Characterization of the corrosion resistance of plastic mould steels

Abstract

A part of tool steels form the so-called plastic mould steels, which have to withstand high mechanical stresses and chemical aggressive conditions.

Within this thesis new materials with varying chromium- and molybdenum-contents at different heat treatment conditions were evaluated. These materials were characterized regarding their corrosion behavior and were compared with existing alloys. The experimental part included electrochemical investigations and immersion tests. The aim of this research work was the advancement of cost-effective plastic mould steels by optimization of the material properties and especially of the corrosion resistance by modification of the alloy composition. Moreover the limits of their applicability in respect of pitting resistance in artificial sea water and the mass loss induced by uniform corrosion in diluted acetic acid should be determined.

Besides the chemical composition especially the choose of the heat treatment turns out to be a critical parameter of the corrosion resistance. As limit for the application relating to the claimed corrosion resistance, minimum contents of 11.5 wt.-% chromium and 0.2 wt.-% molybdenum for the hardened material condition were determined.

Eidesstattliche Erklärung

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

Affidavit

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

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	2
2.1	Kunststoffformenstähle	2
2.1.1	Anwendung und Anforderungen	3
2.1.2	Auswirkung der Legierungselemente	6
2.1.3	Einfluss von Wärmebehandlungen	11
2.1.4	Legierungskonzepte.....	14
2.2	Passivität von CrMo-Stählen.....	18
2.2.1	Aufbau und Eigenschaften der Passivschicht	19
2.2.2	Einfluss der Legierungselemente auf die Passivität.....	24
2.3	Korrosionseigenschaften	30
2.3.1	Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit.....	32
2.3.2	Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit	38
3.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	42
3.1	Untersuchte Werkstoffe und Medien.....	42
3.1.1	Chemische Zusammensetzung	43
3.1.2	Wärmebehandlung.....	45
3.1.3	Gefüge	46
3.1.4	Medien	51
3.1.4.1	Essigsäure	51
3.1.4.2	Meerwasser	51
3.2	Auslagerungsuntersuchungen	52
3.2.1	Versuchsaufbau	52
3.2.2	Versuchsdurchführung.....	53
3.3	Stromdichte-Potentialuntersuchungen.....	54

3.3.1	Versuchsaufbau	54
3.3.2	Versuchsdurchführung.....	57
4.	ERGEBNISSE	58
4.1	Auslagerungsuntersuchungen	58
4.1.1	Reproduzierbarkeit.....	58
4.1.2	Gravimetrische Auswertung.....	61
4.1.3	Art des Korrosionsangriffs.....	64
4.2	Elektrochemische Untersuchungen	69
4.2.1	Reproduzierbarkeit.....	69
4.2.2	Stromdichte-Potentialkurven	70
4.2.3	Art des Korrosionsangriffs.....	75
5.	DISKUSSION	83
5.1	Auslagerungsuntersuchungen	83
5.2	Elektrochemische Untersuchungen	85
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	87
7.	LITERATURVERZEICHNIS	88

1. Einleitung

Die Firma Böhler Edelstahl GmbH stellt für Anwendungen in der Kunststoffherstellung seit Jahren martensitische Chromstähle her. Wegen der stetig wachsenden Anforderungen an moderne Kunststoffe steht die Gruppe der Kunststoffformenstähle vor immer neuen Herausforderungen. Da viele Metallkomponenten, vor allem in der Automobilbranche, durch Kunststoffteile ersetzt wurden, kam es zu einem deutlichen Wachstum der Kunststoffindustrie.

Die Anforderungen an die Legierungsgruppe der Kunststoffformenstähle sind neben einer guten Korrosionsbeständigkeit auch eine gute Hochglanzpolierbarkeit, die mechanischen Eigenschaften und das Abrasionsverhalten. Das Korrosionsverhalten dieser Werkstoffe bei der Kunststoffherstellung ist insofern von besonderer Bedeutung, da es beim Herstellungsprozess zu einer Freisetzung von Chloriden kommt. Die Hochglanzpolierbarkeit der Stähle hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Oberflächengüte der Kunststoffprodukte und die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit auf die Langlebigkeit der Werkzeuge.

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Untersuchung von kleintechnisch erzeugten Versuchslegierungen in Hinblick auf die Entwicklung kostengünstiger korrosionsbeständiger Kunststoffformenstähle durch Optimierung der Materialeigenschaften, insbesondere der Korrosionsbeständigkeit. Die Versuchslegierungen wurden mit großtechnisch erzeugten Stahlgüten hinsichtlich des Korrosionsverhaltens verglichen. Die Ergebnisse sollen als Basis für eine Legierungsentwicklung in der Werkstoffgruppe der korrosionsbeständigen Kunststoffformenstähle dienen.

2. Theoretische Grundlagen

Technische Produkte müssen während ihrer gesamten Nutzungsdauer unterschiedlichen werkstoffschädigenden Einflüssen standhalten. Die Art und Weise, wie der Werkstoff darauf reagiert und welche Werkstoffschädigungen eintreten, hängt von vielen Parametern ab. Im Zuge dieser Diplomarbeit wird der Einfluss und die Wirkung der Werkstoffschädigung „Korrosion“ kritisch beleuchtet. Abbildung 2.1 soll einen groben Überblick verschiedener Werkstoffschädigungen zeigen [1].

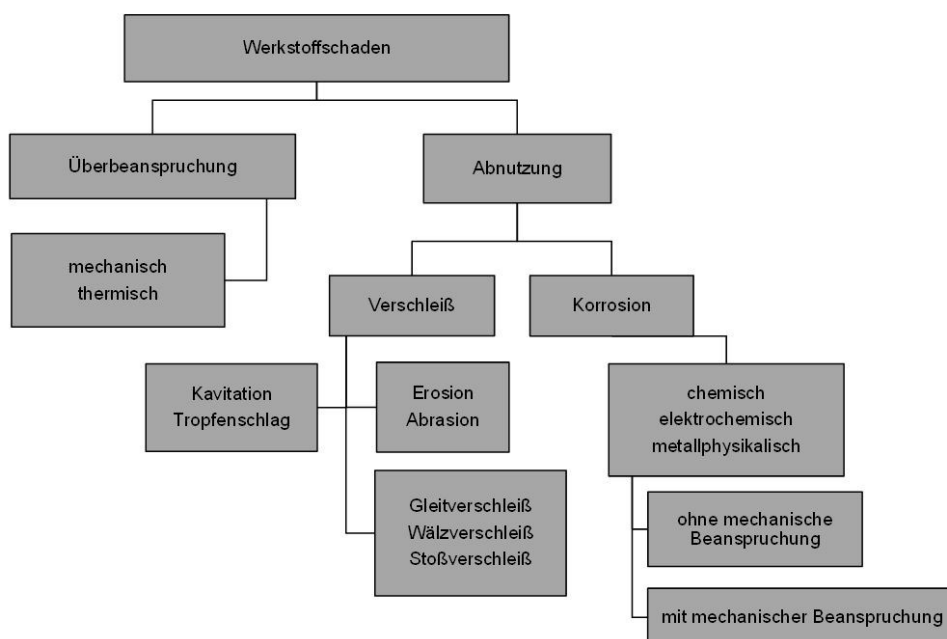


Abbildung 2.1: Unterschiedliche Werkstoffschädigungen [1]

2.1 Kunststoffformenstähle

Kunststoffformenstähle gehören neben den Warmarbeitsstählen, Kaltarbeitsstählen und Schnellarbeitsstählen zur großen Gruppe der Werkzeugstähle [2]. Sie werden speziell für die Kunststoffproduktion hergestellt und als Werkzeug zur Formgebung oder als Schnecke, Zylinder oder Rückstromsperre verwendet [1]. Die Kunststoffverarbeitung erfolgt in der Regel durch Extrudieren, Spritzen, Blasen, Pressen oder Tiefziehen. Hierfür sind Kunststoffformenstähle die wichtigsten Konstruktionswerkstoffe [3].

Die Wahl des richtigen Kunststoffformenstahls sowie seine Bearbeitung und Wärmebehandlung gehören zu den wichtigsten Parametern in der Produktion von Kunststoffen bezüglich Kosten, Zuverlässigkeit und Produktionszeit. Durch den Einsatz des optimalen Werkstoffs können unnötige Standzeiten der Produktionsmaschinen und fehlerhafte Formteile vermieden werden. Typische Gründe für verkürzte Standzeiten der Maschinen können undichte Rückstromsperrern, Dosierzeitverlängerungen durch Stegabtrag oder Korrosion an schmelzebenenetzten Oberflächen und Dichtflächen sein. Die Werkzeuge werden vor allem durch die Schließkräfte der Maschine sowie vom Kunststoff und dessen Zusätzen beansprucht. Während der Kunststoffproduktion können je nach Anwendung Temperaturen zwischen 200 °C und 350 °C vorliegen [1, 4].

Durch die ständige Weiterentwicklung und Nachfrage moderner Kunststoffe, ändern sich die Anforderungen und die Produktion der Kunststoffformenstähle. Besonders das Anforderungsprofil hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit, Polierbarkeit, mechanischer Eigenschaften (vor allem Zähigkeit, Härte- und Anlassverhalten) und Bearbeitbarkeit bzw. Zerspanbarkeit wird immer höher. Diese stetig steigenden und unterschiedlichen Anforderungen, Beanspruchungen und Anwendungen sind auch der Grund dafür, dass man unterschiedlichste Stahltypen zur Gruppe der Kunststoffformenstähle zählt. Je nach Art der Hauptverschleißkomponente (Abrasion oder Korrosion) wird der passende Stahltyp für den jeweiligen Einsatz ausgewählt [1, 3, 4].

2.1.1 Anwendung und Anforderungen

Um den unterschiedlichen Anforderungen der Kunststoffproduktion gerecht werden zu können, müssen Kunststoffformenstähle je nach Einsatz und Anwendung, gewisse Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften möglichst gut erfüllen [4].

Verarbeitungseigenschaften [4]:

- Bearbeitbarkeit/Zerspanbarkeit
- Polierbarkeit
- Maßbeständigkeit
- Photoätzbarkeit

Gebrauchseigenschaften [4]:

- Zähigkeit/Bruchsicherheit
- Korrosionsbeständigkeit
- Festigkeit/Arbeitshärte
- Verschleißfestigkeit
- Wärmeleitfähigkeit

Aufgrund der neuen Anwendungsgebiete von Kunststoffen sind verbesserte Eigenschaften hinsichtlich hochglanzpolierter Formgebungsflächen erforderlich. Polierte Formflächen bieten einige Vorteile [3]:

- Möglichkeit der Verwendung von Kunststoffen in optisch sensiblen Anwendungen, wie zum Beispiel in CDs, Scheinwerferreflektoren oder für Formteile zur Produktion von Brillengläsern.
- Einfachere Entnahme der geformten Teile aus der Form
- Geringere Korrosionsanfälligkeit
- Verringerte Bruch- und Rissgefahr bei kurzzeitiger Überlastung

Die Oberflächengüte des Werkstoffs hängt vor allem von der Stahlreinheit, der Wärmebehandlung und dem Polierverfahren ab [3].

Die Bearbeitbarkeit bzw. Zerspanbarkeit steht in direktem Zusammenhang mit den Produktionskosten. Spanabhebende Bearbeitungsverfahren verlangen andere Werkstoffeigenschaften als z. B. das sehr häufig eingesetzte Erodieren von Bauteilen [3].

Die Korrosionsbeständigkeit ist ein sehr wichtiger Parameter für die Kunststoffproduktion. Grundsätzlich werden Kunststoffe nicht als chemisch aggressiv eingestuft. Während der Produktion bzw. der Verarbeitung können aber Bedingungen auftreten, bei denen hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert ist. Der Grund dafür ist der Einsatz von Zusätzen, wie Füllstoffe oder Farbpigmente, welche zur Herstellung benötigt werden. Gewisse Zersetzungsprodukte verstärken den korrosiven Angriff. Besondere Gefahr birgt die Bildung von Salzsäure durch die Verarbeitung von PVC. Die Haupteinflussfaktoren der Korrosionsbeständigkeit sind

die Legierungszusammensetzung, Wärmebehandlung und das Angriffsmedium. Grundsätzlich kann man Korrosion vermeiden, indem man korrosionsbeständige Werkzeugstähle verwendet oder chemische Verfahren wie Vernickeln und Hartverchromen anwendet. Auch hochglanzpolierte Oberflächen haben eine bessere Beständigkeit gegen den korrosiven Angriff durch Luftfeuchtigkeit, welche durch Nitrierbehandlungen noch erhöht werden kann. Der Korrosionswiderstand wird auch sehr stark durch die Wahl der Anlasstemperatur und durch die Abkühlgeschwindigkeit des verwendeten Abschreckmediums beeinflusst [1, 5, 6].

Die Zähigkeit bzw. Härte ist grundsätzlich von der Mikrostruktur und den nichtmetallischen Einschlüssen abhängig. Je nach chemischer Zusammensetzung und Erstarrung des schmelzflüssigen Zustandes stellt sich ein anderes Gefüge ein. Bei der konventionellen schmelzmetallurgischen Herstellung ermöglichen Umschmelzprozesse (zum Beispiel Vakuumumschmelzverfahren oder Elektroschlackeumschmelzverfahren) oder Wärmebehandlungen die Einstellbarkeit des Gefüges. In Abbildung 2.2 wird eine Kurve dargestellt, welche die Schlagarbeit und Härte in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur darstellt. Die exzellenten Zähigkeitswerte sind hier auf die homogene Mikrostruktur und den wenigen nichtmetallischen Einschlüssen zurückzuführen [4, 5].

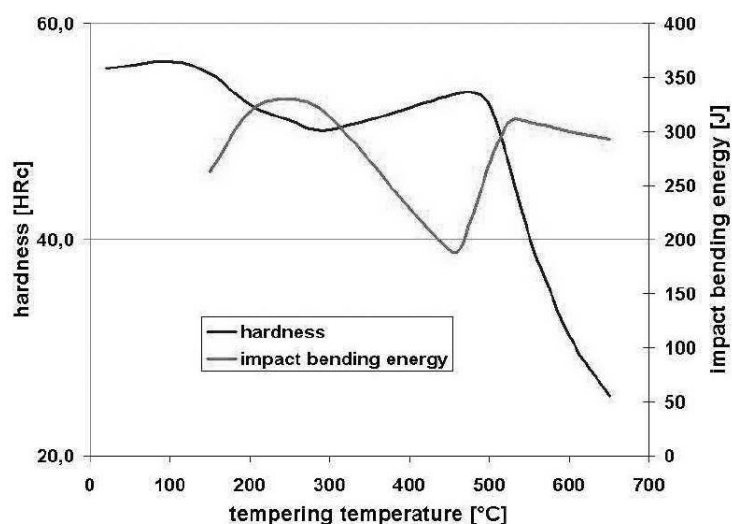


Abbildung 2.2: Härte- und Zähigkeitsverhalten eines Kunststoffformenstahls der Böhler-Marke M303 ISOPLAST als Funktion der Temperatur [5]

Aufgrund der hohen Nachfrage ist es notwendig, die Prozesszeiten bei der Herstellung von Kunststoffen zu optimieren. Dies erfordert eine höhere thermische Leitfähigkeit der Stähle. Die chemische Zusammensetzung, eine homogene Mikrostruktur und die Reinheit sind hierfür entscheidende Parameter [5].

Festigkeit, Arbeitshärte und Zerspanbarkeit werden hauptsächlich durch die Ausbildung der Gefügestruktur und der Verteilung und Größe der Hartphasen bestimmt [4].

Neue Anwendungsgebiete der Kunststoffe, wie zum Beispiel CD-Produktion oder die Herstellung optischer Linsen, erfordern Werkstoffe, mit denen man perfekte Kunststoffoberflächen produzieren kann. Eine Produktoberfläche kann nur so gut sein, wie die Oberfläche des Werkstoffes, mit dem sie hergestellt wird. Daher ist eine optimale Polierbarkeit eine weitere wichtige Anforderung an Kunststoffformenstähle. Eine homogene Verteilung der Ausscheidungen und eine hohe Reinheit hinsichtlich nichtmetallischer Einschlüsse sind erforderlich, um eine spiegelähnliche Oberflächengüte zu erreichen [5].

Des Weiteren sind bei der Wahl des richtigen Kunststoffformenstahls noch folgende Punkte zu berücksichtigen [1]:

- Oberflächenhärte in möglichst großer Schichtdicke
- Ausreichende Duktilität dieser Schicht
- Abstützung der Schicht auf tragfähigem, druckfestem Untergrund
- Warmfestigkeit und Härte für hohe Verarbeitungstemperaturen
- Geringe Verzugsneigung
- Gute Gleiteigenschaften
- Geringe Klebe- und Haftneigungen im Kontakt mit Kunststoffschmelzen

2.1.2 Auswirkung der Legierungselemente

Die Legierungselemente und deren Zusammensetzung bzw. Gehalt im Stahl sind ebenso wie die Wahl der Wärmebehandlung maßgebend am Eigenschaftsprofil der Kunststoffformenstähle beteiligt. Sie beeinflussen sehr wichtige Eigenschaften wie

zum Beispiel Korrosionsbeständigkeit, Verschleißbeständigkeit, Härte, Zähigkeit, Festigkeit und Steifigkeit. Um Stähle gezielt ihren spezifischen Aufgaben und Anforderungen entsprechend herstellen zu können, ist es unbedingt notwendig, auch die einzelnen Legierungselemente und deren Auswirkungen zu kennen [7].

Kohlenstoff, C:

Der Kohlenstoff zählt zu den wichtigsten Legierungselementen und hat somit große Auswirkungen auf die wichtigsten Gebrauchseigenschaften: Korrosionsbeständigkeit, Zähigkeit, Festigkeit, Verschleißfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Da der Kohlenstoff die Ferritphase und die Zwischenstufenphasen zu längeren Abkühlzeiten verschiebt, begünstigt er vor allem die Härtpbarkeit des Stahls. Zusätzlich wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt auch die Martensitstarttemperatur nach unten verschoben. Abbildung 2.3 zeigt, dass Härte und Festigkeit mit steigenden Gehalten ebenfalls verbessert werden.

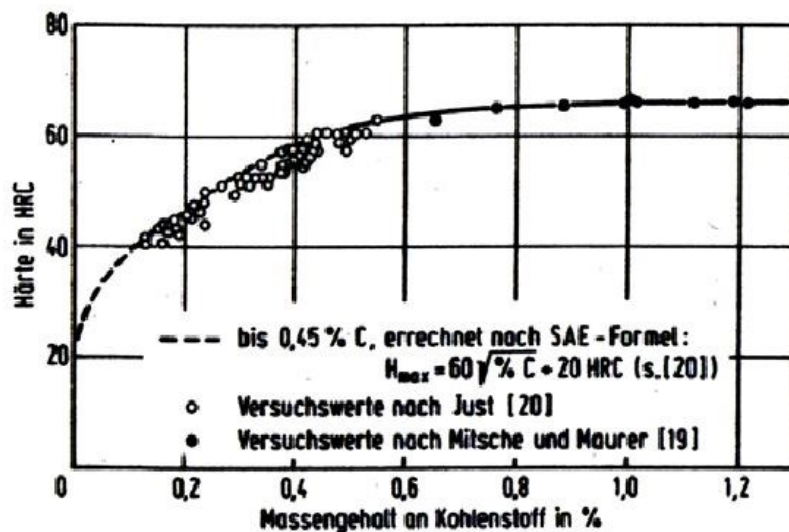


Abbildung 2.3: Der Einfluss von Kohlenstoff auf die Härte des Werkstoffes [6]

Für die hohe Verschleißbeständigkeit ist neben der hohen Grundhärte auch ein hoher Karbidanteil von großer Bedeutung. Dieser wird aufgrund des in der Matrix gelösten Kohlenstoffs und durch den in den Karbiden abgebundenen Kohlenstoff erreicht. Bei Kohlenstoffgehalten von 0,9 - 1,5 % kann die Verschleißbeständigkeit deutlich gesteigert werden. Nachteilig werden aber andere Werkstoffeigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Schweißbarkeit, Dehnung, Verformbarkeit und Bearbeitbarkeit durch hohe Gehalte beeinflusst [1, 6, 8].

Chrom:

Das Element Chrom hat vor allem auf die Korrosionsbeständigkeit des Stahls einen essentiellen Einfluss. Grundsätzlich ist der Stahl umso korrosionsbeständiger, je mehr Chrom zulegiert wird. Die Ausscheidung von Chromkarbiden spielt hier eine entscheidende Rolle. Ein höherer Kohlenstoffgehalt in Verbindung mit einem niedrigen Chromgehalt führt zu einer schlechteren Korrosionsbeständigkeit, da Kohlenstoff das Chrom in Form von Karbiden abbinden kann. Auch die Härte lässt sich durch Zulegiere von Chrom deutlich verbessern. In Abbildung 2.4 ist deutlich erkennbar, dass höhere Cr-Gehalte auch die Zwischenstufe zu längeren Abkühlzeiten verschiebt und auch die Martensitstarttemperatur erniedrigt [6].

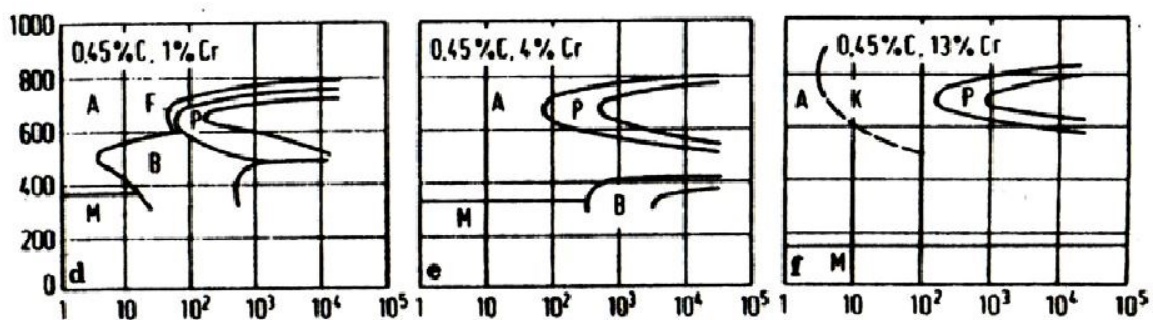


Abbildung 2.4: Der Einfluss von Chrom auf das Umwandlungsverhalten [6].

Während die Verschleißfestigkeit durch das Zulegiere von Chrom positiv beeinflusst wird, werden Kerbschlagzähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit durch steigende Cr-Gehalte herabgesetzt [1].

Stickstoff:

Bei austenitischen Stählen und martensitischen Chromstählen steigt mit dem Stickstoffgehalt die Korrosionsbeständigkeit. Da Stickstoff im Werkstoff, ähnlich wie Kohlenstoff, interstitiell gelöst ist, besteht die Möglichkeit, diese beiden Elemente in gewissem Maße gegeneinander auszutauschen. Der große Nachteil bei der Herstellung von stickstofflegierten Stählen ist die geringe Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Stahl. Um höhere Stickstoffgehalte zu erreichen ist es daher notwendig den Stickstoffpartialdruck zu erhöhen oder stickstoffhaltige Zusatzstoffe wie Chrom- oder Siliziumnitrid zuzuführen. Durch die harten Nitride kommt es auch zu einer deutlichen Erhöhung der Verschleißbeständigkeit und einer annähernd konstanten

Martensitstarttemperatur über einen großen Temperaturbereich. Durch Verwendung neuartiger Schlacken in Verbindung mit modernen DESU-Anlagen können auch eine deutliche Verringerung der nichtmetallischen Einschlüsse und in weiterer Folge verbesserte Werkstoffeigenschaften wie Polierbarkeit, Festigkeit, Streckgrenze und Oberflächenhärte erzielt werden [1, 6, 9].

Molybdän:

Molybdän wird als Legierungselement vor allem zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit gegen Lochkorrosion eingesetzt. Des Weiteren fördert Molybdän auch die Härtebarkeit. In Abbildung 2.5 ist ersichtlich, dass Molybdän auf die Lage der Zwischenstufe und der Martensitstarttemperatur keinen wesentlichen Einfluss hat [6].

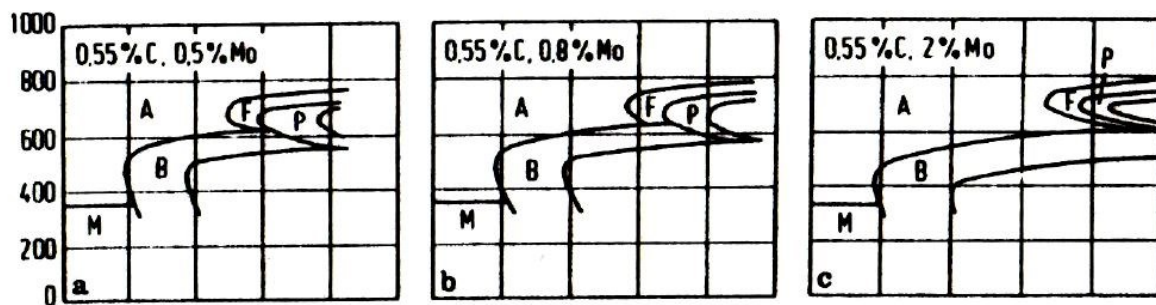


Abbildung 2.5: Der Einfluss von Molybdän auf das Umwandlungsverhalten [6]

Zusätzlich werden Feinkornbildung, Streckgrenze, Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit durch Molybdän gesteigert. Negativ beeinflusst wird hingegen die Anlasssprüdigkeit [1].

Vanadium:

Durch Zugabe von Vanadium werden Eigenschaften wie Schneidhaltigkeit und Schweißbarkeit verbessert. Bei martensitischen Chromstählen wird Vanadium vor allem auch als Mittel gegen die Überhitzungsempfindlichkeit zulegiert. Auch eine Steigerung der Warmfestigkeit kann auf diese Weise erzielt werden. Vanadium erhöht zusätzlich die Härte von Cr-Karbiden und somit die Verschleißbeständigkeit [1, 10].

Silizium:

Dieses Element verbessert sowohl die Zunderbeständigkeit, als auch die Korrosionsbeständigkeit gegenüber wässrigen Medien. Eigenschaften wie Festigkeit, Elastizität und Verschleißbeständigkeit werden schon bei geringen Gehalten gesteigert. Bei Kunststoffformenstählen ist es jedoch wichtig, den Siliziumgehalt niedrig zu halten, da dieser die Wärmeleitfähigkeit absenkt. Die Vorteile einer hohen Wärmeleitfähigkeit sind die Reduktion der Zykluszeit und die Gewährleistung einer gleichmäßigeren Kühlung der Werkzeugform. Aus diesem Grund werden maximal 0,8% Silizium zulegiert [1, 6].

Niob:

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Niob bleiben Niobkarbide während dem Anlassen bestehen und begrenzen das Wachstum der Austenitkörner. Außerdem bindet Niob bei chromlegierten Werkzeugstählen den ungelösten Kohlenstoff ab und kann so die Neigung zu interkristalliner Korrosion verringern. Niobkarbide weisen eine hohe Härte auf und fördern somit die Verschleißbeständigkeit. Des Weiteren wirken sie sich positiv auf die Warm- und Zeitstandfestigkeit aus [1, 10].

Nickel:

Nickel wird in Kunststoffformenstählen vor allem wegen seiner Wirkung auf die maschinelle Bearbeitbarkeit zulegiert. Diese wird bei höheren Nickelgehalten vor allem durch das Absenken des gelösten Kohlenstoffanteils im Martensit und der damit verbundenen Bildung fein verteilter Karbide gewährleistet. In weiterer Folge kommt es zu einer Reduktion der Streckgrenze und einer Verbesserung der Bearbeitbarkeit. Außerdem erhöht Nickel auch die Kerbschlagzähigkeit und, in Anwesenheit von Chrom, die Korrosionsbeständigkeit [1, 11].

Mangan:

Mangan ist ein starker Mischkristallverfestiger, führt aber zu keiner wesentlichen Versprödung. Durch gezieltes Zulegieren können Härte, Streckgrenze, Festigkeit, Verschleißbeständigkeit und Wärmeausdehnungs-koeffizient positiv beeinflusst werden. Rotbrüchigkeit und verringerte Wärmeleitfähigkeit sind ungünstige Begleiterscheinungen höherer Mangangehalte [1, 6].

Phosphor und Schwefel:

Bei diesen Elementen handelt es sich um meist unerwünschte Begleitelemente, die aber in technischen Legierungen unvermeidbar sind. So wirkt Phosphor zum Beispiel stark versprödet und Schwefel senkt durch Sulfidbildung die Korrosionsbeständigkeit gegenüber wässrigen Lösungen [6].

2.1.3 Einfluss von Wärmebehandlungen

Kunststoffformenstähle bzw. martensitische Chromstähle zeichnen sich vor allem durch ihre Korrosions- und Verschleißbeständigkeit aus. Durch gezielte Wärmebehandlung ist es möglich, diese Gebrauchseigenschaften einzustellen. Die Zusammenhänge zwischen Wärmebehandlung und Gebrauchseigenschaften werden in Abbildung 2.6 gezeigt [6, 12].

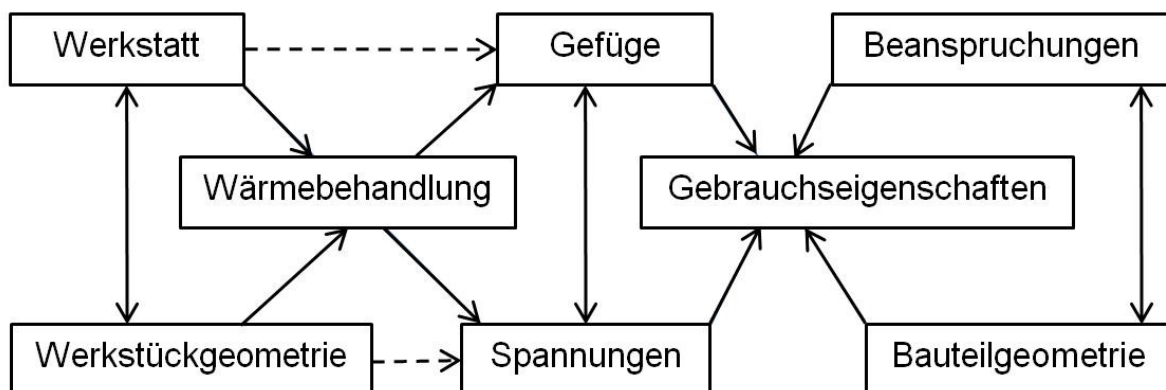


Abbildung 2.6: Einflüsse der Wärmebehandlung auf Gebrauchseigenschaften [6]

Für stickstofflegierte martensitische Chromstähle zeigt sich gegenüber Eisen-Kohlenstoff-Martensiten ein abweichendes Ausscheidungsverhalten. Die Unterschiede bezüglich der Ausscheidungen zwischen Eisen-Kohlenstoff (C), Eisen-Stickstoff (N) und Eisen-Kohlenstoff-Stickstoff (C+N) lassen sich dementsprechend auch auf die Eigenschaften dieser Stahltypen übertragen. Im Wesentlichen spielen die folgenden drei Wärmebehandlungen eine maßgebende Rolle [3, 12]:

1. Weichglühen
2. Härten
3. Anlassen

Weichglühen:

Durch das Weichglühen von Stählen kommt es zu einer ausgeprägten Härteminderung. Dies fördert vor allem die Verarbeitbarkeit hinsichtlich Zerspanen und Umformen. Zusätzlich wird ein optimaler Ausgangszustand für das Härten generiert. Grundsätzlich werden hierfür Temperaturen im Bereich knapp unter A_{C1} gewählt. Nur bei hohen Karbidanteilen ist es sinnvoll, mit Temperaturen über A_{C1} zu glühen (maximal 750 °C). Die Werkstückgröße bestimmt die Glühdauer, welche in der Regel mehrere Stunden dauern kann. Ziel dieser Wärmebehandlung ist das Generieren einer fein verteilten Karbidstruktur, denn Inhomogenitäten und große Karbide führen zu erhöhtem Werkzeugverschleiß und lassen somit auch die Herstellungskosten steigen [6].

Härten:

Dieser Vorgang besteht aus den zwei Behandlungsstufen Austenitisieren und Abschrecken.

Für das Austenitisieren ist eine Erwärmung des Werkstücks über A_{C3} nötig, damit sich das kubisch raumzentrierte (krz) Gitter in ein kubisch flächenzentriertes (kfz) umwandeln kann. Dabei kommt es zu einer teilweisen Auflösung der Karbide, wobei der Kohlenstoff vom Kristallgitter aufgenommen wird. Deswegen sind für Stähle mit hohem Kohlenstoffgehalt Temperaturen deutlich über A_{C3} zu wählen. Aus den ZTA-Schaubildern (Zeit-Temperatur-Austenitisierungs-Schaubildern) wird die optimale Haltetemperatur ermittelt. Dies ist essentiell, da eine zu kurze Haltedauer eine unzureichende Auflösung der Karbide und eine inhomogene Verteilung des Kohlenstoffs zur Folge hat. Bei zu langen Haltezeiten oder zu hohen Temperaturen kommt es hingegen zu ungewolltem Kornwachstum oder zu einem späteren Anstieg des Restaustenitgehaltes. In der Regel wählt man Austenitisierungstemperaturen im Bereich von 980 - 1020 °C [6, 12].

Beim Abschrecken ist die Wahl der Abkühlgeschwindigkeit der entscheidende Parameter. Bei ausreichender Geschwindigkeit bleibt der Kohlenstoff zwangsgelöst, was zu extremen Verspannungen im Kristallgitter und zu einer Härtesteigerung führt. Dieses neu entstandene Gefüge nennt man Martensit - ein verzerrtes und durch Umklappvorgänge entstandenes Gefüge. Bei unzureichenden Geschwindigkeiten

kann man neben Ferrit und Perlit auch noch ein Zwischenstufengefüge finden, welches je nach Kohlenstoffgehalt variieren kann. Als Abschreckmedien werden Wasser-, Öl- und Salzbäder oder Gase verwendet, wobei immer öfter Gase bzw. moderne Vakuumhärteöfen verwendet werden, da diese den Vorteil haben, dass man das Werkstück nicht von Öl- oder Salzresten befreien muss. Wasser-, Öl- und Salzbäder haben den Vorteil höherer Abschreckgeschwindigkeiten [6, 12].

Anlassen:

Durch das Anlassen ist es möglich, die Werkstoffeigenschaften an die Gebrauchseigenschaften anzupassen. Die Temperatur und Anlassedauer hängen vor allem vom Werkstoff ab. Bei der Behandlung von korrosionsbeständigen Kunststoffformenstählen haben sich zwei Anlassbereiche herauskristallisiert: Anlassen mit niedriger bzw. mit hoher Temperatur [6].

Beim Anlassen mit niedrigen Temperaturen (200 - 300 °C) erfährt das Werkstück geringe Härteeinbußen und man erhält eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit. Als Nachteil sind erhöhte Eigenspannungen, welche Grund für ein Versagen des Werkstücks sein können, anzuführen. Deshalb wählt man bei komplexeren Bauteilgeometrien höhere Anlasstemperaturen. Außerdem kommt es je nach Legierungslage in diesem Temperaturbereich zu einer vermehrten Ausscheidung von Karbiden ($(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$) und Nitriden ($(\text{Fe,Cr})_2\text{N}$) [3, 6].

Beim Anlassen mit höheren Temperaturen, steigt die Härte des Werkstücks vor allem zwischen 400°C und 550°C, wobei es aber zu einer starken Verminderung der Korrosionsbeständigkeit kommt. Dies ist vor allem auf die Umwandlung der bei tieferen Temperaturen gebildeten Karbide und Nitride zurückzuführen. Durch die Bildung chromreicher Karbide ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$) kommt es zu einer höheren Korrosionsanfälligkeit und einer Versprödung des Werkstoffes. In Abbildung 2.7 ist deutlich erkennbar, dass es durch das Anlassen bei Temperaturen zwischen 450 °C und 600°C zu höheren Korrosionsraten kommt [3, 6, 13].

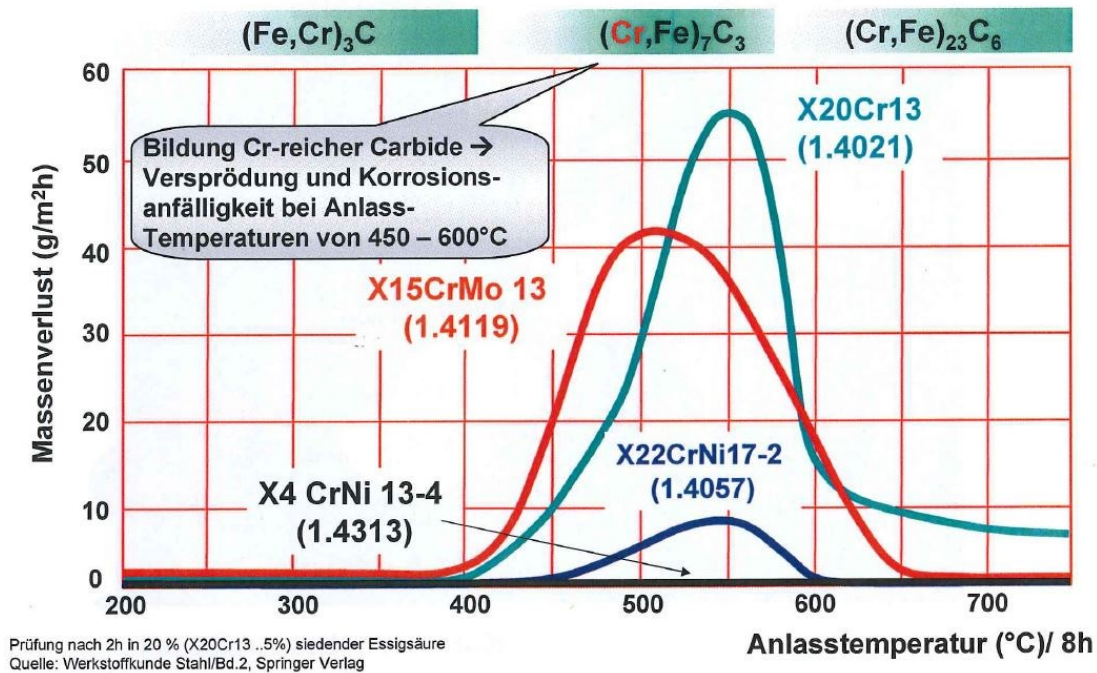


Abbildung 2.7: Korrosionsraten bei Anlasstemperaturen zwischen 450 °C und 600°C [13]

2.1.4 Legierungskonzepte

Grundsätzlich befasst sich diese Diplomarbeit nur mit korrosionsbeständigen Kunststoffformenstählen. Trotzdem wird hier kurz auf verschiedenen, in der Praxis verwendete, Formenstähle eingegangen. Je nach den Anforderungen, die an das Werkzeug gestellt werden, stehen folgende Stähle zur Auswahl [14]:

- Vorvergütete Stähle
- Durchhärtbare Kunststoffformenstähle
- Einsatzstähle
- Korrosionsbeständige Stähle
- Nitrierstähle
- Martensitaushärtbare Kunststoffformenstähle

Vorvergütete Stähle:

Abhängig vom Beanspruchungsprofil und der Wärmebehandlung kann man vorvergütete Stähle auf Gebrauchshärten von 29 - 62 HRC einstellen. Dies geschieht entweder durch Härten und Anlassen des gesamten Bauteils, durch

Randschichthärten oder durch eine Kombination dieser drei Wärmebehandlungen. Grundsätzlich kann man diese in 2 Hauptgruppen einteilen. Die erste Gruppe umfasst Stähle mit einer Härte bis maximal 40 HRC. Diese Beschränkung ist auf die Bearbeitbarkeit zurückzuführen. Bei der zweiten Gruppe, welche Härtewerte bis zu 62 HRC erreichen kann, erfolgt die Wärmebehandlung erst nach der Bearbeitung [14].

Durhhärtbare Stähle:

Diese Kunststoffformenstähle können nach der Fertigbearbeitung auf 50 - 62 HRC eingestellt werden. Dies ist auf die Martensitbildung infolge der raschen Abkühlung nach dem Erwärmen zurückzuführen. Ein wesentlicher Parameter zur Einstellung der mechanischen Kennwerte ist die Wärmeleitung. Diese hängt vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Werkzeugs und vom Legierungsgehalt der Elemente Chrom, Molybdän und Nickel ab. Diese erniedrigen vor allem die kritische Abkühlgeschwindigkeit und gestatten so das Durhhärten größerer Querschnitte. Im Gegensatz zu Einsatzstählen haben diese Werkstoffe den Vorteil einer einfacheren und verzugsärmeren Wärmebehandlung. Für größere Gravurtiefen sind diese Stähle aufgrund der erhöhten Bruchgefahr nicht geeignet. Durch ihre hohe Druckfestigkeit sind sie jedoch für Werkzeuge mit flacher Gravur hervorragend einsetzbar [14].

Einsatzstähle:

Hierbei handelt es sich um Baustähle mit sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt (0,15 bis 0,25 %). Sie werden an der Oberfläche aufgekohlt, gegebenenfalls carbonitriert und anschließend gehärtet. Nach dem Härten weisen diese Werkstoffe eine hohe Härte in der Randschicht auf und besitzen einen hohen Verschleißwiderstand. Der Kernwerkstoff hingegen ist sehr weich und zeichnet sich durch seine exzellente Zähigkeit aus. Dieser weiche Übergang im Werkstoff ist einer der großen Vorteile von Einsatzstählen. Einsatzstähle werden hauptsächlich im Getriebebau, zum Beispiel bei Zahnrädern oder Wellen, eingesetzt. Durch ihre hohe Oberflächenhärte und den hohen Reinheitsgrad bieten sie beste Poliereigenschaften. Ein weiterer Vorteil ist die niedrige Festigkeit im weichgeglühten Zustand, weshalb sie sich optimal für das Einsenken eignen, das vor allem bei kleineren Gravuren ein wirtschaftliches Verfahren ist [14].

Korrosionsbeständige Stähle:

Diese Stähle enthalten grundsätzlich mehr als 12 % Cr und sind besonders geeignet zur Verarbeitung von chemisch aggressiven Pressmassen und Kunststoffen mit verschiedenen Zusätzen. Kunststoffe werden im Allgemeinen nicht als chemisch aggressiv angesehen. Bei der Verarbeitung können jedoch Bedingungen entstehen, welche hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit stellen. So kann es zum Beispiel bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) zur Freisetzung von Chlorwasserstoff kommen, welcher sich beim Kontakt mit Luftfeuchtigkeit in Salzsäure umwandelt. Ebenso ist bei Celluloseacetat ein chemischer Angriff durch Abspaltung von Essigsäure möglich. Zusätzlich können auch Füllstoffe in Kunststoffmasse wie zum Beispiel Flammenschutzmittel auf Chlor- und Brombasis korrosiv wirken. In der Regel weisen solche Stähle auch einen genügenden Verschleißwiderstand auf. Dieser kann aber bei Bedarf auch durch Nitrieren oder Hartverchromen erhöht werden [14].

Nitrierstähle:

Nitrierstähle sind nitriergehärtete Vergütungsstähle, welche mit Chrom, Molybdän und Nickel auflegiert sind. In der Kunststoffverarbeitung werden diese Werkstoffe vorzugsweise als Schnecken für Plastifiziereinheiten in Spritzgießmaschinen verwendet. Für den Werkzeug- und Formenbau werden sie nur in Sonderfällen verwendet, so zum Beispiel für Formen mit sehr dünnen Stegen. Die Nitridbildung bewirkt eine harte, verschleißfeste Oberfläche. Diese Stähle weisen jedoch eine relativ geringe Zähigkeit auf, was eine Begrenzung der Tiefe der nitrierten Randzone zur Folge hat [14].

Martensitaushärtbare Stähle:

Martensitaushärtbare Stähle sind hochlegierte kohlenstoffarme (max. 0,03 % C) Stähle. Ihre Zusammensetzung besteht aus ca. 18 % Nickel und 15 % der Elemente Cobalt, Molybdän und Titan. Durch ein Abkühlen aus dem Austenitgebiet, kommt es zur Bildung eines zähen, verformbaren Martensits, aus welchem sich bei anschließendem Anlassen die Legierungselemente in fein verteilten Verbindungen ausscheiden und so das Gefüge verspannen und härten. Sie zeichnen sich durch exzellente Schweißbarkeit aus und haben sich vor allem für Werkzeuge mit besonders komplizierten Gravuren sowie für Formkerne, die einer extremen

Biegebelastung ausgesetzt sind, bewährt. Aufgrund des unzureichenden Verschleißwiderstands wird aber für die Anwendung als Formenstahl ein Nitrieren empfohlen [14].

In Abbildung 2.8 sind die Unterteilung der Legierungskonzepte von Kunststoffformenstählen und deren chemische Zusammensetzung dargestellt.

Stahlbezeichnung	Werkstoff Nr.	Legierung											
		C %	Si %	Mn %	P <= %	S <= %	Co %	Cr %	Mo %	Ni %	V %	W %	Sonstige %
Vergütete Stähle													
40CrMnMo7	1.2311	0,35-0,45	0,20-0,40	1,30-1,80	0,035	0,035	-	1,80-2,10	0,15-0,25	-	-	-	-
40CrMnMoS86	1.2312	0,35-0,45	0,30-0,50	1,40-1,60	0,030	0,05-0,10	-	1,80-2,00	0,15-0,25	-	-	-	-
54NiCrMoV6	1.2711	0,50-0,60	0,15-0,35	0,50-0,80	0,025	0,025	-	0,80-0,80	0,25-0,35	1,50-1,80	0,07-0,12	-	-
50CrV4	1.2241	0,47-0,55	0,15-0,35	0,80-1,10	0,030	0,030	-	0,90-1,20	-	-	0,10-0,20	-	-
X38CrMo51	1.2343	0,36-0,42	0,90-1,20	0,30-0,50	0,030	0,030	-	4,80-5,50	1,10-1,40	-	0,25-0,50	-	-
54NiCrMoS6	1.2708	0,55-0,60	0,15-0,35	0,50-0,80	0,025	0,05-0,12	-	0,80-0,80	0,25-0,35	1,50-1,80	0,07-0,12	-	-
55NiCrMoV6	1.2713	0,55-0,60	0,10-0,40	0,85-0,95	0,025	0,030	-	0,80-0,80	0,25-0,35	1,50-1,80	0,07-0,12	-	-
Martensitahärtbare Stähle													
X3NiCoMoTi1895	1.2709	<=0,03	<=0,10	<=0,15	0,010	0,010	8,50-10,0	<=0,25	4,50-5,20	17,0-19,0	-	-	Ti: 0,80-1,20
X2NiCoMo1895	1.6358	<=0,03	<=0,10	<=0,10	0,010	0,010	8,00-10,0	-	4,50-5,50	17,0-19,0	-	-	Ti: 0,50-0,80
X2NiCoMo1885	1.6359	<=0,03	<=0,10	<=0,10	0,010	0,010	7,00-8,50	-	4,80-5,20	17,0-19,0	-	-	Ti: 0,30-0,80
X3NiCoMo188	1.2706	<=0,03	<=0,10	<=0,10	0,010	0,010	7,00-9,00	<=0,25	4,50-5,20	17,0-19,0	-	-	Ti: 0,35-0,50
Korrosionsbeständige Stähle													
X42Cr13	1.2083	0,38-0,45	<=1,00	<=1,00	0,030	0,030	-	12,5-13,5	-	-	-	-	-
X38CrMo17	1.2316	0,33-0,43	<=1,00	<=1,00	0,030	0,030	-	15,0-17,0	1,00-1,30	<=1,00	-	-	-
X105CrMo17	1.4125	0,95-1,20	<=1,00	<=1,00	0,040	0,020	-	16,0-18,0	0,40-0,80	-	-	-	-
X90CrMoV18	1.4112	0,85-0,95	<=1,00	<=1,00	0,040	0,020	-	17,0-19,0	0,90-1,30	-	0,07-0,12	-	-
PM-Stähle													
X230CrVMo134PM	K190PM	2,20-2,40	0,30-0,50	0,30-0,50	0,030	0,020	-	12,0-13,0	0,95-1,25	-	3,80-4,20	-	-
X190CrVMo214PM	M390PM	1,90	0,70	0,30	-	-	-	21,00	1,00	-	4,00	1,00	-

Stahlbezeichnung	Werkstoff Nr.	Legierung											
		C %	Si %	Mn %	P <= %	S <= %	Co %	Cr %	Mo %	Ni %	V %	W %	Sonstige %
Einsatzstähle													
21MnCr5	1.2162	0,18-0,24	0,15-0,35	1,10-1,40	0,030	0,030	-	1,00-1,30	-	-	-	-	-
X19NiCrMo4	1.2764	0,16-0,22	0,10-0,40	0,15-0,45	0,030	0,030	-	1,10-1,40	0,15-0,25	3,80-4,30	-	0,30-0,50	-
X8CrMo4	1.2341	<=0,07	<=0,20	<=0,21	0,030	0,030	-	3,50-4,00	0,30-0,80	-	-	-	-
X35CrMoV511	1.2342	0,30-0,40	0,70-1,20	0,40-0,80	0,030	0,030	-	4,50-5,50	1,00-1,20	-	0,80-1,00	-	-
15NiCr4	1.2735	0,10-0,17	0,20-0,35	0,30-0,50	0,030	0,030	-	0,65-0,85	-	3,30-3,60	-	-	-
Nitrierstähle													
14CrMoV69	1.7735	0,15	0,20	1,00	0,030	0,030	-	1,40	0,90	-	0,30	-	-
31CrMoV9	1.8519	0,31	0,20	0,60	0,030	0,030	-	2,40	0,20	-	0,20	-	-
34CrAlNi7	1.8519	0,34	0,20	0,50	0,030	0,030	-	1,70	0,20	1,00	-	-	-
29CrMoV9	1.2307	0,28-0,34	0,15-0,35	0,40-0,70	0,035	0,035	-	2,30-2,70	0,15-0,25	-	0,10-0,20	-	-
34CrAl6	1.2851	0,30-0,37	0,15-0,35	0,80-0,90	0,035	0,035	-	1,20-1,50	-	-	-	-	Al: 0,80-1,10
33AlCrMo4	1.2852	0,30-0,36	0,15-0,35	0,80-0,90	0,025	0,025	-	1,00-1,20	0,15-0,25	-	-	-	Al: 0,80-1,10
Durchhärtende Stähle													
X38CrMoV51	1.2343	0,38	1,00	0,30	0,030	0,030	-	5,30	1,30	-	0,40	-	-
X40CrMoV51	1.2344	0,37-0,43	0,90-1,20	0,30-0,50	0,030	0,030	-	4,80-5,50	1,20-1,50	-	0,90-1,10	-	-
X210Cr12	1.2080	2,00	0,30	-	0,030	0,030	-	12,00	-	-	-	-	-
X155CrVMo121	1.2379	1,55	0,40	0,40	0,030	0,030	-	12,00	0,70	-	1,00	-	-
90MnCrV8	1.2842	0,90	0,20	2,00	0,030	0,030	-	0,40	-	-	0,10	-	-
X45NiCrMo4	1.2767	0,45	0,20	0,40	0,030	0,030	-	1,40	0,90	4,00	-	-	-
S 6-5-2	1.3343	0,90	0,20	0,20	0,030	0,030	-	4,10	5,00	-	1,90	6,30	-
X165CrMoV12	1.2801	1,55-1,75	0,25-0,40	0,20-0,40	0,030	0,030	-	11,0-12,0	0,50-0,70	-	0,10-0,50	0,40-0,60	-
X100CrMoV51	1.2344	0,37-0,43	0,90-1,20	0,30-0,50	0,030	0,030	-	4,80-5,50	1,20-1,50	-	0,90-1,10	-	-
105WCr6	1.2419	1,00-1,10	0,10-0,40	0,80-1,10	0,030	0,030	-	0,90-1,10	-	-	-	-	1,00-1,30
100MnCrW4	1.2510	0,90-1,05	0,15-0,35	1,00-1,20	0,035	0,035	-	0,50-0,70	-	-	0,05-0,15	0,50-0,70	-
60NiCrMoV124	1.2743	0,55-0,60	0,30-0,50	0,50-0,80	0,035	0,035	-	1,00-1,30	0,30-0,40	2,70-3,00	0,07-0,12	-	-
35NiCrMo18	1.2766	0,32-0,38	0,15-0,30	0,40-0,60	0,035	0,035	-	1,20-1,50	0,30-0,40	3,80-4,30	-	-	-
55NiCr10	1.2718	0,50-0,57	0,15-0,30	0,40-0,50	0,035	0,035	-	0,50-0,70	-	2,50-3,00	-	-	-

Abbildung 2.8: Legierungskonzepte von Kunststoffformenstählen [4]

2.2 Passivität von CrMo-Stählen

Ein Metall nennt man passiv, wenn es die Fähigkeit besitzt, den Korrosionsangriff durch Bildung einer Schutzschicht an der Oberfläche zu hemmen [15].

Die Notwendigkeit einer Passivschicht ist bei Kunststoffformenstählen vor allem durch die Anlagerung von Chlorionen und die dadurch erhöhte örtliche Leitfähigkeit gegeben. So kommt es vermehrt zur Metallauflösung und es entstehen Korrosionsangriffspunkte am Werkstoff [6, 10]. Eine essentielle Kenngröße der Passivität ist das Durchbruchpotential. Es gibt Aufschluss darüber, ab wann eine örtliche Entpassivierung auftritt [6]. Um die Grenze zwischen Passivität und Korrosion eines Werkstoffs zu bewerten, gibt es die Möglichkeit sogenannte Stromdichte-Potentialkurven aufzunehmen. Abbildung 2.9 zeigt einen möglichen Verlauf und die Lage entscheidender Kenngrößen einer solchen Kurve [16].

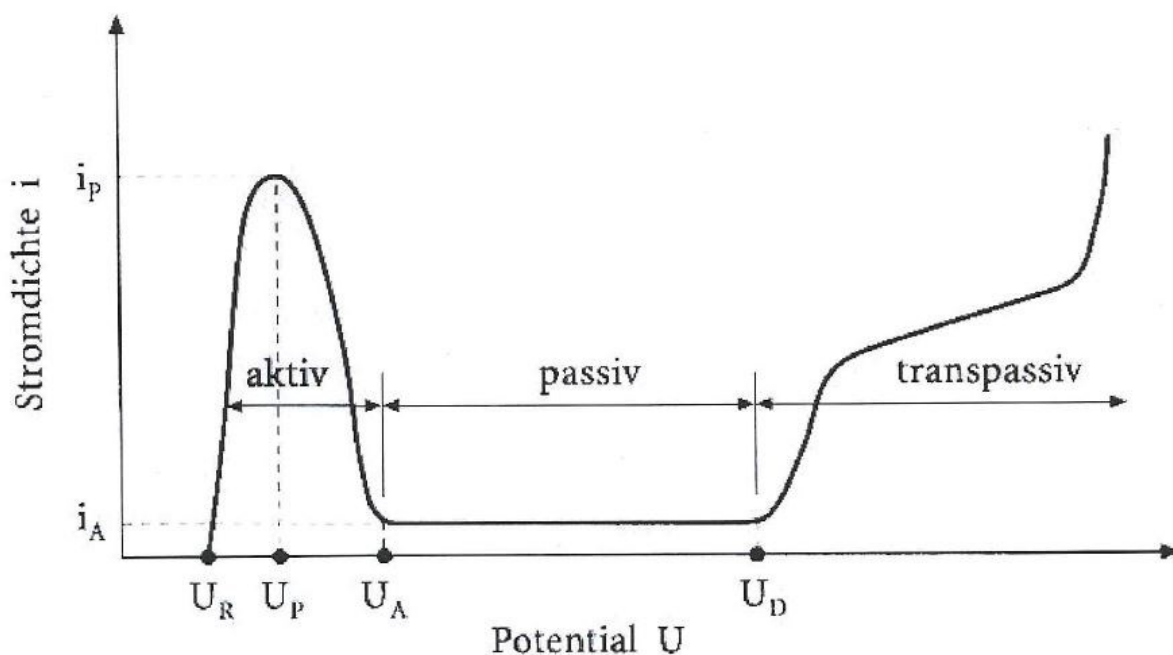


Abbildung 2.9: Schematischer Verlauf einer Stromdichte-Potentialkurve [16]

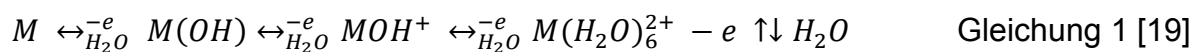
Aus elektrochemischer Sicht unterscheidet man drei Potentialbereiche: den aktiven, passiven und transpassiven Bereich. Wie aus Abbildung 2.9 zu erkennen ist, erstreckt sich der aktive Bereich vom Ruhepotential U_R bis zum Aktivierungspotential U_A . Das Passivierungspotential U_P verweist auf den Maximalwert der Stromdichte i_P .

Im Bereich zwischen U_P und dem Durchbruchpotential U_D ist der Werkstoff passiv. Hier hält die Stromdichte ein nahezu konstantes niedriges Niveau. Diese sogenannte Passivstromdichte wird als Maß für die noch verbleibende Korrosionsgeschwindigkeit im passiven Zustand heran gezogen. Kommt es zum Überschreiten von U_D , steigt die Stromdichte wieder stark an, da hier, im transpassiven Bereich, die Passivschicht zunehmend instabiler wird und es verstärkt zur Metallauflösung kommt [16, 17].

2.2.1 Aufbau und Eigenschaften der Passivschicht

Passivschichten sind meist aus nichtstöchiometrischen Oxiden bzw. Hydroxiden aufgebaut [15]. Grundsätzlich handelt es sich um sehr dünne (1 - 3 nm), dichte und schützende Deckschichten, die durch Korrosion selbst entstehen [18].

Thermodynamische Beständigkeit an Luft oder in einer wässrigen Lösung tritt grundsätzlich nur bei entsprechend edlen Metallen auf, deren Oxidationspotential über dem Reduktionspotential der angreifenden Spezies liegt. Ist das Metall in dem jeweiligen Medium nicht beständig, so ist die Differenz zwischen Reduktions- und Oxidationspotential der beiden Reaktanden die treibende Kraft des Korrosionsvorgangs. Je nach Umgebungsbedingung kommt es zu einer Oxidation des Metalls und zur Bildung von Metallkationen, welche in Lösung gehen, (aktive Korrosion) gemäß Gleichung 1 oder, bei Behinderung eines weiteren Angriffs durch Oxide, zur Bildung eines Films (Passivierung) gemäß Gleichung 2 [19]:



In der Adsorptionstheorie wird der Passivfilm als ein Hydroxid mit gelartiger Konsistenz bezeichnet. Diese Schicht bildet sich durch Metallionen, die aus der Oberfläche herausgelöst wurden. Durch Hydrolyse werden aus diesen Teilchen in wässriger Umgebung MOH^+ -Ionen gebildet. In den Darstellungen „(a)“ und „(a´)“ in Abbildung 2.10 ist ersichtlich, dass durch Bindung der MOH^+ -Ionen durch H_2O -Moleküle, H^+ -Ionen freigesetzt werden. Brückenbindungen der OH-Gruppen stellen den Zusammenhalt des Films sicher. Kommt es nun zu einer Anreicherung von

Chloridionen in der Lösung, sind diese in der Lage, an nicht vollständigen Stellen des Films (an $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$ Brücken) die H_2O -Moleküle zu ersetzen. Wie „(b)“ und „(b‘)“ in Abbildung 2.10 zeigen, gehen die dabei entstehenden Metallchloridkomplexe in Lösung und es kommt zu einer teilweisen Auflösung der Passivschicht [17].

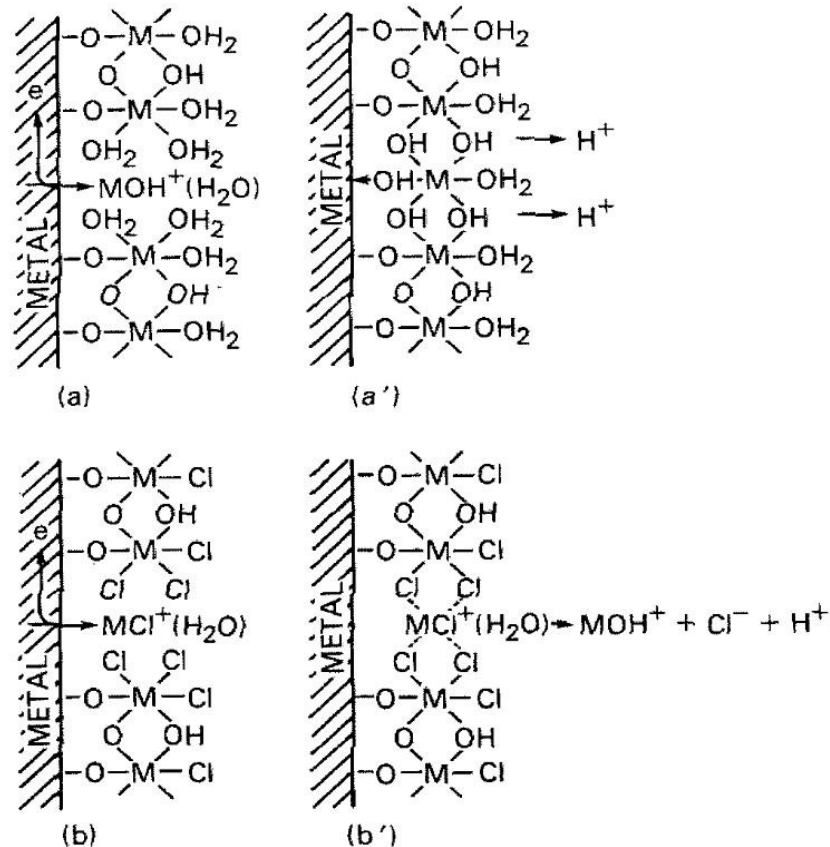


Abbildung 2.10: Einbau von Chloridionen in die Passivschicht [20]

Ein Passivfilm steht in konstanter Wechselwirkung mit dem Elektrolyten und verändert sich kontinuierlich in seiner Dicke und Zusammensetzung. Zu den beeinflussenden Faktoren zählen vor allem folgende Parameter [21]:

- Potential
- Chloride und Sulfate
- pH-Wert
- Temperatur

Die Schichtdicke des Passivfilms wächst grundsätzlich linear mit dem anliegenden Potential, wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist [21]. Die Fe15Cr-Legierung wurde einer 0.5 M Schwefelsäure (H_2SO_4) ausgesetzt [22] und die beiden anderen Legierungen einer 1 M Natronlauge (NaOH) [23].

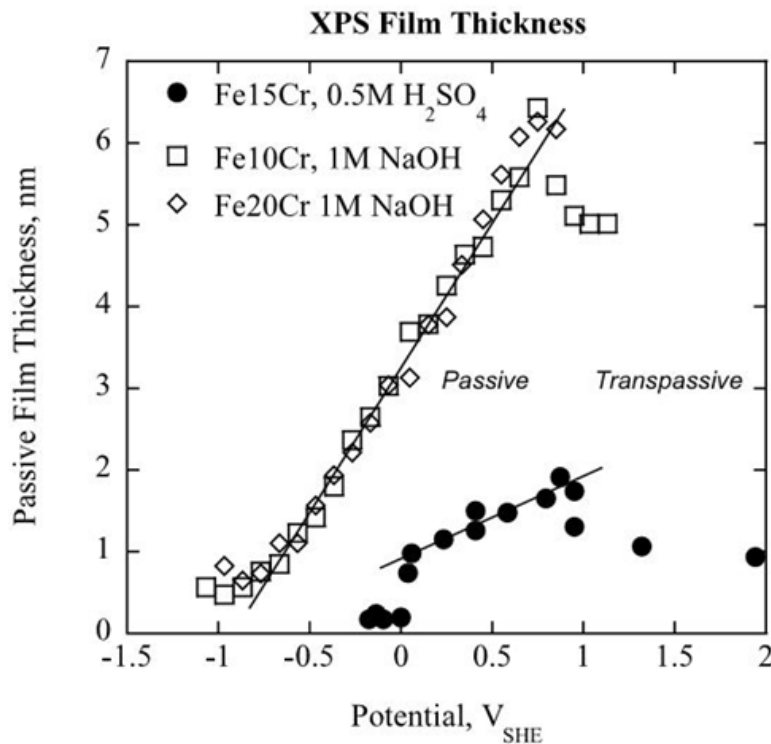


Abbildung 2.11: Schichtdicke korrosionsbeständiger Stähle als Funktion des Potentials [21]

In der basischen Lösung bildeten sich beträchtlich dickere Filme als in der sauren, da in der Natronlauge die Auflösung nicht so stark ausgeprägt ist [22, 23]. Im sauren Medium ist die lineare Abhängigkeit der Filmdicke vom Potential hauptsächlich auf den Oxid-Anteil zurückzuführen. Der Hydroxid-Anteil ist nahezu unabhängig vom Potential. Auch die Zusammensetzung und die Chemie des Films verändern sich mit dem Potential. Bei FeCr-Legierungen reichert sich das Chrom im inneren Bereich der Passivschicht an und außen kommt es zum Abfall des Chromgehalts, da die Stabilität des Eisens jene des Chroms übertrifft. Daher besteht der äußere Teil des Films hauptsächlich aus (Fe,Cr)-Spinellen und die Grenzschicht Film/Metall vermehrt aus Chromoxiden (Cr_2O_3) [17, 21].

Durch die Anwesenheit von Anionen wie Chloriden und Sulfaten, welche bei der Kunststoffherstellung oftmals freigesetzt werden, wird vor allem die Filmstabilität negativ beeinflusst und es kann zur Initiierung eines Lochs kommen. Die Anionen liegen entweder adsorbiert an der Filmoberfläche vor oder sind bereits in der Schicht selbst aufgenommen. Aufgrund des sehr dünnen Passivfilms und des möglichen Vorhandenseins struktureller Defekte, ist es sehr schwer zu unterscheiden, ob die Teilchen adsorbiert vorliegen oder in der Schicht aufgenommen wurden. Durch die Verwendung von AES (Augerelektronenspektroskopie) und XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) gibt es die Möglichkeit, näherungsweise den Ort der Anionen festzustellen. Untersuchungen ergaben, dass sich Sulfate vorzugsweise an bzw. nahe der Filmoberfläche befinden [21, 24]. Auch Chloride reichern sich meist an der Schichtoberfläche bzw. in ihrer Nähe an. Jedoch ist ihre Tiefenverteilung, besonders bei erhöhten Temperaturen, homogener als jene von Sulfaten [21, 25]. Durch weitere Untersuchungen stellte sich heraus, dass Zulegieren von Molybdän die Anreicherung solcher Anionen an der Oberfläche und der näheren Umgebung reduziert [26]. Des Weiteren steht auch fest, dass Chloride im Gegensatz zu Sulfaten eine höhere Tendenz zum Durchbrechen des Passivfilms von Fe-Cr-Legierungen zeigen und daher als die gefährlichere Spezies gelten [27].

Der Haupteinfluss des pH-Wertes zeigt sich darin, dass die Auflösungsrate mit steigendem pH-Wert sinkt. Durch höhere pH-Werte kommt es somit zu einer dickeren Deckschicht, wodurch ein besserer Schutz gewährleistet werden kann. Auch der Anteil an Eisen im Film wird erhöht. Dieser pH-Effekt wurde in einer Studie von P. Schmutz und D. Landolt an zwei FeCr- und FeCrMo-Legierungen gezeigt, welche einer basischen sowie einer sauren Lösung unter Anwendung eines EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) ausgesetzt wurden. Durch eine Potentialerhöhung kommt es im passiven Bereich zu einem Massenverlust in der sauren Lösung und zu einer Massenzunahme in der basischen Lösung, wobei die Zunahme der Masse einem reinen Filmwachstum und einer niedrigen Auflösungsrate entspricht [21, 28].

Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Dicke der Passivschicht. Bei höheren Temperaturen bildet sich ein etwas dickerer Film. Durch Zugabe von

Molybdän wird die Auswirkung dieses Effekts etwas erhöht. Trotz allem handelt es sich hierbei aber nur um Unterschiede im Bereich von wenigen Ångström [21].

Einen weiteren wichtigen Parameter, der für die Passivität des Werkstoffes entscheidend ist, stellt die Mikrostruktur des Films dar. So wurde zum Beispiel bei nanokristallinen Deckschichten, welche durch PVD (physical vapor deposition) auf das Substrat aufgedampft wurden, ein wesentlich höheres Durchbruchpotential gefunden, als bei konventionellen Schichten aus dem gleichen Material. Dieses Verhalten wird dem Effekt der Mikrostruktur zugeschrieben, welche bei der nanokristallinen Schicht einen höheren Reinheitsgrad und wesentlich kleinere Körner aufweisen kann. Ein Zulegieren von Molybdän bewirkt ebenfalls eine Verschiebung des Lochkorrosionspotentials hin zu edleren Werten [21, 29].

Neben der Chemie und der Zusammensetzung des Passivfilms, spielt auch dessen Struktur eine bedeutende Rolle im Bezug auf das Korrosionsverhalten. Untersuchungen ergaben, dass sich Filme ab einem gewissen Chrom-Anteil in der Legierung, amorph ausbilden. Mit der Erfindung des RTM (Rastertunnelmikroskop) wurde es möglich, solche Deckschichten mit atomarer Auflösung zu untersuchen. Gleichzeitig wurde auch die Annahme der Abhängigkeit des Chrom-Gehaltes bestätigt, was bedeutet, dass sich amorphe Filme erst bilden, wenn die Legierung mindestens 12 - 19% Chrom enthält [20].

Passive Deckschichten tendieren in kleinen kristallinen Regionen auch stark zu epitaktischem Wachstum – dem Wachstum kristalliner Schichten auf kristallinen Substraten. Auch die geometrische Anordnung der Atome in und an der Passivschicht ist ein Parameter, der eine Erklärung für einige Aspekte der Passivität liefert. Den einfachsten geometrischen Ansatz bietet ein kubisch raumzentriertes Gitter, bei dem jedes Atom acht Nachbaratome besitzt. Für eine FeCr-Legierung bedeutet das, wenn 1/8 der Legierung bzw. 12,5 Atom-% aus Chrom besteht, dann haben 50% der Chromatome ein anderes Chromatom als nächsten Nachbarn. Das entspricht dem Beginn eines kontinuierlichen Netzwerkes von Chromatomen im Material. Dieser Bruchteil ist auch zugleich das Minimum an Chromgehalt, welcher für rostfreien Stahl benötigt wird [20].

Auch die Perkolationstheorie, welche von der Anzahl und den Eigenschaften sogenannter Cluster (zusammenhängende Bereiche) handelt, bezieht sich auf dieses „1/8-Konzept“ [21, 30]. In einer Serie unterschiedlichster Legierungszusammensetzungen wurde die Verbindung von Fe-Cr-Matrizen von R. C. Newman untersucht. Hierfür wurde zunächst ein quadratisches zweidimensionales Gitter, in welchem sich zufällig platzierte Cr- und Fe-Atome befanden, betrachtet. Ausgehend von einer sehr hohen Auflösungs- bzw. Zersetzungsrate von Eisen und einer Auflösungsrate von Chrom gegen Null, haben sich Perkolationsgrenzen von 12 % Cr für den Beginn einer Passivierung und 17 % Cr für die vollständige Passivierung ergeben. Dieses Perkolationsmodell kann allgemein zu Untersuchungen benutzt werden, wie sich unterschiedliche Auflösungsraten von Eisen und Chrom auf die Oberflächenrauigkeit des Passivfilms im Nanobereich auswirken [31].

2.2.2 Einfluss der Legierungselemente auf die Passivität

Die Kombination der Elemente, welche zu den gegebenen Bedingungen in der Lage sind den passiven Zustand aufrecht zu erhalten oder zu verbessern, ist der Grundstein für die Werkstoffgestaltung. In konventionellen metallischen Materialien wird die Zugabe gewisser Legierungselemente durch die Löslichkeitsgrenze beschränkt. Dies impliziert, dass passivitäts-fördernde Elemente nicht nach Belieben zulegiert werden können, um die Korrosionsbeständigkeit um ein Vielfaches zu erhöhen. Nichtsdestotrotz ist es aber essentiell, die einzelnen Elemente und ihre Wirkung auf die Passivität zu kennen [32].

Wie in Abbildung 2.12 zu erkennen ist, hängen die drei Bereiche einer Stromdichte-Potentialkurve sehr stark von den Legierungselementen Chrom, Molybdän und Stickstoff ab. Höhere Legierungslagen haben einen breiteren Passivbereich zur Folge bzw. stellt sich auch eine niedrigere Passivstromdichte ein [6].

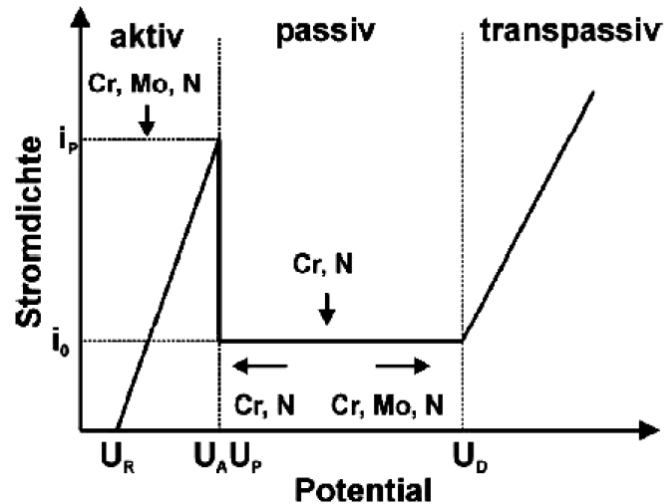


Abbildung 2.12: Einfluss der Elemente auf die Lage des aktiven, passiven und transpassiven Bereichs [33]

Chrom:

Grundsätzlich findet man in Chromstählen einen erhöhten Chromgehalt in der Passivschicht. Untersuchungen belegen, dass sich das Chrom im Passivfilm in Form von Kationen, und zwar als Cr^{3+} , anreichert. Damit die Schutzschicht aber erst stabil wird, muss der Gehalt dieser Chromkationen im Film mehr als 50% betragen. Hierfür wird der bereits bekannte Legierungsgehalt von mindestens 12,5 Atom-% Chrom benötigt [34, 35, 36].

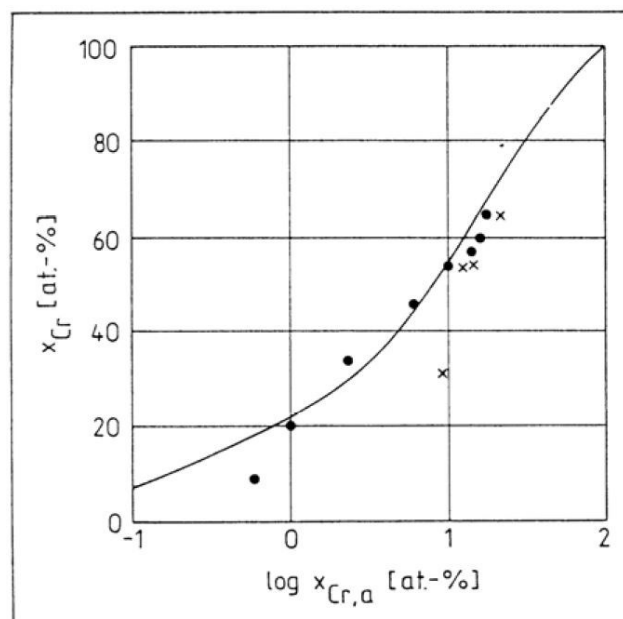


Abbildung 2.13: Darstellung des Chromkationen-Anteils über den Chromgehalt in ausgewählten FeCr-Legierungen [34]

Der Chromgehalt im Film ist auch stark potentialabhängig - je niedriger das anliegende Potential, desto höher der Chromanteil. Abbildung 2.13 zeigt den Anteil an Chromkationen im Passivfilm als Funktion des Chromgehaltes in FeCr-Legierungen [34, 35, 36].

In der Literatur findet man für den Chromeinfluss auf Passivität und Filmzusammensetzung großteils zwei konträre Annahmen. Während die einen Forscher der Meinung sind, dass die Passivschicht von FeCr-Stählen aus rein oxidischen Verbindungen wie Cr_2O_3 besteht, sind die anderen von einem Zweischichtmodell überzeugt, bei der die äußere Schicht aus $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zusammengesetzt wird und die innere Schicht aus Eisen- und Chromoxiden geformt wird. Das Zweischichtmodell mit der sehr dünnen Chromhydroxidschicht an der Grenzfläche Elektrolyt/Passivschicht wird in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt [36].

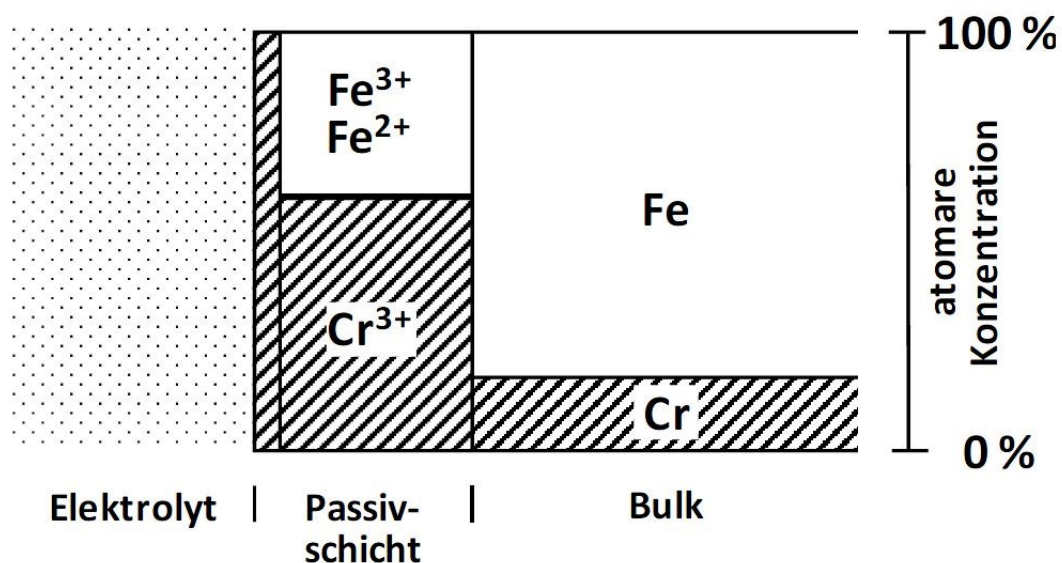


Abbildung 2.14: Aufbau einer Passivschicht eines Fe_{17.8}Cr-Stahls nach dem Zweischichtmodell [35]

Die spezielle und wichtige Rolle von Chrom in nichtrostenden Stählen kann auch durch folgendes Modell sehr gut veranschaulicht werden: Im frühen Stadium der Passivierung ist das Verhalten von Chrom sehr unterschiedlich zu jenem von Molybdän. Obwohl die Adsorptionswärme von Sauerstoff, jener von Mo, W und Cr sehr ähnlich ist, ist die Cr-Cr-Bindungsenergie um einiges niedriger als die der Mo-

Mo- und W-W-Bindungen. Der hohe Energieanteil der bei der Adsorption von Sauerstoff frei wird, ist sogar imstande die Cr-Cr-Bindungen aufzubrechen (nicht aber jene von Molybdän und Wolfram), wodurch die Bildung des Oxids Cr_2O_3 verursacht wird, noch bevor eine Monoschicht fertig adsorbiert werden kann. Dieses Oxid ist für den ausgezeichneten Schutz Chrom-legierter Stähle verantwortlich [37].

Infolge dieser Einflüsse von Chrom auf die Passivierung, kommt es auch zur Senkung der Passivierungsstromdichte sowie des Aktivierungs- und Passivierungspotentials [17].

Molybdän:

Molybdän hat einen positiven Einfluss auf die Passivität von Werkstoffen. Bei Stromdichte-Potentialkurven zeigt sich eindeutig, dass es durch höhere Molybdängehalte zu einer niedrigeren Passivierungsstromdichte kommt [17]. Außerdem unterstützt es den Repassivierungsprozess und senkt die Auflösungsrate des Metalls [38]. Untersuchungen an Mo-Legierungen zeigen, dass sich dieses Element in Form von Mo^{4+} und Mo^{6+} in die schützende Deckschicht einbaut [35]. So wie bei Chrom existiert auch hier die Annahme eines Zweischichtmodells. In der äußeren, dem Elektrolyt näheren, Schicht wird ein kaum vernehmbarer Molybdängehalt detektiert – hier überwiegt eindeutig der Chromanteil. In der inneren Passivschicht, also nahe dem Metall, steigt der Gehalt von Molybdän in der Form des Molybdats MoO_4^{2-} . Diese Molybdationen verursachen eine Senkung der Migrationsrate von Metallkationen und ermöglichen so eine bessere Korrosionsbeständigkeit [39].

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor des Molybdäns ist, dass es, an bereits durch Lochkorrosion geschädigten Metalloberflächen, zur Bildung von stabilen Schichten an der Lochinnenseite beiträgt. Diese Schicht verhindert weitere Metallauflösung und entsteht nur bei Vorhandensein von Molybdän. Ihr Aufbau ist potentialabhängig und bildet sich bei niedrigen Potentialen aus Molybdän(IV)oxid MoO_2 . Erhöht man das Potential in einem neutralen pH-Bereich, so besteht diese Schutzschicht größtenteils aus Eisenmolybdat FeMoO_4 . Bei niedrigeren pH-Bereichen bzw. in säurehaltigen Lösungen formt sich die Schicht aus Molybdän(VI)oxid MoO_3 [40].

Stickstoff:

Oftmals wird berichtet, dass es bei stickstofflegierten Stählen direkt unter der Passivschicht zu einer starken N-Anreicherung kommt. Da diese zeit- und potentialabhängig ist, steigt bei höheren Potentialen und einer längeren Polarisationsdauer die Stickstoffkonzentration. Die negative Ladung von Stickstoff schwächt den Potentialgradienten in der Schicht und wodurch es für Cl^- -Ionen schwieriger wird, den Passivfilm zu durchdringen, da von den $\text{N}^{\delta-}$ -Ionen eine abstoßende Wirkung ausgeht. In Abbildung 2.15 ist die Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration von der Polarisationszeit aufgetragen [41, 42].

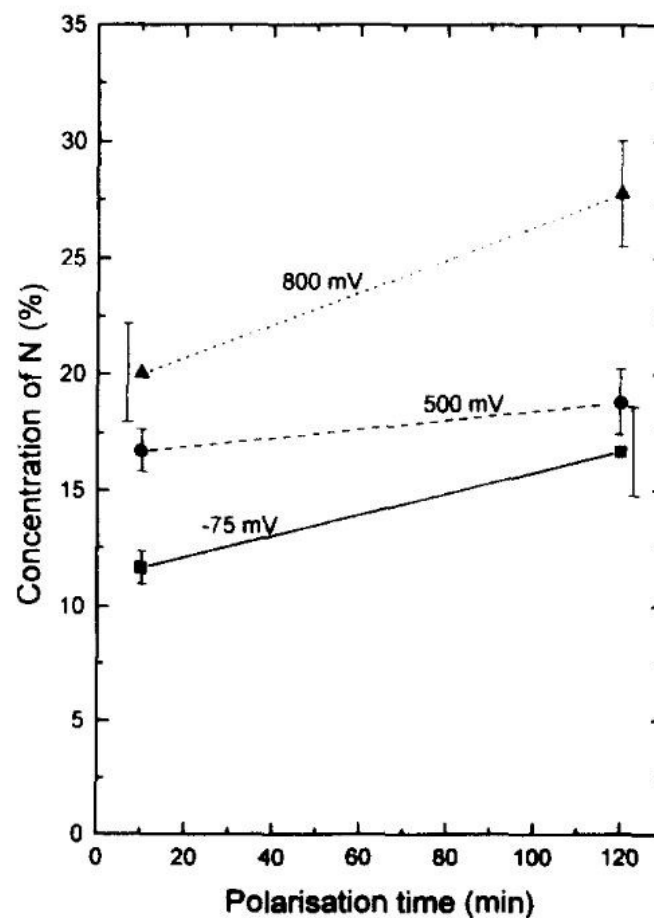


Abbildung 2.15: Der Gehalt an Stickstoff im Passivfilm an der Grenzfläche Metall/Passivschicht als Funktion der Polarisationszeit [42]

Stickstoff neigt bei Anwesenheit von Chrom zur Bildung von Chromnitriden Cr_2N . Dies ist ausschlaggebend dafür, damit es an der Grenzschicht Metall/Passivfilm zu einer kinetischen Barriere kommt, die zu einer Behinderung der aktiven Metallauflösung führt [43].

Ein weiterer positiver Effekt wird durch die Anwesenheit von Molybdän verursacht, da bei Mo-freien Stählen die kritische Stromdichte und das Passivierungspotential vollkommen unabhängig vom N-Gehalt werden. Die Wirkung von Stickstoff auf das Polarisationsverhalten von korrosionsbeständigen Stählen tritt also erst durch einen Synergieeffekt mit Molybdän ein [44].

Wolfram:

Dieses Legierungselement wirkt sich vor allem auf die Passivierungsparameter Lochkorrosionspotential E_{pit} , Passivierungspotential E_p und der kritischen anodischen Stromdichte i_c aus. Grundsätzlich zeigt Wolfram eine ähnliche Wirkung wie Molybdän. Bei ferritischen, korrosionsbeständigen Stählen steigt das Lochkorrosionspotential in Chlorid-Lösungen linear mit dem Gehalt an Molybdän. In gleicher Art und Weise geschieht dies, wie Gleichung 3 zeigt, wenn Molybdän durch Wolfram ersetzt wird [45].

$$E_{pit} = A_1 + B_1 * X_{W(Mo)} \quad \text{Gleichung 3 [45]}$$

Auch bei FeCr-Legierungen in Schwefelsäure zeigen Wolfram und Molybdän ein ähnliches Verhalten. Das Passivierungspotential sinkt nach Gleichung 4 linear mit dem Logarithmus vom Molybdän- und Wolframgehalt [45].

$$E_{pp} = A_2 + B_2 * \log(X_{W(Mo)}) \quad \text{Gleichung 4 [45]}$$

Gleichung 5 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen dem logarithmischen Wert der kritischen Stromdichte und dem logarithmischen Wert des Molybdän- und Wolframgehalts [49].

$$\log(I_c) = A_3 + B_3 * \log(X_{W(Mo)}) \quad \text{Gleichung 5 [45]}$$

A_i, B_i	...	Konstanten
$X_{W(Mo)}$...	Gehalt an Wolfram oder Molybdän

2.3 Korrosionseigenschaften

Als Korrosion definiert man einen von der Oberfläche eines Metalls ausgehenden Beschädigungsmechanismus, welcher infolge von chemischen Reaktionen des Metalls mit seiner Umgebung eintritt. Es handelt sich um einen (elektro-) chemischen Vorgang, bei dem die Beschädigung des Materials durch den Übergang der Metallatome aus dem metallischen in den nichtmetallischen Zustand erfolgt [18].

Eine für diese Diplomarbeit sehr wesentliche Art der Korrosion ist die Lochkorrosion. Hier treten vorzugsweise entweder kraterförmige oder nadelstichartige Vertiefungen als Schädigungsform an der Metalloberfläche auf. Neben bzw. zwischen den Löchern kommt es zu keinem signifikanten Flächenabtrag [17].

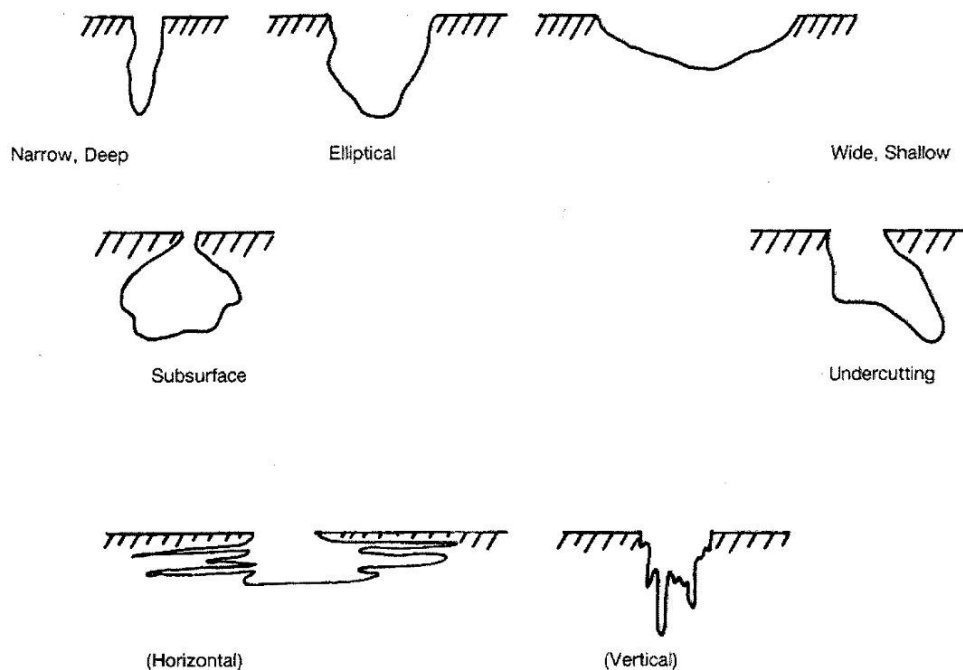


Abbildung 2.16: Formen des Lochkorrosionsangriffs an passiven Werkstoffen [46].

Lochkorrosion ist eine Art der Oberflächenschädigung, die man an zahlreichen passivierbaren Stählen unter Einwirkung eines halogenionenhaltigen Elektrolyten beobachten kann. Diese tritt jedoch nur oberhalb eines bestimmten Potentials auf, dem sogenannten Lochkorrosionspotentials. Der Ablauf erfolgt in drei Phasen [17, 47]:

1. Lochkeimbildung
2. Metastabiles Wachstum
3. Stabiles Wachstum

Bei der Lochkeimbildung kommt es zum lokalen Durchbruch des Passivfilms. Für diesen Vorgang gibt es zahlreiche Theorien. Beim Durchdringungsmechanismus erfolgt die Initiierung des Lochs zunächst durch eine Anlagerung der Chloridionen an der Oberfläche mittels Chemisorption. Aufgrund von elektrostatischen Kräften und dem kleinen Durchmesser der Chloridionen, erfolgt ein Transport dieser Ionen zur Grenzschicht Metall/Oxid. Wenn die Halogenide auf das Metall treffen, kommt es zur aktiven Auflösung. Sobald die Lochinitiierung erfolgt ist, beginnen die Löcher in die Tiefe zu wachsen. In der metastabilen Phase laufen zwei gegenläufige Prozesse ab - Lochbildung und Repassivierung. Bei niedrigeren Potentialen kann es leicht zu einer Repassivierung der aktiven Oberfläche kommen. Erhöht man aber das Potential, dann wird der Repassivierungsprozess langsamer und das Lochwachstum geht in einen stabilen Prozess über [17].

Die zweite Art von Korrosion, welche aufgrund der zu untersuchenden Legierungen von Bedeutung ist, stellt die gleichförmige Korrosion dar. Sie greift das Material gleichförmig an der Oberfläche an („Rost“) und wird größtenteils an homogenen Werkstoffen beobachtet, die Medien ausgesetzt sind, welche zu keiner Deckschichtbildung an der Werkstoffoberfläche führen. Im Gegensatz zur örtlichen Korrosion sind die Auswirkungen, wie Massen- oder Dickenverlust, gut abschätzbar und stellen ein quantitatives Maß der Korrosionsgeschwindigkeit dar [47].

Abbildung 2.17 zeigt ein Korrosionsschaubild, welches die Abtragsraten für Chromstähle in Abhängigkeit von Temperatur und Essigsäure-Konzentration zeigt [48]. Die rote Linie markiert die für diese Diplomarbeit essentielle Konzentration (5%ige CH_3COOH , siedend).

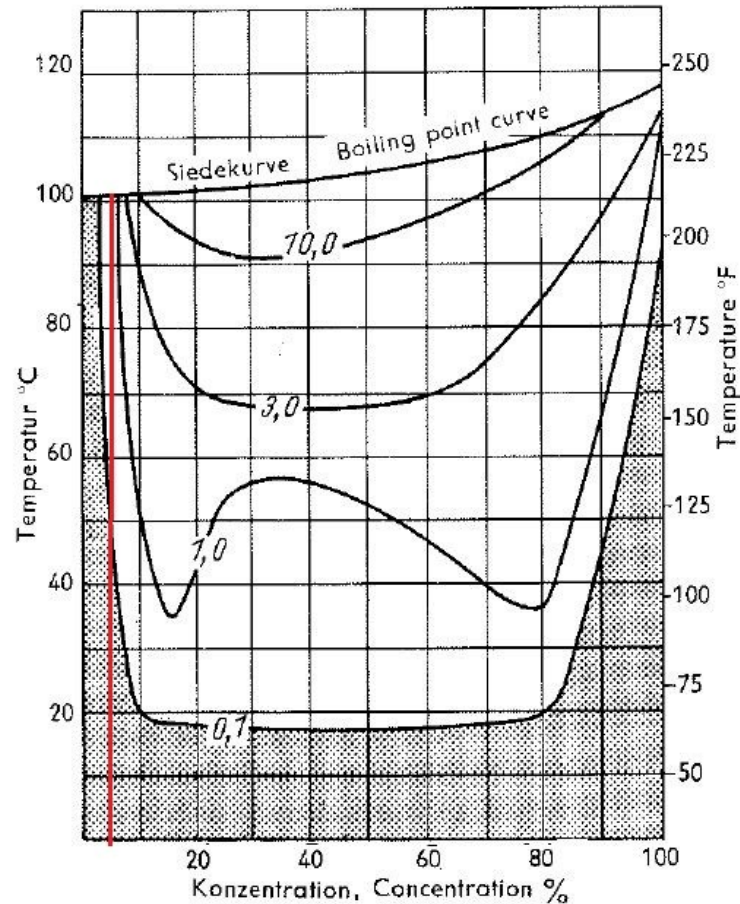


Abbildung 2.17: Korrosionsschaubild eines Chrom-Stahls (0,1% C; 17% Cr) bei Auslagerung in Essigsäure-Lösungen [48]

2.3.1 Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit

Aufgrund der unterschiedlichsten Einsatzgebiete und der daraus resultierenden Anforderungen, ist es notwendig, Werkstoffen ein definiertes Eigenschaftsprofil zu verleihen. Dies wird durch gezieltes Zugeben gewisser Legierungselemente erreicht. Um das Zusammenwirken der Elemente gezielt und effektiv zu steuern, ist es essentiell, die Eigenschaften und Wirkungen der einzelnen Elemente zu kennen [17].

Viele Forscher und Autoren haben versucht, die Beständigkeit gegen Lochkorrosion mit der chemischen Zusammensetzung eines rostfreien Stahls zu korrelieren. Zahlreiche Untersuchungen zeigten aber, dass Lochkorrosion größtenteils vom Gehalt von drei verschiedenen Elementen abhängt: Chrom, Molybdän und Stickstoff.

Diese Abhängigkeit der Lochkorrosionsbeständigkeit von der Legierungszusammensetzung wurde in der Definition der sogenannten „Pitting Resistance Equivalent Number“ (PREN) festgehalten [49]. Dieser sogenannte PREN-Wert ist aber lediglich eine empirische Berechnungsmethode, mit der es möglich ist Vergleichswerte zu bestimmen. Mittlerweile gibt es bereits eine Vielzahl an Modifikationen dieser Wirksumme. Ein weiteres Berechnungsmodell wurde von Speidel in Form des sogenannten MARC-Werts (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion) eingeführt, der dem Molybdän, gleich wie beim PREN-Wert, den Faktor 3,3 beimisst, aber den Elementen Nickel und Mangan einen negativen Koeffizienten zuordnet [17].

Eine Übersicht der unterschiedlichen Wirksummen ist in Tabelle 2.1 angeführt [50].

Tabelle 2.1: Übersicht der unterschiedlichen Faktoren in der Wirksumme [50]

	a (Mo)	b (N)	c (Mo,N)	d (N²)	e (Mn)	f (W)	g (C)	h (Ni)
PREN	3,3	13						
PREN	3,3	16						
PREN	3,3	16-27						
PREN	3,3	30						
PREN	3,3	43-53						
PREN	3,3	70						
PREN	3,3	20				2,5		
PREN	3,3	30				1,65		
PREN	3,3	30				1,7		
PREN	3,3	36	7		-1,6			
PREN	3,3	51	6	-90	-1,6			
PREN	3,3	30			-1			
PREN	3,3	27	4,5					
MARC	3,3	20			-0,5		20	-0,25

$$\text{PREN/MARC} = \%Cr + a*\%Mo + b*\%N + c*\%Mo*\%N + d*\%N^2 + e*\%Mn + f*\%W + g*\%C + h*\%Ni \quad \text{Gleichung 6 [50]}$$

Chrom:

Chrom wird als Hauptlegierungselement für nichtrostende Stähle verwendet und wirkt grundsätzlich als Ferritstabilisator, der die Löslichkeit für Kohlenstoff und Stickstoff erhöht. Da Chrom aber auch zu den starken Karbidbildnern zählt, besteht bei höheren Kohlenstoffgehalten und Temperaturen zwischen 450 °C und 900 °C die große Gefahr der Chromkarbid-Bildung (Cr_{23}C_6). Aufgrund der hohen Affinität der beiden Elemente, entzieht der Kohlenstoff dem Stahl das Chrom aus dessen unmittelbarer Umgebung. So kommt es zu chromverarmten Zonen, welche zu einer Sensibilisierung gegen interkristalline Korrosion führen. Um die Karbidbildung zu unterbinden, wird der Kohlenstoffgehalt in martensitischen Chromstählen, so stark wie es mechanische Anforderungen zulassen, gesenkt und durch Elemente wie Niob oder Titan abgebunden. Ähnlich wie Kohlenstoff bindet auch der in technischen Legierungen unvermeidbare Schwefel das Chrom unter Bildung von Chromsulfiden ab. Wiederum sind chromverarmte Bereiche im Werkstoff und eine geringere Korrosionsbeständigkeit die Folge. Zu hohe Chromgehalte können auch zur Bildung von intermetallischen Ausscheidungen führen [17,36].

Molybdän:

Der Einfluss von Mo auf die Korrosionsbeständigkeit passiver Stähle in Chlorid-hältigen Lösungen ist noch nicht vollständig erforscht. Ebenso wie Chrom ist aber auch Molybdän ein Ferritbildner und zählt zu den wichtigsten korrosionshemmenden Legierungselementen. Der Legierungsgehalt an Molybdän kann zur Förderung der Korrosionsbeständigkeit nicht beliebig erhöht werden, da Molybdän die Ausscheidungsneigung für intermetallische Phasen (Laves-Phase Fe_2Mo , Chi-Phase $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{12}$, Sigma-Phase) erhöht. Ein positiver Effekt von Molybdän besteht darin, dass es mit Schwefel die in sauren Elektrolyten praktisch unlöslichen Molybdänsulfide bildet. Dies ist insofern positiv, da die Bildung dieser Sulfide gegenüber jener von Chromsulfiden bevorzugt abläuft, und so das Entstehen von chromverarmten Zonen vermieden werden kann [17].

Stickstoff:

Den stärksten Einfluss auf die Lochkorrosionsbeständigkeit bewirkt das Element Stickstoff. Wie bereits in diesem Kapitel beschrieben, beträgt seine Wirkung das 13 bis 70-fache des Elements Chrom. Stickstoff wird erst seit den sechziger Jahren

gezielt als Legierungselement zur Stahlherstellung eingesetzt, da es früher als stahlschädigendes Element galt. Als Legierungselement wirkt er einerseits positiv auf die mechanischen Eigenschaften wie Zähigkeit und Härte, andererseits gilt Stickstoff auch als Gefügestabilisator, da er die Diffusivität von Fremdatomen in der Matrix stark herabsetzt und zugleich die Bildung unerwünschter intermetallischer Phasen und Ausscheidungen hemmt.

Durch das Zulegieren von Stickstoff wird die Resistenz gegen örtliche Korrosion erheblich verbessert. Der gelöste Stickstoff formt Karbonitride des Typs $\text{Me}_2(\text{C},\text{N})$, wodurch die Bildung der Chromkarbide und der ebenfalls negativ wirkenden Chromnitride unterbunden wird. Das bedeutet es werden keine chromverarmten Zonen erzeugt und die Gefahr der Lochkorrosion wird drastisch gesenkt. Auch das Lochwachstum erfolgt durch das Zulegieren von Stickstoff wesentlich langsamer. Dies gilt vor allem für Mo-legierten Stahl, da es zwischen diesen beiden Elementen zu einem synergetischen Effekt kommt. Durch die Reaktion mit H^+ und der Bildung von NH_3 und NH_4^+ gleicht Stickstoff den pH-Abfall in den initiierten Löchern aus. Durch diesen Ausgleich bzw. Anstieg des pH-Werts in den Löchern wird die Repassivierung des Werkstoffs gefördert. [17, 42].

Wolfram:

Auch Wolfram verbessert bei korrosionsbeständigen Stählen, amorphen Legierungen und Reineisen die Lochkorrosionsbeständigkeit. Deswegen wird es in diesen Stählen auch aus Kostengründen oftmals anstelle von Molybdän zulegiert. Die ähnlichen Auswirkungen der beiden Legierungselemente sind darauf zurückzuführen, dass Wolfram und Molybdän in derselben Spalte des Periodensystems stehen und daher ähnliche chemische und elektrische Eigenschaften aufweisen [45].

Insbesondere in Mo-Legierungen hat das Element eine positive Wirkung, da es die Bildung der intermetallischen σ -Phase verzögert und das Lochpotential der Legierung durch einen synergetischen Effekt mit Molybdän, bei einem bestimmten Legierungsverhältnis der beiden, erhöht [45].

Mangan:

Mangan wirkt im Stahl vorzugsweise als Austenitstabilisator und verbindet sich mit Schwefel meist zu Mangansulfiden, welche die Lochkorrosionsbeständigkeit des Stahls negativ beeinflussen. Durch das Zulegieren von Mangan kann es auch zur unerwünschten Bildung intermetallischer Phasen und interkristalliner Ausscheidungen kommen, welche die Lochinitiation begünstigen. Durch die positiven Synergieeffekte mit Stickstoff, besteht aber die Möglichkeit, die nachteiligen Auswirkungen durch eine Zugabe von Stickstoff auszugleichen [17, 51].

Schwefel:

Obwohl Schwefel in technischen Legierungen meist unerwünscht ist, muss der Einfluss dieses Elements kurz diskutiert werden, da er stets ein Begleitelement ist und die Eigenschaften des Werkstoffs beeinflusst. Durch die Bildung von Sulfiden, die als Keime die Lochinitiationen begünstigen, erweist sich der Schwefel auch bezüglich der Korrosionsbeständigkeit als unerwünschtes Element. Um den negativen Effekten entgegenzuwirken, versucht man durch spezielle Legierungsverfahren den Schwefelgehalt möglichst niedrig, im Allgemeinen <0,003%, zu halten [17].

Da es bei zu hohen Chrom- und vor allem Molybdängehalten, wie erwähnt, zur Bildung von intermetallischen Ausscheidungen kommen kann, ist es sinnvoll, diese kurz zu diskutieren:

Chi(χ)-Phase:

Die Chi-Phase kann sich bei Temperaturen um 475°C ausscheiden und wirkt versprödet auf den Werkstoff. Ihre stöchiometrische Zusammensetzung ist $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ und die Atome dieser Phase ordnen sich in einem kubisch raumzentrierten Gitter an. Um die Bildung solcher unerwünschten Phasen zu verhindern, wendet man geeignete Wärmebehandlungen an [17].

Sigma(σ)-Phase:

Diese Phase zeichnet sich vor allem durch eine hohe Härte aus und wird durch die Wechselwirkung eines kubisch raumzentrierten und eines kubisch flächenzentrierten Metalls, deren Atomradien mit nur geringen Abweichungen (zirka 8 %)

übereinstimmen, gebildet. Auch die Sigma-Phase wirkt versprödet und scheidet sich bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C aus. Die Korrosionsbeständigkeit wird insofern negativ beeinflusst, da die Sigma-Phase der Matrix Chrom entzieht und aufgrund ihrer edleren Eigenschaften als lokale Kathode wirken kann. Durch Glühbehandlungen bei Temperaturen über 900 °C ist es möglich, diese Phase wieder aus der Matrix zu entfernen [17].

Laves-Phase:

Laves-Phasen entstehen, wenn sich zwei Kristallgitter durchdringen. Charakteristisch für die beteiligten Elemente ist die Bildung von Teilgittern in der Phase, die bei den reinen Elementen nicht vorkommen. Ein Beispiel für eine Laves-Phase ist Fe_2Mo . Durch ihre versprödetende Wirkung wird auch das Umformvermögen sehr eingeschränkt. Außerdem wird durch die Inhomogenität auch die Korrosionsbeständigkeit gesenkt. Ausscheidungsneigung und Bildungsgeschwindigkeit der Phasen können in molybdänlegierten Stählen durch einen steigenden Stickstoffgehalt gemindert werden [17].

In Abbildung 2.18 ist der Einfluss weiterer Legierungselemente auf die Lochkorrosion dargestellt.

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

Abbildung 2.18: Der Einfluss verschiedener Legierungselemente auf die Lochkorrosionsbeständigkeit [20]

2.3.2 Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit

Martensitische Chromstähle werden als Komponenten in verschiedensten Herstellungsprozessen, wie etwa bei der Kunststoffproduktion eingesetzt, da sie günstige mechanische Eigenschaften sowie eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen und sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen einsetzbar sind. Im Gegensatz zu anderen korrosionsbeständigen Stählen können deren Eigenschaften durch Wärmebehandlungen stark verändert werden. Abhängig von Zusammensetzung und Herstellung sind im Werkstoff ungelöste Karbide und δ -Ferrite eingebaut, welche das Korrosionsverhalten entscheidend beeinflussen können. Aus diesem Grund ist es wichtig, die richtige Wärmebehandlung zu wählen, um das gewünschte Gefüge einstellen zu können [52, 53].

Um im Werkstoff ein martensitisches Gefüge zu generieren, wird der Stahl in eine Hochtemperaturphase gebracht, damit sich ein austenitisches Gefüge bilden kann. Daher wird dieser Prozess auch Austenitisieren genannt. In dieser Phase kommt es, durch Auflösungsprozesse der im Werkstoff enthaltenen Karbide, zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der Matrix. Danach wird das Material in eine Niedertemperaturphase gebracht, wobei die Abkühlgeschwindigkeit und die Martensitstarttemperatur die wichtigsten Einflussgrößen darstellen. Die Unterkühlung und die Abkühlrate sind in erster Linie von der Legierungszusammensetzung abhängig. Für die Martensitstarttemperatur, jene Temperatur, bei der die martensitische Umwandlung einsetzt, gibt es die Möglichkeit zur näherungsweisen Berechnung nach der Gleichung von Andrew (Gleichung 7) [53, 54].

$$M_s (\text{°C}) = 539 - 423 * wt.\%C - 30,4 * wt\%Mn - 12,1 * wt\%Cr - 17,7 * wt\%Ni - 7,5 * wt\%Mo + 10 * wt\%Co - 7,5 * wt\%Si \quad \text{Gleichung 7 [53]}$$

Jee-Yong Park et. al beschreibt, dass die Korrosionsbeständigkeit von martensitischen Chromstählen von der Phasentransformation und der Abkühlrate abhängt. Beim Austenitisieren kommt es zur Auflösung der Karbide. Bei der Umwandlung in ein martensitisches Gefüge, also beim Abkühlen, werden wieder Karbide ausgeschieden. Der Gehalt an ungelösten Karbiden in der Matrix hat einen

wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und vor allem auf das Korrosionsverhalten des Stahls. Je mehr Karbide sich während des Abkühlens bilden, desto weniger korrosionsbeständig ist der Werkstoff, da der Kohlenstoff die für die Korrosionsbeständigkeit so wichtigen Chromatome zu Karbiden (Cr_{23}C_6) abbindet. Abbildung 2.19 zeigt eine Darstellung des Lochkorrosionspotentials in Abhängigkeit der Abkühlrate für zwei unterschiedliche Austenitisierungstemperaturen [53].

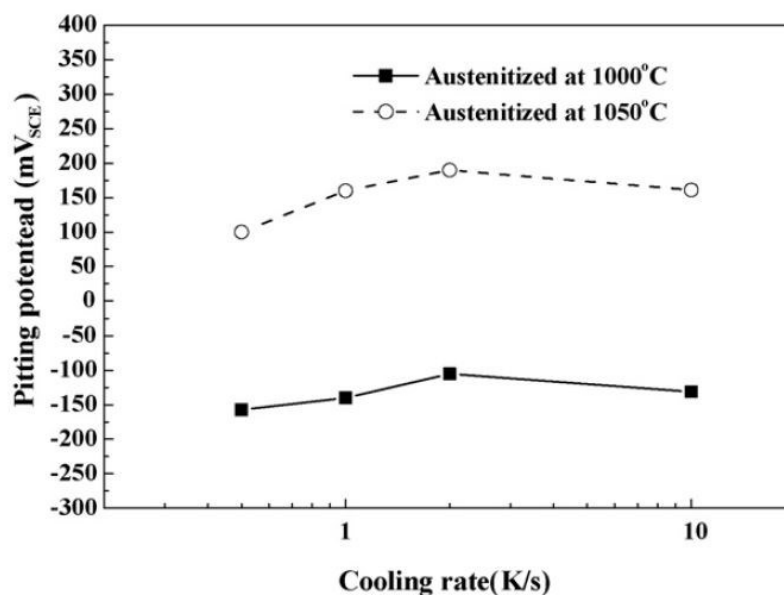


Abbildung 2.20: Abhängigkeit des Lochkorrosionspotentials eines martensitischen Chromstahls von der Abkühlgeschwindigkeit für zwei unterschiedliche Austenitisierungstemperaturen in 0.6 M NaCl [53]

Demnach steigt das Lochkorrosionspotential mit höheren Austenitisierungstemperaturen und mit steigenden Kühlraten. Die höheren Austenitisierungstemperaturen haben eine vermehrte Auflösung der Karbide zur Folge, wodurch eine bessere Beständigkeit geschaffen wird. Durch schnellere Abkühlraten hat der Kohlenstoff weniger Zeit das Chrom und das Molybdän aus der Matrix zu binden und so kommt es zu einer verminderten Karbidbildung. Bei einer Abkühlrate von 2 K/s wird aber ein Abfall des Potentials beobachtet. Der Grund dafür ist, dass das Gleichgewicht zwischen der Matrix und dem Restaustenit beeinträchtigt wird [53].

Weitere Untersuchungen an martensitischen Chromstählen lieferten genau konträre Ergebnisse, wie in Abbildung 2.21 zu sehen ist [55].

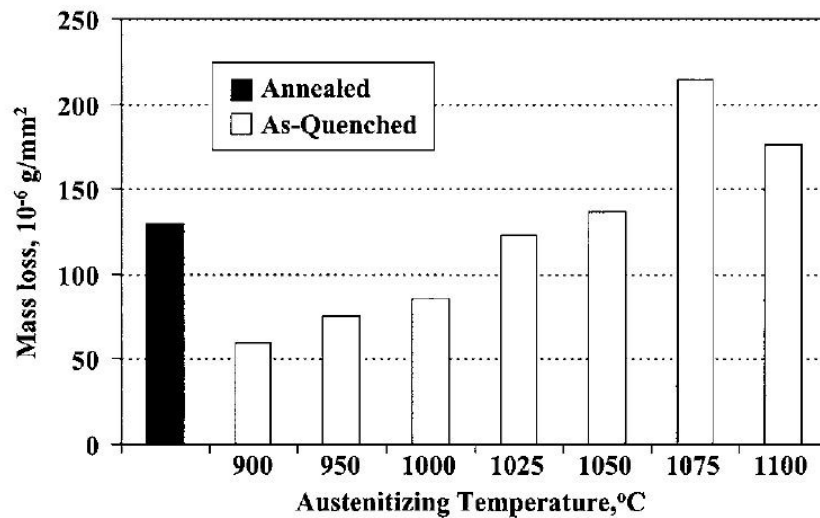


Abbildung 2.21: Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die Korrosionsbeständigkeit [55]

Entgegen aller Annahmen, kommt es bei höheren Austenitisierungstemperaturen zu einem größeren Massenabtrag. Somit wird klar, dass nicht nur die Auflösung und Neubildung der Karbide den einzigen Wärmebehandlungsparameter in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit darstellen. Die Begründung für die fallende Beständigkeit liegt in den inneren martensitischen Gitterspannungen, welche durch erhöhte Austenitisierungstemperaturen und der damit eingehenden steigenden Kohlenstoffsättigung, verstärkt werden [56].

Der niedrigere Massenverlust ab einer Temperatur von 1075 °C lässt sich wieder auf die Auflösung der Karbide zurückführen. Der Effekt der inneren Gitterspannungen hat bei niedrigeren Temperaturen einen größeren Einfluss, wobei die Karbidauflösung und die damit verbundene Chromanreicherung in der Matrix eher bei höheren Temperaturen eine Rolle spielt [55].

Eine weitere interessante Darstellung wird in Abbildung 2.22 gezeigt [55].

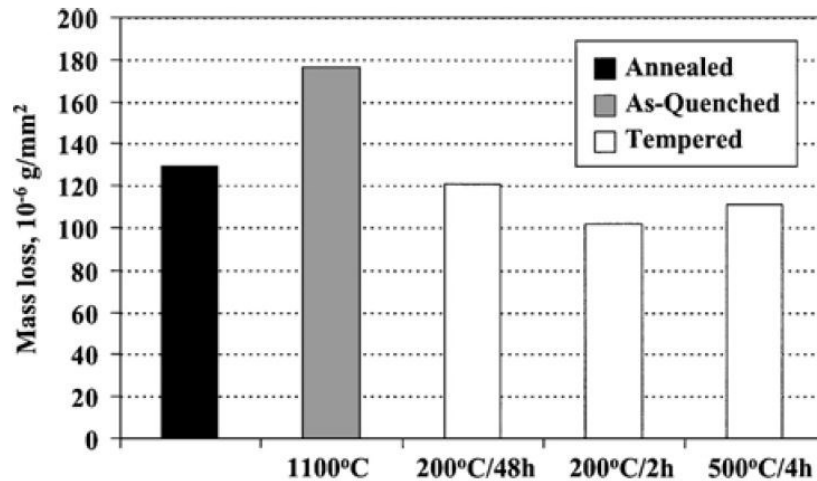


Abbildung 2.22: Gegenüberstellung der Korrosionsraten eines martensitischen Chromstahls in Abhängigkeit der Wärmebehandlung [55]

Aus den Ergebnissen der unterschiedlich lang angelassenen Werkstoffe (weiß markiert) ist ersichtlich, dass die Korrosionsbeständigkeit durch die Anlassbehandlung erhöht wurde. Den kleinsten Massenabtrag zeigt der angelassene Stahl bei 200 °C und einer Anlasszeit von zwei Stunden. Das ist auf die geringeren Gitterspannungen zurückzuführen, welche durch die Karbidbildung generiert werden. Der gleiche Effekt wirkt auch bei den beiden anderen Wärmebehandlungen, wobei in diesen Fällen der negative Einfluss der Karbide überwiegt [55].

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit martensitischer Chromstähle kann abschließend so interpretieren werden, dass nicht nur der Chromanteil in der Matrix eine große Rolle spielt, sondern auch die inneren Gitterspannungen, welche bei der Martensittransformation entstehen. Daher ist die sorgfältige Wahl der Wärmebehandlungsparameter bei der Herstellung korrosionsbeständiger Stähle von entscheidender Bedeutung.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Untersuchte Werkstoffe und Medien

Zur Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit von Kunststoffformenstählen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen wurden vom Lehrstuhl für Metallurgie an der Montanuniversität Leoben sechs Versuchslegierungen hergestellt. Diese wurden unter Schutzgas in einem Vakuumofen erzeugt und in quadratische Blöcke mit dem Querschnitt 90 x 90 mm abgegossen. Diese Gussblöcke wurden bei Böhler Schmiedetechnik mit Hilfe eines Freiform-Schmiedehammers auf das Format 50 x 50 mm umgeformt (Abbildung 3.1).

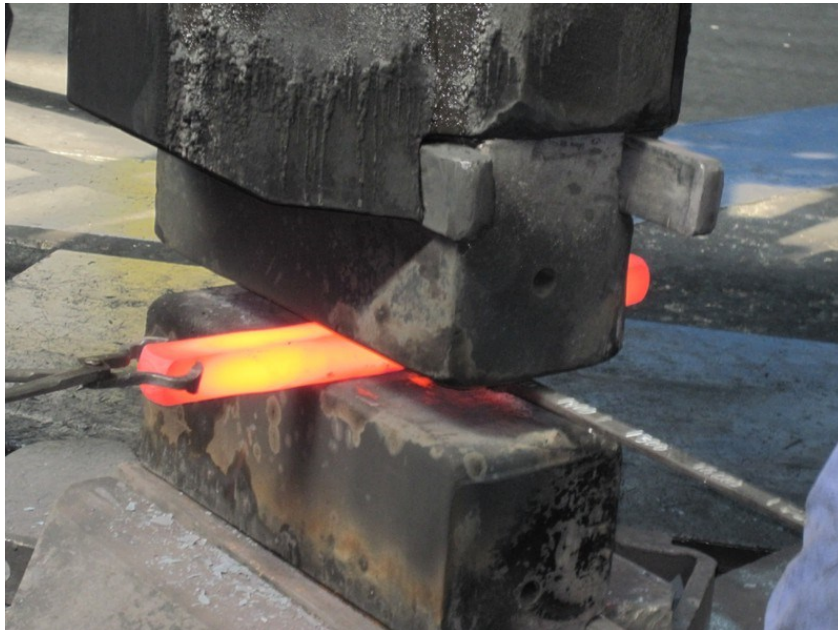


Abbildung 3.1: Umformen mittels Freiform-Schmiedehammer

Die Vorwärmtemperatur (Ofen-Settemperatur) betrug 1150 °C. Die Blöcke wurden in einem Durchgang ohne Rückwärmen umgeformt. Im Anschluss erfolgte ein Glühen bei 750 °C für 3 Stunden. Aus diesen Blöcken wurden die Korrosionsproben mit den Abmessungen 40 x 15 x 5 mm und 30 x 30 x 5 mm vorgefertigt, wobei die jeweils größeren Flächen der Proben quer zur Umformrichtung der Blöcke lagen. Die beiden Probenformate sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Werkstoff mit dem quadratischen Format wurde für elektrochemische Untersuchungen heran gezogen

und jener mit den Abmessungen 40 x 15 x 5 mm wurde für Auslagerungsuntersuchungen verwendet.

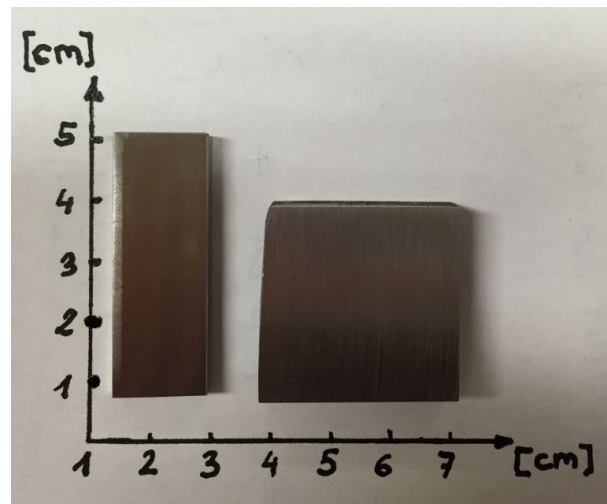


Abbildung 3.2: Die beiden Probenformate mit den Abmessungen 40 x 15 x 5 mm und 30 x 30 x 5 mm

Als Referenzproben wurden sechs unterschiedliche Kunststoffformenstähle der Firma Böhler Edelstahl GmbH, der Marken M300, M303, M303HH, M280B, M280C und M280K verwendet.

3.1.1 Chemische Zusammensetzung

Um die genaue Grenze der Anwendbarkeit ermitteln zu können, ist es erforderlich, die untersuchten Werkstoffe in ihrer Legierungslage systematisch aufeinander abzustimmen. Ausgehend von einem Basiswerkstoff, wurde für die sechs Versuchslegierungen der Gehalt nur jeweils eines Legierungselements verändert. Die Konzentrationen der anderen Elemente blieben möglichst unverändert. Dadurch ist es einfacher, die Auswirkung einzelner Elemente auf das Korrosionsverhalten zu erkennen. Ziel dieser Arbeit war es, speziell das Verhalten und den Einfluss von Chrom und Molybdän zu untersuchen. Daher entschied man sich für ein Legierungskonzept mit drei unterschiedlichen Chromgehalten und zwei veränderten Molybdänkonzentrationen. Die ersten drei Versuchslegierungen unterscheiden sich bei gleichbleibendem Molybdängehalt von 0,2 % im Chromanteil, wobei man Konzentrationen von 14,5 %, 11,5 % und 8,5 % wählte. Diese Chromgehalte entsprechen auch den Versuchslegierungen vier bis sechs, wobei diese einen

Molybdängehalt von 0,7 % aufweisen. Die detaillierten chemischen Analysen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Versuchslegierungen in Massen%

Werkstoff	C	Cr	Mo	N	Mn	Si	Ni	Cu
VL1	0,29	14,24	0,19	0,064	1,36	0,32	0,03	<0,02
VL2	0,25	11,56	0,20	0,058	1,34	0,30	0,03	<0,02
VL3	0,25	8,60	0,19	0,051	1,32	0,30	0,03	<0,02
VL4	0,27	14,11	0,70	0,061	1,31	0,30	0,03	<0,02
VL5	0,26	11,39	0,71	0,056	1,33	0,29	0,03	<0,02
VL6	0,27	8,60	0,72	0,053	1,34	0,30	0,03	<0,02

VLi.....Versuchslegierung mit fortlaufender Nummerierung

Bei der Wahl der Referenzproben entschied man sich für Stahlqualitäten, bei denen die Legierungslage bezüglich der Chrom- und Molybdängehalte jeweils höher oder niedriger ist als jene der sechs Versuchslegierungen. Eine Auflistung der chemischen Zusammensetzung dieser Proben ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Referenzproben in Massen%

Werkstoff	C	Cr	Mo	N	Mn	Si	Ni	Cu
M300	0,36	15,68	0,93		0,60	0,44	0,72	0,26
M303	0,28	14,48	0,94	0,085	0,66	0,27	0,82	0,11
M303HH	0,28	14,51	0,93	0,095	0,78	0,27	0,83	0,11
M280B	0,24	8,05	0,16	0,084	1,77	0,22	0,77	0,05
M280C	0,22	8,07	0,97	0,096	1,78	0,23	0,78	0,07
M280K	0,21	7,93	0,40	0,084	1,78	0,24	0,81	0,06

3.1.2 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung erfolgte in Kammeröfen bei der Firma Böhler. Um den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit zu beurteilen, wurden für jede Stahlqualität drei unterschiedliche Wärmebehandlungen ausgewählt. Ein Teil der Proben wurde nach dem Härten untersucht, ein zweiter Teil bei niedriger Temperatur angelassen und ein dritter Teil mit hoher Anlasstemperatur behandelt.

Im Rahmen der Wärmebehandlung wurden alle Werkstoffe austenitisiert. Die Marken M300, M303 und M303HH wurden bei 1020 °C für 30 min austenitisiert, wobei die niedriger legierten Qualitäten M280B/C/K, sowie alle sechs Versuchslegierungen einer Austenitisierung bei 900 °C mit einer Haltezeit von 30 min unterzogen wurden. Anschließend wurden die Proben in Öl abgeschreckt. Die Anlasstemperaturen für die Marken M300 und M303 betragen 250 °C und 610 °C. Der Werkstoff M303HH wurde mit 540 °C angelassen. Für die sechs Versuchslegierungen und die Marken M280B/C/K wurden Anlasstemperaturen von 250 °C und 550 °C gewählt. Alle Werkstoffe wurden zweimal zwei Stunden lang bei diesen Temperaturen gehalten. Eine Übersicht der Wärmebehandlungen ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Wärmebehandlung der Werkstoffe

Werkstoff	WBH1	WBH2	WBH3
M300	1020°C/RT	1020°C/250°C	1020°C/610°C
M303	1020°C/RT	1020°C/250°C	1020°C/610°C
M303HH			1020°C/540°C
M280B	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
M280C	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
M289K	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
VL1	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
VL2	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
VL3	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
VL4	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
VL5	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C
VL6	900°C/RT	900°C/250°C	900°C/550°C

3.1.3 Gefüge

Die Gefügebeurteilung erfolgte an allen gehärteten Werkstoffen sowie an den Legierungen VL1, VL2, VL4 und VL5 im hoch angelassenen Zustand zunächst anhand von Schliffen durch die Bestimmung der Korngrößen von der Firma Böhler Edelstahl nach ASTM E112. Hierfür wurde das Linienschnittverfahren angewandt, wonach die mittlere Korngröße durch Auszählen der Körner, die durch eine oder mehrere Linien geschnitten werden, bestimmt wird. Die Linienlänge dividiert durch die Anzahl der geschnittenen Körner ergibt die mittlere Abschnittslänge. Wie Tabelle 3.4 zeigt, wird die Korngröße nach ASTM E112 anhand von Kennzahlen bewertet.

Zusätzlich wurden die Korngrößen anhand der Schliffbilder auf Basis von ASTM E112 in Mikrometer ausgewertet. Je nach Gefügebild sind die Werkstoffe mehr oder weniger eindeutig bezüglich ihrer Korngrößenverteilung zu bewerten. Daher kam es auch bei der Bestimmung zu einer gewissen Streuung (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Bestimmung der mittleren Korngrößen auf Basis von ASTM E112

Werkstoff	Korngröße nach ASTM E112	Mittlere Korngröße [μm]
M300 gehärtet	3,0	80 - 140
M303 gehärtet	4,0	80 - 130
M280B gehärtet	3,0	100 - 140
M280C gehärtet	3,0	80 - 160
M280K gehärtet	1,0	120 - 250
VL1 gehärtet	7,5	30 - 60
VL1 550 °C	9,0	20 - 40
VL2 gehärtet	7,5	30 - 50
VL2 550 °C	9,0	20 - 40
VL3 gehärtet	9,0	10 - 30
VL4 gehärtet	6,5	40 - 60
VL4 550 °C	8,0	30 - 50
VL5 gehärtet	8,5	20 - 50
VL5 550 °C	8,5	30 - 50
VL6 gehärtet	9,0	10 - 30

Die Bestimmung des Reinheitsgrades erfolgte ebenfalls durch die Firma Böhler Edelstahl nach ASTM E45. Wie in Tabelle 3.5 dargestellt, werden die nichtmetallischen Einschlüsse in vier Gruppen aufgeteilt, welche jeweils in zwei Untergruppen zur Angabe von dünnen und dicken Einschlüssen unterteilt wird. Die in Tabelle 3.5 angegebenen Kennzahlen sind nach ASTM E45 ein Maß für die Häufigkeit und Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse. Auffallend sind die Legierungen VL3 (gehärtet) und VL5 (bei 550 °C angelassen), welche beide einen höheren Anteil an Einschlüssen aufweisen.

Tabelle 3.5: Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse nach ASTM E45

Werkstoffe	Sulfide		Aluminiumoxide		Silikate		globulare Oxide	
	dünn	dick	dünn	dick	dünn	dick	dünn	dick
M300 gehärtet				0,5			1,5	1
M303 gehärtet							1,5	1
M280B gehärtet				0,5			1,5	0,5
M280C gehärtet							1,5	0,5
M280K gehärtet							1,5	1
VL1 gehärtet							1,5	0,5
VL1 550 °C							1,5	0,5
VL2 gehärtet				1			1,5	0,5
VL2 550 °C				1,5			1,5	0,5
VL3 gehärtet				3			1,5	0,5
VL4 gehärtet							1,5	0,5
VL4 550 °C							1,5	0,5
VL5 gehärtet							1,5	0,5
VL5 550 °C	1		0,5	1			1,5	0,5
VL6 gehärtet							1,5	0,5

In Abbildung 3.3 sind die lichtmikroskopischen Schlibfbilder der Referenzproben im gehärteten Zustand dargestellt. Die Darstellungen in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 zeigen die Gefüge der Versuchslegierungen bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen. Für alle Schlibfe wurde eine 100-fache Vergrößerung des Gefüges gewählt.



a) M300 gehärtet



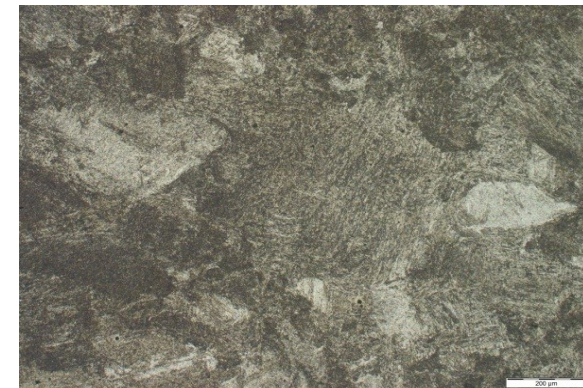
b) M303 gehärtet



c) M280B gehärtet



d) M280C gehärtet



e) M280K gehärtet

Abbildung 3.3: Lichtmikroskopische Schliffbilder der gehärteten Referenzproben



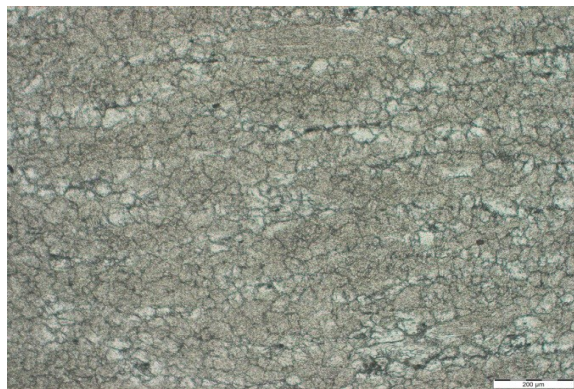
a) VL1 gehärtet



b) VL2 gehärtet



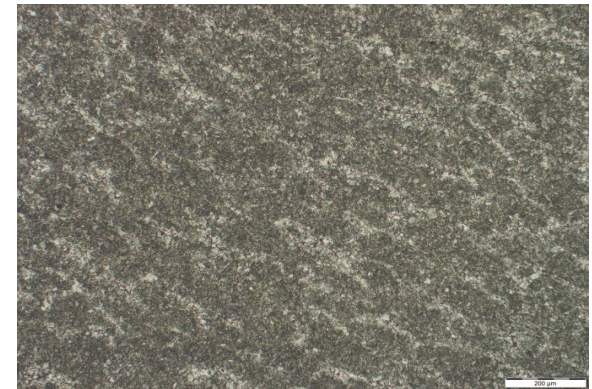
c) VL3 gehärtet



d) VL4 gehärtet



e) VL5 gehärtet



f) VL6 gehärtet

Abbildung 3.4 Lichtmikroskopische Schliffbilder der gehärteten Versuchslegierungen



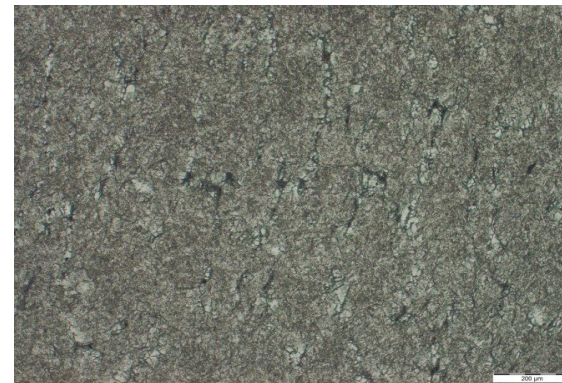
a) VL1 bei 550 ° angelassen



b) VL2 bei 550 ° angelassen



d) VL4 bei 550 ° angelassen



e) VL5 bei 550 ° angelassen

Abbildung 3.5: Lichtmikroskopische Schliffbilder der bei 550 °C angelassenen Versuchslegierungen

3.1.4 Medien

Je nach Untersuchungsart wurde ein anderes Medium ausgewählt. Bei den Auslagerungstests wurden die Werkstoffe einer wässrigen Lösung mit 5 % Essigsäure im siedenden Zustand ausgesetzt. Bei den Stromdichte-Potentialuntersuchungen kam synthetisches Meerwasser bei einer Temperatur von 23 °C zum Einsatz.

3.1.4.1 Essigsäure

Für die Herstellung der 5%igen Essigsäurelösung mit pH-Wert 3 wurden zunächst 1900 ml destilliertes Wasser in einen Erlenmeyerkolben gefüllt. Um den 5 %igen Anteil an Essigsäure einzustellen, wurden 104,17 ml 96%ige Essigsäure (>95,9 % reinst) hinzugefügt.

3.1.4.2 Meerwasser

Um synthetisches Meerwasser herzustellen, wurden 2000 ml destilliertes Wasser mit den in Tabelle 3.6 dargestellten Salzen/Mineralen vermengt.

Tabelle 3.6: Salze/Minerale und deren Gehalte in g zur Herstellung von synthetischem Meerwasser mit 2000 ml destilliertem Wasser

Salz/Mineral	Gehalt in [g]
NaCl	56,0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	10,0
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3,2
MgSO ₄ ·7H ₂ O	14,0
NaHCO ₃	0,4

Diesem leicht basischen Medium wurde eine im Verhältnis 1:10 verdünnte Salzsäure zugegeben, um den pH-Wert von 4 mit Hilfe eines pH-Meters einzustellen.

3.2 Auslagerungsuntersuchungen

Mittels Auslagerungsuntersuchungen wurden die Abtragsraten durch gleichförmige Korrosion der einzelnen Werkstoffe ermittelt. Diese Art der Korrosionsuntersuchung wurde aufgrund ihres verhältnismäßig einfachen Versuchsaufbaus, der häufig verwendeten Kennwerte und des dadurch möglichen Vergleichs verschiedenster Werkstoffe ausgewählt. Die Proben wurden für 24 Stunden in siedender, 5 %iger Essigsäurelösung ausgelagert.

3.2.1 Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen wurde eine Apparatur mit sechs Heizplatten verwendet, auf welchen jeweils ein Glaskolben stand. Um die Zusammensetzung der siedenden Lösung konstant zu halten, wurden Kugelkühler über den Glaskolben angebracht, welche durch Wasserkühlung über Schlauchverbindungen das Verdampfen des Mediums verhinderten. Die Kugelkühler wurden mit Hilfe von Schraubverbindungen an der Apparatur befestigt. Der gesamte Versuchsaufbau wurde aus Sicherheitsgründen unter einem Luftabzug und hinter einem Sicherheitsglas durchgeführt.



Abbildung 3.6: Versuchsaufbau Auslagerungsuntersuchung

3.2.2 Versuchsdurchführung

Alle Proben wurden vor den Untersuchungen an einer Nassschleifmaschine mit Schleifpapier der Körnung 120 geschliffen. Danach wurden sie mit Hilfe einer Schublehre abgemessen. Die Reinigung der Werkstoffe im Ultraschallbad erfolgte in, zuerst mit Wasser und anschließend mit Ethanol, befüllten Bechergläsern. Zur Trocknung kamen die Proben für 15 Minuten bei 102 °C in den Wärmeschrank und wurden danach für 24 Stunden im Exsikkator gelagert. Vor der Auslagerung im Medium wurde das Gewicht der Proben mit einer Genauigkeit von 0,001 g bestimmt.

Die 5 %ige Essigsäurelösung wurde mit jeweils 600 ml in die sechs Glaskolben gefüllt. Bei Raumtemperatur kamen die Proben mit Hilfe eines Probenhalters aus Glas in die Lösung und die Kugelhühler wurden anschließend auf die Glaskolben aufgesetzt. Zugleich wurde das zur Kühlung benötigte Wasser eingeleitet und die Heizplatten eingeschaltet. Die Auslagerungszeit von 24 Stunden begann ab dem Erreichen des Siedepunktes.

Nach dem Ablauf der Versuchsdauer wurden die Proben gereinigt, wobei zuerst mit Hilfe einer Bürste und destilliertem Wasser die gröbsten Verunreinigungen beseitigt wurden. Anschließend erfolgte eine Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad. Nach einer Trocknung der Proben im Wärmeschrank, erfolgte zuerst eine optische Inspektion der Probenoberfläche. Danach wurden die Proben gewogen um den Massenabtrag zu bestimmen und die Abtragsrate nach Gleichung 8 zu berechnen.

$$a = \frac{(m_1 - m_2)}{(A \cdot 24)} \left[\frac{g}{cm^2 \cdot h} \right] \quad \text{Gleichung 8}$$

a.....Abtragsrate

m₁..... Gewicht vor Auslagerung [g]

m₂..... Gewicht nach Auslagerung [g]

A..... Probenoberfläche [cm²]

3.3 Stromdichte-Potentialuntersuchungen

Die Stromdichte-Potentialuntersuchungen wurden mit Hilfe einer Avesta-Zelle durchgeführt, da es mit dieser Apparatur möglich ist, Korrosionsuntersuchungen an passiven Legierungen in halogenidhaltigen Lösungen ohne den Einfluss von Spaltkorrosion durchzuführen. Ziel dieses Versuches war es, die Lochkorrosionsbeständigkeit der untersuchten Werkstoffe zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Untersuchung sind Stromdichte-Potentialkurven, aus welchen hilfreiche Informationen bezüglich des Korrosionsverhaltens gewonnen werden können. Als Elektrolyt wurde synthetisches Meerwasser verwendet. Die aktiv wirkende Probenfläche war dabei 1 cm² groß. Als Zeitspanne, in welcher sich das Ruhepotential einstellen kann, wurden 60 Minuten gewählt. Dieses Potential wurde gleichzeitig auch als Startpotential herangezogen. Für die Umkehrstromdichte wurden 2000 µA/cm² festgelegt. Des Weiteren wurde ein Umkehrpotential von 2 V eingestellt. Der Versuch wurde mit einer Scanrate von 600 mV/h durchgeführt. Zusätzlich wurde die Lösung in der Zelle über eine Schlauchverbindung zu einer Gasflasche mit Argon gespült.

3.3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau setzt sich aus vier Bestandteilen zusammen:

- Avesta-Zelle
- Potentiostat
- Wärmetauscher und Thermostat
- PC

Die Glaszelle (Doppelwandgefäß aus Borsilikatglas) besitzt ein Fassungsvermögen von zirka 300 ml und ist in der Lage über einen Wärmetauscher den Elektrolyt zu temperieren. Über ein digital geregeltes Thermostat kann die Temperatur auf ± 0,1 °C eingestellt werden. Die Zelle hat an der Oberfläche fünf Öffnungen, von denen eine für die Einleitung des Spülgases (Argon) verwendet wird. Eine weitere Öffnung steht für die Aufnahme der Bezugselektrode bereit. Als Bezugselektrode dient eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, die über eine Agar-Agar-Brücke

elektrolytisch mit der Zelle in Verbindung steht. Über die dritte Öffnung wird die Gegenelektrode aus platinierter Titan eingeführt. Die beiden übrigen Öffnungen werden zur Sicherstellung der Argon-Atmosphäre mit Glasstopfen verschlossen. Für die Proben ist eine eigene Schraubspannvorrichtung vorgesehen, welche den Werkstoff gegen eine Öffnung am Zellenboden presst, der durch einen O-Ring abgedichtet wird. Der Rand dieser Öffnung bildet einen Ringspalt, in welchen ein ausgestanzter Filterpapierring eingelegt wird. Über eine Mikro-Peristaltikpumpe kann in diesen Ringspalt destilliertes Wasser eingeleitet werden, welches das Auftreten von Spaltkorrosion im Bereich der Auflagefläche verhindert. Damit Konzentration und pH-Wert des Meerwassers möglichst konstant bleiben, werden nur geringste Mengen destilliertes Wasser, etwa 5 ml pro Stunde, in die Zelle gepumpt. Um Störeinflüsse weitgehend zu minimieren, befindet sich der Versuchsaufbau in einem Faraday'schen Käfig und um Schwankungen in der gemessenen Stromdichte-Potentialkurve zu vermeiden, kommt ein Kondensator, der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode geschaltet wird, zum Einsatz. Abbildung 3.7 zeigt den Zellenboden mit der als Arbeitselektrode wirkenden Probe.

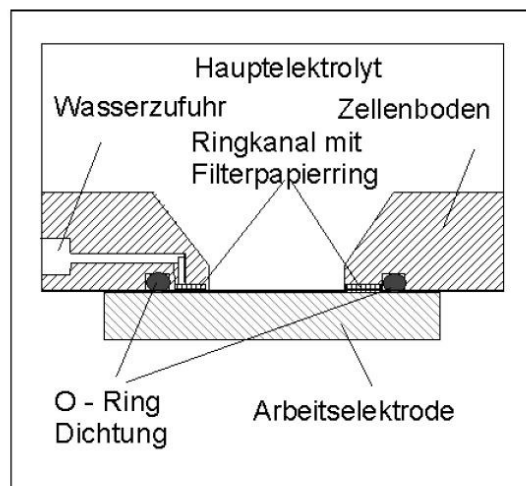


Abbildung 3.7: Schema einer Untersuchung mit Hilfe der Avesta-Zelle

Als Potentiostat fungierte ein Gamry Instruments Reference 600, der mit einem PC verbunden ist. Über ein Kabel mit USB-Anschluss erfolgt die Übertragung der Messwerte auf den PC und die Übermittlung der Steuersignale vom PC zum Potentiostat.

Über den PC wird der Versuch gesteuert und kontrolliert. Mit Hilfe der Software Gamry Framework werden die Messdaten aufgezeichnet und als Stromdichte-Potentialkurve dargestellt.

Abbildung 3.8 und Abbildung 3.9 zeigen den Versuchsaufbau der Zelle und der gesamten Apparatur.



Abbildung 3.8: Aufbau der Avesta-Zelle



Abbildung 3.9: Versuchsaufbau mit Potentiostat und Thermostat

3.3.2 Versuchsdurchführung

Bei der Probenpräparation wurden die Proben mit den Abmessungen 30 x 30 x 5 mm mit Schleifpapier der Körnungen 120 und 600 nass geschliffen. Anschließend wurden sie in Wasser und Ethanol ultraschallgereinigt und im Wärmeschrank bei 105 °C für 15 Minuten getrocknet. Bevor die Werkstoffe geprüft werden konnten, wurden sie für 24 Stunden in einem Exsikkator gelagert.

Die Proben mit wurden mit Hilfe der Schraubspannvorrichtung auf die Öffnung des Zellenbodens gepresst. Danach wurde die Pumpe in Betrieb genommen und gewartet bis die Probenoberfläche mit destilliertem Wasser benetzt war. Für die Messung wurde die Avesta-Zelle mit 300 ml des synthetischen Meerwassers mit dem pH-Wert 4 befüllt und die Argonspülung eingeschaltet. Nach einer Ruhepotentialmessung von 60 Minuten wurde die Polarisation über den Potentiostat gestartet. Die Versuchsdauer war abhängig von dem elektrochemischen Verhalten des jeweiligen Werkstoffs. Beendet wurde die Messung, sobald die Hysterese der Stromdichte-Potentialkurve geschlossen war.

Anschließend erfolgte wieder die Reinigung der Proben in Wasser und Ethanol. Nach dem Trocknen im Wärmeschrank wurden die Proben einer optischen Beurteilung unterzogen und mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht.

4. Ergebnisse

4.1 Auslagerungsuntersuchungen

Die Ergebnisse wurden zunächst bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit ausgewertet und sind in Hinblick auf die ermittelten Abtragsraten dargestellt. Abschließend befasst sich dieser Abschnitt mit den auftretenden Arten des Korrosionsangriffs.

4.1.1 Reproduzierbarkeit

Die Werte der ermittelten Abtragsraten sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2, sortiert nach Legierung und Wärmebehandlung, aufgelistet.

Tabelle 4.1: Abtragsraten der Referenzproben

Marke	WBH [°C]	Abtragsrate [g/m ² h]				Mittelwert Std.abweichung
		1. Wert	2. Wert	3. Wert	4. Wert	
M300	1020	0,023	0,011	0,012		0,015 ± 0,007
M300	1020/250	0,013	0,006	0,006		0,009 ± 0,004
M300	1020/610	0,101	0,063	0,042		0,069 ± 0,030
M303	1020	0,034	0,013			0,023 ± 0,015
M303	1020/250	0,021	0,021			0,021 ± 0,000
M303	1020/610	0,106	0,129	0,145		0,127 ± 0,020
M303HH	1020/540	4,97	14,16	11,45		10,19 ± 4,72
M280B	900	98,56	57,80	98,87		85,08 ± 23,62
M280B	900/250	112,78	110,04	65,97		96,26 ± 26,27
M280B	900/550	46,61	46,61	48,34		47,19 ± 1,00
M280C	900	62,12	70,40	65,23	68,73	65,92 ± 4,18
M280C	900/250	73,46	76,74	70,99		73,73 ± 2,88
M280C	900/550	69,97	70,70	75,80		72,16 ± 3,18
M280K	900	71,71	72,90	61,07		68,56 ± 6,52
M280K	900/250	101,58	82,39	64,02		82,66 ± 18,78
M280K	900/550	46,46	46,24	53,48		48,73 ± 4,12

Tabelle 4.2: Abtragsraten der Versuchslegierungen

Marke	WBH [°C]	Abtragsrate [g/m ² h]				Mittelwert
		1. Wert	2. Wert	3. Wert	4. Wert	Std.abweichung
VL1	900	0,116	0,142	0,141	0,085	0,133 ± 0,015
VL1	900/250	0,158	0,157	0,122	0,048	0,146 ± 0,020
VL1	900/550	63,36	64,81	61,03	64,45	63,06 ± 1,91
VL2	900	1,585	1,758			1,671 ± 0,123
VL2	900/250	1,970	4,459			3,214 ± 1,760
VL2	900/550	39,28	37,22			38,25 ± 1,46
VL3	900	26,88	25,83			26,36 ± 0,74
VL3	900/250	36,67	35,04			35,85 ± 1,16
VL3	900/550	28,61	27,73			28,17 ± 0,62
VL4	900	0,025	0,032			0,029 ± 0,005
VL4	900/250	0,037	0,048			0,043 ± 0,008
VL4	900/550	59,09	57,63			58,36 ± 1,03
VL5	900	0,392	0,379			0,385 ± 0,009
VL5	900/250	0,874	0,604			0,739 ± 0,190
VL5	900/550	42,75	42,07			42,41 ± 0,48
VL6	900	21,88	21,40			21,64 ± 0,34
VL6	900/250	36,82	33,66			35,24 ± 2,23
VL6	900/550	33,06	33,14			33,10 ± 0,06

Die Abweichungen der Messergebnisse sind auf die Probenbeschaffenheit und die geringfügig abweichenden Umgebungsbedingungen zurückzuführen. Die beiden Diagramme in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 lassen erkennen, dass die Streuung der Abtragsraten keine maßgeblichen Auswirkungen auf die Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit hat.

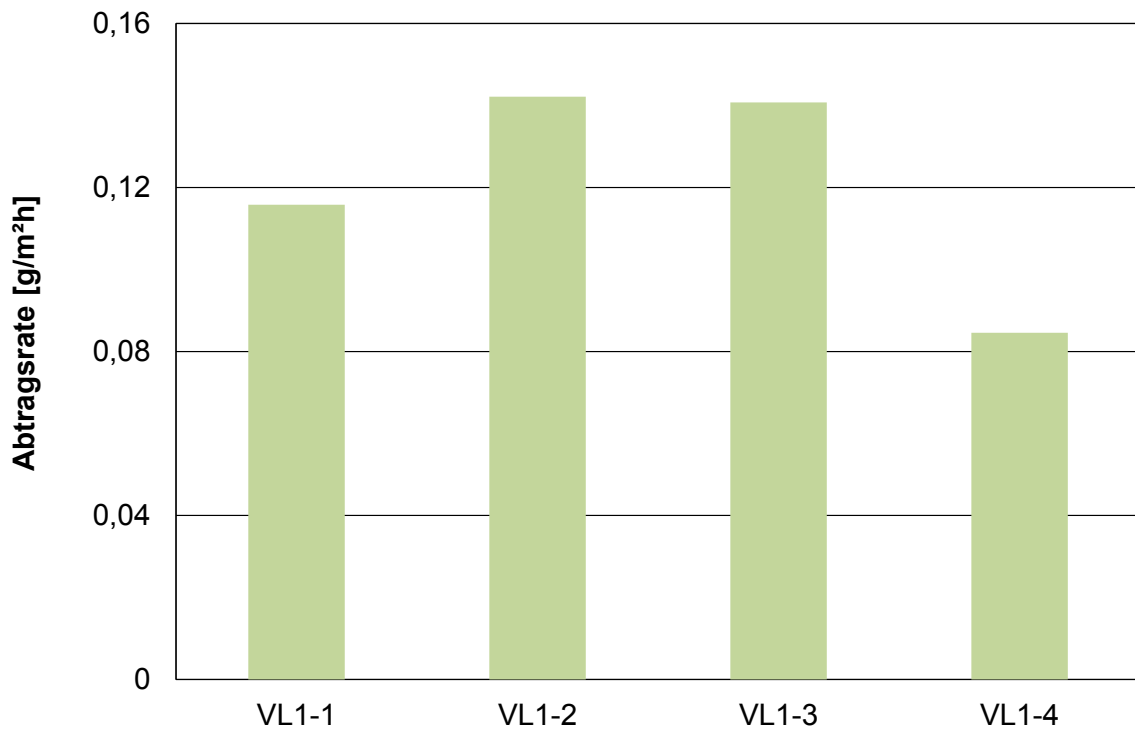


Abbildung 4.1: Streuung der Abtragsraten von VL1 im gehärteten Zustand nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

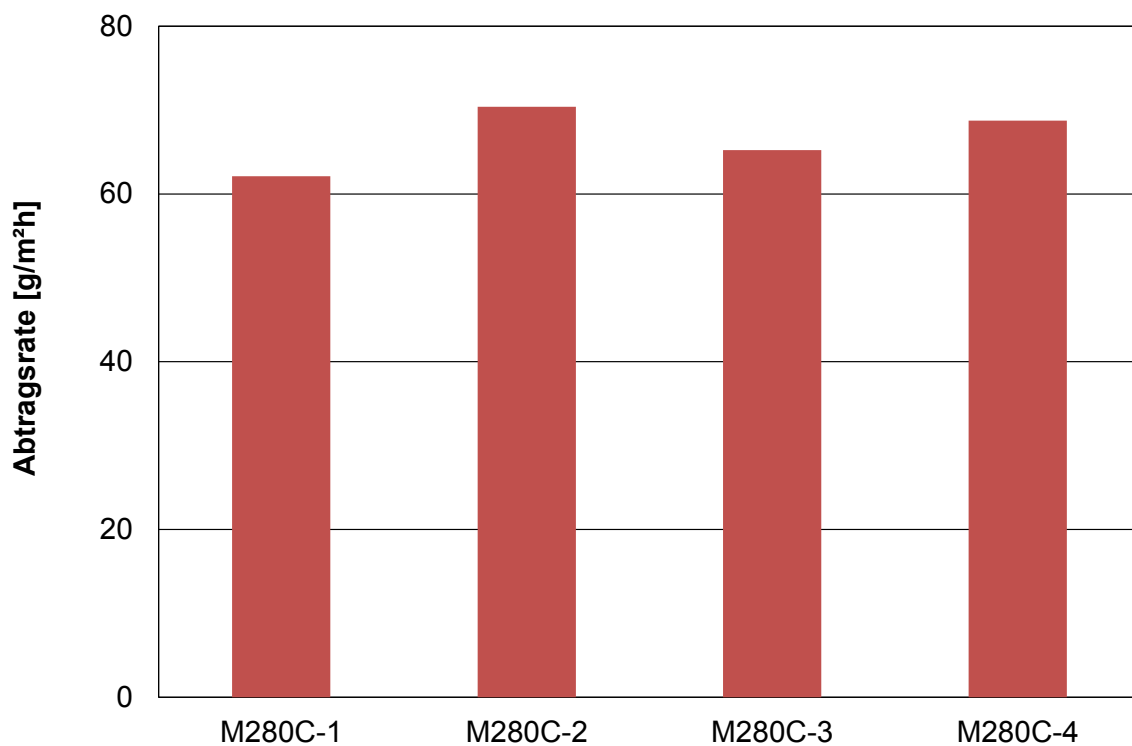


Abbildung 4.2: Streuung der Abtragsraten von M280C im gehärteten Zustand nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

4.1.2 Gravimetrische Auswertung

Die graphische Darstellung der Abtragsraten der Referenzwerkstoffe in Abbildung 4.3 zeigt große Unterschiede in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung und der Wärmebehandlung.

Die Ergebnisse der Qualitäten M300, M303 und M303HH lassen auf eine gute Korrosionsbeständigkeit schließen. Die Legierungen M300 und M303 weisen bei allen drei Wärmebehandlungen Abtragsraten deutlich unter $1 \text{ g/m}^2\text{h}$ auf, was auf die hohen Chrom- und Molybdängehalte zurückzuführen ist. Der Werkstoff M303HH weist aufgrund seiner Zusammensetzung und der Anlasstemperatur von $540 \text{ }^\circ\text{C}$ eine etwas höhere Abtragsrate auf, wobei diese aber eine, für die Anwendung als Kunststoffformenstahl, ausreichende Korrosionsbeständigkeit impliziert.

Der Massenverlust der drei Referenzlegierungen M280B, M280C und M280K ist im Vergleich zu M300 und M303 um Zehnerpotenzen höher. Die Abtragsraten schwanken hier zwischen Werten von 50 und $110 \text{ g/m}^2\text{h}$, weshalb diese Werkstoffe unter den gewählten Bedingungen als nicht korrosionsbeständig zu bezeichnen sind.

Abbildung 4.4 zeigt die Abtragsraten der sechs Versuchslegierungen bei allen drei Anlasstemperaturen.

Bei VL1, VL2, VL4 und VL5 dominiert der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Abtragsrate. Die Werkstoffe, welche im gehärteten Zustand bzw. nach einem Anlassen bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ geprüft wurden, weisen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit auf. Im Gegensatz dazu zeigen alle sechs Legierungen nach einer Anlassbehandlung bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ eine hohe Korrosionsrate, womit sich diese Wärmebehandlung für diese Legierungsgruppe als nicht geeignet erweist.

Die Grenze der Korrosionsbeständigkeit der gehärteten bzw. niedrig angelassenen Werkstoffe, welche sich aufgrund der Legierungszusammensetzung deutlich erkennbar macht, kann zwischen den Legierungen mit $11,5 \%$ und $8,5 \%$ Chrom gezogen werden. VL3 und VL6 sind aufgrund ihres Chromgehalts unabhängig von der Wärmebehandlung nicht korrosionsbeständig. Als korrosionsbeständigster Werkstoff erwies sich die Legierung VL4 im gehärteten Zustand

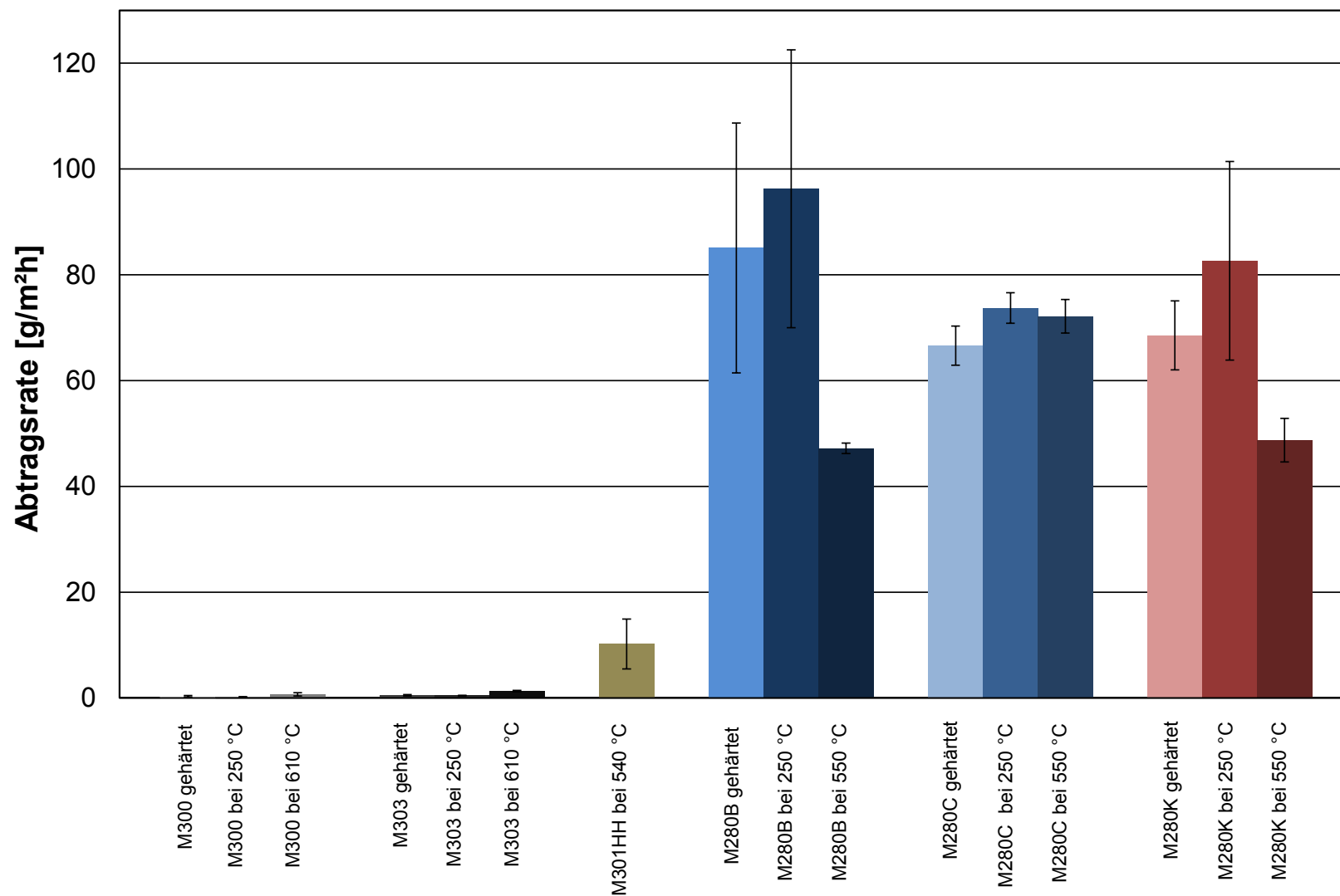


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Abtragsraten der Referenzlegierungen vom Wärmebehandlungszustand nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

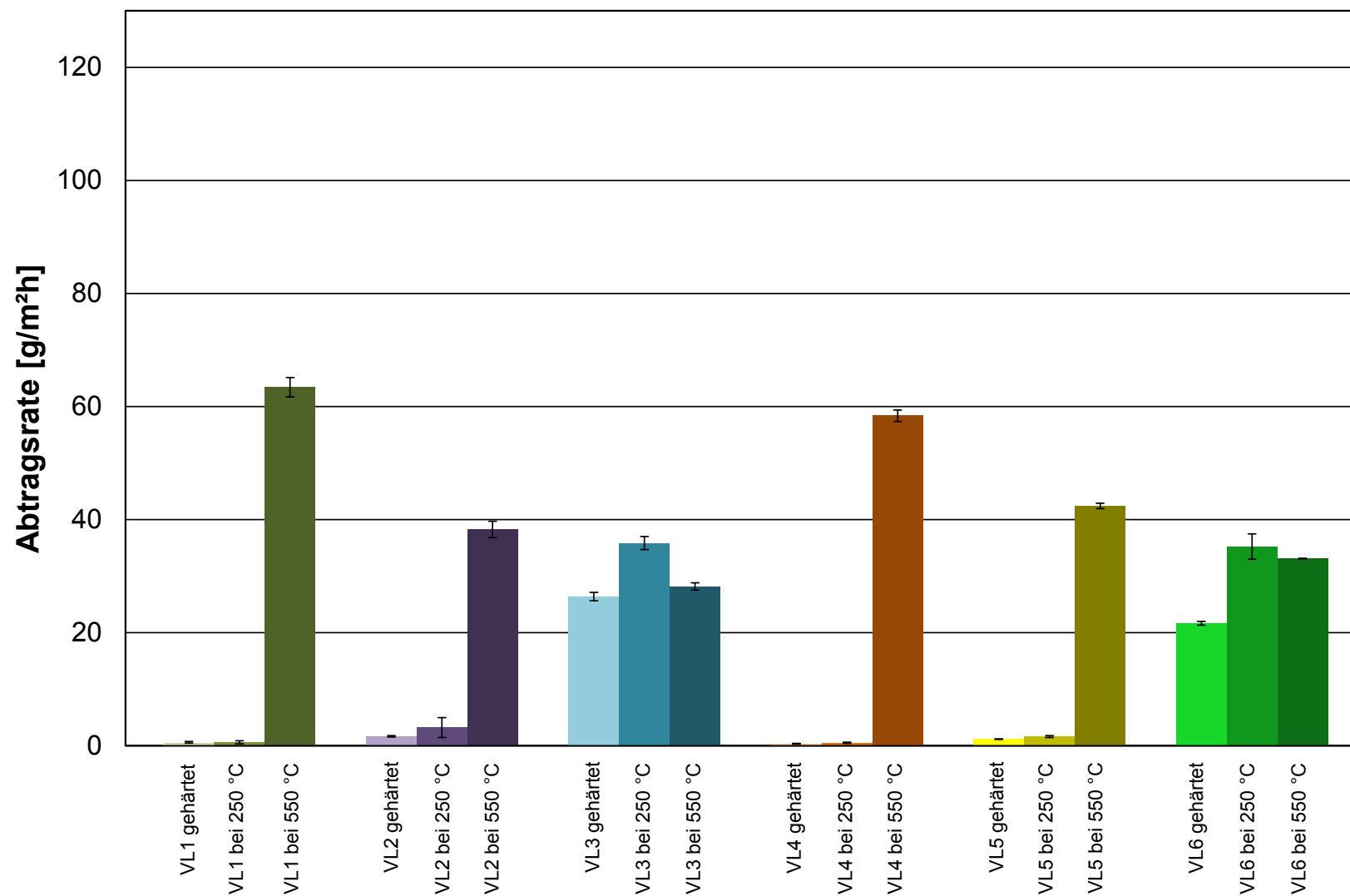


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Abtragsraten der Versuchslegierungen vom Wärmebehandlungszustand nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

4.1.3 Art des Korrosionsangriffs

Zur Untersuchung des Korrosionsangriffs der Auslagerungsproben wurden stereomikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen gemacht. In Tabelle 4.3 ist deutlich erkennbar, dass die gut beständigen Referenzproben M300 und M303 nur leichte Schädigungen aufweisen. Diese Werkstoffe zeigen einen geringfügigen gleichförmigen Angriff und teilweise lochähnliche Schädigungen die wahrscheinlich auf herausgelöste Einschlüsse zurückzuführen sind. Ein deutlich erkennbarer Abtrag durch gleichförmige Korrosion ist erst bei den zwei angelassenen Proben der Legierung M303 feststellbar. Die Auslagerungsprobe des Werkstoffs M303HH weist aufgrund des hohen Masseverlustes eine raue und unregelmäßige Oberflächenstruktur auf.

Tabelle 4.4 zeigt die Oberflächen der gering beständigen Stahlqualitäten M280B, M280C und M280K. Hier ist der Massenverlust besonders hoch und die Oberfläche zeigt teilweise eine große Anzahl an kraterförmigen Angriffsstellen. Der Massenverlust durch gleichförmige Korrosion resultiert bei allen drei Legierungen in einer rauhen, unebenen Probenoberfläche. Unterschiede in den jeweiligen Erscheinungsformen des Korrosionsangriffs sind unter anderem vom Gefüge und den enthaltenen Einschlüssen abhängig.

Bei den Versuchslegierungen werden vor allem die hochangelassenen Proben durch gleichförmige Korrosion verstärkt angegriffen (Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6). Zusätzlich weisen auch alle Zustände der Legierungen VL3 und VL6 hohen Massenverlust durch gleichförmige Korrosion auf und können daher mit den Oberflächenaufnahmen der Referenzproben M280B, M280C und M280K verglichen werden. Die Proben VL1, VL2, VL4 und VL5 im jeweils gehärteten und niedrig angelassenen Zustand können auch aufgrund der optischen Inspektion der Oberflächen als gut korrosionsbeständig beurteilt werden. Man erkennt, aufgrund kleiner Löcher, dass vermutlich Einschlüsse während der Auslagerung in der Essigsäurelösung aus dem Werkstoff herausgelöst wurden. Der Angriff durch gleichförmige Korrosion ist bei diesen acht Proben im Gegensatz zu den restlichen Versuchslegierungen vernachlässigbar klein.

Tabelle 4.3: Stereomikroskopische Aufnahmen der Referenzproben M300, M303 und M303HH nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)

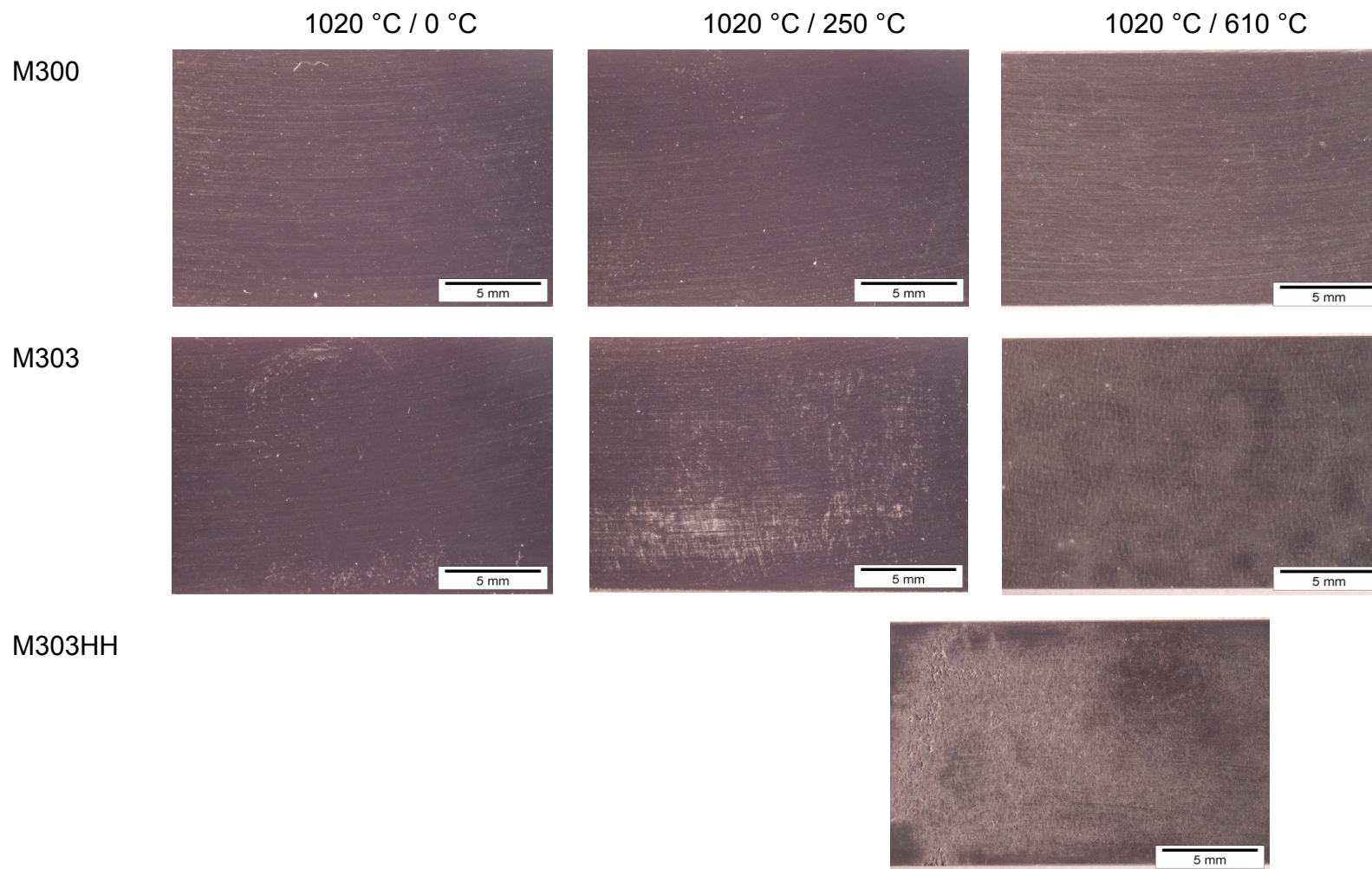


Tabelle 4.4: Stereomikroskopische Aufnahmen der Referenzproben M280B, M280C und M280K nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)

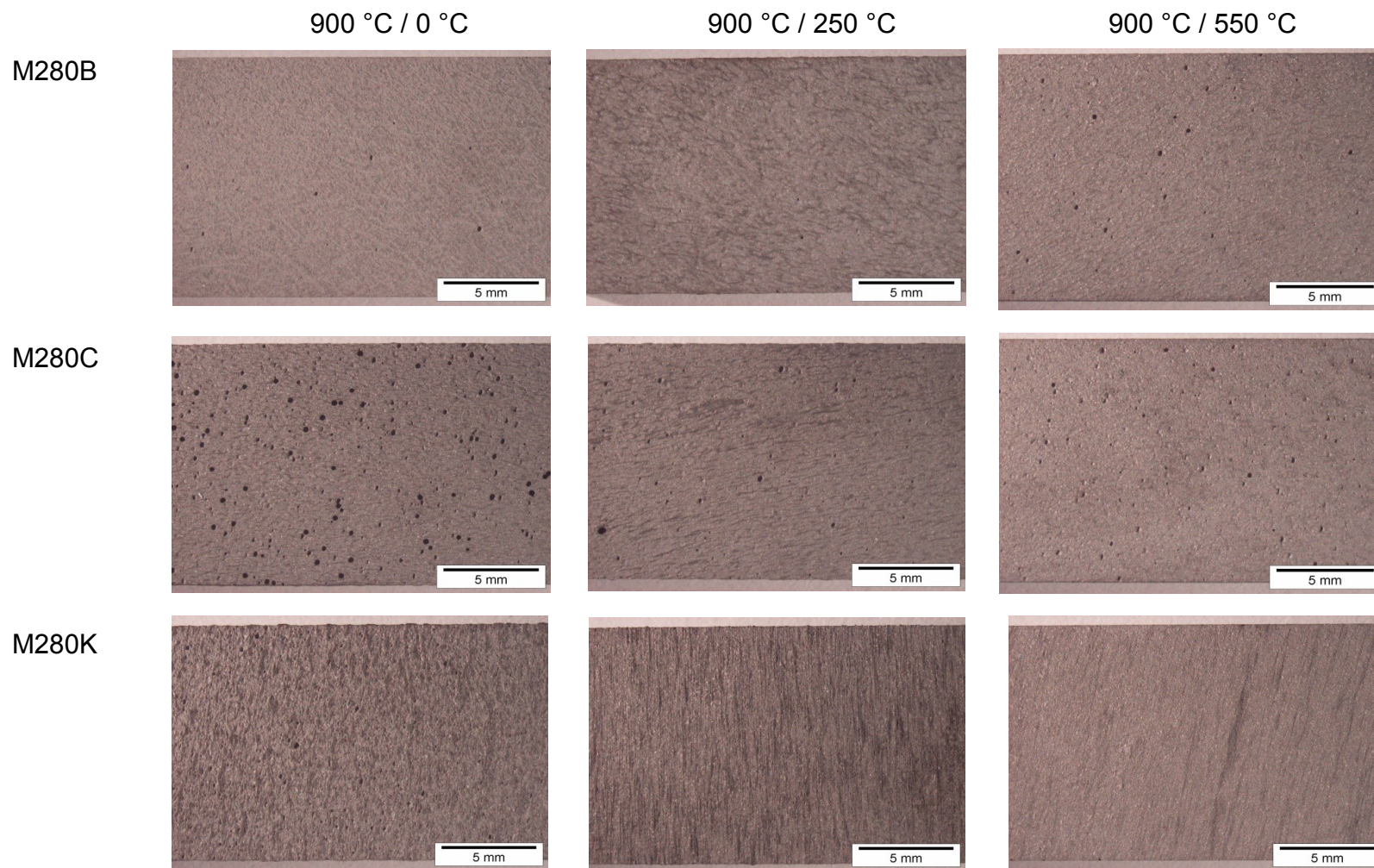


Tabelle 4.5: Stereomikroskopische Aufnahmen der Versuchslegierungen VL1, VL2 und VL3 nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)

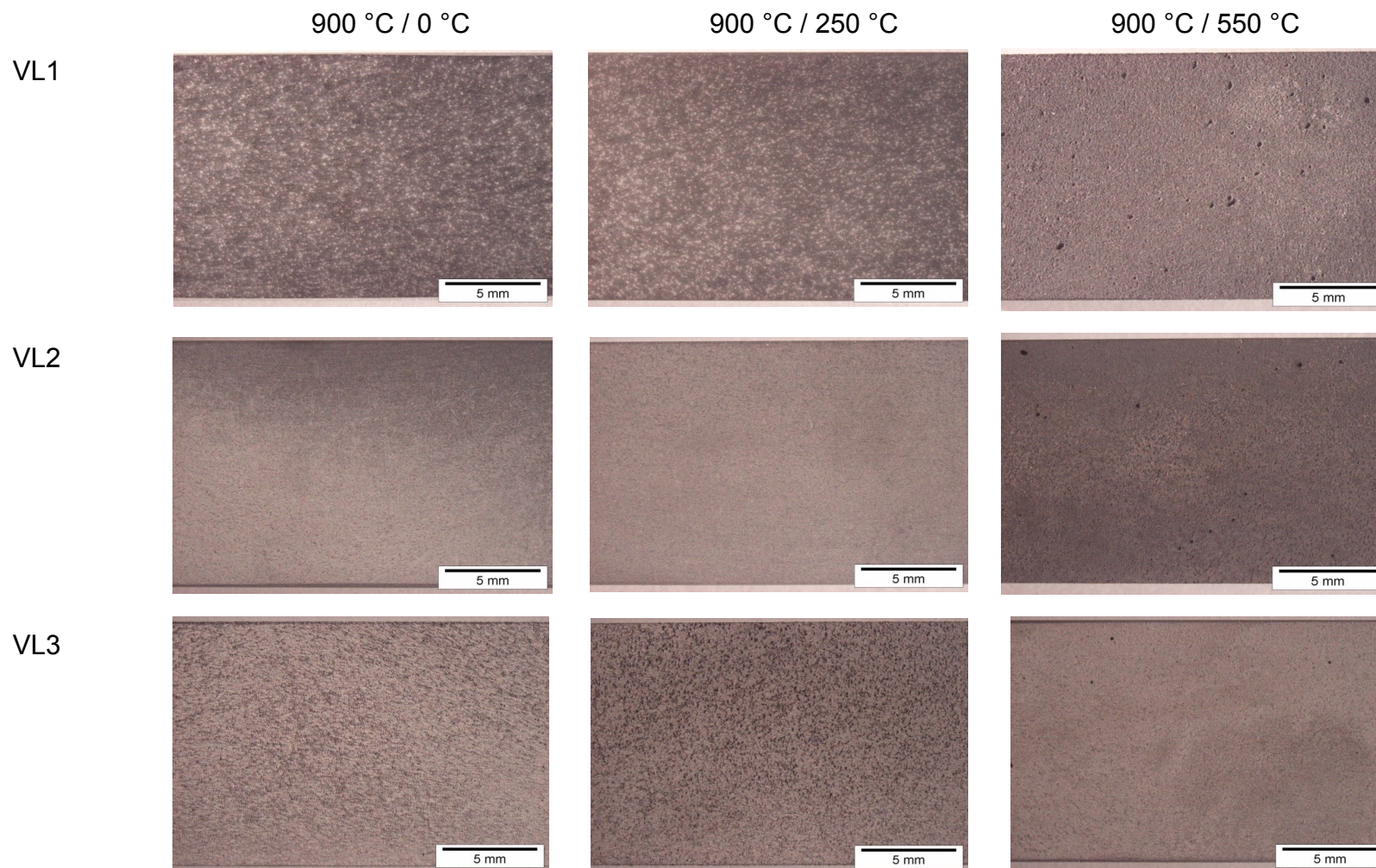
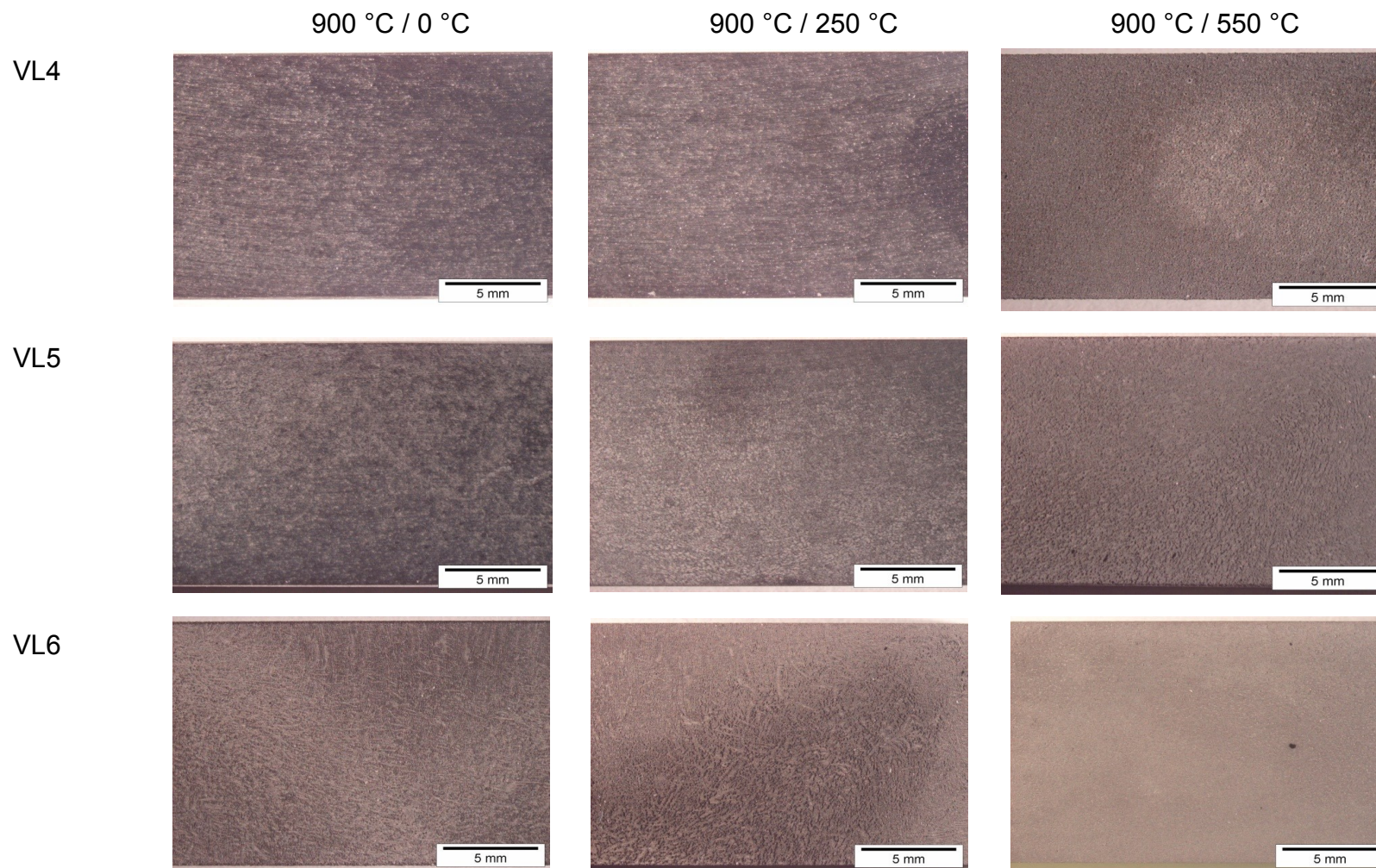


Tabelle 4.6: Stereomikroskopische Aufnahmen der Versuchslegierungen VL4, VL5 und VL6 nach Auslagerung in 5 %iger Essigsäurelösung, siedend, 24h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)



4.2 Elektrochemische Untersuchungen

Im folgenden Abschnitt werden die elektrochemischen Untersuchungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und der Ergebnisse in Form von Stromdichte-Potentialkurven behandelt. Darüber hinaus wird auch die Art des Korrosionsangriffs analysiert.

4.2.1 Reproduzierbarkeit

Am Beginn jeder Untersuchung erfolgte die Messung des Ruhepotentials für eine Dauer von 60 Minuten. Zur Darstellung der Streuung der Ergebnisse wurden drei Proben herangezogen, welche je eine schlechte, mäßige und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit repräsentieren. In Abbildung 4.5 sind die Ruhepotentiale der Werkstoffe M300, M280B und VL1 jeweils bei der höchsten Anlasstemperatur dargestellt, wobei sich die Potentiale in der für niedriglegierte Stähle üblichen Bandbreite befinden.

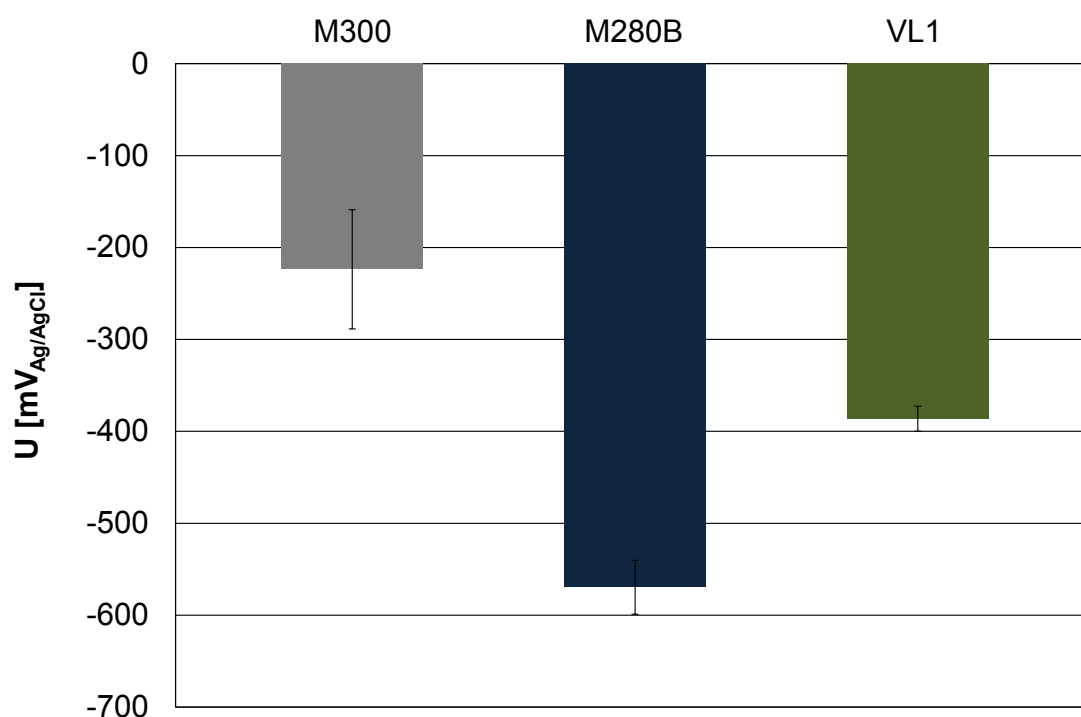


Abbildung 4.5: Ruhepotentiale der Werkstoffe M300, M280B und VL1 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

Für die Analyse der Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Stromdichte-Potentialkurven wurden ebenfalls dieselben drei Werkstoffe herangezogen. Die Abweichungen der

Kurven bei einem Werkstoff sind sehr gering und liegen in einem üblichen Streubereich (Abbildung 4.6). Somit können die Ergebnisse dieser Untersuchungsart als gut reproduzierbar bezüglich der Aussagekraft über die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe bewertet werden.

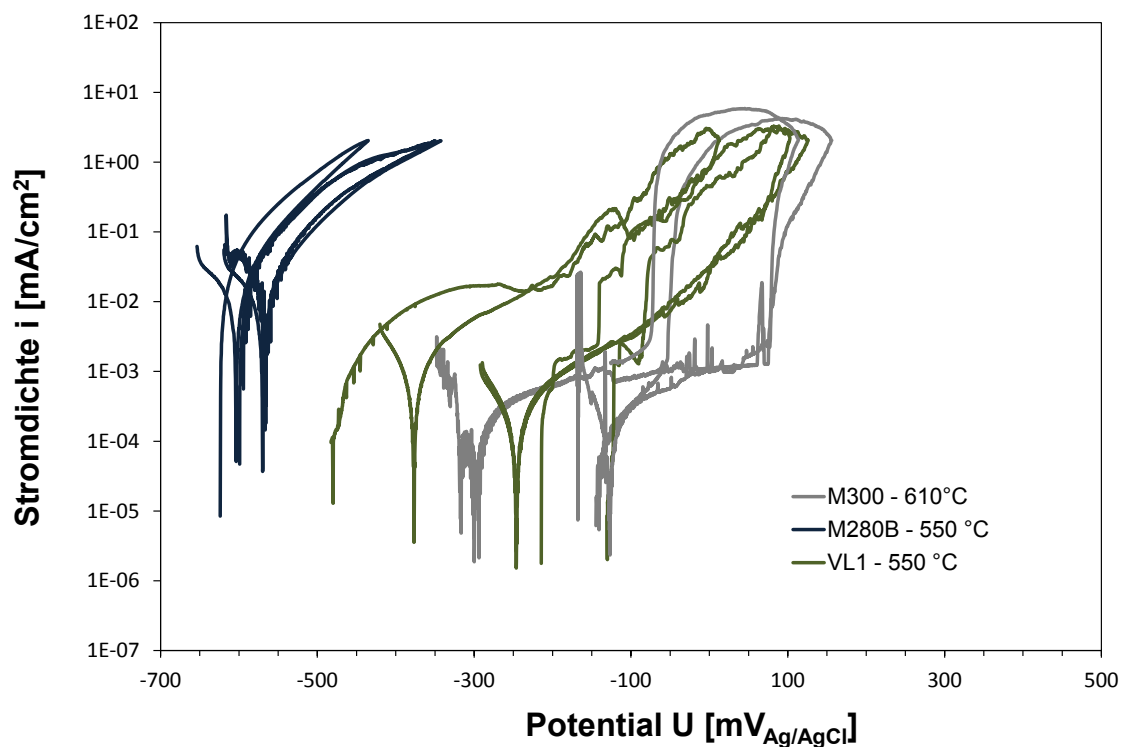


Abbildung 4.6: Stromdichte-Potentialkurven der Werkstoffe M300, M280B und VL1 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

4.2.2 Stromdichte-Potentialkurven

In Abbildung 4.7 bis Abbildung 4.18 sind die gemessenen Stromdichte-Potentialkurven aller Werkstoffe dargestellt. Die drei Referenzlegierungen M300, M303 und M303HH zeigen für alle Wärmebehandlungszustände einen ausgeprägten Passivbereich, welcher vor allem auf deren hohen Chromgehalt zurückzuführen ist. Alle sieben Kurven haben zudem ein hohes Lochkorrosionspotential. Die Referenzlegierungen M280B, M280C und M280K zeigen, wie erwartet, keinen Passivbereich und werden bereits bei Potentialen unter -500 mV gegen Ag/AgCl angegriffen. Die sechs Versuchslegierungen zeigen, wie bereits bei den Auslagerungsuntersuchungen, ein sehr unterschiedliches Korrosionsverhalten. Während die hoch angelassenen Werkstoffe jeweils sehr niedrige

Korrosionspotentiale besitzen, können die beiden anderen Wärmebehandlungszustände eine teilweise Passivität aufweisen. Die oftmals lang gezogenen Kurven, wie sie zum Beispiel in Abbildung 4.15 zu sehen sind, können auf eine latente, aber begrenzte aktive Auflösung zurückgeführt werden, die erst bei höheren Potentialen zum Erreichen der Umkehrstromdichte führt und dadurch fälschlicherweise als Passivbereich interpretiert werden könnte.

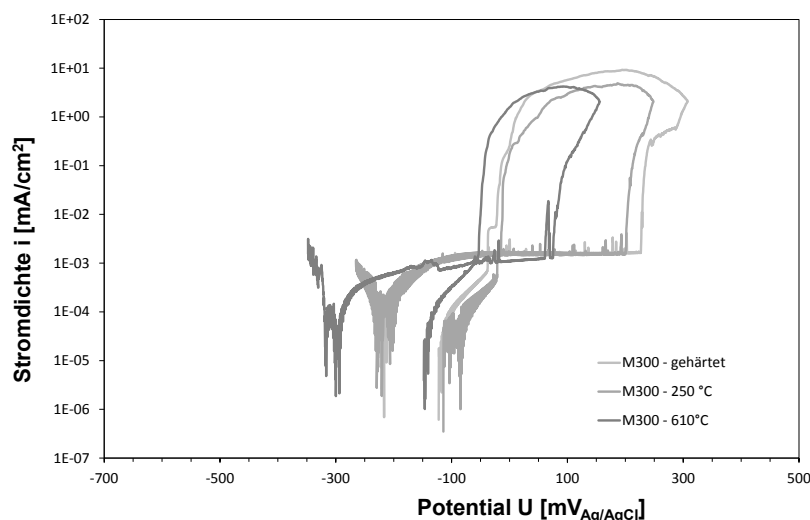


Abbildung 4.7: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff M300 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23°C , 600 mV/h

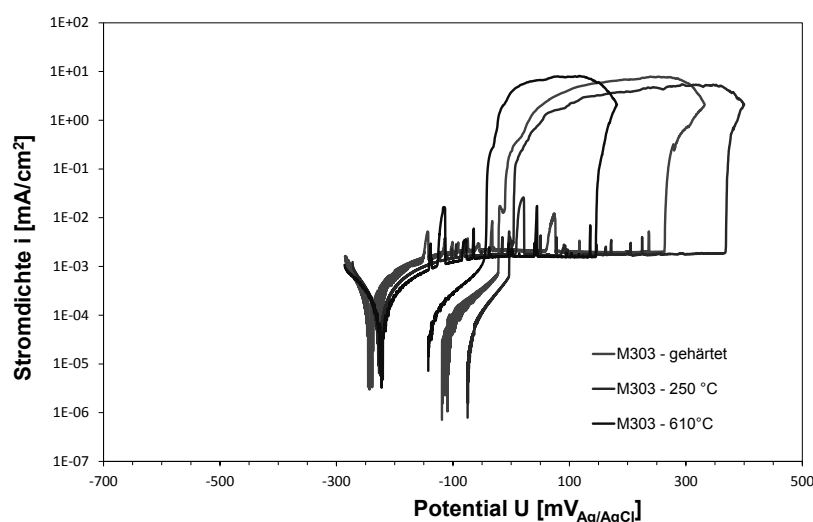


Abbildung 4.8: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff M303 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23°C , 600 mV/h

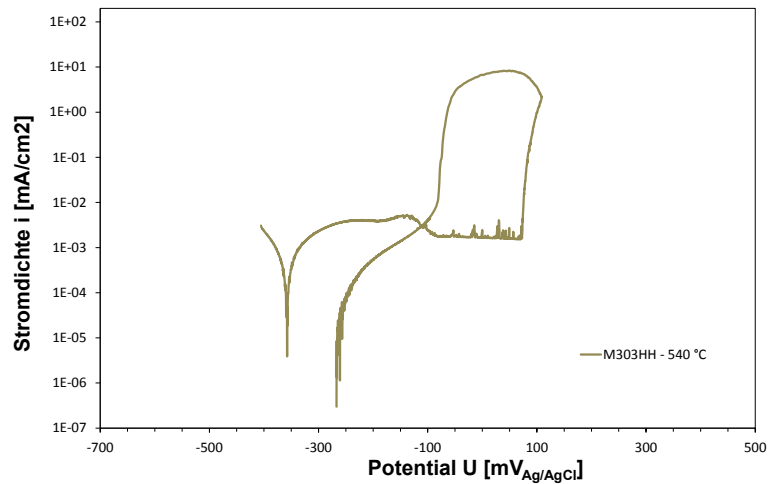


Abbildung 4.9: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff M303HH in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

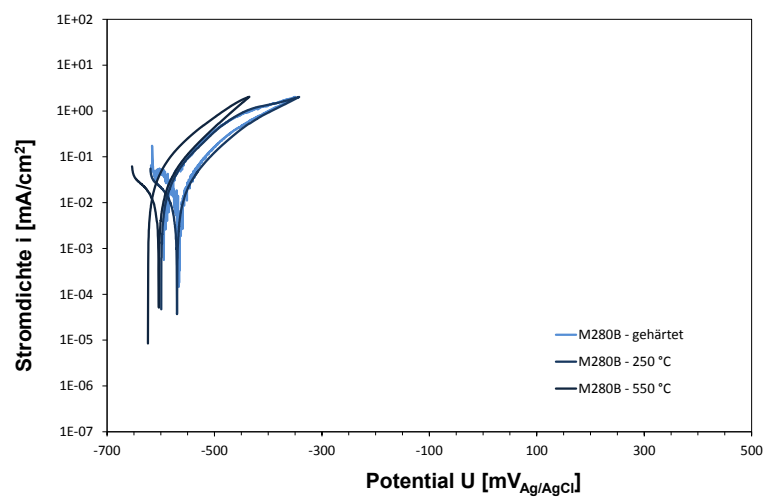


Abbildung 4.10: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff M280B in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

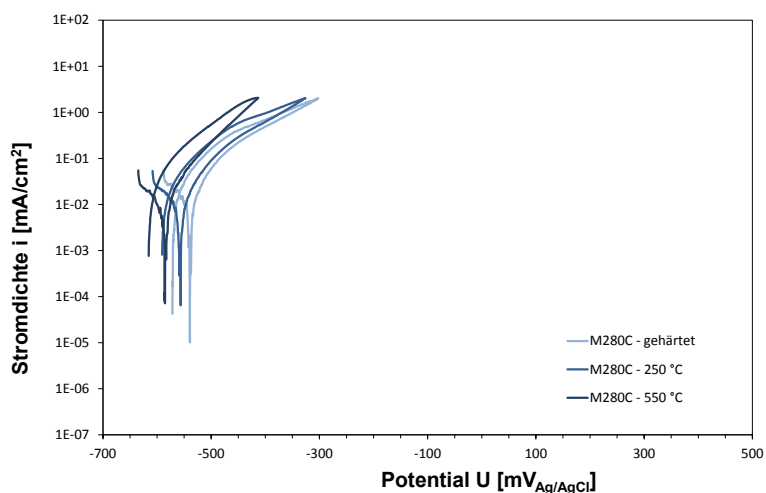


Abbildung 4.11: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff M280C in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

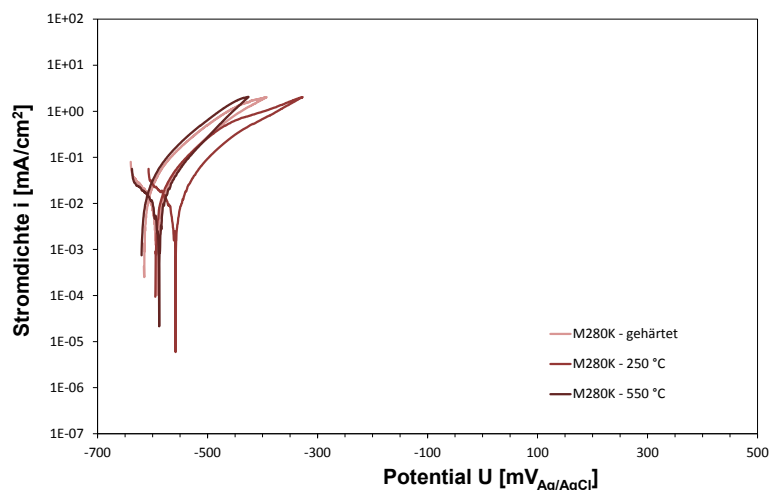


Abbildung 4.12: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff M280K in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

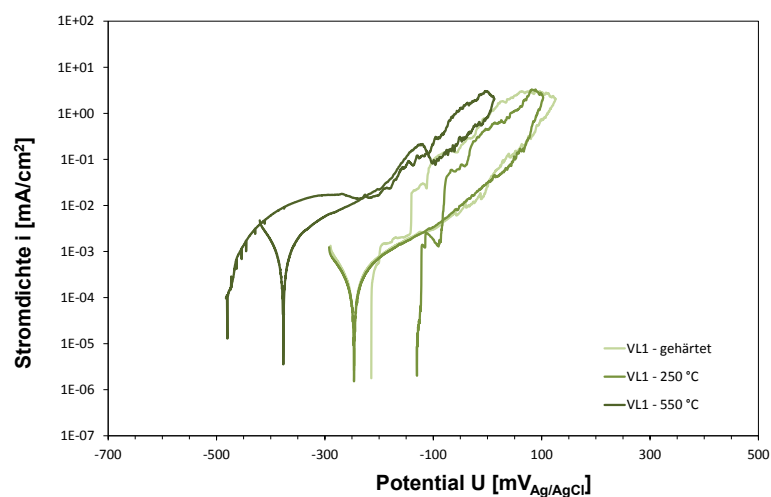


Abbildung 4.13: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff VL1 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

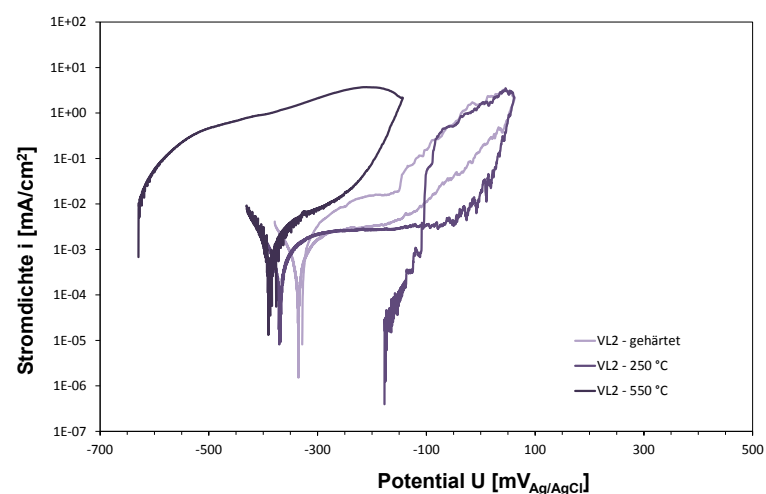


Abbildung 4.14: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff VL2 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

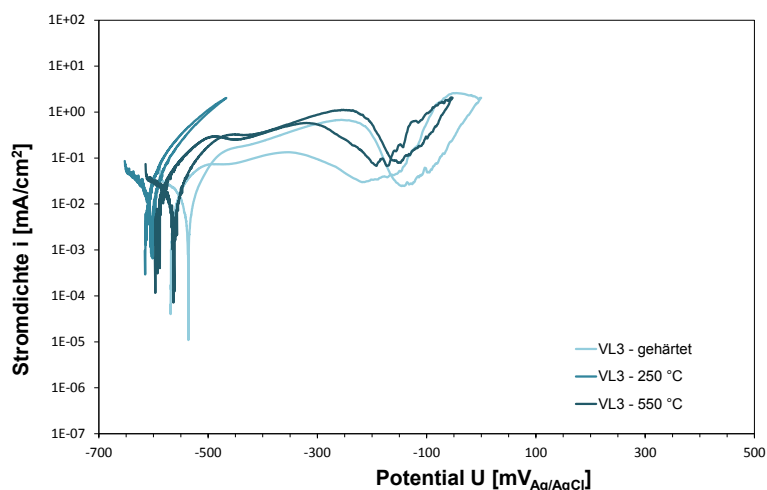


Abbildung 4.15: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff VL3 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

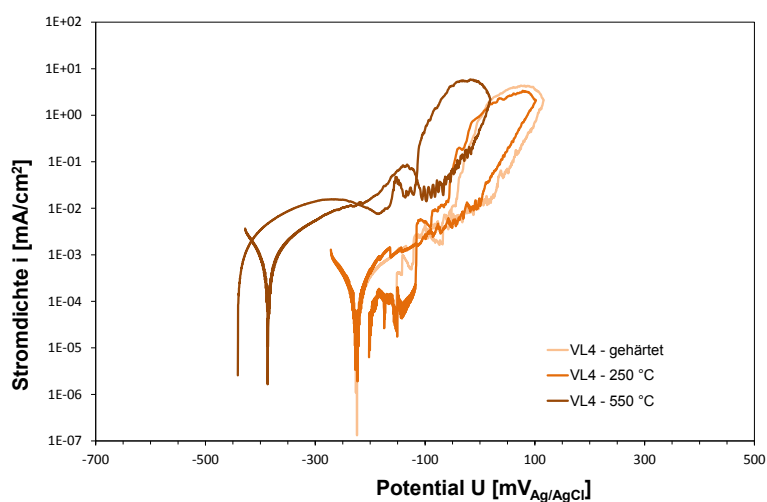


Abbildung 4.16: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff VL4 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

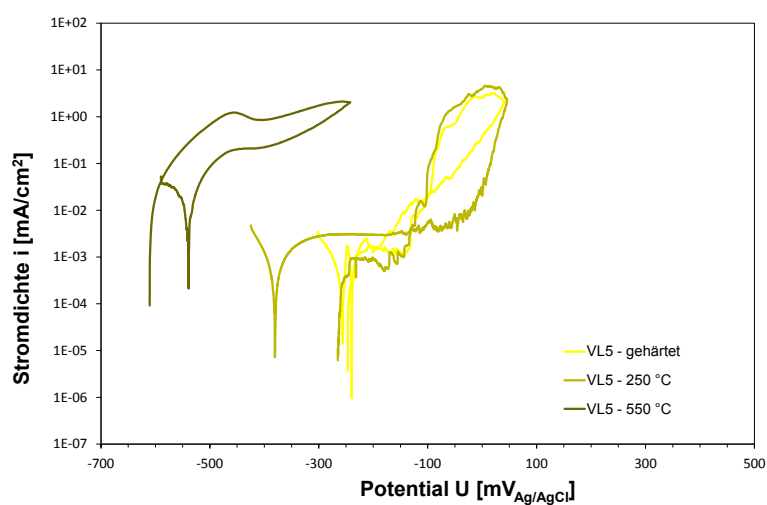


Abbildung 4.17: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff VL5 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

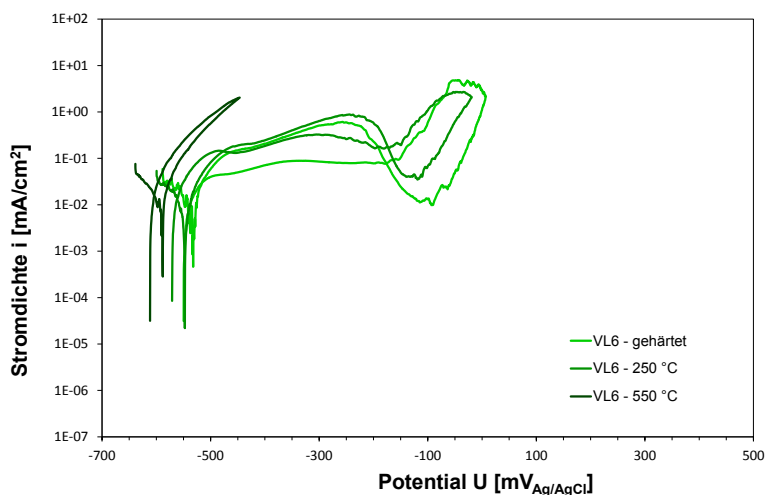


Abbildung 4.18: Stromdichte-Potentialkurve vom Werkstoff VL6 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

4.2.3 Art des Korrosionsangriffs

Für die optische Beurteilung des Korrosionsangriffs wurden auch von den elektrochemisch untersuchten Proben stereomikroskopische Bilder angefertigt. Tabelle 4.7 bis Tabelle 4.10 zeigen alle angegriffenen Werkstoffoberflächen gereiht nach Werkstoffart und Wärmebehandlung.

Die Referenzlegierungen M300, M303 und M303HH zeigen eine sehr ähnliche Art des Korrosionsangriffs. Diese Proben werden, wie in Tabelle 4.7 dokumentiert, nur durch Lochkorrosion angegriffen. Da die Werkstoffoberfläche zwischen den Löchern keine Korrosion zeigt, kommt dem Angriff durch gleichförmige Korrosion hier keine Bedeutung zu. Bei den drei anderen Referenzlegierungen, M280B, M280C und M280K, ist jedoch ein starker Angriff durch gleichförmige Korrosion zu beobachten. Aufgrund dessen, dass es bei diesen Werkstoffen auch zu keiner Ausbildung eines Passivbereichs kommt, spielt der Angriff durch Lochkorrosion hier keine Rolle.

Die Grenze hinsichtlich der Anwendbarkeit bezüglich der Korrosionsbeständigkeit der Versuchslegierungen wird in den Abbildungen der Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 gezeigt. Während die jeweils ersten fünf abgebildeten Proben dieser Tabellen durch Lochkorrosion angegriffen wurden, zeigen die letzten vier Abbildungen einen deutlichen Angriff durch gleichförmige Korrosion, welcher an dem gleichmäßig angegriffenen kreisförmigen Prüfbereich zu erkennen ist.

Tabelle 4.7: Stereomikroskopische Aufnahmen der Referenzproben M300, M303 und M303HH in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)

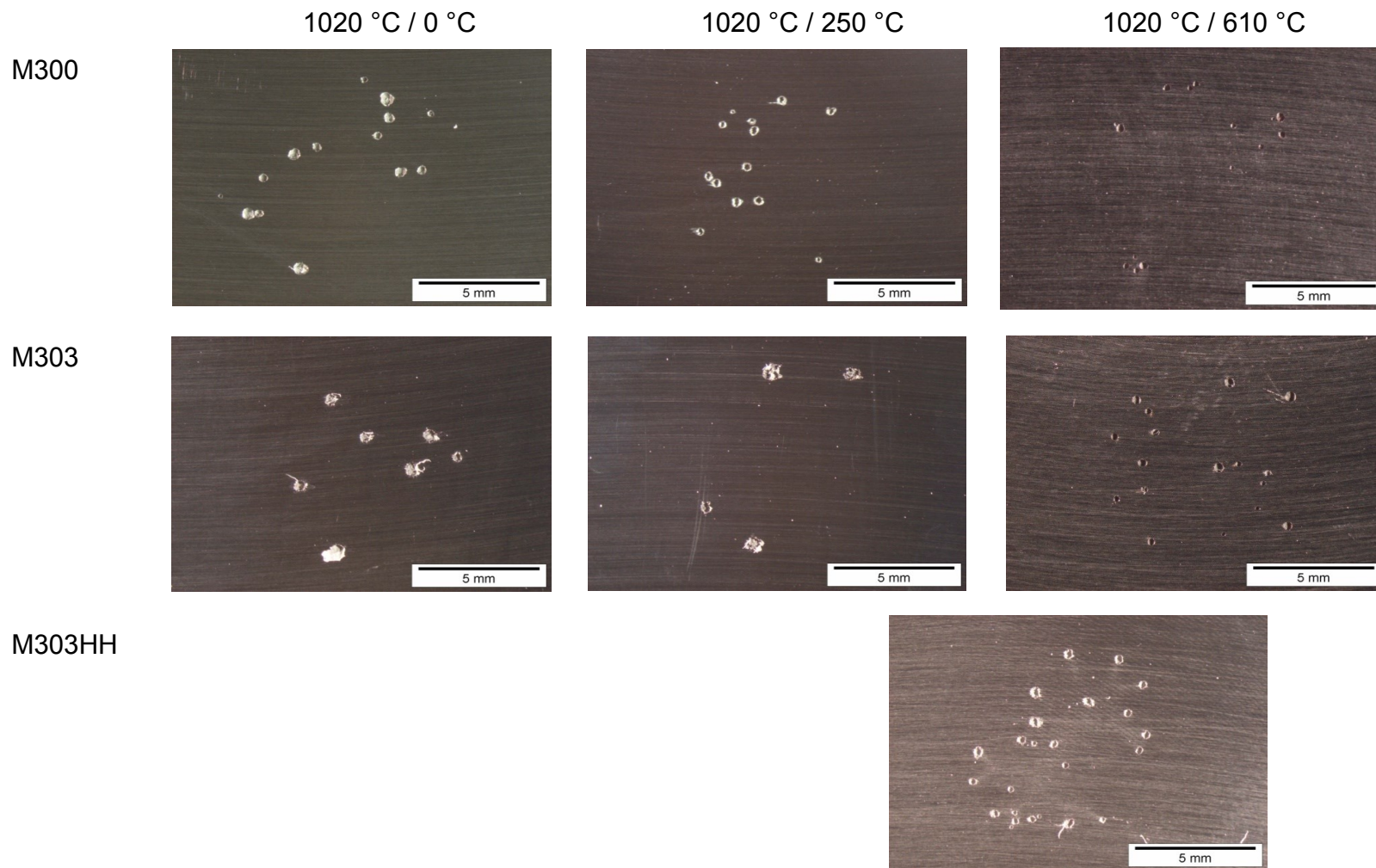


Tabelle 4.8: Stereomikroskopische Aufnahmen der Referenzproben M280B, M280C und M280K in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)

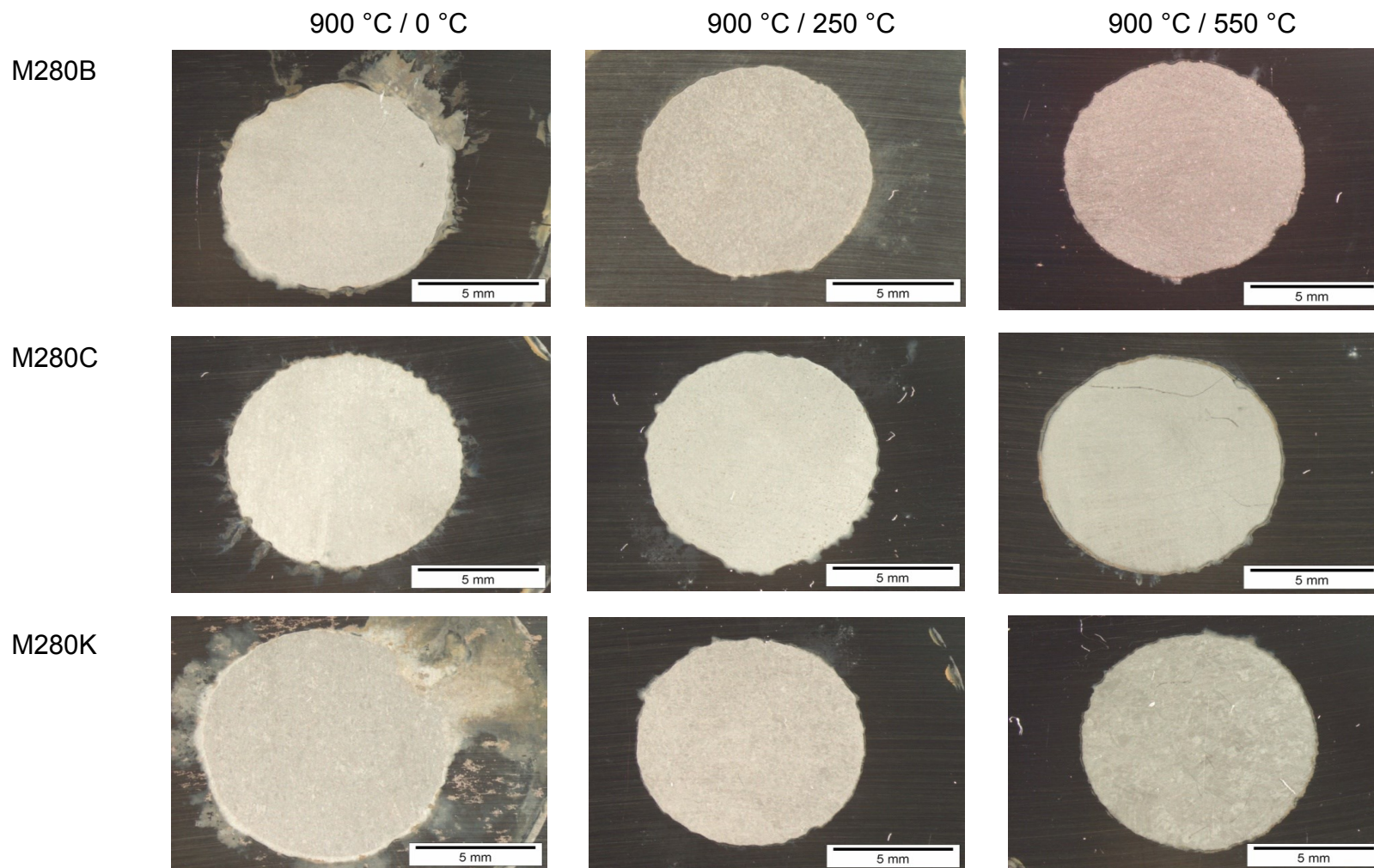


Tabelle 4.9: Stereomikroskopische Aufnahmen der Versuchslegierungen VL1, VL2 und VL3 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)

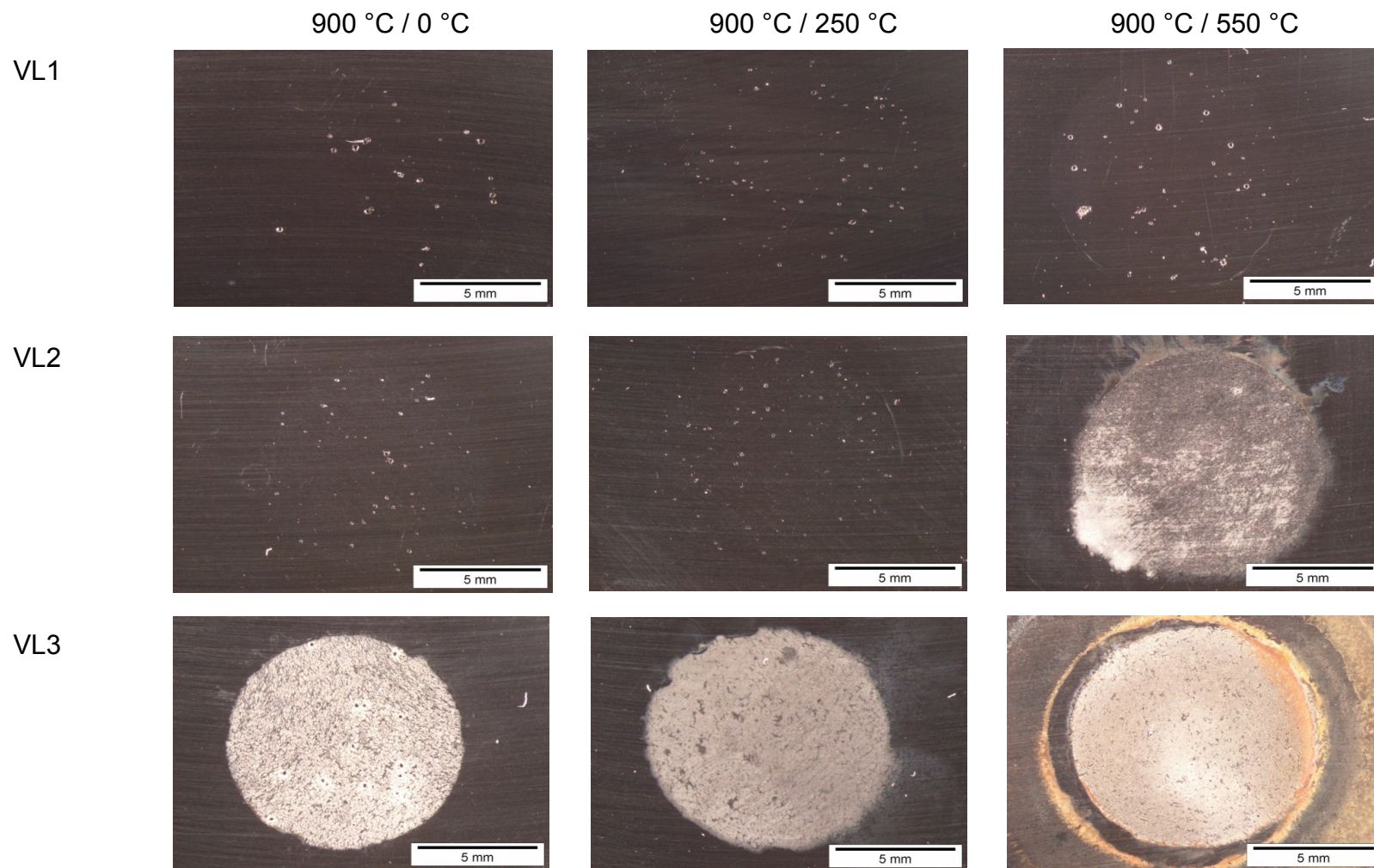
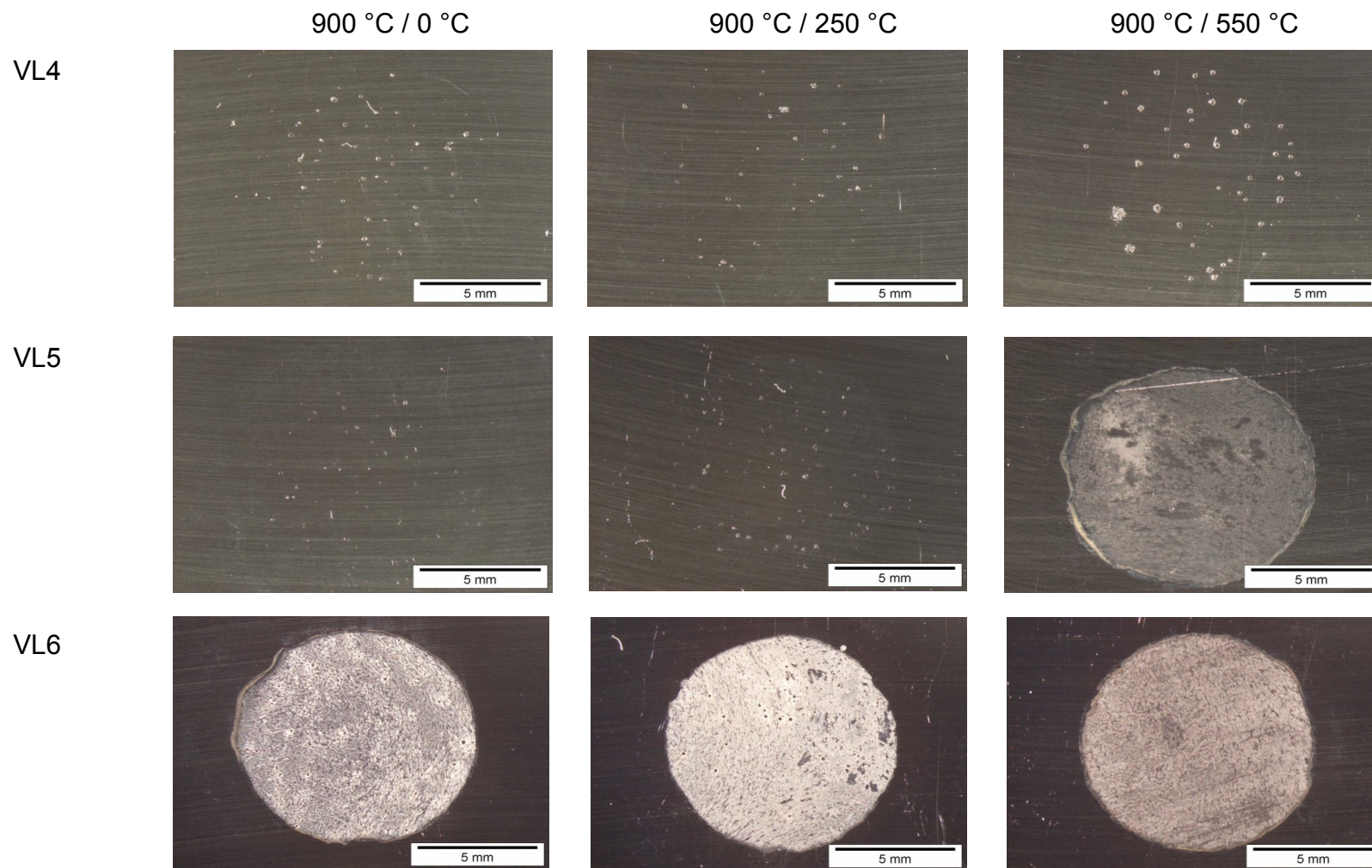


Tabelle 4.10: Stereomikroskopische Aufnahmen der Versuchslegierungen VL4, VL5 und VL6 in künstlichem Meerwasser, belüftet, pH4, 23 °C, 600 mV/h

Wärmebehandlung (Austenitisierungstemperatur/Anlasstemperatur)



Für die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden vier verschiedene Proben ausgewählt. Die Referenz M280B und die Versuchslegierung VL1 wurden jeweils im hoch angelassenen Zustand untersucht. Für die Werkstoffe VL3 und VL6 hingegen, wurden alle drei Wärmebehandlungszustände ausgewählt, da diese Versuchslegierungen den größten Korrosionsangriff zeigten.

Abbildung 4.19 zeigt die Aufnahme der Versuchslegierung VL3 im gehärteten Zustand. Diese Darstellung soll nochmals die Richtigkeit der aus den stereomikroskopischen Aufnahmen beobachteten Angriffsarten bestätigen. Auch hier wird ein Angriff sowohl durch Lochkorrosion als auch durch gleichförmige Korrosion beobachtet. Örtlich sind Bereiche an der Oberfläche zu erkennen, die noch nicht angegriffen wurden.

Die Legierung VL3 wird auch in Abbildung 4.20 dargestellt, jedoch im hoch angelassenen Zustand. Hier treten ebenso Mischformen aus Lochkorrosion und gleichförmigem Angriff auf. Bei der Darstellung des Loches kann man Korrosionsprodukte mit Rissen erkennen. An der Oberfläche, wo das Medium den Werkstoff gleichförmig angegriffen hat, ist ein kleines Teilchen zu sehen, bei dem es sich um eine Ausscheidung handeln könnte. Die EDX-Analyse dieses Teilchens lässt erahnen, dass es dabei höchst wahrscheinlich um eine Ausscheidung in Form eines Chromkarbids handelt.

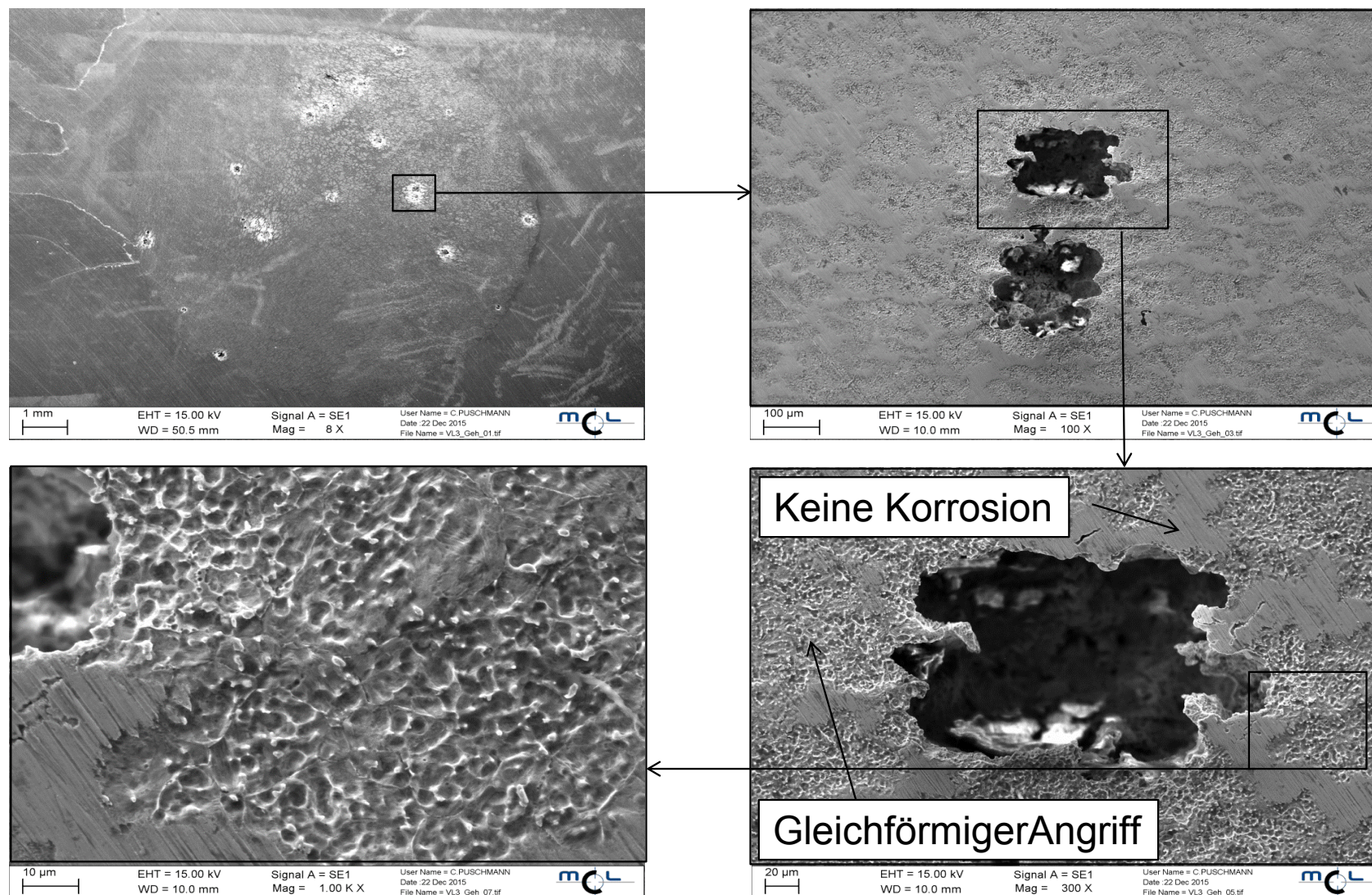


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen des elektrochemisch untersuchten Werkstoffes VL3 im gehärteten Zustand

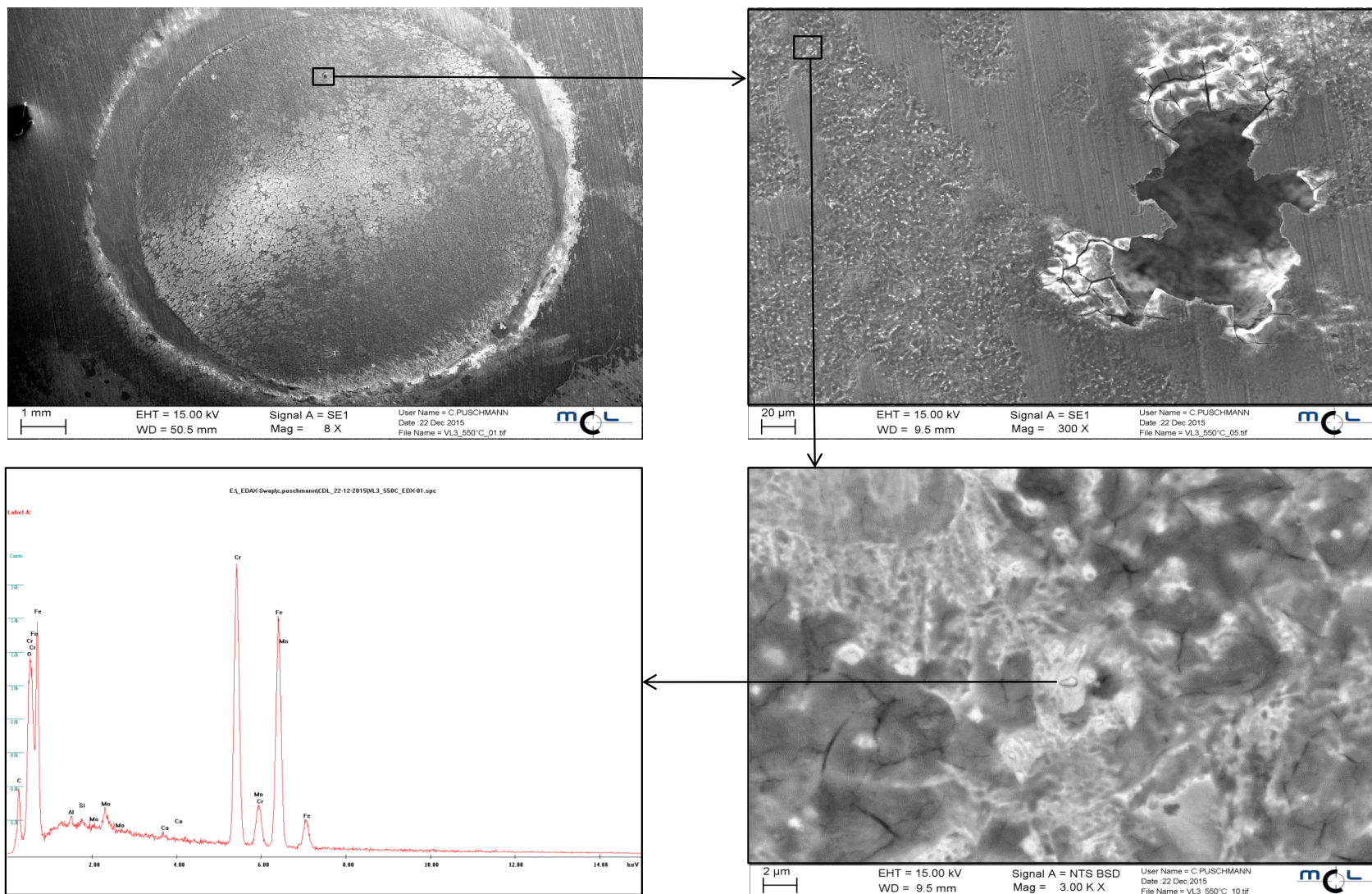


Abbildung 4.20: REM-Aufnahmen des elektrochemisch untersuchten Werkstoffes VL3 im hoch angelassenen Zustand

5. Diskussion

5.1 Auslagerungsuntersuchungen

Die Prüfung der Werkstoffe durch eine 24-stündige Auslagerung in siedender 5 %iger Essigsäurelösung brachte sehr eindeutige Ergebnisse hervor. Die Einflüsse der Legierungsgehalte an Chrom und Molybdän erwiesen sich als entscheidend für das Korrosionsverhalten der untersuchten Werkstoffe. Trotz der aggressiven Versuchsbedingungen erzielte vor allem die Legierung VL4 im gehärteten sowie im niedrig angelassenen Zustand eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Dies ist sowohl auf den hohen Chromgehalt von 14,5 %, als auch auf den Molybdängehalt von 0,7 % zurückzuführen und stimmt mit den theoretischen Grundlagen der Literatur sehr gut überein [34, 35, 38]. Auch die Werkstoffe VL1, VL2 und VL5 im gehärteten und niedrig angelassenen Zustand zeigen eine gute Korrosionsbeständigkeit. Obwohl sich die Abtragsraten teilweise um den Faktor 100 von jenen der Legierung VL4 unterscheiden, können sie trotzdem noch für viele Anwendungen akzeptable Werte aufweisen. Die Werkstoffe VL3 und VL6 hingegen, scheiden aufgrund ihres geringen Chromgehaltes hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit aus.

Besonders auffallend an den Ergebnissen sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Wärmebehandlungen. Wie bereits erwähnt, erwiesen sich die gehärteten Werkstoffe ohne Anlassbehandlung als die Korrosionsbeständigsten. Große Unterschiede bezüglich der Abtragsraten zeigten die hoch angelassenen Werkstoffe. Dabei wurde ein gegenteiliger Effekt der Legierungselemente bei den hoch angelassenen Versuchslegierungen festgestellt. Anders als bei den gehärteten und niedrig angelassenen Proben, verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit mit steigenden Chrom- und Molybdängehalten. Abbildung 5.1 zeigt den exponentiellen Abfall der Abtragsraten. Der Grund für den negativen Einfluss dieser Legierungselemente bei hohen Anlasstemperaturen ist die Bildung von Ausscheidungen in diesen Temperaturbereichen. Die Bildung von Ausscheidungen führt dazu, dass der Matrix Legierungselemente entzogen werden und ein inhomogenes Gefüge mit, durch Korrosion bevorzugt angegriffenen, Schwachstellen entsteht.

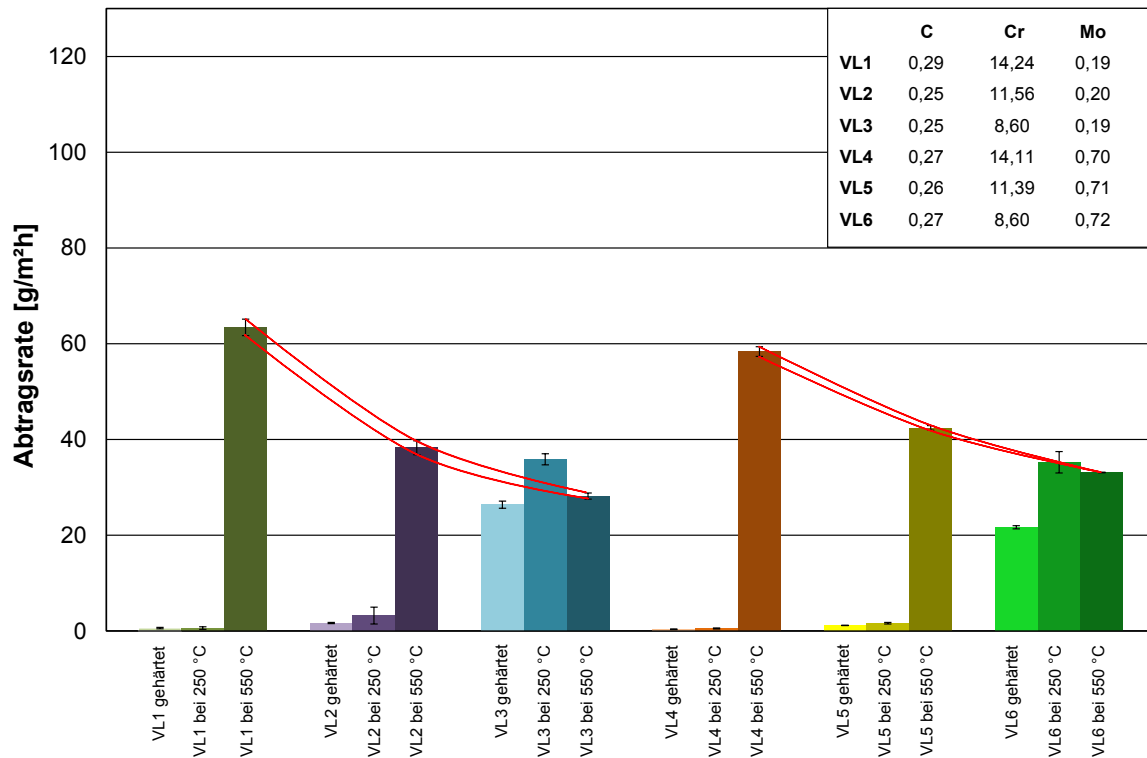


Abbildung 5.1: Abtragsraten der Versuchslegierungen mit Kennzeichnung des konträren Verhaltens der hoch angelassenen Werkstoffe

Der Angriff durch die verdünnte Essigsäurelösung zeigt sich in erster Linie in Form einer gleichförmigen Korrosion. Lochkorrosion kann aufgrund der fehlenden Chloridionen in der Lösung ausgeschlossen werden. Die Oberflächenbeschaffenheit der ausgelagerten Werkstoffe spiegelt die Ergebnisse bezüglich des Massenverlusts gut wider. Vor allem die hoch angelassenen Werkstoffe weisen eine sehr raue und gleichmäßig angegriffene Oberfläche auf.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Legierungen VL3 und VL6 aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen für den Einsatz in korrosiven Medien ausscheiden. Aufgrund des konträren Verhaltens der höher angelassenen Werkstoffe wären weitere Untersuchungen mit geringeren Legierungsgehalten von Interesse, um herauszufinden, ob sich die Abtragsraten weiter senken lassen. Eine weitere Option wären auch Auslagerungsuntersuchungen mit einer aggressiveren Lösung, um das Verhalten der Werkstoffe VL1, VL2, VL4 und VL5 bezüglich gleichförmiger Korrosion und der daraus resultierenden Abtragsrate besser charakterisieren zu können.

5.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemische Untersuchung des Korrosionsverhaltens metallischer Werkstoffe mittels Avesta-Zelle gehört zu den Standardtests im Bereich der Korrosionsprüfung. Die Messungen lieferten größtenteils Ergebnisse, welche mit den recherchierten, theoretischen Grundlagen gut erklärbar sind. Der Einfluss der Legierungselemente stimmt weitgehend mit den in der Literatur beschriebenen Auswirkungen überein [17, 36, 37, 39, 40]. Die Versuchslegierungen zeigten mit steigendem Chromgehalt eine erwartungsgemäß bessere Korrosionsbeständigkeit. Bei den Legierungen hingegen, welche sich beim Molybdängehalt um 0,5 % unterscheiden, konnte man keinen wesentlichen Unterschied zwischen den einzelnen Stromdichte-Potentialkurven feststellen. Daher und aus Gründen der Kostenersparnis in der Herstellung der Werkstoffe, sind die Legierungen mit einem Molybdängehalt von 0,2 % zu bevorzugen. Die größten Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit zeigten die unterschiedlichen Wärmebehandlungen, welche die Meinungen in der Literatur diesbezüglich bestärken [52, 53, 54, 55]. Während die gehärteten und niedrig angelassenen Proben eine ähnliche Stromdichte-Potentialkurve und somit ein ähnliches Korrosionsverhalten zeigen, weisen die hoch angelassenen Versuchslegierungen eine viel schlechtere Korrosionsbeständigkeit auf. Dieser große Unterschied dürfte durch die verstärkte Karbidbildung im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 600 °C zu erklären sein. Aufgrund der so entstehenden chromverarmten Zonen im Werkstoff, kommt es zu einer erhöhten Korrosionsanfälligkeit [13].

Im Hinblick auf die Korrosionsart steht der Übergang zwischen dem Auftreten von gleichförmiger Korrosion oder Lochkorrosion offensichtlich in einem Zusammenhang mit elektrochemischen Parametern. Das Diagramm in Abbildung 5.2 legt nahe, dass diese Grenze bei einem Korrosionspotential von zirka -400 mV gegen Ag/AgCl zu ziehen ist. Während bei einem Korrosionspotential unterhalb dieser Grenze gleichförmige Korrosion auftritt, zeigen Werkstoffe, deren Korrosionspotential darüber liegt, Lochkorrosion.

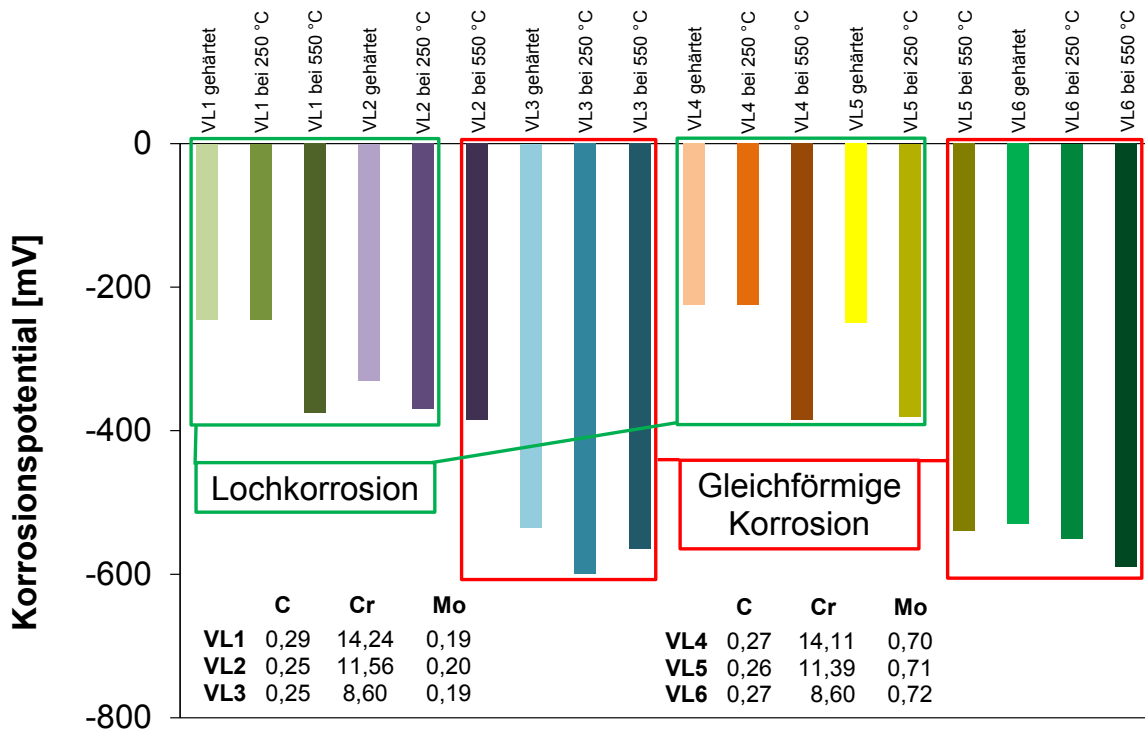


Abbildung 5.2: Darstellung der Korrosionspotentiale aller Versuchslegierungen

Hinsichtlich des Reinheitsgrades der Legierungen konnten keine essentiellen Unterschiede bezüglich des Korrosionsverhaltens festgestellt werden. Auch die vermehrten Einschlüsse in VL3 und VL5 scheinen keine großen Auswirkungen auf die Ergebnisse zu haben.

Um auf die ursprüngliche Zielsetzung zurück zu kommen, scheint aufgrund der Kosteneinsparungen im Hinblick auf die Legierungsgehalte und Wärmebehandlungen, der Werkstoff VL2 im gehärteten Zustand der beste Kompromiss zu sein. Somit können in Bezug auf die sechs unterschiedlichen Legierungskonzepte, ein Chromgehalt von 11,5 % und ein Molybdängehalt von 0,2 % als Mindestgehalte festgelegt werden.

Um eine genauere Abgrenzung bezüglich der Legierungszusammensetzung definieren zu können, wäre es sinnvoll, weitere Untersuchungen an Werkstoffen zu machen, deren Chromgehalte zwischen 8,5 und 11,5 % variieren. So wäre es möglich, weitere Kosten in der Herstellung einzusparen. Auch eine weitere Variation des Molybdängehaltes wäre hinsichtlich des Korrosionsverhaltens von Interesse.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, neue, niedriger legierte Werkstoffe hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit für den Einsatz in der Kunststoffherstellung zu untersuchen. Diese sechs kleintechnisch hergestellten Versuchslegierungen wurden in ihrer Legierungslage systematisch aufeinander abgestimmt. Die Zusammensetzungen unterschieden sich im Chrom- und Molybdängehalt und wurden mit bestehenden Stahlqualitäten der Firma Böhler Edelstahl GmbH verglichen. Alle Werkstoffe wurden im gehärteten, niedrig angelassenen und hoch angelassenen Zustand untersucht und charakterisiert.

Für die Untersuchung der Legierungen wurden zwei unterschiedliche Versuchsarten ausgewählt. Zum einen wurden die Werkstoffe anhand von Auslagerungen in 5 %iger Essigsäurelösung geprüft, und zum anderen wurden elektrochemische Messungen in synthetischem Meerwasser mit Hilfe einer Avesta-Zelle durchgeführt. Die Gefüge wurden anschließend mittels Stereomikroskop, Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop charakterisiert.

Die Ergebnisse bezüglich der Korrosionsbeständigkeit decken sich bei beiden Versuchsreihen. Als unterste Grenze für die Legierungsgehalte erwies sich ein Chromgehalt von 11,5 % und ein Molybdängehalt von 0,2 % als sinnvoll. Als weiteren wichtigen Einflussfaktor stellte sich die Wahl der Wärmebehandlung heraus. Grundsätzlich zeigen die gehärteten Legierungen die beste Korrosionsbeständigkeit. Die niedrig angelassenen Werkstoffe unterscheiden sich nur geringfügig vom Korrosionsverhalten der gehärteten. Der enorme Einfluss der Wärmebehandlungsparameter zeigt sich erst bei Betrachtung des Korrosionsverhaltens hoch angelassener Legierungen - diese zeigen eine deutlich höhere Anfälligkeit bezüglich Korrosion.

Um eine schärfere Abgrenzung bezüglich der Anwendbarkeit in der Kunststoffherstellung zu bekommen, wäre es von großem Interesse, weitere Untersuchungen an Legierungen mit unterschiedlichen Chromgehalten zwischen 8,5 und 11,5 % durchzuführen.

7. Literaturverzeichnis

- 1 B. Hiebler, Korrosions-Verschleißuntersuchungen an Kunststoffformenstählen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2005.
- 2 Z.D. Caliskanoglu, W. Liebfahrt, Eigenschaften und Herstellung moderner Werkzeugstähle, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2014.
- 3 S.D. Erlach, Charakterisierung der Eigenschaften und der Mikrostruktur des stickstofflegierten korrosionsbeständigen Stahles für die Kunststoff-Verarbeitung Böhler M333 ISOPLAST, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2002.
- 4 H. Schöllnhammer, Charakterisierung von δ -Ferrit bei Erstarrung und Wärmebehandlung ausgewählter korrosionsbeständiger Kunststoffformenstähle, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2001.
- 5 K. Sammt, J. Sammer, J. Geckle, W. Liebfahrt, Development trends of corrosion resistant plastic mould steels, Proceedings of the 6th international tooling conference, Karlstad University, 2002.
- 6 M. List, Charakterisierung der Eigenschaften zweier neuer Kunststoffformenstähle, Diplomarbeit, FH Wels, 2008.
- 7 C. Dantan, Verschleißuntersuchungen an pulvermetallurgisch hergestellten Stählen unter Berücksichtigung des Korrosionsverschleißes, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2001.
- 8 B. Ilchner, Werkstoffwissenschaften, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- 9 E. Badisch, Untersuchung der zähigkeitsbestimmenden Einflussfaktoren beim korrosionsbeständigen Kunststoffformenstahl Böhler M340 ISOPLAST, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2000.
- 10 S. Wilmes, G. Zwick, Effect of niobium and vanadium as an alloying element in tool steels with high chromium content, Proceedings of the 6th International Tooling Conference, Band 2, Karlstad University, 2002.
- 11 A. Medvedeva, J. Bergström, S. Gunnarsson, P. Krakhmalev, L.G. Nordh, Influence of nickel content on machinability of a hot-work tool steel in prehardened condition, Materials and Design 32 (2011) 706-715.

- 12 R. Schneider, J. Perko, G. Reithofer, Heat Treatment of Corrosion Resistant Tool Steels for Plastic Moulding, *Materials and Manufacturing Processes* 24 (2009) 903-908.
- 13 J. Mayerhofer, *Werkstoffkunde der Stähle, Vorlesungsskriptum*, Montanuniversität Leoben, 2013.
- 14 *Edelstahlwerke Buderus AG, Handbuch der Kunststoffformenstähle*, 2002.
- 15 G. Mori, *Korrosionskunde, Vorlesungsskriptum*, Montanuniversität Leoben, 2015.
- 16 E. Wendler-Kalsche, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- 17 B. Lasinger, *Charakterisierung des Lochkorrosionsverhaltens von hochlegierten austenitischen Stählen*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2006.
- 18 H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- 19 P. Schmuki, From Bacon to barriers: A review on the passivity of metals and alloys, *Journal of Solid State Electrochemistry* 6 (2002) 145-164.
- 20 J.A. Sedriks, *Corrosion of stainless steels 2*, Wiley and Sons Verlag, New York, 1996.
- 21 C.-O. A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels – chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093-1104.
- 22 S. Haupt, H.-H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 37 (1995) 43-54.
- 23 H.-W. Hoppe, S. Haupt, H.-H. Strehblow, Combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 1 M NaOH, *Surface and Interface Analysis* 21 (1994) 514-525.
- 24 P. Marcus, J.M. Grimal, The anodic dissolution and passivation of Ni-Cr-Fe alloys studied by ESCA, *Corrosion Science* 33 (1992) 805-814.
- 25 I. Olefjord, L. Wegrelius, Surface analysis of passive state, *Corrosion Science* 31 (1990) 89-98.

- 26 D. Landolt, S. Mischler, A. Vogel, H.J. Mathieu, Chloride ion effects on passive films on FeCr and FeCrMo studied by AES, XPS and SIMS, *Corrosion Science* 31 (1990) 431-440.
- 27 V. Mitrovic-Scepanovic, B. MacDougall, M.J. Graham, The effect of Cl⁻ ions on the passivation of Fe₂₆Cr alloy, *Corrosion Science* 27 (1987) 239-247.
- 28 P. Schmutz, D. Landolt, In-situ microgravimetric studies of passive alloys: potential sweep and potential step experiments with Fe-25Cr and Fe-17Cr-33Mo in acid and alkaline solution, *Corrosion Science* 41 (1999) 2143-2163.
- 29 R.B. Inturi, Z. Szklarska-Smialowska, Localized Corrosion of Nanocrystalline 304 Type Stainless Steel Films, *Corrosion* 48 (1992) 398-403.
- 30 M. Lechtenfeld, Auswertung der rheologischen und optischen Untersuchungen während der Gelierung des Systems Gelatine/Wasser mit Hilfe der Perkolationstheorie, Dissertation, Duisburg, 2001.
- 31 S. Qian, R.C. Newman, R.A. Cottis, K. Sieradzki, Computer simulation of alloy passivation and activation, *Corrosion Science* 31 (1990) 621-626.
- 32 K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity, *Corrosion Science* 49 (2007) 42-52.
- 33 M. Bauer, On the application of corrosion resistant steels for plastic moulds, Proceedings of the 5th international tooling conference, Leoben, 1999.
- 34 R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote, U. Stolz, The passivity of iron-chromium alloys, *Corrosion Science* 29 (1989) 889-917.
- 35 H. Knote, S. Hofmann, H. Fischmeister, AES- und XPS-Untersuchungen zum Einfluß von Chrom, Nickel und Molybdän auf das Korrosionsverhalten von rostfreien Stählen in Säuren, *Lectures and Posters* 329 (1987) 292-297.
- 36 B. Kämmerer, Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der chemischen Oberflächenzusammensetzung von Chromstählen, Dissertation, Universität Augsburg, 2012.
- 37 P. Marcus, On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys, *Corrosion Science* 36 (1994) 2155-2158.

- 38 V. Vignal, J. M. Olive, D. Desjardins, Effect of molybdenum on passivity of stainless steels in chloride media using ex situ near field microscopy observations, *Corrosion Science* 41 (1999) 869-884.
- 39 P. Marcus, J. Oudar, *Corrosion mechanisms in theory and practice*, M. Dekker Inc., New York, 2002.
- 40 R. Qvarfort, Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels, *Corrosion Science* 40 (1998) 215-223.
- 41 N. Sridhar, J. Kolts, Effect of Nitrogen on the Selective Dissolution of a Duplex Stainless Steel, *Corrosion* 43 (1987) 646-651.
- 42 I. Olefjord, L. Wegrelius, The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, *Corrosion Science* 38 (1996) 1203-1220.
- 43 G.P. Halada, D. Kim, C.R. Clayton, Influence of Nitrogen on Electrochemical Passivation of High-Nickel Stainless Steels and Thin Molybdenum-Nickel Films, *Corrosion* 52 (1996) 36-46.
- 44 M. Janik-Czachor, E. Lunarska, Z. Szklarska-Smialowska, Effect on Nitrogen Content in a 18Cr-5Ni-10Mn Stainless Steel on the Pitting Susceptibility in Chloride Solutions, *Corrosion* 31 (1975) 394-398.
- 45 M.K. Ahn, H.S. Kwon, H.M. Lee, Quantitative comparison of the influence of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic Stainless Steels, *Corrosion Science* 40 (1998) 307-322.
- 46 ASTM G 46-94, Standard Guide for examination and evaluation of pitting corrosion, ASTM International, West Conshohocken, 1999.
- 47 E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, *Korrosionskunde im Experiment*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1983.
- 48 F.F. Berg, *Korrosionsschaubilder*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1965.
- 49 R. Merello, F.J. Botana, J. Botella, M.V. Matres, M. Marcos, Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels, *Corrosion Science* 45 (2003) 909-921.
- 50 G. Mori, D. Bauernfeind, Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels, *Materials and corrosion* 55 (2004) 164-173.

- 51 R.F.A. Jargelius-Petterson, Influence Behaviour and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel Alloyed with Nitrogen and Manganese, *ISIJ International* 36 (1996) 818-824.
- 52 A. Nasery Isfahany, H. Saghafian, G. Borhani, The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3931-3936.
- 53 J. Park, Y. Park, The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr-3Mo martensitic stainless steel, *Materials Science and Engineering* (2007) 1131-1134.
- 54 D.V. Edmonds, K. He , F.C. Rizzo, B.C. De Cooman, D.K. Matlock, J.G. Speer, Quenching and partitioning martensite - a novel steel heat treatment, *Materials Science and Engineering* (2006) 25-34.
- 55 A.F. Candelaria, C.E. Pinedo, Influence of the heat treatment on the corrosion resistance of the martensitic stainless steel type AISI 420, *Journal of Materials Science Letters* 22 (2003) 1151-1153.
- 56 G.T. Burstein, L.L. Shreir, R.A. Jarman, *Corrosion*, Butterworth and Heinemann, Woburn (Massachusetts), 2000.