

Die Korrosion der Metalle am Beispiel der interkristallinen Korrosion (IK)

Einführung

Korrosion leitet sich vom lateinischen *corrodere* ab, das zerfressen oder zernagen bedeutet. In technischen Zusammenhängen versteht man darunter die chemische, physikalische, vor allem aber elektrochemische Reaktion eines Werkstücks mit seiner Umgebung, bei der es sich zersetzt und seine Eigenschaften, aber auch die Umgebung beeinträchtigt werden können. Zwar sind auch Kunststoffe, Glas, Beton oder Keramik betroffen, im wesentlichen aber ist Korrosion ein Phänomen metallischer Werkstoffe. In diesem Aufsatz sollen einige Grundlagen der elektrochemischen Korrosion von Metallen und deren Anwendung am Beispiel der interkristallinen Korrosion (IK) dargestellt werden.

Rostschichten auf alten Eisenkonstruktionen, Löcher in Karosserieblechen, undicht gewordene Rohrleitungen oder Flanschverbindungen - vermutlich gehen den Industrienationen jährlich drei bis vier Prozent des Bruttosozialprodukts durch Korrosion verloren, dies sind allein in der BRD mehr als 100 Milliarden DM pro Jahr!

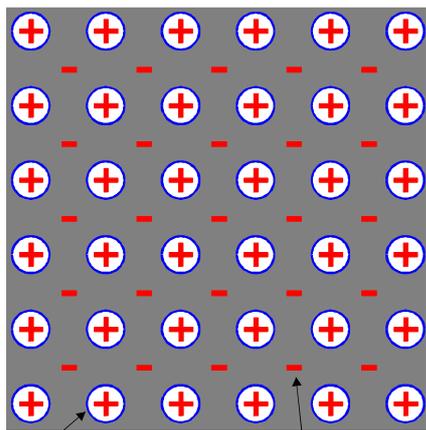
Allein in der chemischen und petrochemischen Industrie sind ein Drittel aller Ausfälle von Anlagen und etwa die Hälfte der Instandhaltungskosten auf Korrosion zurückzuführen; etwa ein Zehntel des Rohölpreises dient zur Deckung dieser Beträge. Laut einem neueren Symposiumbericht verzeichnet Rußland pro Jahr 700 größere und etwa 2000 kleinere Leckagen an Pipelines, ein Großteil davon korrosionsbedingt; 20 bis 70 Millionen Tonnen Öl beziehungsweise 7 bis 20 Prozent der russischen Produktion gelangen so pro Jahr in die Umwelt. Chemisch aggressive Wässer, Gase und Böden greifen selbst Beton an - mehr als 20 Millionen m² müssen jährlich in Deutschland saniert werden. Rund 400 Millionen Mark fallen für die Erhaltung von Brücken an, deren Bewehrung rostet. Doch die Kenntnis der zugrundeliegenden Prozesse eröffnet neue Möglichkeiten, die Schädigung hinauszuzögern.

Voraussetzungen für die elektrochemische Korrosion

Voraussetzung für die elektrochemische Korrosion ist, daß das Metall in Kontakt mit einer Flüssigkeit oder feuchter Atmosphäre, dem „Elektrolyten“ kommt. Der Elektrolyt, meist eine wässrige Lösung, z.B. eine Salzlösung oder eine Säure, muß eine bestimmte Ionenleitfähigkeit aufweisen und sein Redox-Potential muß größer als das des Metalls sein.

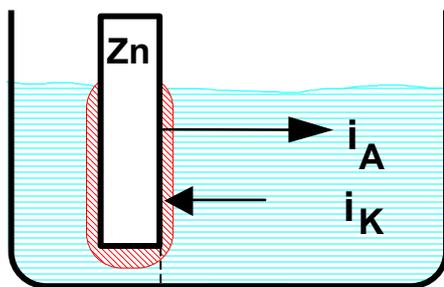
Die Ursache der Korrosion

Die meisten Metalle kommen in der Natur nicht rein, sondern in Verbindungen vor, also etwa als Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfate oder Chloride. Unter erheblichem Energieaufwand aus Erzen gewonnen, streben sie danach, mit Bestandteilen ihrer Umgebung erneut Verbindungen einzugehen, um einen erdähnlichen stabilen Zustand zu erreichen. Deshalb sind sie gegenüber reaktionsfreudigen Substanzen wie Sauerstoff und Wasser auf Dauer nicht beständig. Das ist die eigentliche Triebkraft der Korrosion. Somit ist Korrosion nicht zu verhindern, lediglich zu verzögern. Nur Edelmetalle sind im allgemeinen dauerhaft, dafür aber auch ungleich teurer.

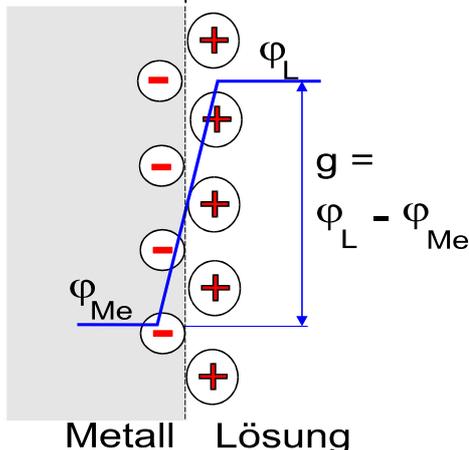


Atomrümpfe (Kationen) Elektronen "Gas"
Abb. 1: Metallbindung (schematisch)

Abb. 2a)



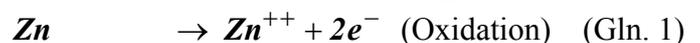
2b)



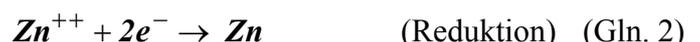
Thermodynamisch betrachtet, streben die Werkstoffe zum thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. dem bei einer gegebenen Temperatur niedrigsten Energiezustand. Solche Reaktionen laufen freiwillig ab.

Was passiert nun wenn ein Metall, z.B. ein Zn-Stab, in einen Elektrolyten taucht, s. Abb. 2a, und eine elektrochemische Halbzelle bildet? Aufgrund der Metallbindung, s. Abb. 1, bestehen Metalle nicht aus neutralen Atomen, sondern aus Kationen, die vom sog. Elektronengas umgeben sind. Auch im Elektrolyten liegt das Metall als (hydratisiertes) Kation vor. Ist nun das chemische Potential der Metallionen im Metall ($\mu_{Me^{z+},Me}$) größer als das chemische Potential der Metallionen in der Lösung ($\mu_{Me^{z+},L}$), so besteht eine Tendenz zum Übergang der Ionen vom Metall in die Lösung, da dadurch die Energie des Systems erniedrigt wird.

Da die Elektronen im Metall zurückbleiben, kommt es jedoch zu einer Ladungstrennung und damit zum Aufbau einer Potentialdifferenz ($\Delta\varphi = \varphi_L - \varphi_{Me} = g$) der sog. Galvani-Spannung, s. Abb. 2b. Nachdem eine bestimmte Anzahl von Metallionen in Lösung gegangen ist, gleichen sich die Antriebskräfte zur Hinreaktion (Lösungstendenz, $\Delta\mu$) und Rückreaktion (Ladungsausgleich, $\Delta\varphi$) aus. Es hat sich ein dynamisches Gleichgewicht und ein konstantes elektrochemisches Potential $\varphi^* = \mu + z F \varphi$ eingestellt. Die anodische Reaktion der Metallauflösung:



und die kathodische Reaktion der Metallabscheidung:



laufen gleich schnell ab. Von außen gesehen passiert scheinbar nichts mehr:



Abb. 2a,b: Entstehung der Galvani-Spannung

Abb. 2a: Elektrochemische Halbzelle

Abb. 2b: Entstehung eines Potentialsprunges an der Phasengrenze ($g = \text{Galvanispannung}$)

Das RedOx-Gleichgewicht U_{GG} einer Halbzelle kann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet werden. Diese läßt sich aus dem Gleichgewicht der elektrochemischen Potentiale ableiten und gilt daher nur für das thermodynamische Gleichgewicht. Sie lautet:

$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln a_{Me^{z+}} \quad (\text{Gln. 4})$$

U_{GG} hängt u.a. von der Aktivität der Metallionen ($a_{Me^{z+}}$) im Elektrolyten ab. Ist diese gleich 1, so ist $U_{GG} = U^0$. U^0 ist die Normalspannung, die in der Spannungsreihe der Elemente zu finden ist. Sie kann aus thermodynamischen Daten berechnet oder mit Hilfe einer geeigneten galvanischen Zelle, s.u., gemessen werden.

Wenn man in eine Halbzelle ein zweites Metall einbringt und dieses mit dem ersten leitend verbindet oder wenn man 2 Halbzellen miteinander verbindet, erhält man eine Galvanische Zelle. Ein Beispiel dafür ist das Daniell-Element, s Abb.3.

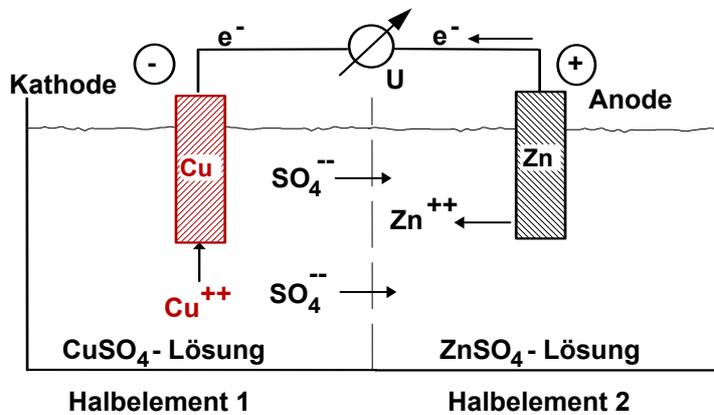
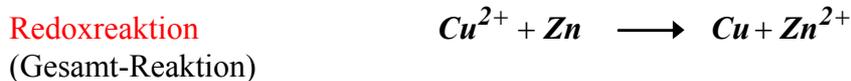
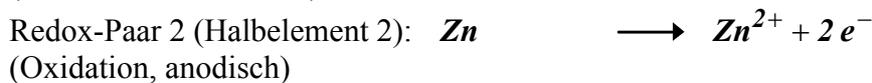
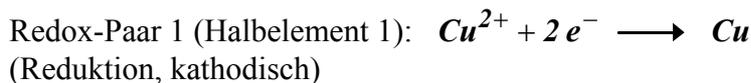


Abb. 3: Daniell-Element

An den Elektroden laufen folgende elektrochemische Reaktionen unter Stromlieferung freiwillig ab:



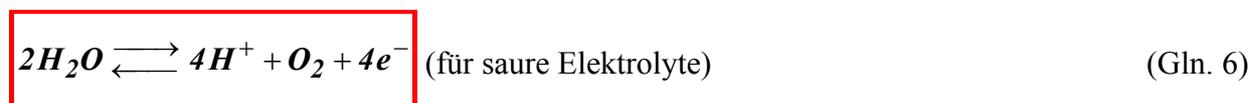
Die Gleichgewichtsspannung (Klemmspannung) dieser Zelle kann ebenfalls mit Hilfe der Nernstschen Gleichung aus der Differenz der Spannungen der beiden Halbzellen zu $U_{GG} = 1,1 V$ berechnet werden.

Tritt elektrochemische Korrosion auf, ist immer eine galvanische Zelle realisiert, d.h. es treten Redoxreaktionen auf, die freiwillig ablaufen. Die Oxidationsreaktion führt zur Auflösung des Metalls, die Reduktionsreaktion ist i.a. jedoch nicht die Abscheidung eines Metalles, sondern in den meisten Fällen die Entwicklung von Wasserstoff (Säurekorrosion) und/oder die Reduktion von Sauerstoff (Sauerstoffkorrosion).

Wasserstoffentwicklung:



Sauerstoffreduktion:



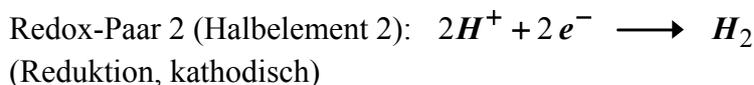
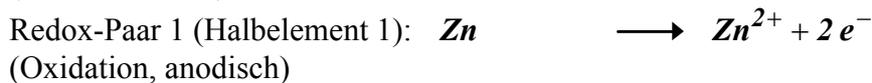
Ihre Gleichgewichtsspannungen betragen

$$U_{H_2/H^+} = -0,059 \cdot pH \quad (\text{Gln. 7})$$

$$U_{O_2/H^+} = 1,23V - 0,059V \cdot pH \quad (\text{Gln. 8})$$

Die Normalspannungen (pH = 0) betragen 0 V für die Wasserstoffelektrode (0 V_H, per Definition!) und 1,23 V_H für die Sauerstoffelektrode, d.h. sie sind höher als die der meisten Metalle. Damit können die meisten Metalle durch sie oxidiert, d.h. in Lösung gebracht (korrodiert) werden.

Zum Beispiel lauten die Redoxgleichungen für die Auflösung des Zn unter H₂-Entwicklung (Säurekorrosion):



Obige Betrachtungen gelten für das thermodynamische Gleichgewicht, d.h. den Endzustand, den das System anstrebt. Korrosion ist jedoch kein Phänomen, das im thermodynamischen Gleichgewicht auftritt, sondern das dorthin führt.

Die Strom(dichte)-Spannungs-Kurve

Will man Korrosionsvorgänge beschreiben, muß man demnach nicht nur die Thermodynamik, sondern auch die kinetischen Vorgänge berücksichtigen, die auf dem Weg zum Gleichgewicht ablaufen.

Für den Fall, daß nur der Durchtritt der Metallionen durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist (Durchtrittshemmung), gilt die Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer.

$$i = K \cdot k_{\leftarrow} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot U}{RT}} - k_{\rightarrow} \cdot c_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot U}{RT}} \quad (\text{Gln. 9})$$

Es bedeuten: K = Gleichgewichtskonstante = $\frac{k^+}{k^-}$, c_0 = Konz. der Met.Ionen bei $x = 0$

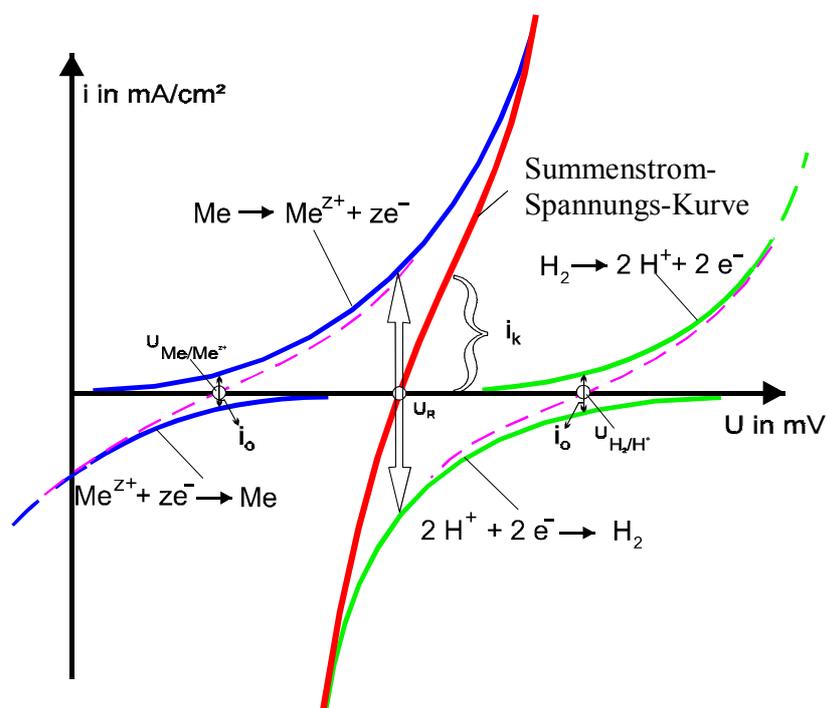
$k_{\leftarrow}, k_{\rightarrow}$ = Geschwindigkeits-Koeffizient (Hin und Rückreaktion)

α = Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$)

R, F, T = allg. Gaskonstante, Faraday-Konstante, Temperatur in K

Sie besagt, daß der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung bei Korrosionsvorgängen exponentieller Art ist $\Rightarrow i \sim e^U$. Die Stromdichte i [mA/cm²] ergibt sich danach aus der Summe der anodischen und kathodischen Teilstromdichten. Für Gleichgewichtsbedingungen liefert Gln. 9 die Nernstsche Gleichung.

Die graphische Darstellung von Gln. 9 wird als Strom(dichte)-Spannungskurve bezeichnet und zeigt die Kennlinie des untersuchten Systems, s. Abb. 4, hier am Beispiel der Säurekorrosion. Es sind jeweils die anodischen und kathodischen Teilstromdichten für ein unedles Metall (blau) und die Wasserstoffelektrode (grün) dargestellt. Die Überlagerung der beiden Halbzellen ergibt die Summen-Stromdichte-Spannungs-Kurve (rot) des Korrosionssystems. Die Korrosionsstromdichte i_k ist ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls.



i_0 = Austauschstromdichte
 U_R = Ruhepotential
 i_k = Korrosionsstromdichte

Abb. 4:
 Vollständiges Stromdichte-Spannungs-Diagramm einer unter H_2 -Entwicklung gleichmäßig korrodierenden Metallelektrode (schematisch)

Die (meßbare) Summen-Strom-Spannungskurve setzt sich zusammen aus einem anodischen Term, hier der Metallauflösung und einem kathodischen Term, hier der Wasserstoffentwicklung. Dadurch verschiebt sich die Gleichgewichtsspannung der Metallelektrode zu edleren, die der Wasserstoffelektrode zu unedleren Potentialen. Beide treffen sich im Idealfall beim „Ruhepotential“ U_R . Bei diesem Potential löst sich das Metall mit der Korrosionsstromdichte i_k anodisch auf, während eine analoge Strommenge an Wasserstoff (H_2) kathodisch gebildet wird. Das Gleichgewicht nach Gln. 3 kann sich nicht einstellen, da die dazu notwendigen Elektronen vom Wasserstoff bei dessen Reduktion verbraucht werden. Solange H^+ -Ionen in der Lösung sind, gehen Metallionen in Lösung.

Passivität:

Für viele Korrosionssysteme, insbesondere für die korrosionsbeständigen Stähle, reicht die Beschreibung der i - U -Kurve mit Gln. 9 nicht aus, da neben dem Durchtritt der Metallionen durch die Phasengrenze noch weitere Reaktionen auftreten wie z.B. der An- oder Abtransport von Teilchen zur/von der Phasengrenze oder die Bildung einer Deckschicht auf der Metalloberfläche. Dadurch ergeben sich erhebliche Abweichungen des Verlaufs der i - U -Kurve zu Abb. 4, die mathematisch noch nicht allgemein beschreibbar sind.

Ein für die Praxis sehr wichtiger Fall ist die „Passivität“. Dabei bildet sich bei einer bestimmten Elektrodenspannung eine i.a. sehr dünne Schicht, meist ein Oxid, auf der Metalloberfläche, so daß sich die Stromdichte trotz steigender Spannung wieder erniedrigt, s. Abb. 5.

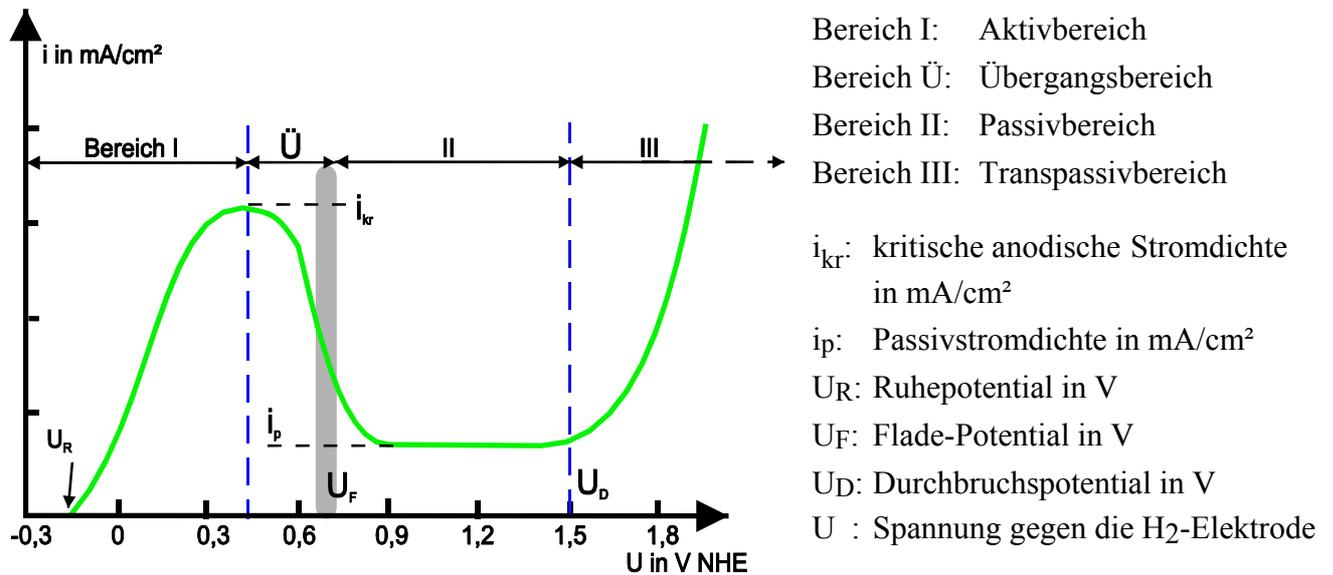
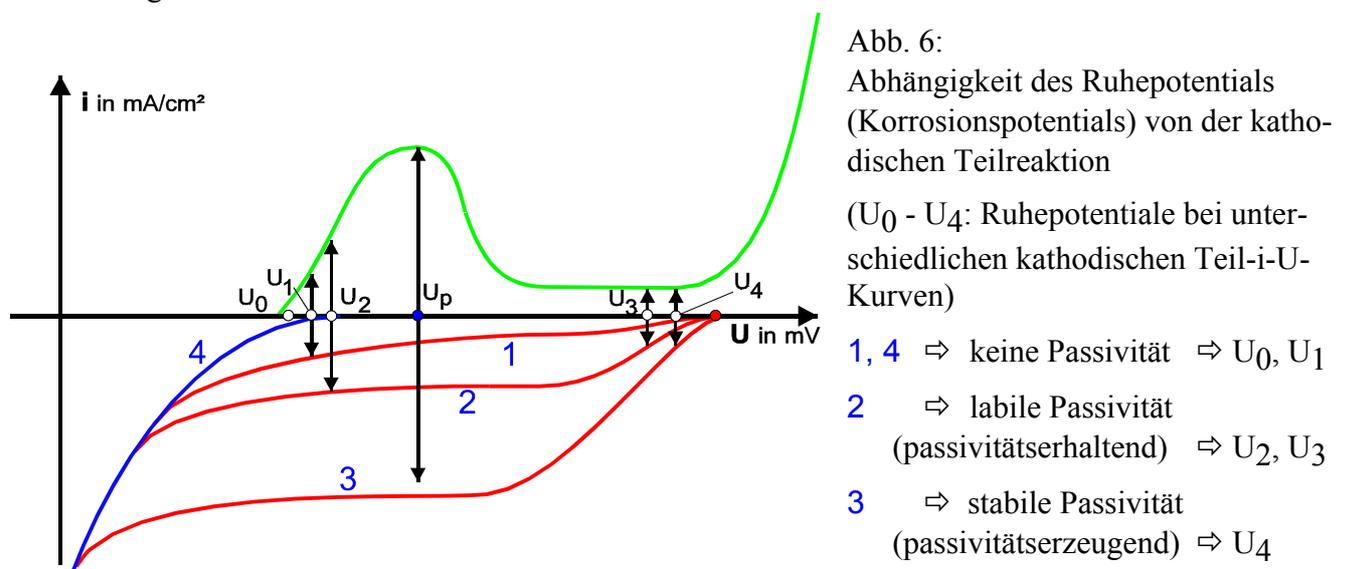


Abb. 5: Anodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der aktiv/passiven Metallaufösung

Solche anodischen Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurven zeigen viele Eisen- sowie Nickel- und Chromlegierungen. Ob sich, wie gewünscht, in einem Elektrolyten ein Ruhepotential innerhalb des Passivbereiches einstellt und damit die Korrosion extrem verlangsamt wird, hängt vom Oxidationsvermögen des Elektrolyten ab, s. Abb.6. Dort sind eine anodische Kurve für ein passivierbares Metall (grün) sowie drei kathodische Kurven der Sauerstoffreduktion (rot) und eine für die Wasserstoffentwicklung (blau) eingezeichnet. Die unterschiedlichen Kurven für die Sauerstoffreduktion entsprechen unterschiedlichen Diffusionsgrenzstromdichten, d.h., daß im Fall der Kurve 3 mehr Sauerstoff zur Reaktion an die Metalloberfläche gelangen kann als im Falle der Kurven 2 oder 1. Eine stabile Passivität stellt sich nur ein wenn beim Passivierungspotential U_p durch die kathodische Reaktion genügend Elektronen verbraucht werden, so daß das System das aktive Maximum der Metallaufösung überlaufen kann und sich erst im Passivbereich ein Ruhepotential einstellen kann. Dies gilt in Abb. 6 nur für Kurve 3.



Da für den Fall, dass das Ruhepotential eines Systems im Passivbereich liegt, die Korrosionsstromdichte praktisch zu vernachlässigen ist, war es das Ziel der Werkstoffwissenschaftler, das aktive Maximum der i - U -Kurve möglichst klein zu halten und zu möglichst unedlen Potentialen zu ver-

schieben, so daß die Passivität sich möglichst leicht einstellen konnte. Bei Stählen stellte sich dies bezüglich das Legierungselement Cr (Chrom) als ideal heraus, s. Abb. 7 und 8.

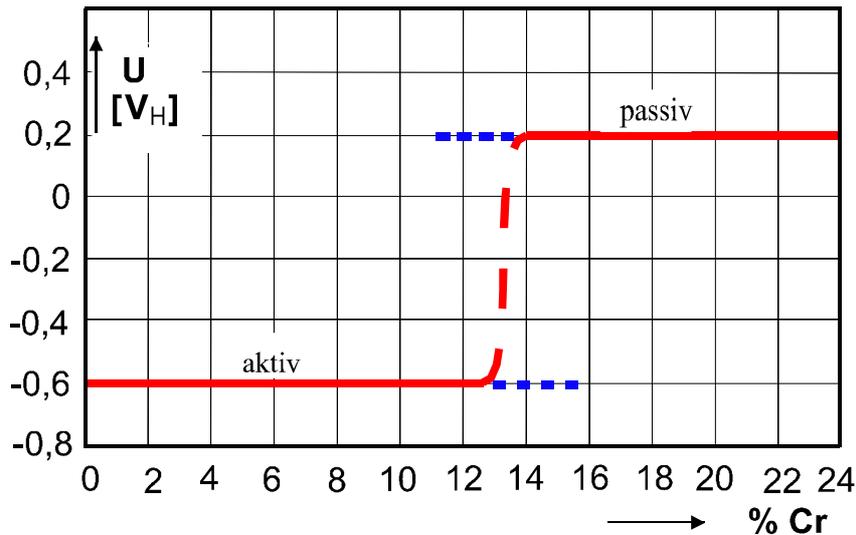


Abb. 7:
Potential von Fe-Cr-Legierungen in normaler Ferrosulfat-Lösung

Eisenlegierungen mit mehr als 13 % Cr verhalten sich in vielen Elektrolyten passiv. Deshalb haben korrosionsbeständige Stähle einen Cr-Gehalt von mindestens 13 % (Resistenzgrenze). Die Wirkung des Cr-Gehaltes auf das Korrosionsverhalten ist in Abb. 8 anhand gemessener i-U-Kurven dargestellt.

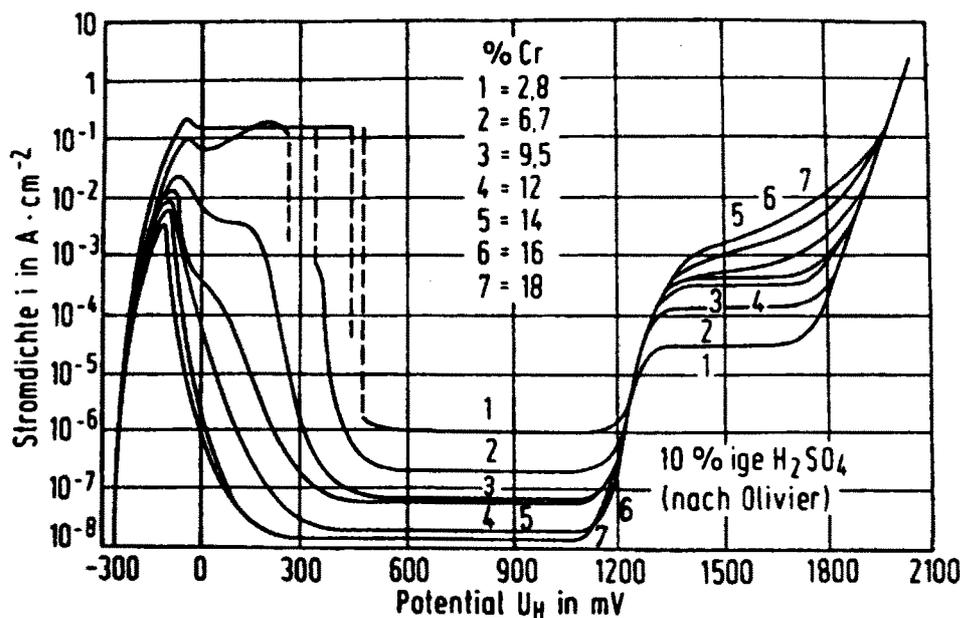


Abb. 8:
Anodische i-U-Kurven für ferritische Cr-Stähle in 10%iger H_2SO_4 bei 25°C

Interkristalline Korrosion

Trotz des hervorragenden Korrosionsverhaltens der passivierbaren Stähle, deren mengenmäßig wichtigste Vertreter die ferritischen 13% und 17 % Cr-Stähle sowie die austenitischen 18/8- Cr-Ni-Stähle (mit ca. 8% Ni) mit bekannten Markennamen wie V2A oder Nirosta sind, existieren einige Bedingungen, die zu einer u.U. sehr schnellen korrosiven Zerstörung dieser Materialien führen können. Einen dieser Korrosionsmechanismen bezeichnet man als Interkristalline Korrosion (IK) oder Kornzerfall. IK kann auch bei Titanlegierungen auftreten.

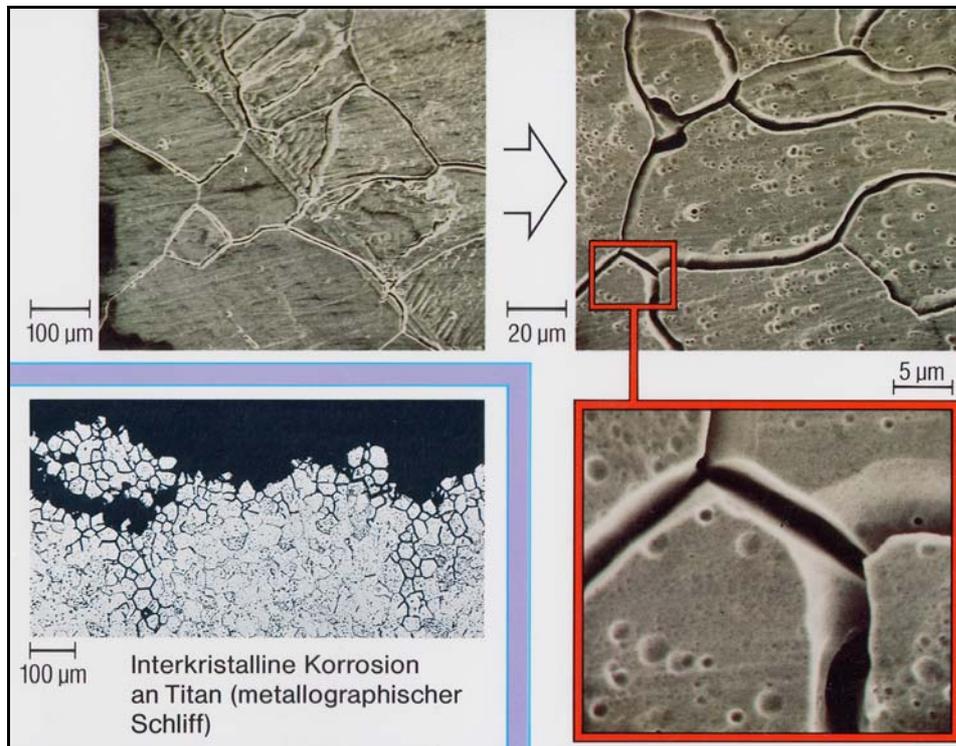


Abb. 9¹⁾:
Erscheinungsbilder von
Korngrenzen- und inter-
kristalliner Korrosion

Abb. 9 zeigt das Erscheinungsbild von Korngrenzenkorrosion und IK anhand metallographischer Schläffe bei unterschiedlichen Vergrößerungen im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop.

Ursache für die IK:

IK tritt praktisch nur auf bei Werkstoffen, die in ihrer i-U-Kurve einen Passivbereich aufweisen. Hochlegierte, nichtrostende Stähle sind vor allem mit Cr legiert, enthalten aber auch Kohlenstoff (C). Cr hat ein hohes chemisches Bindungsbestreben zu C. Bei der IK kommt es bei Temperaturen zwischen 450 und 800 °C durch Diffusionsvorgänge im Werkstoff zur Bildung von Chromcarbiden, z.B. $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$; $[(\text{Me})_{23}\text{C}_6]$. Im Bereich der Korngrenzen ist durch die vorhandene Fehlordnung der Diffusionskoeffizient erhöht und durch die oft vorhandenen Verunreinigungen die Keimbildung erleichtert. Dadurch bilden sich die Carbide bevorzugt in den Korngrenzen. Somit wird der Gehalt des gelösten freien Chroms in der Nähe der Karbidausscheidungen, d.h. in Säumen entlang der Korngrenzen, erniedrigt. Diesen Vorgang nennt man Sensibilisierung, falls der Cr-Gehalt örtlich unter die Resistenzgrenze fällt. In der Praxis können solche Bedingungen bei einer Spannungsarmglühung, bei langsamer Abkühlung größerer Bauteile oder nach dem Schweißen in der Wärmeeinflußzone (WEZ) auftreten.

Nach Abb. 7 ist jedoch ein Mindestgehalt an gelöstem freiem Cr von 13% („Resistenzgrenze“) nötig, damit der Stahl sich passivieren kann. Wird dieser Gehalt durch die Bildung der Carbide unterschritten, kann sich an den entsprechenden Stellen die Passivschicht auflösen. Auf der Werkstoffoberfläche entstehen mikroskopische galvanische Elemente, bei denen die unedlere Elektrode (Anode) vom Cr-verarmten Bereich um die Korngrenzen herum gebildet wird. Die Restoberfläche bleibt passiv, d.h. elektrochemisch sehr edel und bildet die Kathode. Anders ausgedrückt: Im Bereich entlang der Korngrenzen kommt es zu einer Verminderung des Korrosionswiderstandes. Diese Bereiche lösen sich auf, s. Abb. 9 und 10. Da das Flächenverhältnis Kathode zu Anode groß ist, können hohe Korrosionsgeschwindigkeiten auftreten.

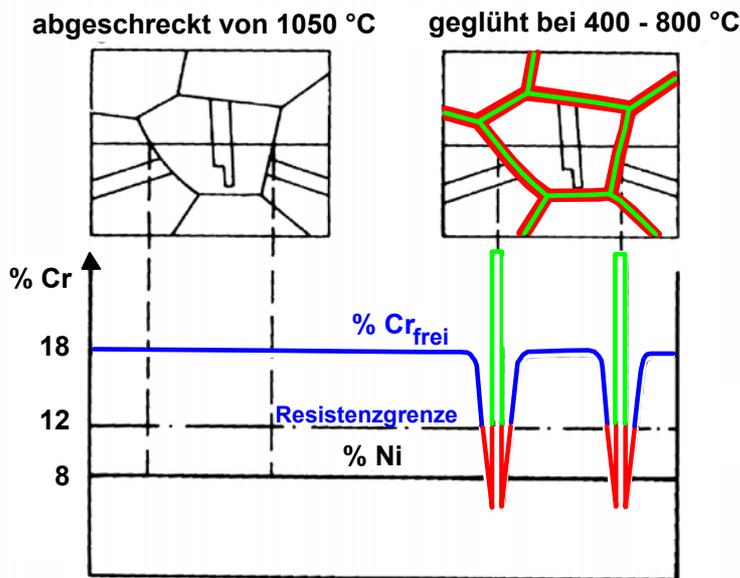


Abb. 10²⁾:
Verlauf der Cr-Konzentration im
Gefüge austenitischer Cr-Ni-Stähle
mit Cr_{23}C_6 - Ausscheidungen in
den Korngrenzen

Abb. 10 zeigt im unteren Teilbild den Verlauf der Cr-Konzentration quer durch ein austenitisches Korn (oberes Teilbild). Es werden 2 Fälle unterschieden: Zum einen „abgeschreckt von 1050 °C“, zum anderen „geglüht bei 400 – 800 °C“. Zum einen wird die Cr-Karbid-Bildung unterdrückt, zum anderen findet sie statt und der Werkstoff ist in den rot gezeichneten Bereichen sensibilisiert. Diese Bereiche lösen sich bei Anwesenheit eines geeigneten Elektrolyten auf.

Der gleiche Sachverhalt kann auch mit Hilfe von i-U-Kurven dargestellt werden, s. Abb.11.

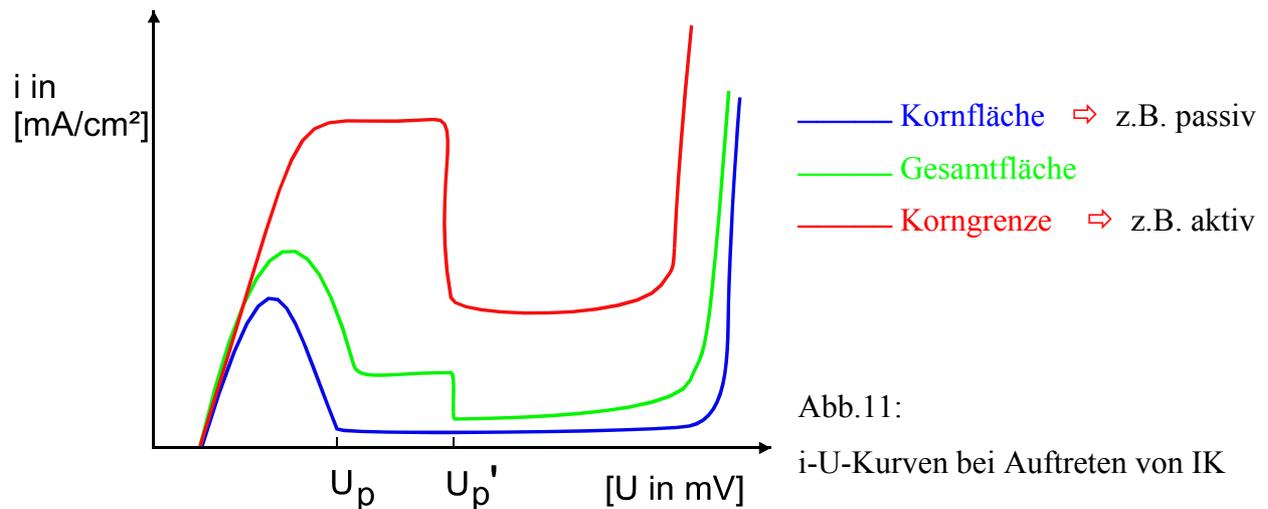
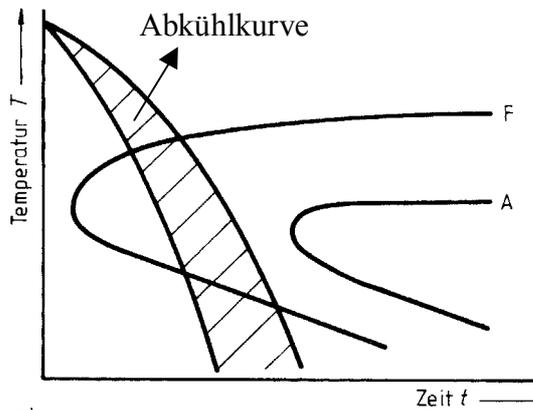


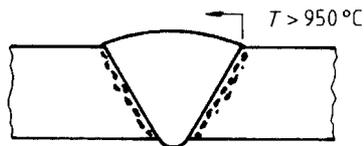
Abb.11:
i-U-Kurven bei Auftreten von IK

Als Resultat ergeben sich Schädigungen wie in Abb. 9 dargestellt. Der Zusammenhalt der Körner ist nicht mehr gegeben. Der tragende Querschnitt eines Bauteils wird vermindert und es kann zu dessen Zerstörung kommen.

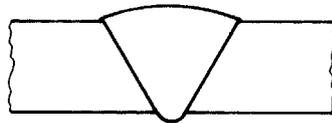
Ein Spezialfall der IK ist die „Messerlinienkorrosion“ („knife-line-attack“), s. Abb.12 und 13, bei der die IK linienförmig neben einer Schweißnaht auftritt.



a)



b)



c)

Diese Korrosionsart kann sowohl beim Schweißen ferritischer als auch austenitischer Werkstoffe auftreten. Die Anfälligkeit der ferritischen Stähle für Messerlinienkorrosion ist aufgrund des deutlich höheren Diffusionskoeffizienten im kubisch raumzentrierten (krz) Gitter gegenüber dem kubisch flächenzentrierten (kfz) Gitter des Austenits entsprechend größer (leichtere Me_23C_6 -Bildung), s. Abb. 12, aber Schadensfälle treten auch bei austenitischen Stählen auf, s. Abb. 13.

Abb. 12²⁾:

- a) ZTA-Schaubild Austenit (A)/ Ferrit (F) mit Abkühlkurve n. d. Schweißen (vergl. Abb. 14 !)
- b) Ferrit-Schweißnaht mit Carbidausscheidungen
- c) Austenit- Schweißnaht ohne Carbidausscheidungen

Um die IK zu vermeiden, werden austenitischen Stählen Karbidbildner wie Ti oder Nb zugesetzt. Diese binden den Kohlenstoff ab, so daß das Chrom gelöst bleibt. Man spricht von „stabilisierten“ Stählen. Für solche Stähle gilt die folgende Betrachtung:

Bei $T > 1100^\circ\text{C}$ löst sich TiC beträchtlich, so daß die Stabilisierung verloren geht, wenn anschließend schnell abgekühlt wird und die TiC -Bildung unvollständig bleibt. Bei einer weiteren Erwärmung (nächste Lage, Spannungsarmglühen) kann sich dann aus kinetischen Gründen Me_23C_6 bilden (\Rightarrow Sensibilisierung) obwohl die TiC -Bildung thermodynamisch eher stattfinden müßte.

Optimale Bedingungen für die Me_23C_6 -Bildung (kinetisch) herrschen gerade im Bereich neben der Schweißnaht. Dort bildet sich eine linienartige IK-empfindliche Zone, s. Abb 12 und 13.

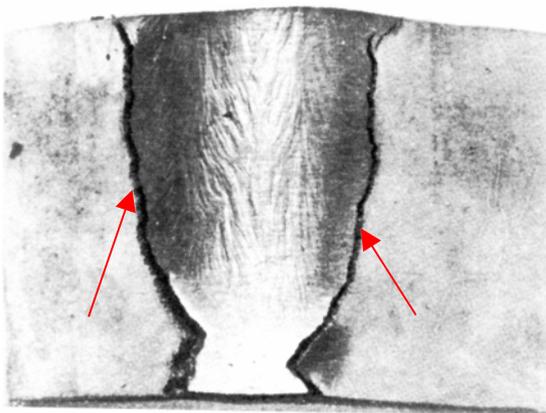


Abb 13)

Austenit-Schweißnaht mit Messerlinienkorrosion

Den Zeit-Temperatur-Bereich der Sensibilisierung und damit die Anfälligkeit eines Werkstoffes auf IK kann aus (gemessenen) Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen („ZTA- Diagramm“, „Kornzerfalls-Schaubild“) abgelesen werden, s. Abb. 14.

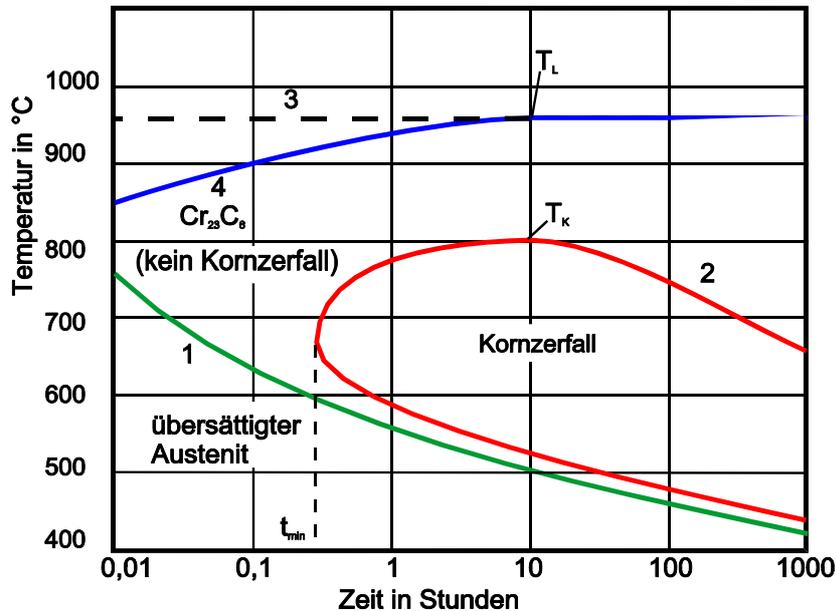


Abb. 14:
Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm eines hochlegierten Stahls mit der Bezeichnung X 5 Cr Ni 18 10, (W.-Nr. 1.4301) \Rightarrow „V2A“

Erklärung des ZTA- Diagramms:

$T > T_L$: Chrom und Kohlenstoff sind homogen im Gefüge verteilt.

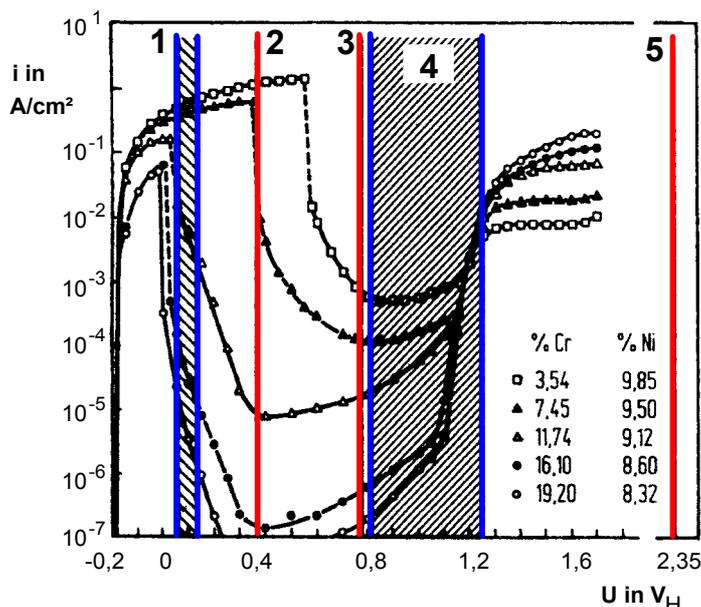
Linie 4: Bei Unterschreiten der Linie 4 scheidet sich an den Korngrenzen Carbide ($Me_{23}C_6$) aus. Mit zunehmender Unterkühlung dieser Ausscheidung verlagert sich der Vorgang zu kürzeren Zeiten.

Linie 1: Mit sinkender Temperatur wird der Diffusionsvorgang verlangsamt. Daraus folgt eine Verzögerung des Ausscheidungs Vorganges. Unterhalb der Linie 1 findet keine Ausscheidung statt.

Linie 2: Beim Verweilen innerhalb der von der roten Kurve umschlossenen Fläche ist die Chromcarbidausscheidung so stark ("Sensibilisierung"), daß infolgedessen ein Korrosionsangriff in Korngrenzennähe eintreten kann \Rightarrow IK.

Prüfung auf IK³⁾:

Die Prüfung eines Werkstoffes auf Beständigkeit gegenüber IK erfolgt mit Hilfe bestimmter Elektrolyte, deren Redox-Potential die Probe auf unterschiedliche Prüfpotentiale polarisiert, s. Abb 15.



- 1 HNO₃/HF-Test:
HNO₃/HF-Lösung (ASTM A262)
- 2 Strauß-Test: Cu/CuSO₄/H₂SO₄-Lösung (DIN 50914, ASTM A262)
- 3 Streicher-Test
Fe₂(SO₄)₃/H₂SO₄-Lösung (ASTM A262)
- 4 Huey-Test:
HNO₃-Lösung (65 %ig, siedend, 5*48 h, ASTM A262)
- 5 Oxalsäure-Test:
Oxalsäure-Lösung (ASTM A262)

Abb. 15³⁾: i-U-Kurven von Fe-Cr-Legierungen in 1m H₂SO₄ (90°C) sowie Potentiale nichtrostender Stähle in verschiedenen IK-Prüflösungen

Wie in Abb. 15 angegeben, unterscheidet man 5 verschiedene Tests. Sie prüfen den Stahl auf unterschiedliche Aspekte der IK, da sie ihn, wie in Abb. 15 zu erkennen, auf unterschiedliche Potentiale polarisieren.

Die am häufigsten durchgeführte Prüfung ist der **Strauß-Test** in $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, genormt. in der DIN 50914 oder der ASTM A262, Practice E. Das Prüfpotential liegt im Aktiv-Passiv-Übergangsbereich, s. Abb. 15. Dies ermöglicht einen empfindlichen Nachweis von Chromverarmungen, da die Gefügebereiche, deren Chromgehalt die Resistenzgrenze nicht erreichen, während der Prüfung aktiv werden und sich bevorzugt auflösen, wogegen die übrigen Bereiche passiv bleiben. Der Strauß-Test eignet sich besonders für nichtrostende Standardstähle mit etwa 18 % Chrom. Stähle mit Chromgehalten unterhalb der Resistenzgrenze sind im Strauß-Test naturgemäß nicht prüfbar. Für hochlegierte austenitische Stähle mit Chromanteilen von 20 % und höher ist diese Prüfung zu unempfindlich: Für solche Stähle kann der Versuch mit erhöhter Schwefelsäurekonzentration durchgeführt werden.

In den $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Medien des **Streicher-Tests** nach ASTM A262, Practice B, und des modifizierten Streicher-Tests nach SEP 1877 liegen die Probenpotentiale bei sachgemäßer Versuchsdurchführung im Passivbereich. Die hohen Schwefelsäurekonzentrationen und Prüftemperaturen bewirken dabei, daß trotz der Passivität wägbare Massenverluste auftreten. Da auch im Passivzustand die Metallauflösungsgeschwindigkeit sehr stark vom Chromgehalt abhängt, geben sich chromverarmte Gefügebereiche durch einen lokal verstärkten Korrosionsangriff zu erkennen. Die Prüfungen nach Streicher werden bevorzugt für hochlegierte Stähle (speziell hochchrom- und hochmolybdänhaltige) eingesetzt.

Beim **Huey-Test** in siedender 65%iger Salpetersäure können nichtrostende Stähle Potentiale im Passiv-Transpassiv-Übergangsbereich zwischen etwa 0,8 und 1,3 V_H einnehmen. Dabei weisen Proben, die interkristallin angegriffen werden, höhere Potentiale auf als solche, die nur einen allgemeinen Abtrag zeigen. Die Reaktion zwischen dem Metall und der Salpetersäure folgt einem komplexen Mechanismus und verläuft autokatalytisch, d.h., daß Korrosionsprodukte wie sechswertiges Chrom und nitrose Gase die Korrosionsgeschwindigkeit erhöhen. Im Gegensatz etwa zu den Prüfungen nach Strauß und Streicher werden im Huey-Test nicht nur chromverarmte Gefügebereiche selektiv angegriffen, sondern auch noch andere Gefügebestandteile, die nur unter Bedingungen, wie sie diese Prüfung repräsentiert, anfällig werden. Der Huey-Test ist daher besonders geeignet, um speziell die Beständigkeit nichtrostender Stähle gegen örtliche Korrosion in stark oxidierenden Säuren zu überprüfen. Der Huey-Test umfaßt nach den gebräuchlichen Normvorschriften ASTM A262, Practice C und DIN 50921 fünf Prüfperioden zu je 48 Stunden. Ein örtlicher Korrosionsangriff äußert sich in erhöhten Massenverluste, die darüber hinaus im Verlauf der fünf Kochperioden eine steigende Tendenz zeigen. Bei erhöhten Anforderungen an die Salpetersäurebeständigkeit werden 15 oder sogar 50 Kochzyklen durchgeführt.

Bei der **Prüfung nach ASTM A262, Practice 0**, kommt ein Medium (**HNO_3 /HF-Gemisch**) zum Einsatz, welches auch zum Beizen nichtrostender Stähle verwendet wird. Es "aktiviert" den Werkstoff und bewirkt einen flächig abtragenden Angriff, wobei die Korrosionsrate mit sinkendem Chromgehalt des Stahls stark zunimmt. Sie steigt weiter bei Anwesenheit chromverarmter Gefügebereiche, die bevorzugt angegriffen werden. Die Prüfung hat den Nachteil, daß parallel zu der zu untersuchenden Probe immer eine Vergleichsprobe mitgeprüft werden muß, die aus dem gleichen Material besteht und von der z.B. über eine Lösungsglühung mit nachfolgendem Abschrecken sichergestellt ist, daß sie gegen interkristalline Korrosion beständig ist. Beurteilungskriterium ist das Verhältnis der Massenverlusten beider Proben.

Die **Oxalsäureätzung** nach ASTM A262, Practice A, ist das einzige der genannten Prüfverfahren, bei der nicht chromverarmte Gefügebereiche, sondern chrom- und molybdänreiche Ausscheidungen bevorzugt angegriffen werden. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß das Prüfpotential im Transpassivbereich liegt. Normgemäß dient die Oxalsäureätzung als Vorprüfung, um auf schnellem Wege Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion nachzuweisen. Dadurch kann in vielen Fällen auf die Durchführung aufwendigerer Prüfungen verzichtet werden, die dann nur noch

zum Einsatz kommen, wenn die Prüfkriterien der Oxalsäureätzung nicht erfüllt werden. Dies ist dann der Fall, wenn sich im Ätzbild Kristallite (Körner) zeigen, die von Angriffsgräben ganz umschlossen sind; ein Zeichen für ein zusammenhängendes Netz von Korngrenzenausscheidungen, die bei der Ätzung herausgelöst wurden.

Vermeidung der IK:

Aufgrund der geschilderten Mechanismen muß es das Ziel sein, eine Cr-Verarmung im Werkstoff zu vermeiden oder soweit einzugrenzen, daß die Resistenzgrenze nicht unterschritten wird. Dazu bieten sich verschiedene Möglichkeiten an:

- ❑ Lösungsglühen: Nichtrostende austenitische und ferritische Stähle und Titanlegierungen sollten nach einer Erwärmung (Schweißen, Warmumformen usw.) lösungsgeglüht (1050 °C) und nachfolgend abgeschreckt werden. Dadurch wird die Karbisausscheidung unterdrückt. Dies ist der normale Lieferzustand.
- ❑ Stabilglühen: Nach Abb. 14 wird nach langen Glühzeiten der kritische Bereich (Kurve 2) wieder verlassen. Durch Nachdiffundieren von Cr aus dem Korninneren kommt es zu einem Konzentrationsausgleich und damit wieder zum Überschreiten der Resistenzgrenze durch Nachdiffusion von Cr aus dem Korninneren bei T und t ⇒ ZTA-Schaubild, 750 – 800 °C.
- ❑ Erhöhung des Cr-Gehaltes: Dadurch kommt es trotz Karbidbildung nicht zur Unterschreitung der Resistenzgrenze, z.B. X1CrNiMoN25-22-2, W.-Nr. 1.4466.
- ❑ Stabilisieren: Zulegierung der stärkeren Carbidgebildner Titan, Niob oder Tantal ($Ti \geq 5 \cdot \%C$, $Nb \geq 8 \cdot \%C$). Diese Elemente haben eine größere Affinität zum Kohlenstoff als das Chrom. Dadurch binden sie den Kohlenstoff ab und das Chrom steht zur Ausbildung der Passivität zur Verfügung, z.B. X6CrNiTi18-10, W.-Nr. 1.4541.
- ❑ Vermeidung des kritischen T-Bereichs (400 – 800 °C) und aggressiver Medien.
- ❑ Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes auf maximal 0,03 % ⇒ ELC-Stähle [Extra Low Carbon, (bei Zeitbeanspruchung nicht möglich)], z.B. X2 CrNi19-11, W.-Nr. 1.4306, s. Abb 16.

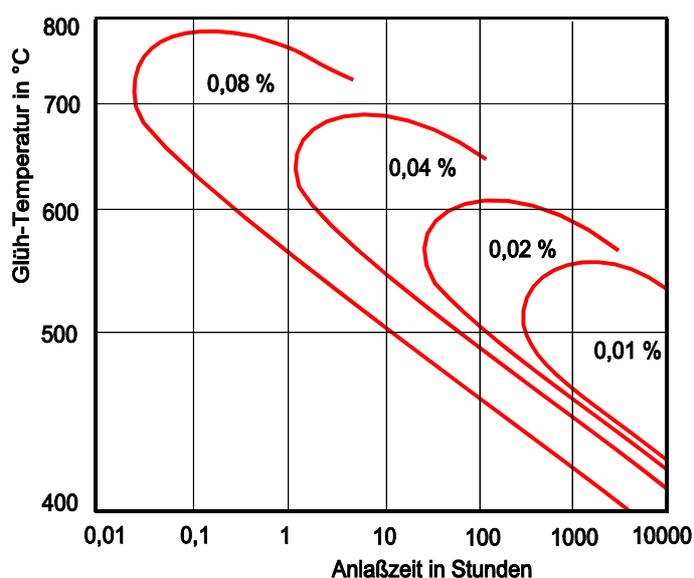


Abb. 16³⁾:
Kornzerfallsschaubild eines Stahles mit 18 % Cr und 8 % Ni (18/8-Stahl); Prüfung im Strauß-Test; (%-Angabe für C-Gehalt)

Literaturangaben:

- 1) Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie
- 2) Werkstoffkunde, Bargel/Schulze, Springer Verlag
- 3) Rostfreie Stähle, Paul Gumpel, expert-verlag