

## I. Zusammenfassung

Werden hochlegierte, chromhaltige Stahlsorten thermisch beansprucht, scheiden sich chromreiche Phasen aus, die das Gefüge anfällig für interkristalline Korrosion machen. Ein neues Prüfverfahren, das es erlaubt das Ausmaß an interkristalliner Korrosion schnell und zerstörungsfrei zu prüfen ist der elektrochemische Reaktivierungstest (ERT). Dieser wurde am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen in Abstimmung mit der GfKORR entwickelt.

Der ERT setzt sich aus den drei Phasen Aktivierung, Passivierung und Reaktivierung zusammen. Im ersten Bereich wird die Probe mit einem konstanten Potential im Aktivbereich des Werkstoffs aktiviert. Nach einer definierten Zeit wird der Probe sprunghaft ein Potential im Passivbereich des Werkstoffs aufgeprägt und erneut für eine festgelegte Zeit gehalten. Im letzten Bereich wird die Probe reaktiviert, d.h. das gleiche Potential wie bei der Aktivierung eingestellt. Der Quotient  $Q$  aus gemessener Stromdichte nach der Reaktivierung und der Stromdichte nach der Aktivierung gibt Aufschluss über die Anfälligkeit des Werkstoffs für interkristalline Korrosion. Je höher der Quotient  $Q$  ist, desto höher ist der Sensibilisierungsgrad und somit die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion.

Bislang wurden nur einige wenige Stahlsorten, wie der Standardaustenit 1.4301 sowie die titanstabilisierte Variante 1.4541, in der Labormesszelle mittels ERT untersucht. In dem vorliegenden Forschungsprojekt wurde nachgewiesen, dass auch höher legierte, molybdänhaltige, austenitische Stähle (1.4439 und 1.4571) sowie der Duplexstahl 1.4462 – der ein ferritisch-austenitisches Gefüge besitzt – mit diesem Verfahren charakterisiert werden können. Weiterhin wurde der Standardaustenit 1.4301 sowie die Ti-stabilisierte Variante 1.4541 und die Nb-stabilisierte Variante 1.4550 mit Hilfe einer mobilen Messzelle untersucht, die ein viel kleineres Prüflösungsvolumen benötigt als die Labormesszelle. Zudem wurden in der mobilen Messzelle geschweißte Proben der Stahlsorte 1.4301 und dem Duplexstahl 1.4462 untersucht. Hier konnten beim 1.4301 keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden, und die Wärmeeinwirkung auf das Duplexgefüge war zu gering, um Ausscheidungen bilden zu können.

Es wurde gezeigt, dass das ERT-Verfahren für Mo-haltige-, Ti- und Nb-stabilisierte Stahlsorten eine verlässliche Aussage über das Ausmaß der interkristallinen Korrosion liefert. Demnach wurden die Ziele des Vorhabens erreicht.

## **II. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages**

Das Forschungsprojekt wurde in drei Teilbereiche unterteilt. Erstes Ziel war es, drei Mo-haltige Stahlsorten (1.4439, 1.4571 und 1.4462) in der Labormesszelle zu charakterisieren, um die Prüfpalette zu erweitern. Mit dem 1.4462 wurde ein ferritisch-austenitischer Werkstoff in die Werkstoffliste aufgenommen, um zu untersuchen, ob auch Duplexgefüge mit dem ERT-Verfahren charakterisiert werden können. Alle drei Werkstoffe liefern in der Labormesszelle reproduzierbare Messergebnisse. Das ERT-Verfahren ist für die untersuchten Mo-haltigen Stahlsorten und den Duplexwerkstoff anwendbar.

Im zweiten Teilbereich wurde der Standardaustenit 1.4301 sowie die Ti-stabilisierte Variante 1.4541 und die Nb-stabilisierte Variante 1.4550 in der mobilen Messzelle untersucht. Durch die Stabilisierung wird der Kohlenstoff von den Mikrolegierungselementen Ti und Nb abgebunden, wodurch sich keine Chromkarbide bilden. Dadurch ist das Gefüge nicht für interkristalline Korrosion anfällig. Dieses Werkstoffverhalten konnte im ERT ebenfalls nachgewiesen werden. Somit eignet sich das Verfahren auch für die Charakterisierung von stabilisierten Stahlsorten. Ergänzend dazu wurde der ferritisch-austenitische Werkstoff 1.4462 in der mobilen Messzelle untersucht. Auch dieser Werkstoff liefert in der mobilen Messzelle reproduzierbare Ergebnisse.

Alle Prüfbedingungen wurden in einer Prüftabelle (Abschnitt 5) zusammengefasst.

Drittes Projektziel war es, geschweißte Proben der Sorten 1.4301 und 1.4462 zu untersuchen. Im Gegensatz zu den beiden ersten Teilbereichen liegt bei den geschweißten Gefügen kein einheitlicher Sensibilisierungszustand vor. Durch den Schweißprozess wirkt die Wärme inhomogen auf die ganze Probe ein, wodurch der Sensibilisierungszustand auf der Probe unterschiedlich ist. Hier zeigte sich, dass die Varianz der ERT-Messwerte beim 1.4301 sehr groß ist, wodurch keine reproduzierbaren Messwerte erzeugt wurden. Der Duplexstahl 1.4462 zeigte nach der Schweißung keine Ausscheidungen im Gefüge, die eine interkristalline Korrosion hervorrufen. Daher konnten auch keine  $Q_{GBA}$ -Werte gemessen werden. Selbst bei sehr langsamen Schweißungen war das Zeitintervall zu kurz, um Fremdphasen zu bilden.

### **III. Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse**

Auf Basis der angestrebten Forschungsergebnisse soll ein innovatives Prüfverfahren etabliert werden, welches in der Lage ist, an geschweißten und ungeschweißten Proben – auch im mobilen Feldeinsatz – verschiedene Sensibilisierungszustände für interkristalline Korrosion frühzeitig und mit hoher Präzision nachzuweisen. Hierbei ist der ERT den einschlägig bekannten klassischen Prüfverfahren, die teilweise älter als vierzig Jahre sind, hinsichtlich Prüfdauer und Nachweisempfindlichkeit deutlich überlegen und kann im Gegensatz zu diesen als echtes Frühwarnsystem eingesetzt werden. Durch Einsatz des umweltfreundlichen Thiocyanat-Salzes wird die Verwendung des karzinogenen Thioacetamids sowohl in der Labormesszelle, als auch in der mobilen Messzelle vermieden. Bei erfolgreicher Verfahrens-entwicklung steht den Herstellern und Anwendern chemisch beständiger Stähle ein moderner Korrosionstest zur Verfügung, der reproduzierbare, kostengünstige und schnelle Aussagen zum Korrosionsverhalten, z.B. bei der Bewertung von Schweißnähten, ermöglicht. Durch die Option des mobilen Einsatzes können die Messungen auch an Komponenten durchgeführt werden, die bereits in Anlagen eingebaut sind. Zur sicheren Anwendung des Verfahrens werden dem Nutzer Vorschriften – in Form von Prüftabellen (Abschnitt 5) – an die Hand gegeben, mit denen die Durchführung des Verfahrens – wie auch die praktische Applikation – vorgegeben wird.

### **IV. Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (KMU)**

Die Forschungsergebnisse dienen dazu, kleinen und mittleren Unternehmen des Anlagenbaus bzw. Anlagenbetreibern eine schnelle, durch reproduzierbare Ergebnisse abgesicherte, elektrochemische Meßmethode zur Verfügung zu stellen. Anhand von Prüftabellen, die alle Prüfbedingungen für die jeweilige Stahlsorte enthalten, können – auch im mobilen Einsatz – selektive Korrosionsgefährdungen von geschweißten und ungeschweißten Bauteilen aus austenitischen und austenitisch-ferritischen Edelstählen erkannt werden.

Da die Versuchsauswertung anhand eines quantitativen Zahlenwertes erfolgt, ist die Beurteilung einer interkristallinen Korrosionsanfälligkeit einfach und nahezu ohne Vorkenntnisse möglich. Die elektrochemischen Reaktivierungsmessungen

können dabei auch als Abnahmekriterium an bestehenden Anlagen herangezogen werden, da die Möglichkeit einer in situ Messung gegeben ist.

## **V. Schutzrechte**

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet

## **VI. Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 14851N/1 gefördert.

## **VII. Transfer der Forschungsergebnisse**

### **- Zeitschriftenbeiträge**

- demnächst: Werkstoffe und Korrosion

### **- Dissertationen**

- Hemsch, A.:

Untersuchungen zur interkristallinen Korrosionsanfälligkeit an austenitischen und austenitisch-ferritischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe von elektrochemischer Reaktivierungstests (ERT).

Dissertation RWTH Aachen, Aachen, 2008

## **- Tagungsbeiträge**

- Hemsch, A.; Schmitt, G.; Bleck, W.:

Advances in assessing the susceptibility to intergranular corrosion (IGC) of duplex stainless steels using the electrochemical reactivation test (ERT).

*EUROCORR 2006*, Maastricht, 25.-28.09.2006. European Federation of Corrosion, 2006

- Hemsch, A.; Schmitt, G.; Bleck, W.:

Advances in Assessing the Susceptibility to Intergranular Corrosion of Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steels Using the Electrochemical Reactivation Test (ERT).

*EUROCORR 2007*, Freiburg, 03.-19.09.2006. European Federation of Corrosion, 2007

- Hemsch, A.; Schmitt, G.; Bleck, W.:

Advances in Assessing the Susceptibility to Intergranular Corrosion of Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steels Using the Electrochemical Reactivation Test (ERT).

NACE 2007, Nashville, 11.- 15.03.2007, Corrosion 2007 Conference &Expo, 2007

- Hemsch, A.; Schmitt, G.; Bleck, W.:

Advances in Assessing the Susceptibility to InterGranular Corrosion (IGC) of Duplex Stainless Steels Using the Electrochemical Reactivation Test (ERT).

1st international conference – Corrosion and Material protection, Prag, 01.-04.10.2008

## **- Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nr. 14851N gefördert.

# Gliederung

<b>Gliederung</b>	<b>6</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>8</b>
<b>3. Stand der Forschung und Lösungsansätze</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Die verschiedenen Testverfahren zur Charakterisierung der interkristallinen Korrosion an Chrom-Nickel-Stählen</b>	<b>9</b>
<b>3.2 Ausscheidungsverhalten der untersuchten Stahlsorten</b>	<b>10</b>
3.2.1 Die Wirkung der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten von Chrom-Nickel-Stählen	10
3.2.2 Interkristalline Korrosion von Chrom-Nickel-Stählen	13
3.2.3 Ausscheidungsverhalten der untersuchten Stähle	16
3.2.3.1 X5CrNi 18-10 (1.4301)	16
3.2.3.2 X6CrNiTi 18-10 (1.4541)	17
3.2.3.3 X6CrNiNb 18-10 (1.4550)	19
3.2.3.4 X6CrNiMoTi 17-12-2 (1.4571)	20
3.2.3.5 X2CrNiMoN 17-13-5 (1.4439)	23
3.2.3.6 X2CrNiMoN 22-5-3 (1.4462)	24
<b>3.3 Lösungsansätze</b>	<b>26</b>
3.3.1 Probenherstellung	26
3.3.2 Prüflösungen	27
3.3.3 Labormesszelle	28
3.3.4 Mobile Messzelle	29
3.3.5 ERT-Versuche	30
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Erweiterung der „Prüfpalette“ und Etablierung des Verfahrens</b>	<b>32</b>
4.1.1 Stahlsorte 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2)	32
4.1.2 Stahlsorte 1.4439 (X2CrNiMoN 17-13-5)	42
4.1.3 Stahlsorte 1.4462 (X2CrNiMoN 22-5-3)	45
4.1.4 Stahlsorte 1.4550 (X6CrNiNb 18-10)	59
<b>4.2 ERT-Messungen mit der mobilen Messzelle</b>	<b>66</b>
4.2.1 Stahlsorte 1.4301 (X5CrNi 18-10)	66
4.2.2 Stahlsorte 1.4541 (X6CrNiTi 18-10)	73
4.2.3 Stahlsorte 1.4550 (X6CrNiNb 18-10)	80
4.2.4 Stahlsorte 1.4462 (X2CrNiMoN 22-5-3)	83
<b>4.3 Untersuchungen an geschweißten Proben</b>	<b>87</b>
4.3.1 Stahlsorte 1.4301 (X5CrNi 18-10)	89
4.3.2 Stahlsorte 1.4462 (X2CrNiMoN 22-5-3)	92
<b>5. Prüftabellen</b>	<b>94</b>
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>7. Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>8. Literatur</b>	<b>98</b>
<b>9. Durchführende Forschungsstelle</b>	<b>105</b>
<b>9.1 Institut für Eisenhüttenkunde</b>	<b>105</b>

## 1. Einleitung

Moderne, höher legierte Chrom-Nickel-Stähle finden heute zunehmend Verwendung in der Petrol-, Chemie- und Kraftwerksindustrie. Da sie dabei chemisch sehr aggressiven Medien ausgesetzt sind, unterliegen sie höchsten Anforderungen an die chemische und oft auch thermische Beständigkeit. Insbesondere in der Energiewirtschaft finden moderne – oft hochlegierte – Stähle ihren Einsatz, um eine effizientere Stromerzeugung zu realisieren. Aber auch die Chemie- und die Petrolindustrie ist bestrebt Werkstoffe zur Verfügung zu haben, die bei höheren Prozesstemperaturen eingesetzt werden können, ohne von den aggressiven Medien stark angegriffen zu werden. Daher sind neue, schnelle und gleichzeitig zerstörungsfreie Prüfverfahren für die produzierende mittelständige Industrie besonders interessant.

Entscheidend für die Korrosionsbeständigkeit der Chrom-Nickel-Stähle ist neben den Elementen Chrom und Nickel auch Molybdän zu nennen. Je nach Legierungszusammensetzung liegt das Gefüge in Form von Ferrit, Austenit, Ferrit-Austenit oder Martensit vor. Entscheidend für die "nichtrostenden" Eigenschaften dieser Stähle ist das Legierungselement Chrom, das ab einem Legierungsgehalt von 12Ma.% in vielen Medien eine Passivschicht ausbildet und somit den Werkstoff schützt. Für den Aufbau dieser Passivschicht muss das Chrom in gelöster und nicht in gebundener Form, wie z.B. als Chromkarbid oder  $\sigma$ -Phase, im Gefüge vorliegen. Da die verschiedenen Korrosionsmechanismen wie Loch-, Spalt- und interkristalline Korrosion entscheidend von dem vorliegenden Werkstoffgefüge bestimmt werden, können sich durch eine folgende Wärmebehandlung bzw. Sensibilisierung – z.B. Schweißen, Anlassen – verschiedene chromreiche Ausscheidungen bilden, die die Korrosionsbeständigkeit des Gefüges negativ beeinflussen. [1-2]

Das Gefüge zeigt dann – je nach Korrosionssystem – die genannten Korrosionsmechanismen, die die Anlagensicherheit entscheidend prägen. Aus arbeitstechnischen und wirtschaftlichen Gründen ist eine maximale Anlagensicherheit zu gewährleisten, die ein Bauteilversagen während dem Betrieb der Anlage ausschließt. Daraus ergibt sich an die Forschung und die Werkstoffprüfung die Aufgabe, neue Prüfverfahren zur Verfügung zu stellen, die den gestellten Anforderungen der Industrie genügen. Ein innovatives Prüfverfahren im Bereich der

Korrosionsforschung ist der elektrochemische-Reaktivierungstest (ERT), der am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens 12900 entwickelt wurde [3]. Ziel dieser Messmethode ist es, ein mobiles Messsystem zu entwickeln, das vor Ort eine zerstörungsfreie Werkstoffprüfung erlaubt. Durch das abwechselnde Anlegen eines statischen elektrischen Potentials können Rückschlüsse auf den Fortschritt der interkristallinen Werkstoffkorrosion und dadurch auf die Anlagensicherheit gezogen werden.

## 2. Aufgabenstellung

Ziel des Projektes ist die Sicherstellung der breiten Anwendbarkeit der ERT-Prüfung zur Charakterisierung technisch relevanter Stähle. Hierzu wurde die Projektarbeit in drei Teilbereiche gegliedert.

1. Zur Erweiterung der Palette an prüfbaren Stahlsorten, wurden neben dem Standardaustenit 1.4301 auch die beiden stabilisierten Varianten 1.4541 (Ti-stabilisiert) und 1.4550 (Nb-stabilisiert) in der Labormesszelle untersucht.
2. In der mobilen Messzelle wurden die Mo-haltige Stahlsorten 1.4439, 1.4571 und 1.4462 untersucht. Wobei der Werkstoff 1.4462 ein ferritisch-austenitisches Gefüge besitzt.
3. Im letzten Teilschritt wurden in der mobilen Messzelle an geschweißten Proben der Stahlsorte 1.4301 und dem Duplexstahl 1.4462 ERT-Messungen durchgeführt, um den Einfluss einer inhomogenen Wärmebehandlung der Probe auf die  $Q_{GBA}$ -Werte untersuchen zu können.

Für jeden Werkstoff wurde eine Resistenzgrenze für die interkristalline Korrosion definiert. Dabei bedeuten größere Werte, dass das Werkstoffgefüge anfällig für interkristalline Korrosion ist.



### **3. Stand der Forschung und Lösungsansätze**

#### **3.1 Die verschiedenen Testverfahren zur Charakterisierung der interkristallinen Korrosion an Chrom-Nickel-Stählen**

Die Prüfung auf die Werkstoffsensibilisierung kann durch verschiedene Verfahren erfolgen, die sich sowohl in der Nachweisempfindlichkeit als auch im Zeitaufwand unterscheiden. Herkömmliche Verfahren, sogenannte Kochtests, zur Untersuchung einer selektiven Anfälligkeit sind der Strauß-Test [4] und der Huey-Test [5] sowie zahlreiche Abwandlungen dieser Testmethoden. Nachteilig ist hier die hohe Prüfzeit von bis zu einer Woche, die zerstörende Prüfcharakteristik und der hauptsächlich qualitative Aussagewert dieser Verfahren.

Aus diesem Grund werden seit Mitte der sechziger Jahre elektrochemische Verfahren entwickelt, mit denen eine zerstörungsfreie und quantitative Beurteilung der Anfälligkeit für interkristalline Korrosion bei verkürzter Prüfdauer möglich ist. Hierzu zählt der EPR-Test (elektrochemische potentiodynamische Reaktivierung), bei dem die Stromdichte bei Variation des Potentials gemessen wird. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Reaktivierung des passiven Zustands in der festen Lösung und erfasst als Hauptursache der interkristallinen Korrosion die Chromverarmung in Folge von Karbid- bzw. Nitridbildung. Im Verlauf der Untersuchungen zum AiF-Forschungsvorhaben 11044N [6] mit dem Thema „Untersuchung der Veränderung der Korrosionseigenschaften nichtrostender Stähle bei schwacher Sensibilisierung und Korrosionsprüfung“ hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse des EPR-Tests mit Hilfe der experimentellen Korrosionstheorie nicht ausreichend nachvollziehbar sind und zum Teil von den gewählten Prüfparametern abhängen. Die Reproduzierbarkeit, Vergleichbarkeit und Interpretation der zahlenmäßigen Erfassung einer Anfälligkeit für interkristalline Korrosion durch den EPR-Test ist nur möglich, wenn die Prüfbedingungen genau festgelegt und konstant gehalten werden. Die potentiodynamische und damit instationäre EPR-Messmethode hat den Nachteil, dass die ablaufenden Korrosionsreaktionen zeitabhängig sind und die gemessenen Ströme durch kinetische Effekte sowie elektrolytische Nebenreaktionen beeinflusst werden [6,7].

Zu den innovativen Prüfverfahren im Bereich der Korrosionsforschung zählt der am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen entwickelte potentiostatische Elektrochemische Reaktivierungstest (ERT), mit dem die quantitative Erfassung der Anfälligkeit für interkristalline Korrosion möglich ist. Der ERT ist verglichen mit den

Standard-Prüfverfahren (Strauß-Test, Huey-Test u.a.) weniger zeitaufwendig und ermöglicht die gewünschte zerstörungsfreie Versuchsdurchführung in situ am eingebauten Bauteil. Da die Methode potentiostatisch durchgeführt wird, sind die Ergebnisse frei von kinetischen Nebeneffekten wie sie beim EPR-Test auftreten [8].

Das ERT-Verfahren ist ein neues Verfahren, seine Durchführung und Auswertung ist noch nicht in Normen oder Prüfvorschriften reglementiert. Um dieses Ziel zu erreichen müssen zur reproduzierbaren und interpretierbaren Durchführung des Verfahrens eine Reihe von Testparametern untersucht und definiert werden [9-13].

Im Rahmen des Forschungsprojektes Nr. 14851N/1, das durch das BMWi über die AiF gefördert wurde, ist ein weiterer Schritt in Richtung Etablierung des ERT-Verfahrens gemacht worden.

## **3.2 Ausscheidungsverhalten der untersuchten Stahlsorten**

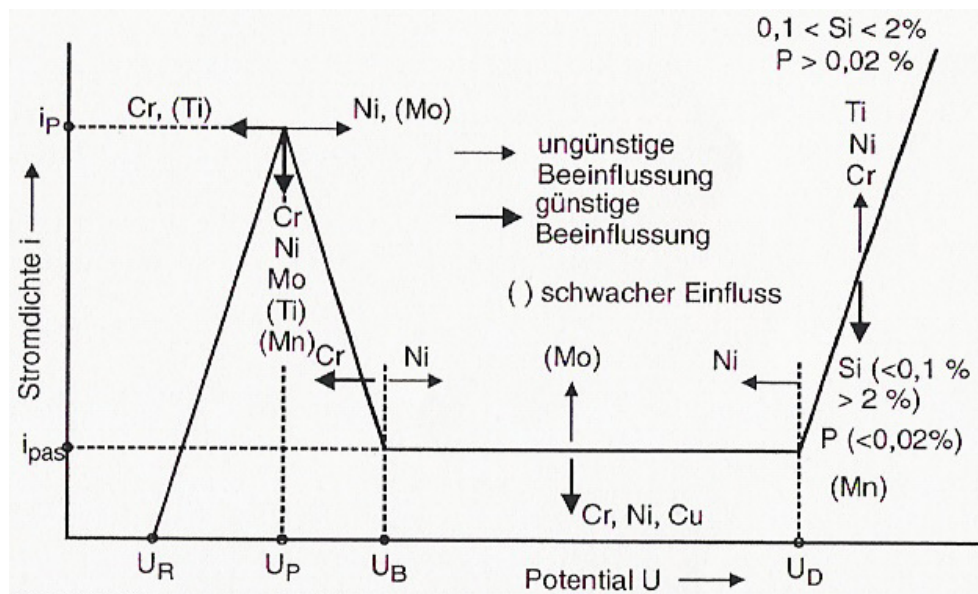
### ***3.2.1 Die Wirkung der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten von Chrom-Nickel-Stählen***

Sowohl die chemische Beständigkeit, als auch die elektrochemischen Eigenschaften hochlegierter Chrom-Nickel-Stähle werden entscheidend durch die im Stahl enthaltenen Legierungselemente bestimmt. In Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde eine Vielzahl von unterschiedlich zusammengesetzten, hochlegierten nichtrostenden Stählen untersucht. Da die verschiedenen Legierungselemente unterschiedliche Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten der Chrom-Nickel-Stähle haben, soll anhand von **Bild 3.1** eine Zusammenfassung der Legierungselementwirkung erfolgen.

#### **Chrom**

Chrom ist hauptsächlich für die Steigerung der Korrosionsbeständigkeit verantwortlich. Ein hoher Chromgehalt stellt eine ausreichende Passivierungsfähigkeit in sauren Medien durch die Ausbildung eines 2-3nm dünnen, porenfreien und stabilen Oxid-Hydroxid-Passivierungsfilms sicher [14]. Es senkt Passivierungsstromdichte  $i_p$  sehr deutlich, wodurch der Stahl schnell passivieren kann. Der zweite positive Aspekt ist die Absenkung der Passivierungsstromdichte.

Allerdings kommt es bei höheren Kohlenstoffgehalten zur Chromkarbidbildung (z.B.  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), die in kohlenstoffreichen Stählen als Hauptursache für das Auftreten interkristalliner Korrosion anzusehen ist. Unter anderem werden aus diesem Grund im Duplexstahl Kohlenstoffgehalte  $<0,02\text{Ma}\%$  angestrebt. Trotz des niedrigen Gehalts an Kohlenstoff kommt es durch die Bildung intermetallischer Phasen an den Korngrenzen lokal zur Chromanreicherung, wodurch die Passivität der Matrix nicht mehr gegeben ist.



**Bild 3.1:** Einfluss der Legierungs- und Begleitelemente auf die Stromdichte-Potentialkurve passivierbarer, nichtrostender Stähle in Säuren [14]

## Nickel

Nickel ist das wichtigste Legierungselement für die Kontrolle des Ferrit-Austenit-Verhältnisses und der Verteilung der Legierungselemente in beiden Phasen [15]. Zusätzlich erniedrigt Nickel die Korrosionsgeschwindigkeit im Aktivzustand und damit die Passivierungsstromdichte  $i_p$ , die zum Übergang vom aktiven in den passiven Zustand aufgebracht werden muss, um mehrere Größenordnungen. Nickel ist weiterhin das entscheidende Element zur Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion nichtrostender Stähle in chloridhaltigen Angriffsmitteln sowie Alkalien. Dies sind letztlich die Gründe, warum als säurebeständige Stähle hauptsächlich Chrom-Nickel-Stähle und nur in geringerem Umfang ferritische Chromstähle verwendet werden [16].

## **Molybdän**

Molybdän erniedrigt in Säuren ebenso wie Nickel die Passivierungsstromdichte. Somit trägt auch Molybdän zur Erhöhung der Säurebeständigkeit bei. Außerdem verbessert Molybdän die Lochfraßbeständigkeit, da es die Repassivierung begünstigt. Auf die Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion wirkt sich Molybdän ebenfalls vorteilhaft aus. Die Wirkung liegt in der Löslichkeit von Molybdän im Chromkarbid  $M_{23}C_6$ . Chrom wird durch Molybdän teilweise ersetzt, wodurch eine vergleichsweise geringe Chromverarmung stattfindet [17]. Höhere Gehalte führen jedoch zu einer Erweiterung des  $\sigma$ -Phasenbereiches, der die Beständigkeit gegen lokale Korrosion herabsetzt [18].

## **Silizium**

Silizium ist ein Ferritbildner. Die Ausscheidung der intermetallischen  $\chi$ -Phase verzögert sich durch höhere Si-Gehalte [19]. Das Legierungselement stabilisiert den Passivfilm und übt damit einen positiven Einfluss auf die Beständigkeit gegenüber Loch-, Spalt- und Spannungsrisskorrosion aus. Mit der Anhebung des Gehaltes wird jedoch der Existenzbereich der  $\sigma$ -Phase zu höheren Temperaturen erweitert und die Ausscheidungsquantität der Phase nimmt zu. Außerdem verschlechtert sich bei Gehalten größer 1% die allgemeine Korrosionsbeständigkeit [19].

## **Mikrolegierungselemente (Ti und Nb)**

Titan und Niob werden zur Stabilisierung nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion zulegiert. Der Einfluss von Titan bzw. Niob auf das Korrosionsverhalten selbst ist gering. Titan erhöht die maximale Korrosionsgeschwindigkeit austenitischer Chrom-Nickel-Stähle im Aktivzustand geringfügig und verschiebt den Aktiv-Passiv-Übergang in geringem Maße hin zu negativen Potentialen. Ein Einfluss von Niob auf das Passivierungsverhalten ist nicht nachgewiesen worden [20]. Indirekt erhöhen die Elemente Titan und Niob jedoch die Korrosionsbeständigkeit, da sie sehr schnell Kohlenstoff- und Stickstoffatome abbinden und sich somit keine Chromkarbide, die zur interkristallinen Korrosion führen, bilden können.

### 3.2.2 Interkristalline Korrosion von Chrom-Nickel-Stählen

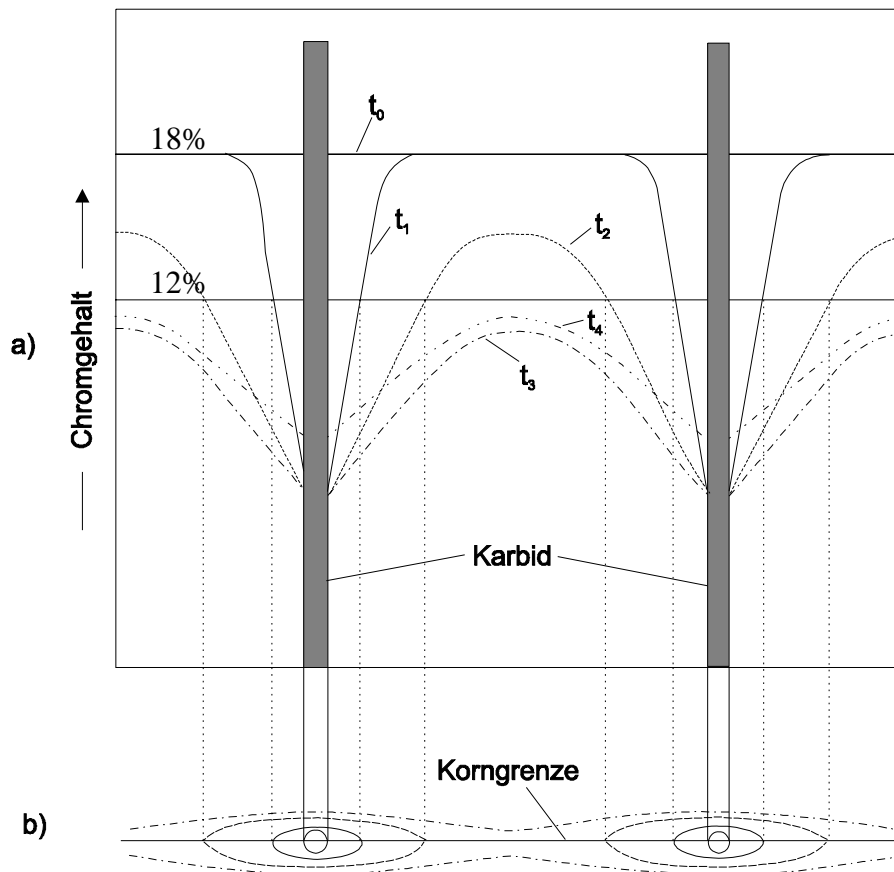
Die interkristalline Korrosion ist eine selektive Angriffsform, bei der korngrenzennahe Bereiche korrodieren. Sie kann bis zum Zerfall des Gefüges in einzelne Körner führen. Die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion ist sehr vom Wärmebehandlungszustand und damit von Gefügeinhomogenitäten abhängig. Es lassen sich folgende Gefügeinhomogenitäten unterscheiden:

- Anreicherung von Verunreinigungen auf den Korngrenzen
- Ausscheidung von Phasen auf den Korngrenzen, die selektiv korrosionsanfällig sind
- Ausscheidungen von Phasen auf den Korngrenzen, die bei ihrer Bildung den korngrenzennahen Bereichen der Matrix Legierungselemente entziehen, die für deren Korrosionsbeständigkeit wichtig sind [14].

Auf den letzten Punkt, der im Allgemeinen mit der so genannten Chromverarmungstheorie beschrieben wird, und als Hauptursache für die interkristalline Korrosion gilt, wird im Folgenden erläutert.

Chrom schützt bei einem Legierungsgehalt von mehr als 12% (Resistenzgrenze) den Stahl vor einem Korrosionsangriff unter vielen Umgebungsbedingungen. Wegen seiner hohen Affinität zu Kohlenstoff neigt Chrom zur Karbidbildung. Nach dem Lösungsglühen und Abschrecken auf Raumtemperatur ist der Austenit an Kohlenstoff übersättigt, da die Kohlenstofflöslichkeit mit abnehmender Temperatur sinkt. Bei Raumtemperatur beträgt die Löslichkeit nur noch 0,006%. Die Übersättigung ist die thermodynamische Triebkraft für die sich bildenden Ausscheidungen bei einer erneuten Wärmebehandlung. Hierdurch kann der im Stahl gelöste Kohlenstoff in Chromkarbiden der Form  $M_{23}C_6$  ausgeschieden werden. Diese Karbidausscheidungen bilden sich bevorzugt auf den Korngrenzen, da dort die Keimbildung erleichtert ist [21-22].

In **Bild 3.2** ist die Änderung der Chromkonzentration in Korngrenzennähe während der Karbidausscheidung dargestellt. Beim Karbidwachstum sinkt der Chromgehalt in der Umgebung des Karbides rasch ab, da das Karbid mit rund 60 bis 70% wesentlich mehr Chrom enthält als die Grundmatrix [23].



**Bild 3.2** Chromgehalt an der Korngrenze bei zunehmender Glühdauer [21];  $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ ; 18% Cr ist die Ausgangszusammensetzung des Stahls und 12% Cr die Passivitätsgrenze  
a) Chromgehalt entlang einer Korngrenze mit zwei Karbiden  
b) Linien gleichen Chromgehaltes

Vor Beginn der Karbidausscheidung (zur Zeit  $t_0$ ) liegt Chrom im Austenit in gleichmäßig gelöster Form vor. Nach einer Sensibilisierungszeit  $t_1$  haben sich auf den Korngrenzen bereits Karbide ausgeschieden und eine starke Chromverarmung in ihrer nächsten Umgebung hervorgerufen, während die Grundmatrix zwischen den Karbiden noch nicht an Chrom verarmt ist. Mit steigender Glühdauer dehnen sich die chromverarmten Bereiche immer weiter aus und berühren sich schließlich, wie die Kurve für den Zeitpunkt  $t_2$  zeigt. Der maximale Chromgehalt zwischen den Karbiden verringert sich wegen der verhältnismäßig hohen Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms entlang der Korngrenzen sehr rasch. Dadurch ergeben sich die in Richtung der Korngrenzen sehr lang gestreckte Ellipsoide gleichen Chromgehaltes (**Bild 3.2**). Die Zeitspanne zwischen  $t_1$  und  $t_3$  ist daher sehr klein und wird durch zusätzliche neue Karbidausscheidungen, die sich zwischen den bereits bestehenden Karbiden bilden, noch verkürzt. Im weiteren Verlauf der Ausscheidung sinkt der Chromgehalt

der Grundmatrix zwischen den Karbiden so lange weiter ab, bis schließlich mehr Chrom in die Ausscheidungszone hinein diffundiert als für das weitere Karbidwachstum benötigt wird. Von diesem Zeitpunkt  $t_4$  an steigt der Chromgehalt der chromverarmten Bereiche wieder an [24].

Je nach Korrosionszustand der an Chrom verarmten und der nicht an Chrom verarmten Bereiche unterscheidet man zwischen interkristalliner Korrosion an den Grenzen aktiv/aktiv, aktiv/passiv und passiv/passiv, die im Folgenden näher erläutert werden.

#### Aktiv-Aktiv-Verhalten:

In diesem Potentialbereich sind Matrix und chromverarmte Bereiche aktiv. Die Korrosionsgeschwindigkeit der chromverarmten Bereiche ist aber wesentlich größer als die der Grundmasse, weshalb diese bevorzugt angegriffen werden. Neben der allgemein abtragenden Korrosion ist daher auch ein Korngrenzenangriff zu erwarten.

#### Aktiv-Passiv-Verhalten:

Die passive Korrosionsgeschwindigkeit der nicht chromverarmten Bereiche ist geringer als die der chromverarmten und noch aktiven Korngrenzen. Hier findet der "klassische" Kornzerfall statt.

#### Passiv-Passiv-Verhalten:

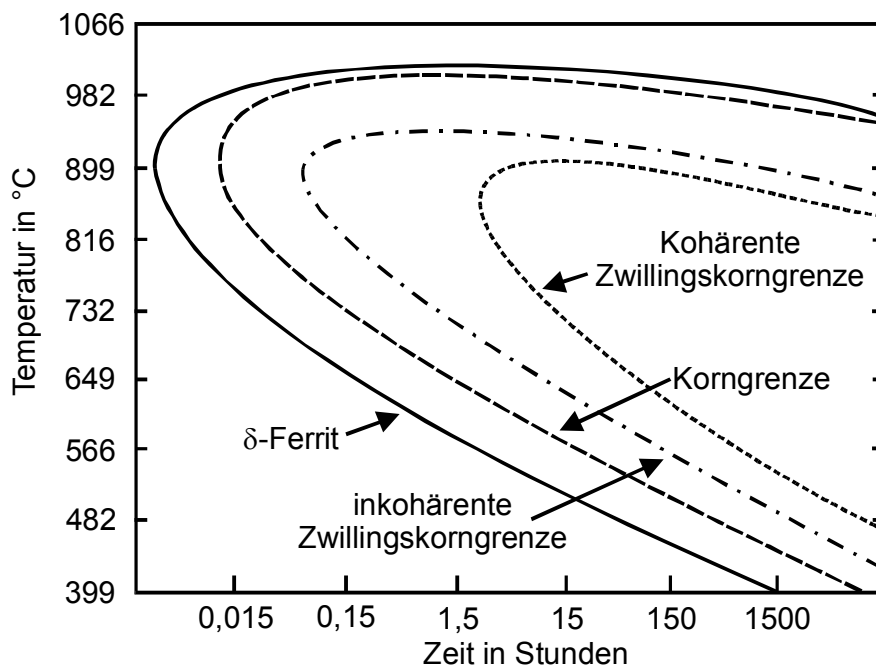
Grundmatrix und chromverarmte Bereiche sind passiv. Die passive Korrosionsstromdichte der chromverarmten Zonen ist größer als die der nicht verarmten Bereiche, weshalb auch hier ein Korngrenzenangriff stattfindet [23]. Da diese Ströme im Vergleich zu den Strömen aus dem aktiv/aktiv und dem aktiv/passiv Gebiet sehr gering sind, ist auch der Korngrenzenangriff eher schwach, so dass dieser Bereich als korrosionsbeständig angesehen werden kann.

Hinzu kommt ein kombinierter Effekt eines ungünstigen Flächenverhältnisses von kleiner Anode (chromverarmte Zone) und großer Kathode (restliches Korn und inerte Ausscheidungen), der zusammen mit der deutlich reduzierten Korrosionsbeständigkeit der chromverarmten Zone Grund für die interkristalline Korrosionsanfälligkeit ist [25].

### 3.2.3 Ausscheidungsverhalten der untersuchten Stähle

#### 3.2.3.1 X5CrNi 18-10 (1.4301)

Der nach dem Abschrecken im Stahl zwangsgelöst vorliegende Kohlenstoff scheidet sich im Temperaturbereich von 450°C bis 850°C als Chromkarbid meist vom Typ  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  auf den Korngrenzen aus. Die Ausscheidung beginnt bevorzugt an den Korngrenzen mit der höchsten Grenzflächenenergie, wie **Bild 3.3** verdeutlicht. Zuerst an den  $\delta$ -Ferrit/Austenit Korngrenzen, dann an Austenit/Austenit Korngrenzen, bis schließlich Ausscheidungen an den Zwillingskorngrenzen stattfinden [26].

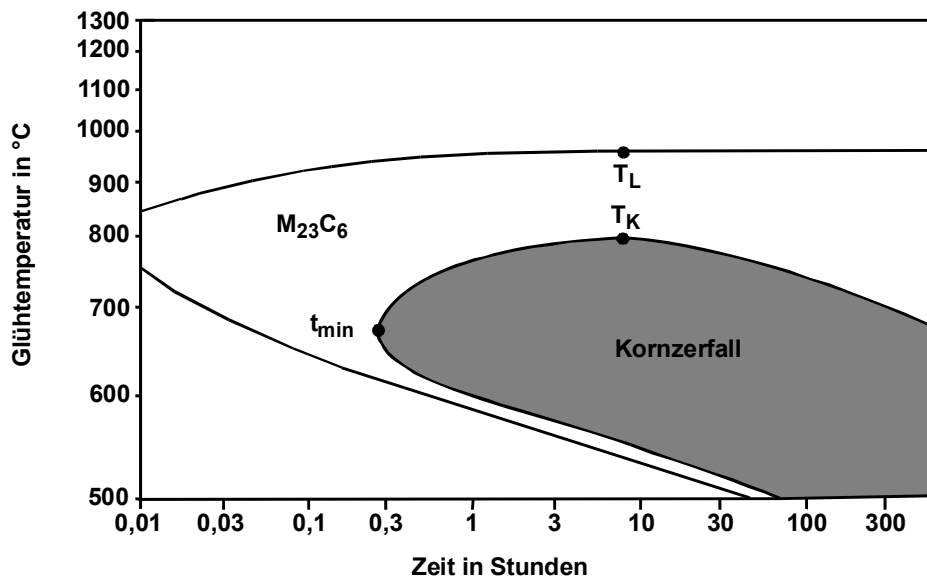


**Bild 3.3:** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsschaubild für  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbide in Stahl 1.4301 [27]

**Bild 3.4** zeigt den Beginn der Ausscheidungen von  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  auf den Korngrenzen sowie den im Strauß-Test [28] ermittelten Kornzerfallsbereich des unstabilisierten Werkstoffes 1.4301 (X5CrNi18-10), der bei 680°C die größte Ausscheidungsgeschwindigkeit für Chromkarbide zeigt. Aus dem Verlauf des oberen Astes der Ausscheidungskurve, der die Verzögerung der Karbidausscheidung durch die Zunahme der Löslichkeit für Kohlenstoff im Austenit darstellt, ergibt sich eine Löslichkeitstemperatur  $T_L$  von etwa 950°C für einen Kohlenstoffgehalt von 0,042 %. Steigende Kohlenstoffgehalte verschieben den Bereich des Kornzerfalls zu kürzeren Zeiten. Der untere Ast kennzeichnet die Inkubationszeit für die Ausscheidung des Chrom-Mischkarbides  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Die Kornzerfallstemperatur  $T_K$  beträgt zirka 800°C. Sie



ist die höchste noch zu IK-Korrosion führende Temperatur. Zwischen  $T_K$  und  $T_L$  sowie vor dem Eintritt in das Zerfallsfeld nach ca. 20 Minuten bei 680°C besteht im Strauss-Test ein kornzerfallsfreier Ausscheidungsbereich für das  $M_{23}C_6$ -Karbid. Während die reine  $M_{23}C_6$ -Ausscheidung zu höheren Temperaturen durch die zunehmende Löslichkeit des Werkstoffes für Kohlenstoff begrenzt wird, liegen bei tiefen Temperaturen der Beginn der Ausscheidung des  $M_{23}C_6$ -Karbids und der Beginn der Sensibilisierung zeitlich eng beisammen [29].

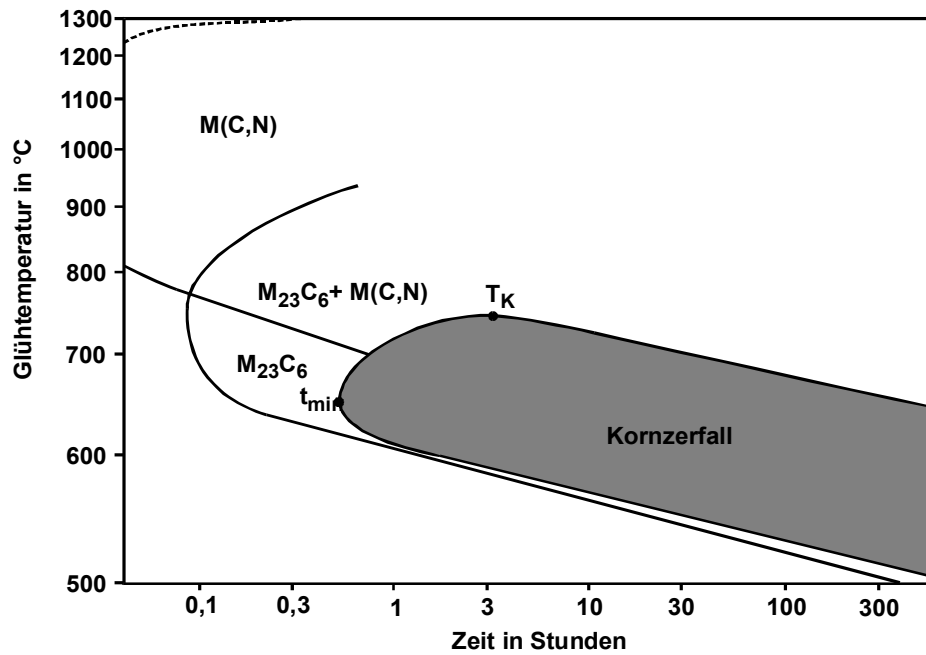


**Bild 3.41:** Bereich der Ausscheidung von chromreichen Karbid  $M_{23}C_6$  und Kornzerfallsfeld im Strauß-Test für den Stahl 1.4301 im Temperatur-Glühdauer Diagramm [29]

### 3.2.3.2 X6CrNiTi 18-10 (1.4541)

Das Kornzerfallsschaubild des titanstabilisierten Werkstoffes 1.4541 (X6CrNiTi18-10) (**Bild 3.5**) ist im Vergleich zum Werkstoff 1.4301 zu längeren Zeiten und tieferen Temperaturen verschoben.

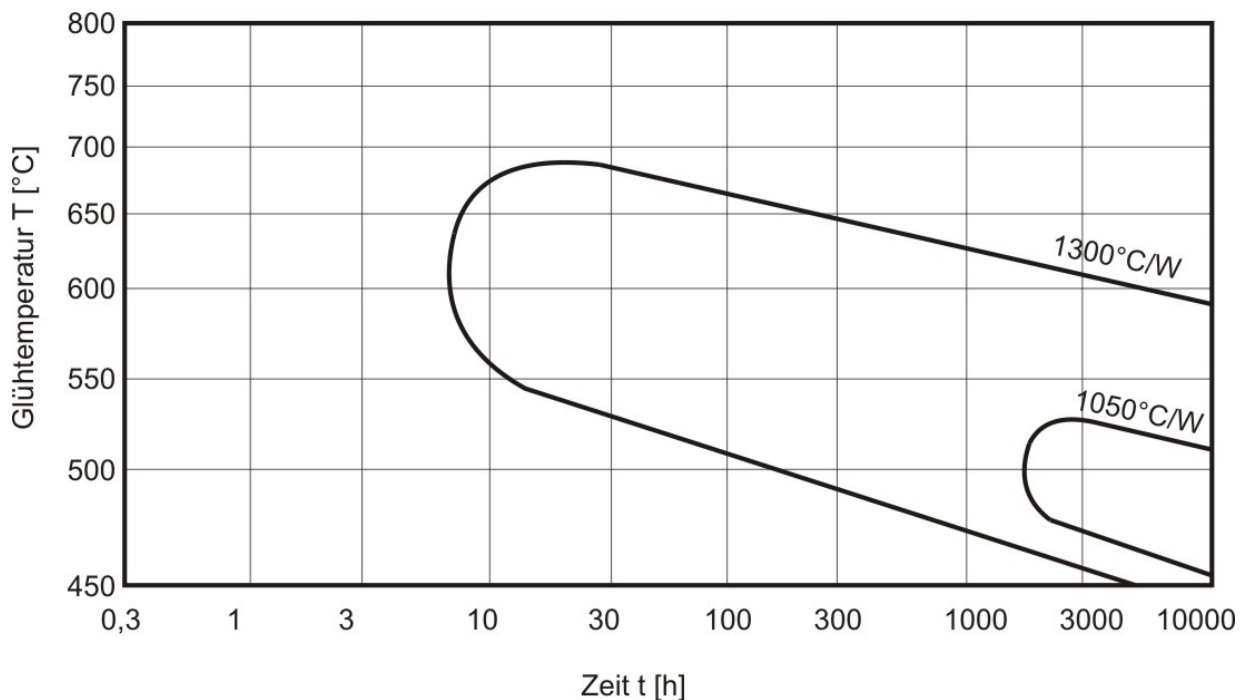
Bei niedrigen Temperaturen scheidet sich zuerst  $M_{23}C_6$  auf den Korngrenzen und in einem anschließenden Bereich fadenförmig Titankarbonitrid aus. Mit steigender Temperatur werden die Karbonitridausscheidungen zunehmend gröber und körniger, bei 1200°C stellt man nur noch körnige Ausscheidungen fest. Die Kornzerfallstemperatur  $T_K$  des Werkstoffes 1.4541 beträgt 750°C und die kürzeste Sensibilisierungsdauer 30 Minuten bei 650°C. Zur wirkungsvollen Stabilisierung sollte eine Zugabe von Titan im Massen-%-Verhältnis von Titan/Kohlenstoff größer bzw. gleich fünf erfolgen [30].



**Bild 3.5:** Ausscheidungskurve von  $M_{23}C_6$ - und MX-Karbid sowie Kornzerfallsbereiche des titanstabilisierten Werkstoffs 1.4541 nach einer Lösungsglühen von 15 Minuten bei 1300°C [29,31]

Mit steigender Temperatur gehen jedoch auch Titan- bzw. Niobkarbid zunehmend in Lösung. Somit ist die Menge des gelösten Kohlenstoffs bei den stabilisierten Legierungsvarianten von der Lösungsglühbehandlung abhängig [32]. In **Bild 3.6** ist zur Veranschaulichung ein Zeit-Temperatur-Sensibilisierungsdiagramm des stabilisierten Stahls 1.4541 dargestellt, in dem zwei Kornzerfallsbereiche eingetragen sind, wie sie mit Hilfe des Strauß-Tests ermittelt wurden [33].

Es ist festzustellen, dass eine höhere Lösungsglühtemperatur zu einer Verschiebung des Zeitpunktes einer einsetzenden Sensibilisierung hin zu einer geringeren Wärmebehandlungsdauer und zu einer Erhöhung der maximalen Temperatur, bei der eine Sensibilisierung auftritt, führt.

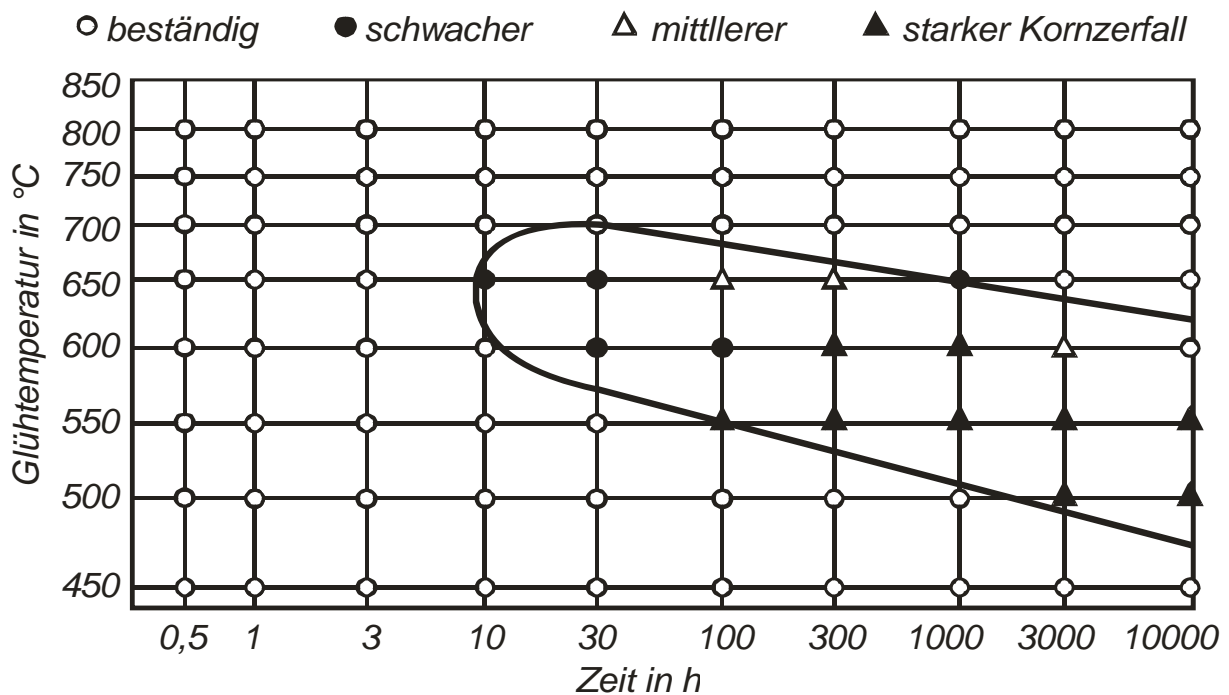


**Bild 3.6:** Kornzerfallsbereich des stabilisierten Stahls 1.4541 in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur und –dauer sowie der angewendeten Lösungsglühtemperatur, ermittelt mit dem Strauß-Test [33]

### 3.2.3.3 X6CrNiNb 18-10 (1.4550)

Das **Bild 3.7** zeigt das Kornzerfallsdiagramm der Stahlsorte 1.4550 nach einer Lösungsglühtemperatur von 1300°C. Bei diesem Werkstoff handelt es sich um einen 1.4301, der durch Nb stabilisiert wurde. Durch die Stabilisierung bilden sich im Gefüge homogen verteilte Nb-Karbide, die den Kohlenstoff in der Matrix abbinden, wodurch keine Chromkarbide gebildet werden können. Daher verbleibt das Chrom atomar in der Matrix und an den Korngrenzen und passiviert diese, sodass eine interkristalline Korrosion entstehen kann.

Bei einer Lösungsglühtemperatur von 1050°C bildet sich kein Kornzerfallsbereich aus. Die kritischen Sensibilisierungszeiten sind zu so langen Zeiten verschoben, dass sie für technisch relevante Prozessbedingungen keine Rolle spielen.



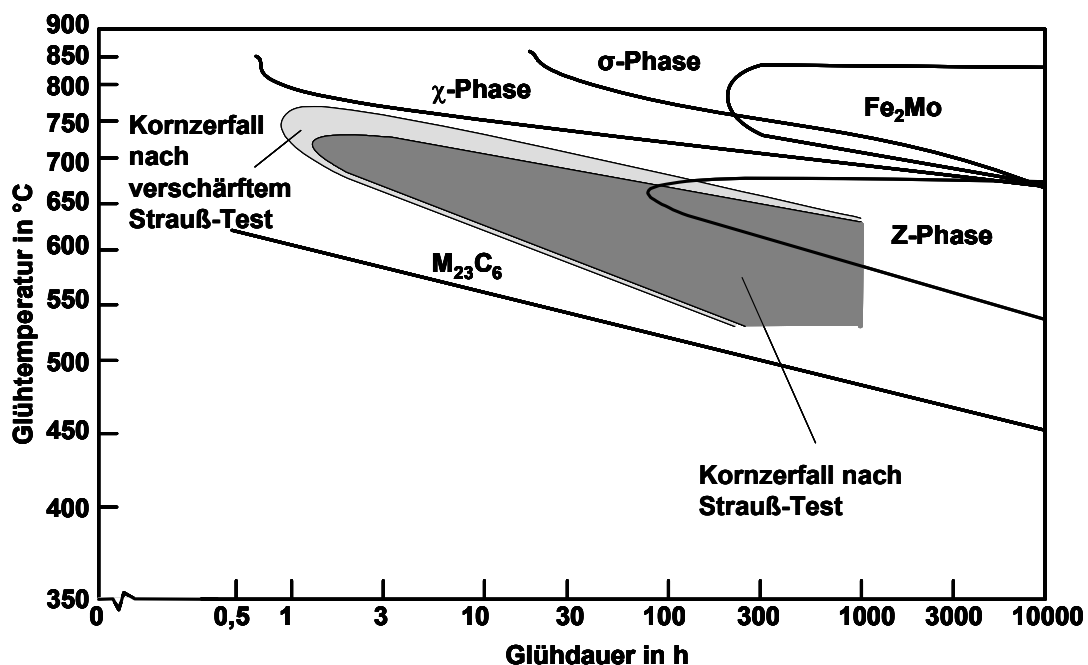
**Bild 3.7** Kornzerfallsdiagramm der Stahlsorte 1.4550 nach einer Lösungsglühung von 1300°C, nach Strauß- und Huey-Prüfung erstellt [59]

Welche Phasen den Kornzerfall induzieren, konnte in [59] nicht geklärt werden. Der Beitrag beschränkt sich mit der Feststellung, dass es Wärmebehandlungs-zustände gibt, bei denen der Werkstoff 1.550 nicht mehr gegen interkristalline Korrosion beständig ist.

#### 3.2.3.4 X6CrNiMoTi 17-12-2 (1.4571)

Die chemische Beständigkeit hochlegierter chrom- und molybdänhaltiger Stähle wie dem Werkstoff 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) wird wesentlich durch ihr Ausscheidungsverhalten bestimmt. Ausscheidungen – Karbide, Nitride oder intermetallische Verbindungen – enthalten Legierungselemente, die für die Aufrechterhaltung der chemischen Beständigkeit wichtig sind. Im Falle des Stahls 1.4571 können neben dem Karbid  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  auch die  $\chi$ -,  $\sigma$ -, Z- und Laves-Phase ausgeschieden werden. Die kubisch raumzentrierte  $\chi$ -Phase und die tetragonale  $\sigma$ -Phase liegen als chrom- und molybdänreiche Ausscheidungen vor. Die Laves-Phase besitzt einen höheren Molybdängehalt und hat die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . Bei der Z-Phase handelt es sich um ein komplexes Nitrid der Zusammensetzung  $(\text{Cr,Fe,Mn})_8(\text{Nb,Mo})_6\text{N}_6$ . Bei Temperaturen oberhalb von 650°C

scheiden sich mit zunehmender Glühdauer nacheinander die  $\chi$ -,  $\sigma$ - und Laves-Phase ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) aus. Diese Reihenfolge wird durch die abnehmende Löslichkeit der genannten Verbindungen für Kohlenstoff bestimmt [34]. In **Bild 3.8** sieht man das Kornzerfallsdiagramm eines ähnlich legierten Werkstoffs wie dem Stahl 1.4571, allerdings ohne Zusatz von Titan. Ohne dieses Legierungselement ist der Werkstoff wesentlich anfälliger für interkristalline Korrosion als der in dieser Arbeit verwendete Werkstoff 1.4571, da sich Stabilisierungskarbide bilden können. Das in **Bild 3.8** eingefügte Kornzerfallsschaubild ist ebenso nur bedingt nutzbar, da es zwar nach Versuchen am Werkstoff 1.4571 erstellt worden ist, jedoch an einem Werkstoff 1.4571 mit einem zu geringen Ti/C-Verhältnis, so dass es auch hier verfrüht zu interkristallinen Korrosionserscheinungen kommt.



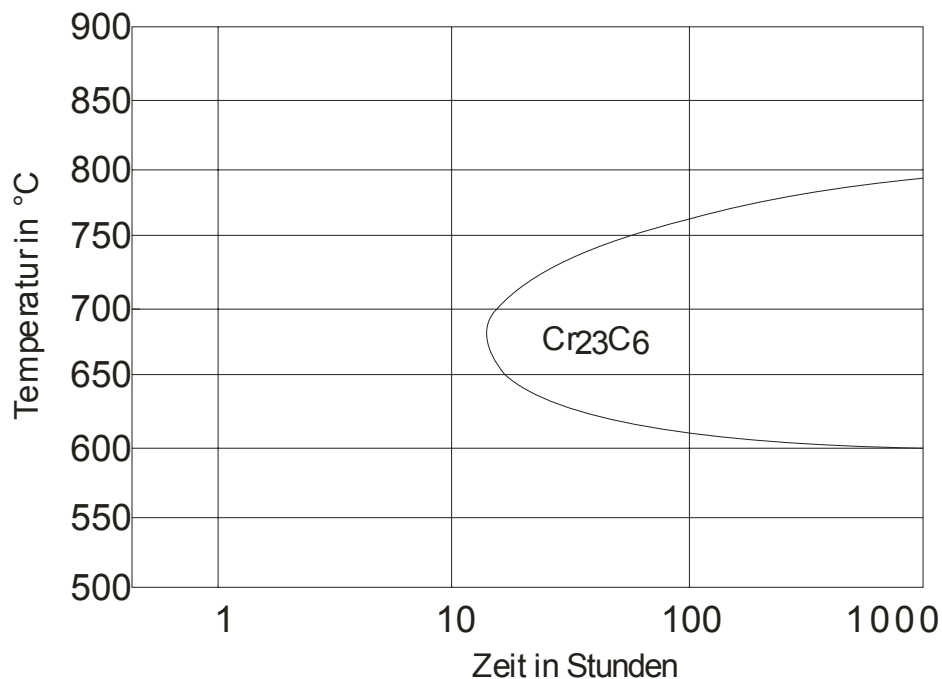
**Bild 3.8:** Ausscheidungsdiagramm eines bei 1050°C lösungsgeglühten CrNiMo-Stahls ohne Titan (Zusammensetzung: 0,020% C, 17,35% Cr, 13,70 Ni, 2,69% Mo, 0,044% N, 0,53% Si, 1,67% Mn, 0,018% P) und Kornzerfallsschaubild eines 1.4571 mit einem zu geringen Ti/C-Verhältnis, LG 1050°C [34,35]

Die kürzeste Sensibilisierungszeit für Kornzerfall liegt beim Werkstoff 1.4571 mit zu geringem Ti/C-Verhältnis bei 700°C und zwei Stunden (Strauß-Test) bzw. bei 750°C und einer Stunde (verschärfter Strauß-Test [26]). Das Kornzerfallsfeld ist im Vergleich zu den Stählen 1.4301, 1.4541 und 1.4550 zu längeren Zeiten und leicht erhöhten Temperaturen verschoben.

Die Ausscheidung von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden erfolgt, bei dem in dieser Arbeit genutzten Werkstoff 1.4571, aufgrund eines ausreichend hohen Ti/C-Verhältnisses von 8 lediglich nach einer Lösungsglühung über  $1150^\circ\text{C}$ , da sich ab dieser Temperatur Titankarbide auflösen und sich bei Temperaturen unter  $850^\circ\text{C}$  Chromkarbide schneller wieder ausbilden als Titankarbide [25].

Molybdän verzögert das Wachstum der Karbidkeime. Dies erklärt, warum sich der Beginn der Karbidausscheidung und die unteren Begrenzungslinien für Kornzerfall in **Bild 3.8** erheblich von den molybdänfreien Stählen unterscheiden. Durch Molybdän werden auch die oberen Begrenzungslinien der Kornzerfallsfelder verschoben. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, dass Molybdän die Kohlenstofflöslichkeit vermindert. Dadurch werden Karbide in molybdänhaltigen Stählen bei höheren Temperaturen als bei molybdänfreien Stählen gebildet.

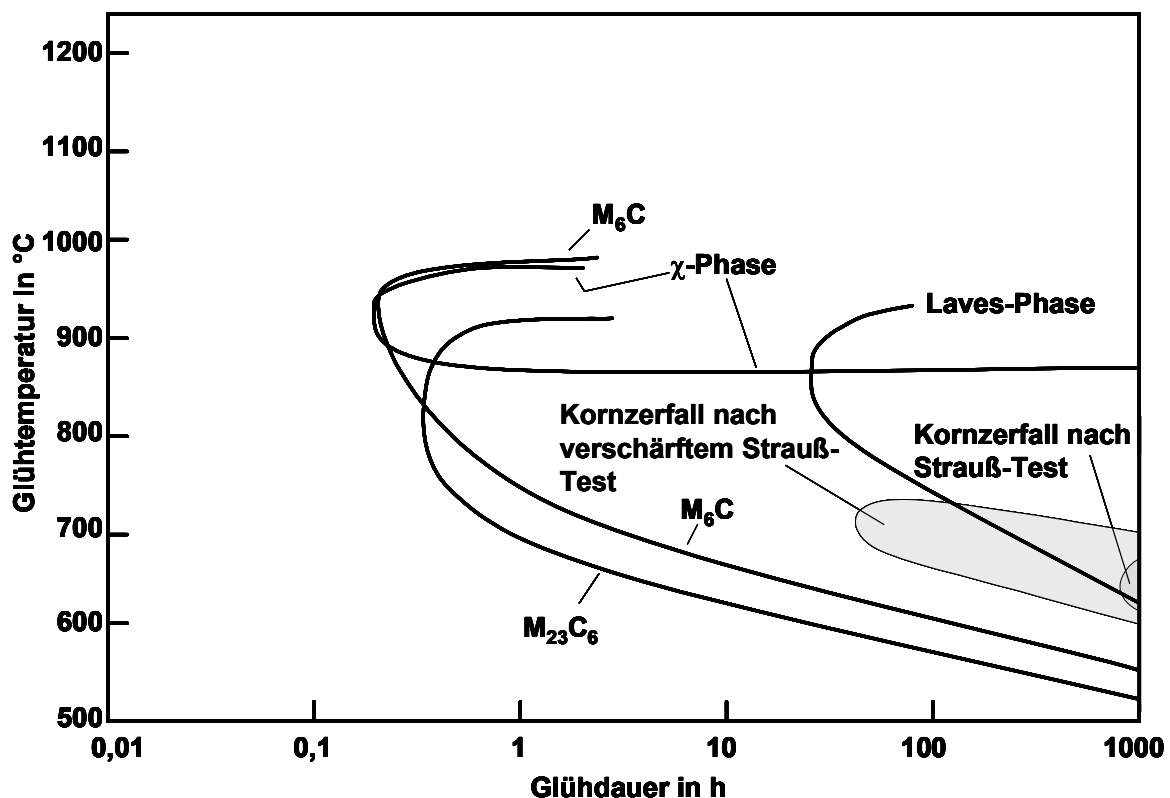
Zusätzlich kann es aufgrund des hohen Legierungsanteiles des Werkstoffs 1.4571 zu einer Ausscheidung der  $\chi$ -Phase und/oder  $\sigma$ -Phase kommen, die beide die interkristalline Korrosionsanfälligkeit des Werkstoffs erhöhen [36]. In **Bild 3.9** ist das in [36] ermittelte  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung von  $1150^\circ\text{C}$  dargestellt.



**Bild 3.9:** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung bei  $1150^\circ\text{C}$  [36]

### 3.2.3.5 X2CrNiMoN 17-13-5 (1.4439)

Das **Bild 3.10** zeigt das Ausscheidungsverhalten des Werkstoffs X5CrNiMoN17-13-5. Vom in dieser Arbeit genutzten Werkstoff X2CrNiMoN17-13-5 unterscheidet es sich nur im Kohlenstoff-Gehalt, beide Werkstoffe können aber mit der Werkstoffnummer 1.4439 bezeichnet werden und haben mit 0,145 bzw. 0,12% einen ähnlichen Stickstoffgehalt. Die eingefügten Kornzerfallsfelder stammen von Untersuchungen am Werkstoff X2CrNiMoN17-13-5 [35].

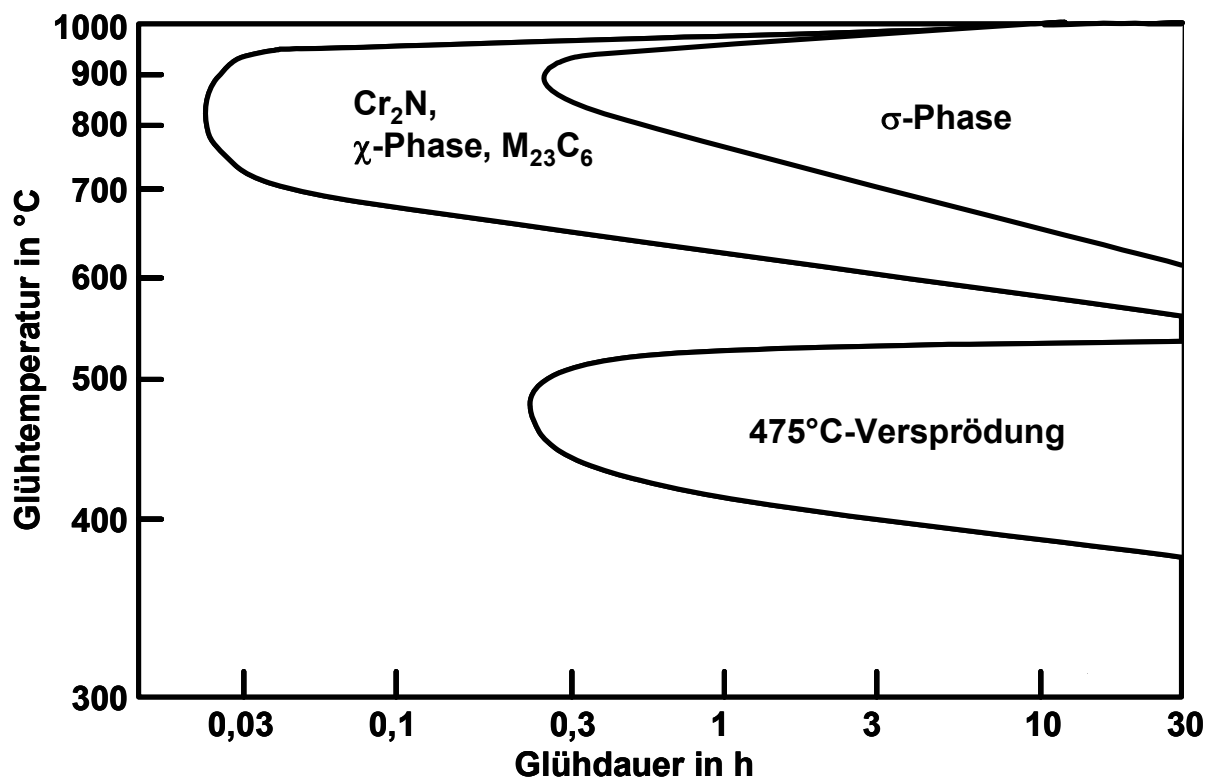


**Bild 3.10:** Ausscheidungsdiagramm eines bei 1050°C lösungsgeglühten Stahls X5CrNiMoN17-13-5 und Kornzerfallsschaubild des Werkstoffs 1.4439 (X2CrNiMoN17-13-5) [37,35]

Die  $M_{23}C_6$ -Auscheidung beginnt bei diesem Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,05% nach 750°C und 30 Minuten. Neben dem Karbid  $M_{23}C_6$  treten das Karbid  $M_6C$ , die  $\chi$ -Phase  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$  und die Lavesphase  $Fe_2Mo$  auf. Die Bildung der  $\sigma$ -Phase wird durch den hohen Stickstoffgehalt unterdrückt. Im Vergleich zum 1.4571 ist das Kornzerfallsfeld zu deutlich längeren Zeiten verschoben. Wie man am Kornzerfallsfeld des auch in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffs 1.4439 sehen kann, kommt es erst nach einer Sensibilisierungsbehandlung bei 700°C und etwa 50h im verschärften Strauß-Test zu einem interkristallinen Angriff.

### 3.2.3.6 X2CrNiMoN 22-5-3 (1.4462)

Im lösungsgeglühtem Zustand (1050°C L/W) besteht das Gefüge des Duplexstahls 1.4462 aus rund 40% Ferrit und 60% Austenit. Es treten drei Ausscheidungsbereiche auf, eine bei niedrigen Temperaturen, verursacht durch die 475°-Versprödung, und zwei weitere Bereiche bei höheren Temperaturen (**Bild 3.11**), verursacht durch intermetallische Ausscheidungen. Es bilden sich nach Glühungen bei 750°C und weniger als 2 Minuten praktisch gleichzeitig Chromnitrid ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ),  $\chi$ -Phase ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ) und geringe Mengen an Chromkarbiden der Form  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Nach Auslagerung von 20 Minuten bei 800°C entsteht die  $\sigma$ -Phase ( $\text{FeCr}$ ) [38].



**Bild 3.11:** Ausscheidungsdiagramm des bei 1050°C lösungsgeglühten Stahls 1.4462 [38]

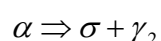
Der Ferrit ist im Vergleich zum Austenit mit den Ferritbildnern Chrom und Molybdän angereichert, während im Austenit höhere Gehalte an Nickel festzustellen sind. Im Hinblick auf eine Sensibilisierung des Stahles (interkristalline Korrosion) können die Karbide vernachlässigt werden, auch die durch die Chromnitridausscheidung verursachte Chromverarmung reicht dafür nicht aus [38].

Mit der Bildung der intermetallischen Phasen kommt es an Korngrenzen zum Austenit zu Verarmungen der Matrix an Chrom und Molybdän. Auf ferritischer Seite



ist aufgrund erhöhter Diffusionsmöglichkeit kaum eine Verarmung feststellbar. Ferritkorngrenzen leisten somit keinen Beitrag zu einer Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion [39]. Nach Schwaab ist der Stahl im Bereich 300-1000°C und Auslagerungen von 2 Minuten bis 30 Stunden beständig gegen interkristalline Korrosion [38]. Nach Untersuchungen von Schultze et al. erfolgt ein mikroskopisch nachweisbarer interkristalliner Angriff nach Glühung bei 750°C und 30 Minuten. Es werden Ferrit-/Austenit-Phasengrenzen und Austenitkorngrenzen angegriffen [39].

Im Folgenden sollen kurz die  $\chi$ -Phase und die  $\sigma$ -Phase, die bei diesem Werkstoff eine besondere Rolle spielen, näher erläutert werden. Die  $\chi$ -Phase besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter, die ideale stöchiometrische Zusammensetzung wird mit  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  bzw.  $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{10}$  angegeben [1], oft ist auch Nickel enthalten ( $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{32}\text{Mo}_{13}\text{Ni}_{15}$ ). Das Temperaturgebiet für die Ausscheidung liegt bei 650 bis 1000°C; durch die höhere Löslichkeit für Stickstoff und Kohlenstoff entsteht die  $\chi$ -Phase vor der  $\sigma$ -Phase. Die Bildung erfolgt in viel kleineren Mengen als die der  $\sigma$ -Phase und wird zudem von der  $\sigma$ -Phasenbildung überlagert. Stähle mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt neigen eher zur Ausscheidung von  $\sigma$ , solche mit höherem Kohlenstoffgehalt zur Ausscheidung von  $\chi$  [34]. Den Untersuchungen von [41] und [42] zufolge sind die bevorzugten Keimbildungsorte für die  $\chi$ -Phase die Ferrit/Austenit-Phasengrenzen. Die  $\sigma$ -Phase bildet sich bei den gleichen Temperaturen wie die  $\chi$ -Phase, allerdings erst bei längeren Sensibilisierungsdauern, und enthält ebenso die Elemente Nickel, Eisen, Chrom und Molybdän. Die Bildung der  $\sigma$ -Phase erfolgt über die eutektoide Umwandlung des Ferrits in  $\sigma$ -Phase und Austenit nach **Gleichung 3.1**. Mit dem Zerfall wird ein thermodynamisch günstigerer Zustand erreicht [43]. Da in der ferritischen Phase die sigmaphasenbildenden Legierungselemente Chrom und Molybdän angereichert sind und eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit vorliegt, wird die  $\sigma$ -Phase sowohl an Ferrit/Ferrit-Korngrenzen als auch an Ferrit-/Austenit-Phasengrenzen beobachtet [1].



**Gleichung 3.1**

In **Tabelle 3.1** sind die chemischen Zusammensetzungen der bereits erläuterten Ausscheidungen im Duplexstahl zusammenfassend dargestellt.

Phasen-bez.	Gittertyp p	Zusammensetzung in Gew.-%					Existenz- gebiet [°C]
		Fe	Cr	Ni	Mo	Sonst.	
$\chi$ -Phase	krz	Rest	20-28	1-9	9-22	-	650 - 1000°C
$\sigma$ -Phase	tetr.	Rest	27-41	0-5	0-11	-	650 - 1000°C
Cr <sub>2</sub> N	hex.	k.A.	60-85	k.A.	k.A.	9-12 N	550 – 1000°C
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	kfz	18-51	45-68	1-5	3-14	-	550 – 980°C

**Tabelle 3.2:** Auftretende Sekundärphasen im Duplexstahl 1.4462 und ihr Gittertyp, Existenzgebiet und ihre Zusammensetzung [45]

Eine Trennung des Einflusses der beiden intermetallischen Phasen  $\chi$  und  $\sigma$  auf die mechanischen und die Korrosions-Eigenschaften ist schwierig, da beide fast gleichzeitig auftreten. Wegen der geringeren Volumenfraktion der  $\chi$ -Phase hat diese nach [44] auch eine geringere Bedeutung als die  $\sigma$ -Phase, aber ihr Einfluss darf nicht ignoriert werden.

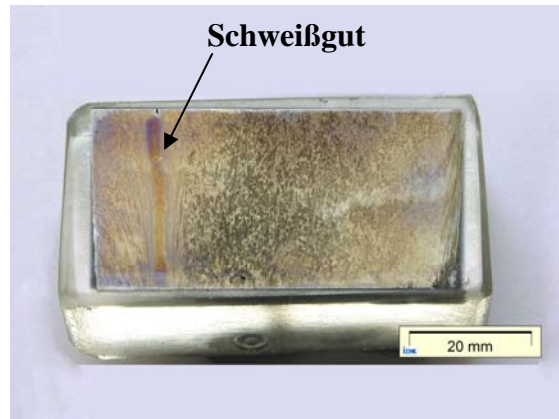
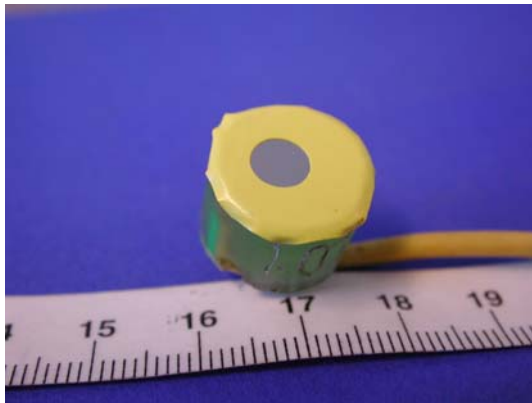
### 3.3 Lösungsansätze

#### 3.3.1 Probenherstellung

Zur Durchführung der Tests wurden aus den entsprechenden Blechen Proben von ca. 8mm\*8mm\*2mm hergestellt und im Anschluss in siedender V<sub>2</sub>A-Beize entzundert. Zur Realisierung eines elektrischen Kontaktes wurde ein Kupferdraht an die Rückseite der Proben angelötet. Die Proben wurden eingebettet und auf eine Oberflächengüte von 1µm poliert. Um im Verlauf der Testserien immer eine genau definierte – gleich große – Probenoberfläche zu prüfen, wurden die Oberflächen mit elektrisch isolierender, chemisch beständiger gelochter Folie beklebt.

Analog dazu wurden die geschweißten Proben mit einem Kupferdraht versehen und in Epoxidharz eingebettet. Nach dem Polieren wurden auch an diesen Prüflingen die Messstellen mit der gelochten, chemisch beständigen Folie beklebt.

**Bild 3.12** zeigt exemplarisch die entsprechend präparierten ERT-Proben mit der definierten Prüffläche von 25mm<sup>2</sup>.



**Bild 3.12:** Präparierte Proben; Rundprobe (links); geschweißte Probe (rechts)

### 3.3.2 Prüflösungen

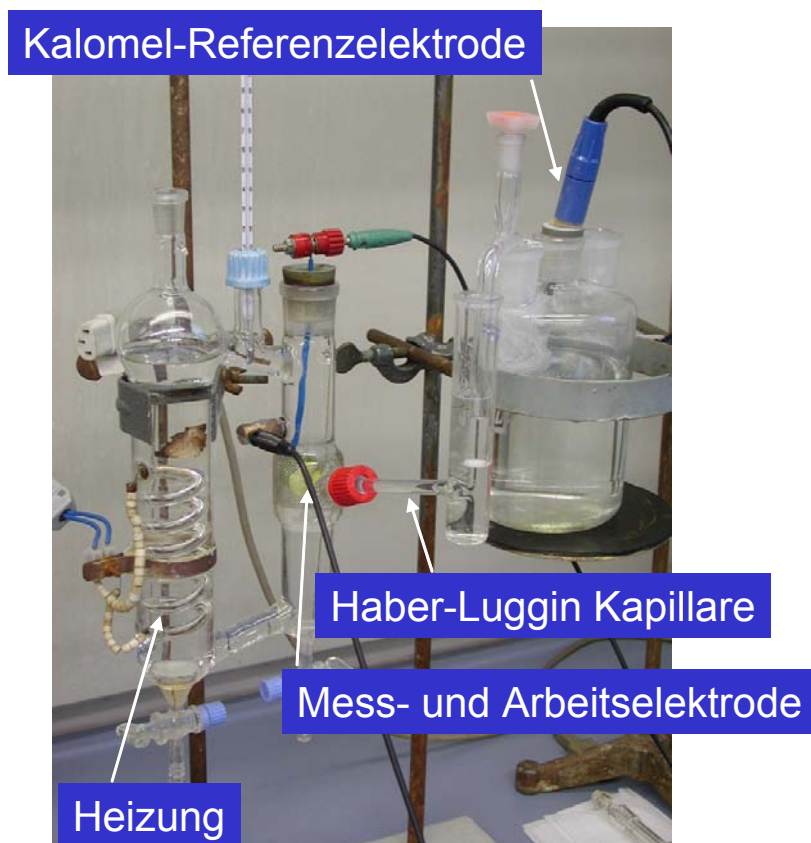
In allen bisherigen Arbeiten zum Thema ERT war  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN}$  als Prüflösung verwendet worden. Der Zusatz von KSCN ist für den Nachweis einer veränderten Passivität, hervorgerufen durch eine geänderte Chromverteilung, unverzichtbar [52]. Durch den Einsatz von KSCN wird die Auflösung, insbesondere des Eisens, gefördert. Dieser Vorgang läuft aufgrund der spezifischen Adsorption des Anions  $\text{SCN}^-$  ab, wodurch die kathodische Teilreaktion (Wasserstoffentwicklung) gehemmt wird. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Korrosion in saurer Lösung eine Zersetzung von KSCN stattfindet, bei der KSCN über die Zwischenstufe Thioharnstoff ( $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ ) zu Schwefelwasserstoff zersetzt wird und sich ein  $\text{HS}^-$ -Komplex des Eisens bildet. Die  $\text{HS}^-$ -Adsorption findet bevorzugt an Defekt- und Schwachstellen der Passivschicht statt; bei sensibilisierten hochlegierten Stählen stellen chromärmere Bereiche in der unmittelbaren Umgebung chromreicher Ausscheidungen auf den Korngrenzen beispielsweise derartige Schwachstellen in der Passivschicht dar [1].

Durch die starke Ferrit-Auflösung des Aktivators KSCN beim Duplexstahl muss ein anderer Aktivator für die elektrochemischen Tests gewählt werden. Beim EPR-Verfahren wird auf Thioacetamid umgestiegen, das jedoch karzinogen wirkt und deshalb in dieser Arbeit vermieden werden sollte. Die Wahl fiel auf Ammoniumthiocyanat als Aktivator ( $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M NH}_4\text{SCN}$ ). Da dieser Aktivator eine verbesserte Wirkung hat und ebenso unschädlich wie Kaliumthiocyanat ist, wurde dieser Aktivator auch für die beiden hochlegierten Werkstoffe 1.4439 und 1.4571 an der Labormesszelle angewandt.

Die gegenüber Kaliumthiocyanat verbesserte Aktivatorwirkung des Ammoniumthiocyanats beruht wohl vor allem darauf, dass aufgrund der Lage der Dissoziations- und Hydrolysegleichgewichte in Säuren (z.B. Schwefelsäure) eine höhere Konzentration an undissoziierter Thiocyanensäure (HSCN) vorliegt. Darüber hinaus neigt  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in Säuren zur langsamen Zersetzung unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCN}$ . Sowohl Thiocyanensäure als auch Schwefelwasserstoff katalysieren die Metallauflösung durch die Bildung von Oberflächenadsorbaten und wirken damit in der verwendeten Schwefelsäure als Aktivatoren.

### 3.3.3 Labormesszelle

Die Versuche an der Labormesszelle konnten bei verschiedenen Temperaturen der Elektrolytlösung durchgeführt werden. Der Aufbau der Labormesszelle wird in **Bild 3.13** dargestellt.

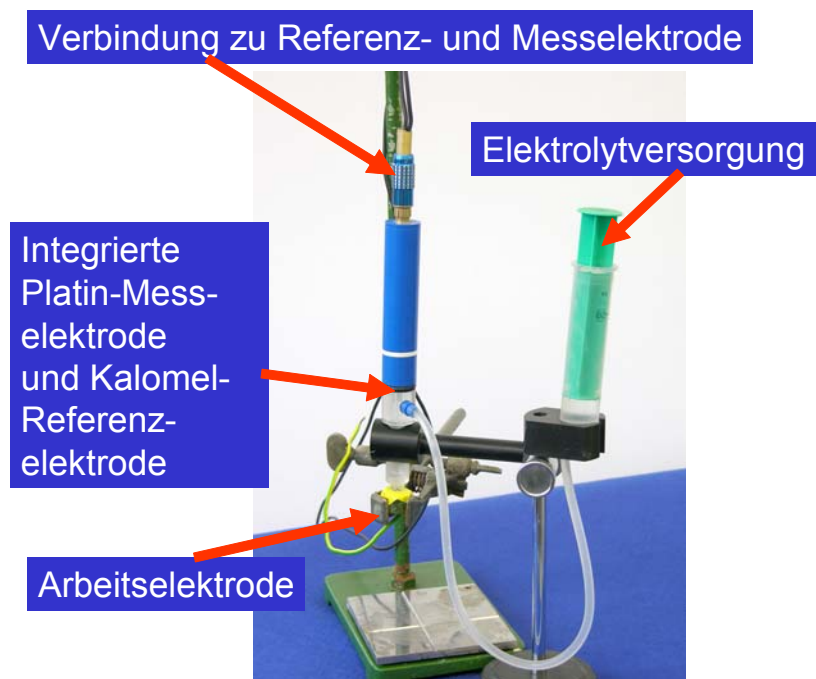


**Bild 3.13:** Aufbau Labormesszelle

Die Probe wird so befestigt, dass sie vom Platinnetz umgeben ist: Über ein Verbindungskabel wird sie an den Potentiostaten geschaltet. Mit der Heizung kann die Prüflösung erwärmt werden, die Kalomel-Referenzelektrode wird zur Potentialmessung benötigt und ist über die Haber-Luggin-Kapillare mit der Mess- und Arbeitselektrode verbunden.

### 3.3.4 Mobile Messzelle

Die mobile Messzelle wurde entwickelt, um Messungen vor Ort zu vereinfachen. In der mobilen Messzelle sind die benötigten Elemente Mess-, Arbeits- und Referenzelektrode wesentlich kompakter angeordnet (**Bild 3.14**).



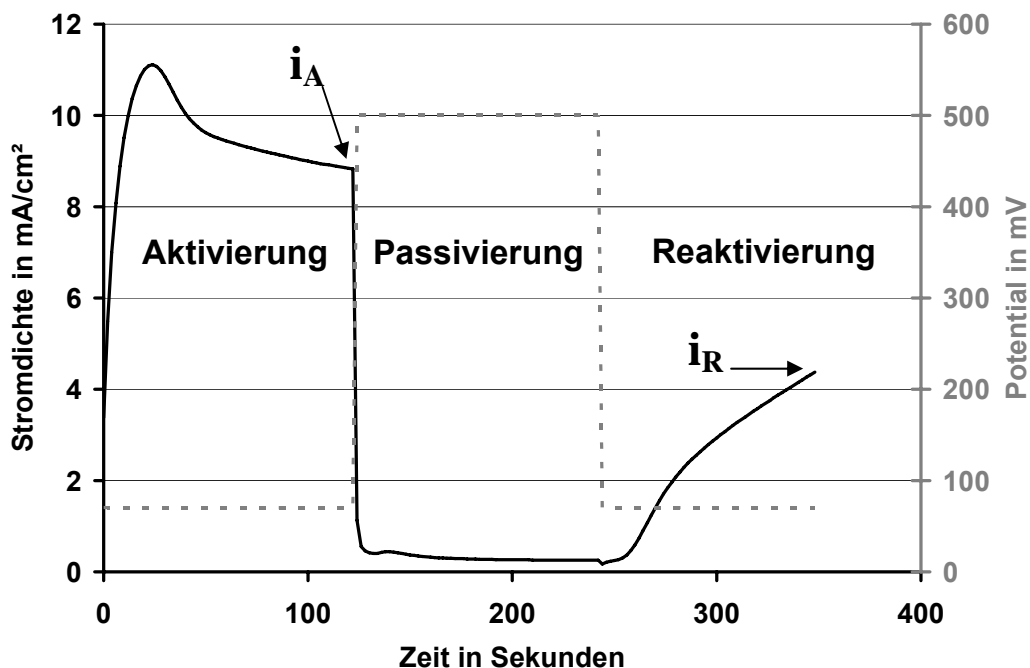
**Bild 3.14:** Aufbau der mobilen Messzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig eine mobile Messzelle zur Durchführung von ERT-Versuchen am Duplexstahl verwendet. Es wird der gleiche Elektrolyt wie bei der Labormesszelle verwendet, eine Heizspule ist jedoch nicht vorhanden und damit ein Erwärmen des Elektrolyten nicht möglich. Jedoch ist im Gegensatz zur Labormesszelle eine wesentlich geringere Menge der Elektrolytlösung (0,04 statt 400ml) erforderlich.

### 3.3.5 ERT-Versuche

Bevor die eigentlichen ERT-Versuche durchgeführt werden können, müssen von den sensibilisierten dynamische Stromdichte- Potential-Kurven aufgenommen werden, um die Aktiv- und Passivpotentiale bestimmen zu können. Diese Potentiale sind in der erstellten Prüftabelle angegeben und können abgelesen werden.

Nach dem Einbau der Probe in die Messzelle wird zunächst das Ruhepotential gemessen. Unmittelbar danach erfolgt der potentiostatische Elektrochemische ReaktivierungsTest (ERT), der je nach Werkstoff und Sensibilisierung unterschiedliche Messparameter aufweist. Der Aufbau des ERT's ist aber immer gleich strukturiert. Der Probe wird für einen Zeitraum von 120 Sekunden ein Potential aufgeprägt, bei dem sich der Werkstoff im aktiven Zustand befindet. Direkt im Anschluss wird die Probe durch einen Umschaltvorgang schlagartig für einen Zeitraum von 30 bzw. 120 Sekunden (je nach Werkstoff) in den Passivbereich polarisiert. Schließlich wird die Probe durch erneutes Umschalten in den Aktivbereich 100 Sekunden reaktiviert (**Bild 3.15**). Die Versuche werden alle in einer Prüflösung bestehend aus 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,01M NH<sub>4</sub>SCN bzw. 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,01M KSCN durchgeführt. Die nach 120 Sekunden erreichte Stromdichte wird mit  $i_A$ , die nach 100 Sekunden Reaktivierung erreichte Stromdichte mit  $i_R$  bezeichnet.



**Bild 3.15:** Schematischer Ablauf des potentiostatischen ERT's

Die Stromdichte, die sich im Aktivzustand einstellt bzw. die Geschwindigkeit, mit der der Strom im Reaktivierungsbereich auf eine erneute Aktivierung reagiert, ist dabei abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Stahls, vom vorliegenden Gefügestand und vom Sensibilisierungsgrad der Probe. Dabei zeigen sensibilisierte Stähle aufgrund der Chromverarmung an den Korngrenzen höhere Stromdichten im Aktivbereich und einen schnelleren Stromdichteanstieg im Reaktivierungsbereich.

Die Auswertung des ERT's erfolgt anhand des Quotienten  $Q$ , der aus den Kennwerten  $i_R$  und  $i_A$  gebildet wird.  $i_A$  ist - wie bereits erläutert - definiert als die Stromdichte zum Ende der Aktivierungsphase und  $i_R$  steht für die Stromdichte nach beendeter Reaktivierung. Mit steigendem  $Q$  wird eine zunehmende Anfälligkeit für interkristalline Korrosion angezeigt (**Gleichung 3.2**).

$$Q = \frac{i_R}{i_A} * 100 \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Da die Proben in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen vorliegen, besitzen sie unterschiedliche Korngrößen. Mit steigender Korngröße nimmt die Korngrenzenfläche ab. Dieser Einfluss muss bei der Auswertung und Diskussion berücksichtigt werden. Somit ist es zwingend erforderlich, die ermittelten Ströme auf die Korngrenzenfläche zu normieren, um einheitliche, vergleichbare Werte zu erhalten. Hierzu sei auf die ISO 12732 [51] verwiesen; nach dieser ergibt sich ein Quotient  $Q_{GBA}$  (grain boundary area) unter Berücksichtigung der Korngrößenkennzahl  $G$  (**Gleichung 3.3**).

$$Q_{GBA} = \frac{i_R}{i_A * 10^{-3} \sqrt{2^{G+5}}} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Bei den bisher untersuchten austenitischen Stählen spricht man ab einem  $Q_{GBA}$ -Wert  $> 2$  von einer Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion. Eine Festlegung des Grenzwertes für Duplexstähle und eine Überprüfung des bestehenden  $Q_{GBA}$ -Grenzwertes für höher legierte austenitische Stähle wird im Rahmen dieser Arbeit angestrebt.

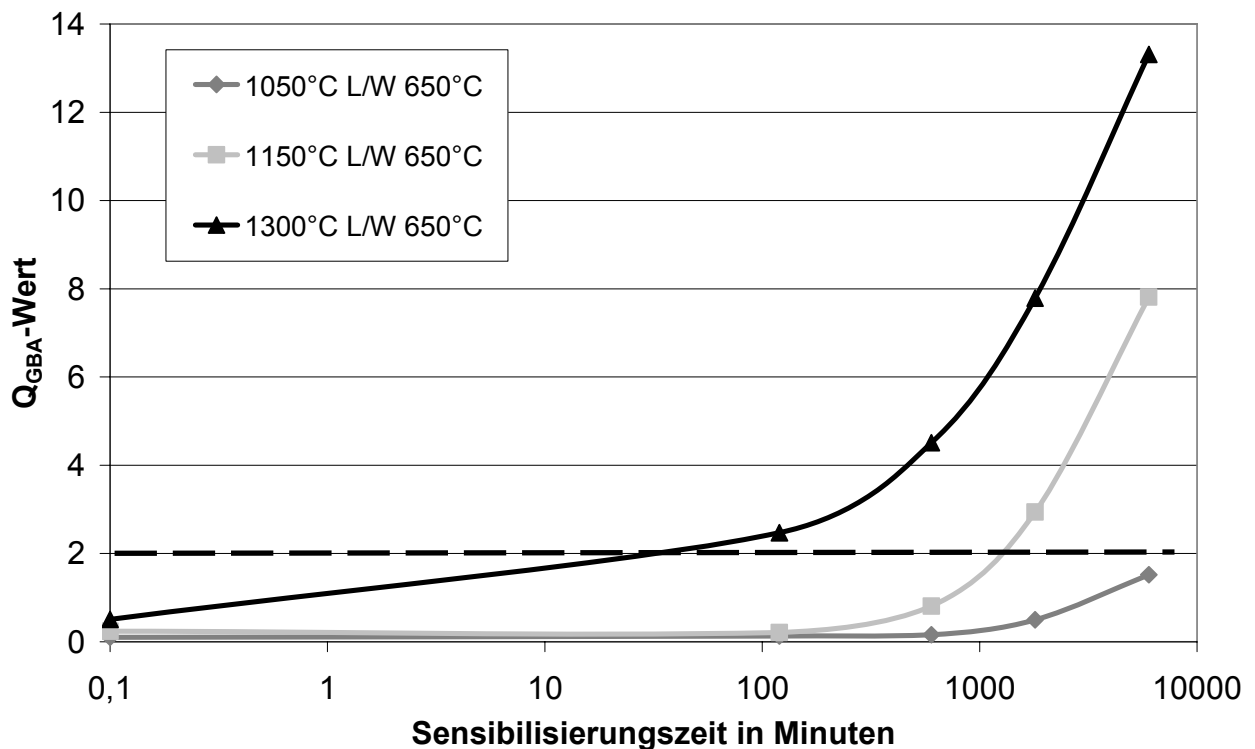
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse werden in Anlehnung an die Gliederung, die im Forschungsantrag beschrieben wurde chronologisch dargestellt.

### 4.1 Erweiterung der „Prüfpalette“ und Etablierung des Verfahrens

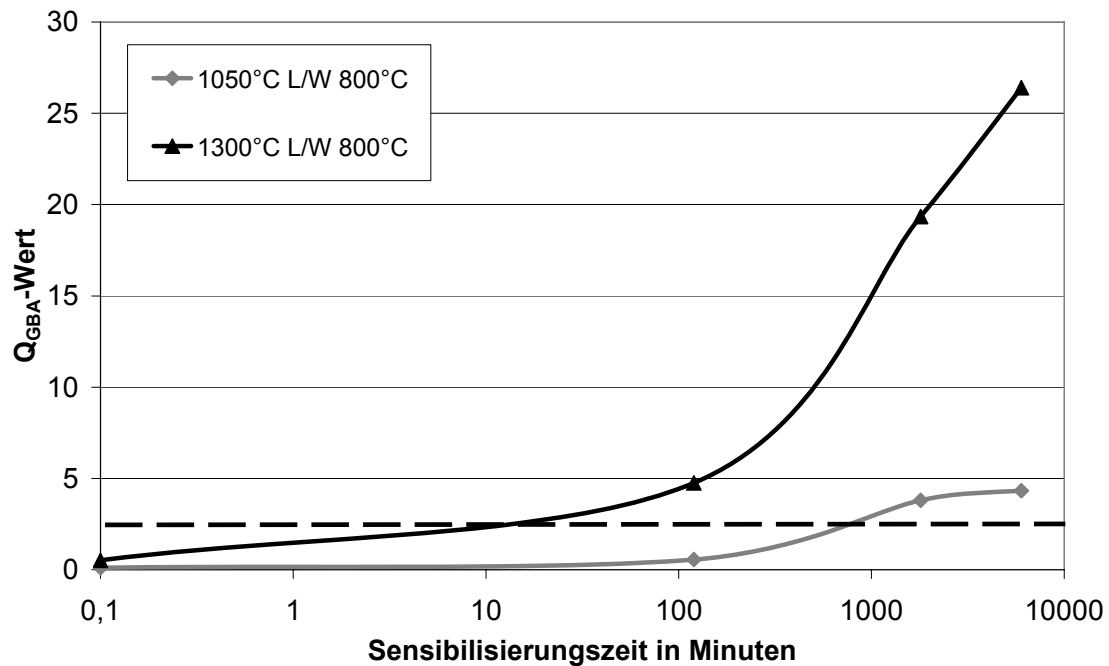
#### 4.1.1 Stahlsorte 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2)

In **Bild 4.1** sind vergleichend die  $Q_{GBA}$ -Werte des Werkstoffs nach unterschiedlichen Lösungsglühbehandlungen und einer anschließenden Sensibilisierung bei 650°C dargestellt. **Bild 4.2** zeigt die Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte bei einer Sensibilisierungstemperatur von 800°C.



**Bild 4.1:** Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte des Werkstoffs 1.4571 nach Glühungen bei 1050°C, 1150°C und 1300°C

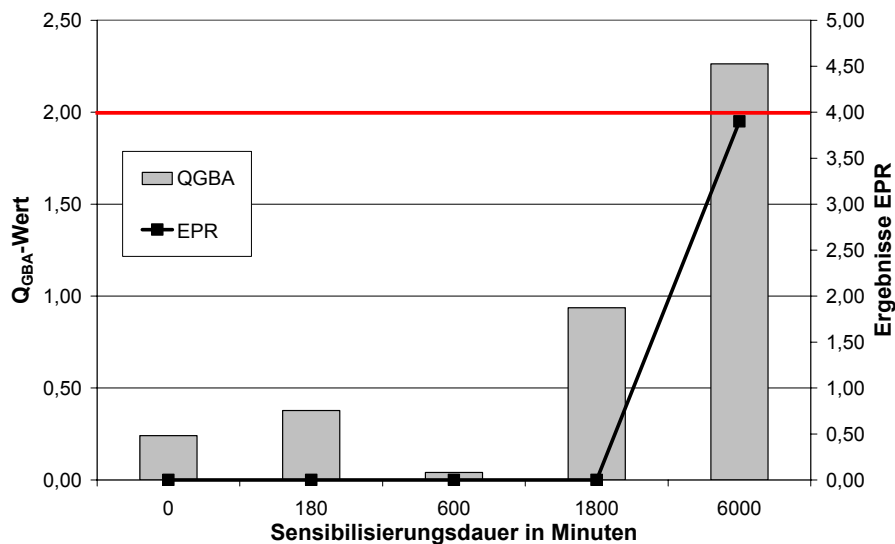
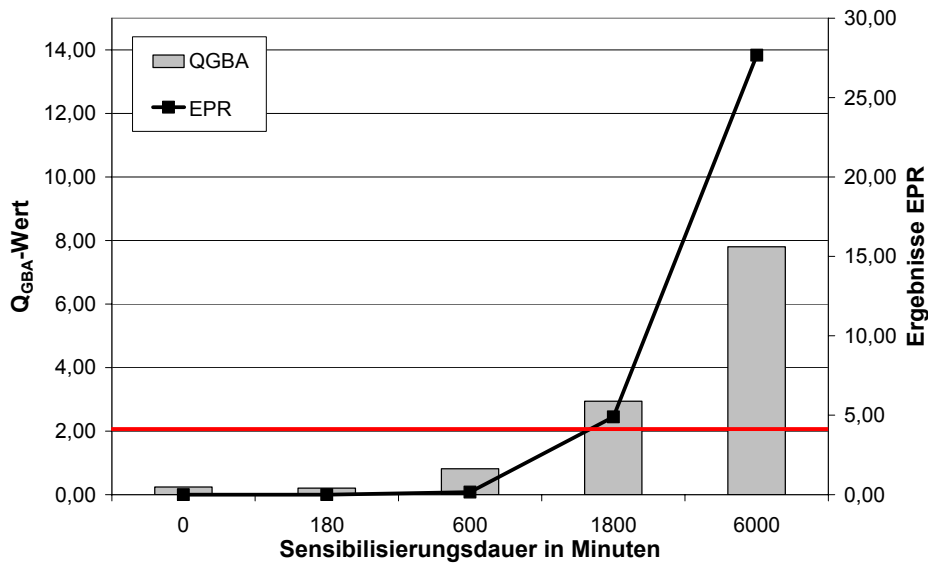




**Bild 4.2:** Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung von 1050°C bzw. 1300°C und einer anschließenden Wärmebehandlung bei 800°C

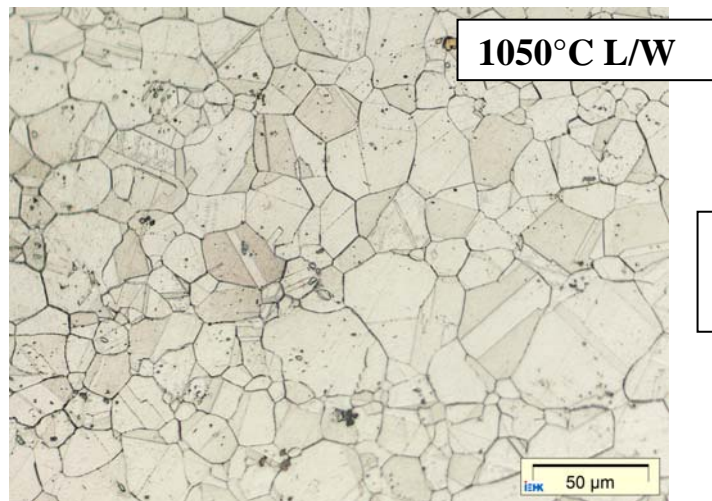
Man kann erkennen, dass die Lösungsglüh­temperatur bei diesem Werkstoff einen großen Einfluss auf die interkristalline Korrosionsbeständigkeit besitzt. Bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1050°C bleiben die  $Q_{GBA}$ -Werte auch nach langen Sensibilisierungsdauern von 6000 Minuten bei 650°C unterhalb des Grenzwertes von  $Q_{GBA}=2$ . Im Gegensatz dazu liegt bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1150°C bereits nach einer Sensibilisierung bei 650°C von ca. 1500 Minuten und bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1300°C nach ca. 100 Minuten eine Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion vor.

Die Ergebnisse der bei 1150°C geglühten Proben decken sich sehr gut mit den Ergebnissen von [36], der diesen Werkstoff nach einer Lösungsglühung bei 1150°C mit dem bereits etablierten Verfahren EPR untersucht hat (**Bild 4.3**).

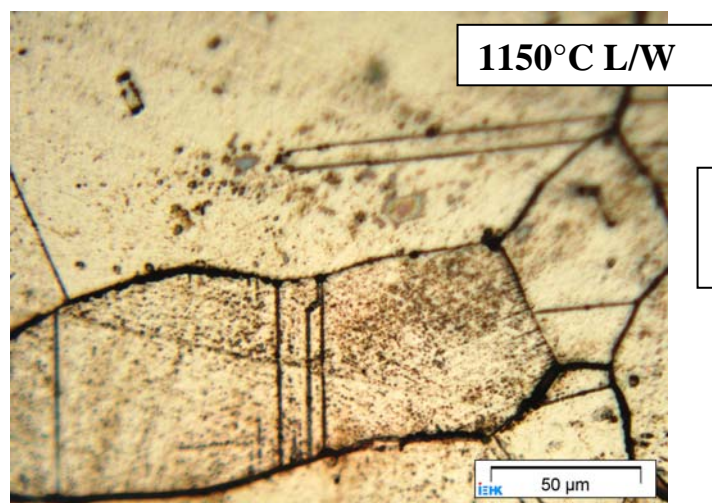


**Bild 4.3:** Vergleich der Untersuchungsergebnisse nach dem ERT und EPR-Verfahren an einem 1150°C lösungsgeglühten und bei 650°C (oben) bzw. 750°C (unten) sensibilisierten Werkstoff 1.4571

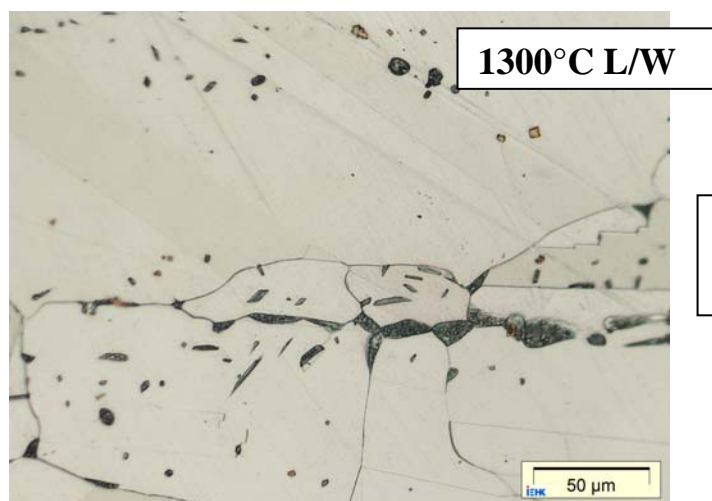
In **Bild 4.4** sind Gefügeaufnahmen des Werkstoffs 1.4571 nach einer Sensibilisierung des Werkstoffs von 6000 Minuten bei 650°C und unterschiedlichen Lösungsglühtemperaturen dargestellt.



kaum  
Ausscheidungen



Korngrenzen mit  
Karbiden belegt



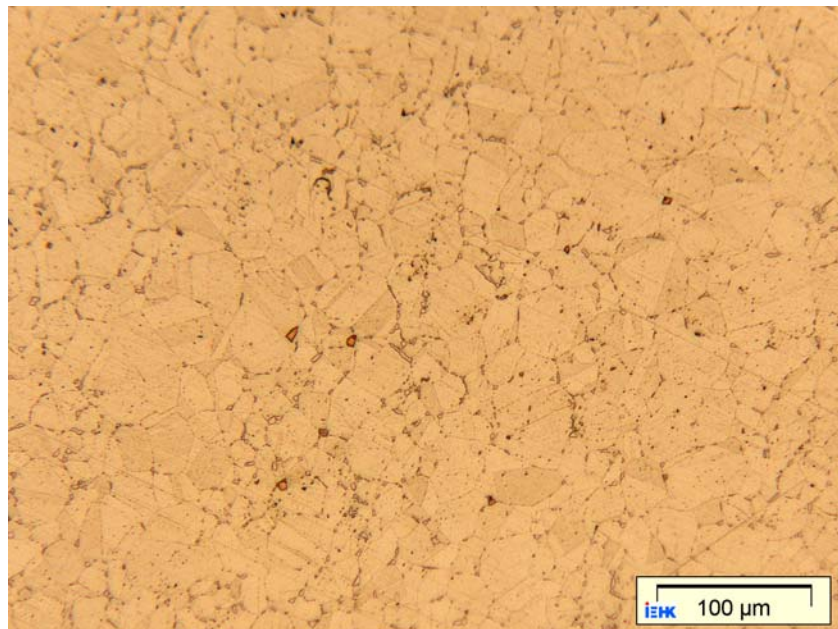
Korngrenzen mit  
Karbiden belegt

**Bild 4.4:** Metallografische Aufnahmen des Werkstoffs 1.4571 nach unterschiedlicher Lösungsglühetemperatur in 500-facher Vergrößerung (jeweils 6000 Minuten bei 650°C sensibilisiert)

Die Korngröße wurde unabhängig vom jeweiligen Wärmebehandlungszustand mit einer Korngrößenkennzahl G von 9 bei einer Lösungsglühung von 1050°C, mit

G = 3 bei einer Lösungsglühung bei 1150°C und mit G = 2 bei einer Lösungsglühung bei 1300°C bestimmt.

Im Gefüge des 1050°C lösungsgeglühten Werkstoffs 1.4571 können keine Ausscheidungen festgestellt werden. Nach längeren Wärmebehandlungsdauern sind vereinzelte Korngrenzen mit feinen Ausscheidungen ( $\sigma$ -Phase) belegt, teilweise haben sich Titankarbonitride gebildet. Die interkristalline Anfälligkeit des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung von 1050°C und längeren Sensibilisierungen bei 800°C begründet sich in der Bildung von  $\sigma$ -Phase. Durch die ausreichende Titan-Stabilisierung können sich keine Chromkarbide bilden (**Bild 4.5**). Wie auch mittels EDX-Messungen am REM bestätigt wurde, handelt es sich bei den auftretenden Ausscheidungen um  $\sigma$ -Phase. Ebenso in dieser Grafik sind die eckigen Stabilisierungskarbide TiC erkennbar.

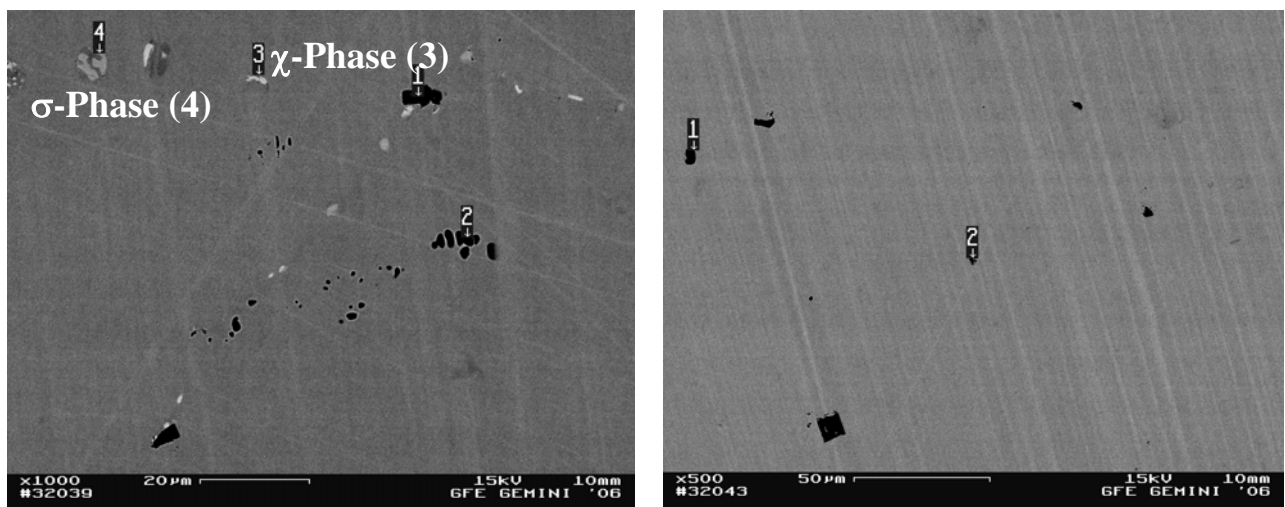


**Bild 4.5:** Metallografische Aufnahme des Werkstoffs 1.4571 (1050°C L/W) nach einer Sensibilisierung von 6000 Minuten bei 800°C in 200-facher Vergrößerung

Beim 1150°C lösungsgeglühten Werkstoff 1.4571 liegt ein typisch austenitisches Gefüge mit unregelmäßig auftretenden (kubischen) Ausscheidungen TiN und Ti(C,N) vor, die Korngrenzen sind teilweise mit Chromkarbiden belegt. Die Proben des 1300°C lösungsgeglühten Stahls 1.4571 weisen ein grobkörniges austenitisches Gefüge auf. Mit zunehmender Sensibilisierungsdauer bilden sich sowohl beim 1150°C als auch beim 1300°C lösungsgeglühten Werkstoff im gesamten Gefüge Ausscheidungen unterschiedlicher Form und Größe, nach 6000

Minuten Sensibilisierung sind die Korngrenzen durchgehend mit feinen Ausscheidungen belegt.

In Anlehnung an Arbeiten von Schwaab et al [53] konnte vermutet werden, dass es sich bei der zunehmenden Korngrenzenbelegung um Chromkarbidausscheidungen handelt. Ferner schließt Schwaab die Bildung der  $\sigma$ -Phase anhand von Gefügeaufnahmen im Sensibilisierungsbereich bis 6000 Minuten bei 675°C aus. Um dies genauer zu überprüfen, wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen an den Proben durchgeführt (**Bild 4.6**).

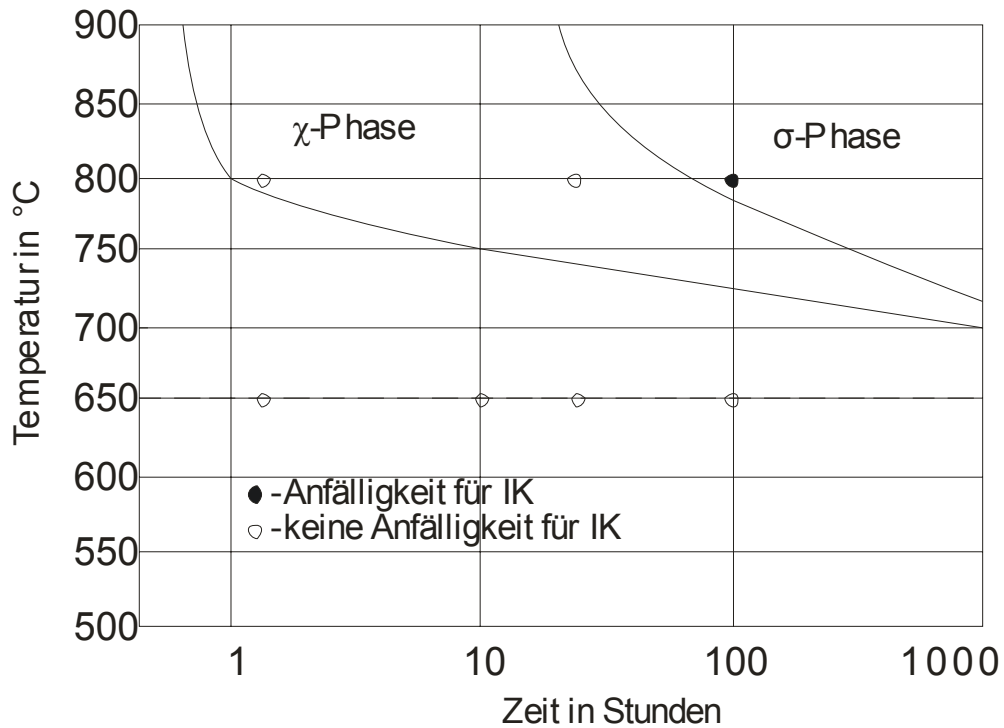


**Bild 4.6** REM-Aufnahme des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung bei 1300°C und einer anschließenden Sensibilisierung von 1800 Minuten bei 800°C (links) und nach einer Lösungsglühung bei 1300°C und einer anschließenden Sensibilisierung von 1800 Minuten bei 650°C (rechts)

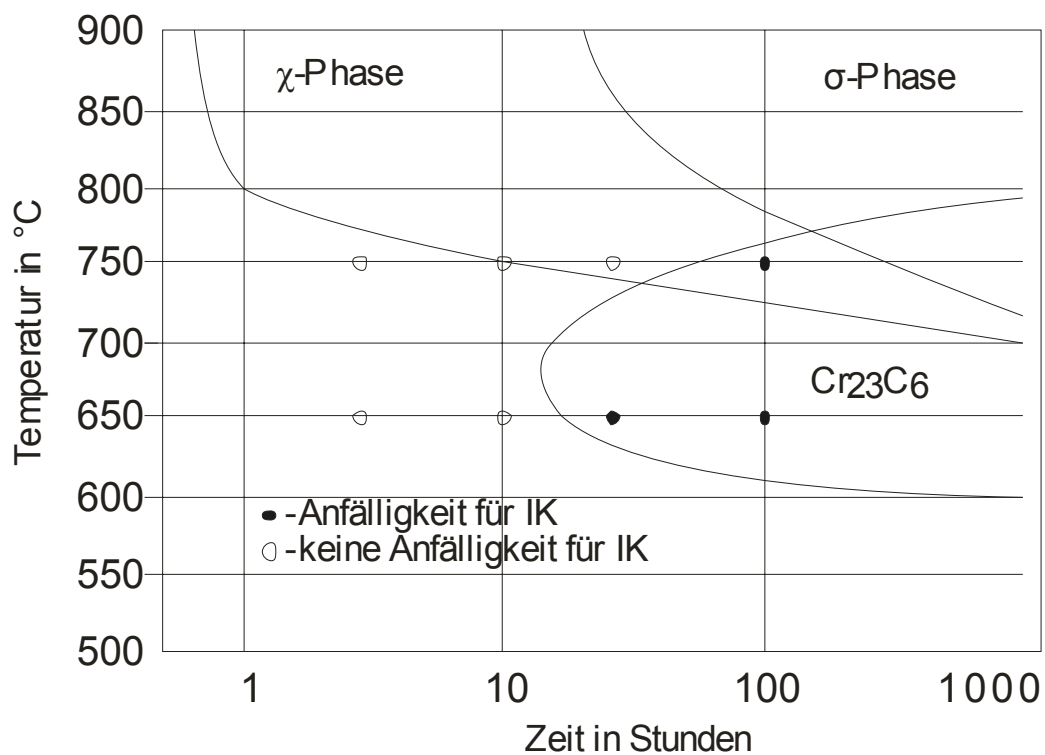
Es wurden REM-Aufnahmen nach verschiedenen Wärmebehandlungszuständen an den 1050°C und 1300°C lösungsgeglühten Proben gemacht und die auftretenden Phasen durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) analysiert. Die hierbei ermittelten Ergebnisse sind unabhängig von der Lösungsglüh-temperatur; in keiner der bei 650°C wärmebehandelten Proben wurden  $\sigma$ - oder  $\chi$ -Phasen entdeckt, jedoch wurden diese nach Sensibilisierungen bei 800°C und längeren Sensibilisierungsdauern (> 1800 Minuten) gefunden.

Von **Bild 4.7** bis **Bild 4.9** sind die ermittelten Anfälligkeiten gegenüber interkristalliner Korrosion getrennt nach Lösungsglüh-temperatur zusammengefasst worden. Da es nach einer Lösungsglühung bei 1050°C nicht zur Ausscheidung von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  kommt, wurde dieses Feld nicht in **Bild 4.7** eingefügt, nach einer

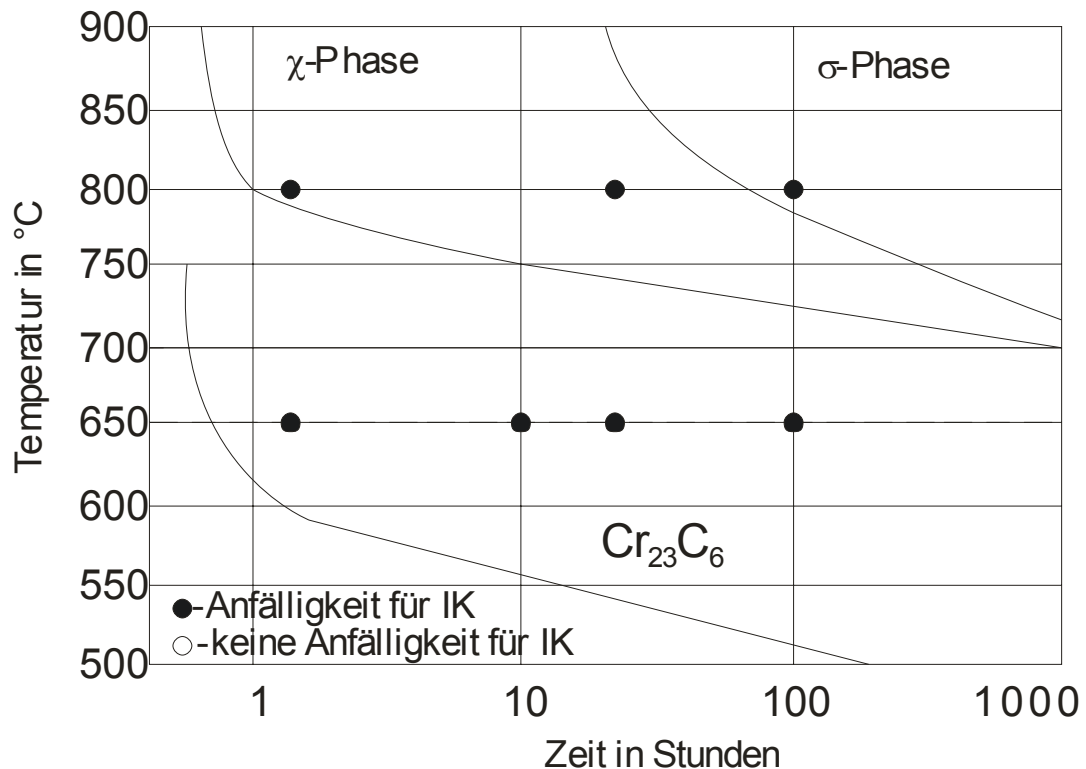
Lösungsglüh Temperatur von 1150°C ist das Ausscheidungsfeld von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  noch etwas kleiner als nach einer Lösungsglühung bei 1300°C.



**Bild 4.7:** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung bei 1050°C im Vergleich mit den ermittelten  $Q_{\text{GBA}}$ -Werten



**Bild 4.8:** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung bei 1150°C im Vergleich mit den ermittelten  $Q_{\text{GBA}}$ -Werten



**Bild 4.9** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4571 nach einer Lösungsglühung bei 1300°C im Vergleich mit den ermittelten  $Q_{\text{GBA}}$ -Werten

Der Werkstoff 1.4571 ist eine Titan-stabilisierte Stahlsorte. Zusätzlich zu der Titan-Stabilisierung ist dem Werkstoff 1.4571 Molybdän zulegiert worden, um die Korrosionsbeständigkeit zu steigern. Durch die Zulegierung von Molybdän kann es zusätzlich zu den Chromkarbidausscheidungen zu weiteren chromreichen Ausscheidungen wie der  $\chi$ -Phase und/oder der  $\sigma$ -Phase kommen.

Bei einer niedrigen Lösungsglühetemperatur von 1050°C behindern die Stabilisierungskarbide auf den Korngrenzen wie schon beim Werkstoff 1.4541 besprochen eine Kornvergrößerung ( $G=9$ ), während bei einer höheren Lösungsglühetemperatur sich diese auflösen und es zu einer deutlichen Kornvergrößerung kommt (1150°C L/W:  $G=3$ ; 1300°C L/W:  $G=2$ ).

Nach [54] muss am Werkstoff 1.4571 die Passivdauer im ERT auf 30 Sekunden verkürzt werden, damit man mit diesem Verfahren optimal auf interkristalline Korrosionsanfälligkeit untersucht werden kann. Eine Minderung der Haltezeit in der Passivphase bewirkt eine schwächere Ausbildung der Schutzschicht. Eine Auflösung chromverarmter Stellen bei der folgenden Reaktivierung und damit eine Zunahme der Reaktivierungsstromdichte  $i_R$  wird begünstigt. Bei 120 Sekunden

Haltezeit im Passivbereich ist die Passivschicht auch an chromverarmten Stellen so stark ausgebildet, dass eine Reaktivierung über 100 Sekunden nicht ausreichend ist, um diese lokal schwächeren Stellen in der Schutzschicht aufzulösen.

Der bei 1050°C lösungsgeglühte Werkstoff zeigt aufgrund der Stabilisierung mit Titan keine Anfälligkeit für interkristalline Korrosion aufgrund von Chromkarbiden. Allerdings treten durch den hohen Legierungsanteil bei diesem Werkstoff nach langen Sensibilisierungen bei 800°C korngrenzennahe Ausscheidungen der  $\sigma$ -Phase auf. Diese führen ab einer Wärmebehandlungsdauer von ca. 6000 Minuten zu einer Chromverarmung an den Korngrenzen und dadurch zu einer Anfälligkeit für interkristalline Korrosion (**Bild 4.7**).

Um Referenzwerte zu Untersuchungen dieses Werkstoffes mit dem EPR-Verfahren zu erhalten, wurden ERT's an 1150°C lösungsgeglühtem Material durchgeführt. [36] untersuchte diesen Werkstoff mit dem potentiodynamischen EPR-Verfahren. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die Messwerte des potentiostatischen ERT-Verfahrens das interkristalline Korrosionsverhalten dieses Werkstoffes eindeutig wiedergeben, sogar im Gegensatz zum EPR-Verfahren schon beginnende Korrosionsanfälligkeiten anzeigen können.

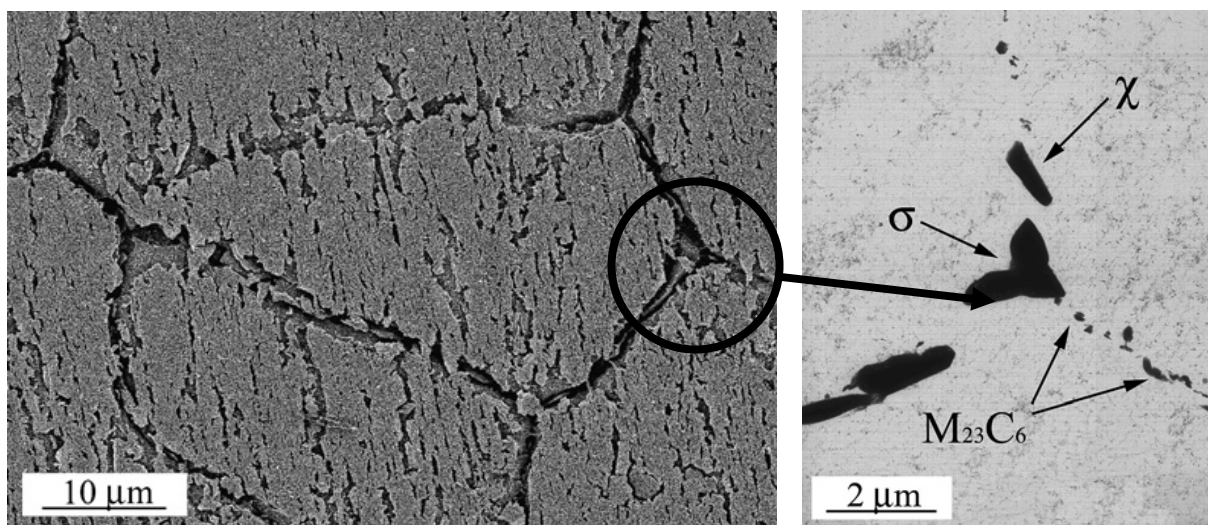
Beim 1150°C lösungsgeglühten Material lösen sich genau wie bei 1300°C lösungsgeglühten Werkstoff die Stabilisierungskarbide auf. Bei schnellem Abkühlen aus diesem Temperaturbereich kann die Bildung dieses Stabilisierungskarbids unvollständig bleiben, so dass der Kohlenstoff nicht mehr ausreichend abgebunden ist. Nachfolgende Wärmebehandlungen können dann zu  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Ausscheidungen und Sensibilisierung des Werkstoffes führen.

Dieses Verhalten wird in den ERT-Versuchen durch die steigenden  $Q_{\text{GBA}}$ -Werte eindeutig bestätigt. Die Zunahme des Quotienten ist in beiden Ausgangszuständen auf Chromverarmung infolge von Chromkarbidausscheidungen an Korngrenzen zurückzuführen. Die Chromverarmung am 1150°C lösungsgeglühten Material verläuft etwas langsamer und schwächer als beim 1300°C lösungsgeglühten Material, da sich bei einer Temperatur von 1150°C weniger Stabilisierungskarbide aufgelöst haben und damit weniger Kohlenstoff zur Bildung von Chromkarbiden zur Verfügung steht. Dieses Verhalten gilt für alle Sensibilisierungen bei 650°C.

Der 1150°C lösungsgeglühte Werkstoff wurde zusätzlich bei 750°C sensibilisiert, der 1300°C lösungsgeglühte bei 800°C. Erstgenannter Werkstoff zeigt fast keine Anfälligkeit für interkristalline Korrosion, erst nach einer Sensibilisierung



von 6000 Minuten überschreitet er leicht den Grenzwert von 2. Vergleicht man dies mit dem von [36] ermittelten Ausscheidungsdiagramm (**Bild 3.9**), so erkennt man eindeutig, dass bei einer Sensibilisierungstemperatur von 750°C erst nach Wärmebehandlungen von mehr als 50 Stunden (3000 Minuten) das Kornzerfallsfeld erreicht wird. Diese Temperatur ist ungefähr die obere Temperaturgrenze für Ausscheidungen der Form  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Zusätzlich wurden sowohl in [36] als auch in dieser Arbeit in metallografischen Aufnahmen nach Sensibilisierungen von 100 Stunden (6000 Minuten) chromreiche Ausscheidungen wie die  $\sigma$ - und die  $\chi$ -Phase analysiert (**Bild 4.10**). Im Fall dieser Ausscheidungen ( $\sigma, \chi$ ) liegt die untere Temperaturgrenze bei ca. 750°C, so dass ebenfalls erst nach langen Sensibilisierungen von  $> 50$  Stunden (3000 Minuten) dieses Ausscheidungsgebiet erreicht wird. Alle chromreichen Ausscheidungen zusammen führen in diesem Fall zur interkristallinen Korrosionsanfälligkeit des Werkstoffs nach einer Sensibilisierung von 6000 Minuten bei 750°C (**Bild 4.8**).



**Bild 4.10:** Analyse der Ausscheidungen an den Korngrenzen [36] des Werkstoffs 1.4571 (1150°C L/W, 750°C 6000 Minuten)

In **Bild 4.8** sind die ermittelten  $Q_{\text{GBA}}$ -Werte in das bei 1150°C bestehende Ausscheidungsdiagramm eingetragen. Die  $\chi$ - und  $\sigma$ -Phasen-Ausscheidungen sind unabhängig von der Lösungsglüh-temperatur, das  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Ausscheidungsgebiet wurde aus [36] übernommen. Beim 1300°C lösungsgeglühten und anschließend bei 800°C sensibilisierten Werkstoff beruht die Chromverarmung an den Korngrenzen und damit die interkristalline Korrosionsanfälligkeit sowohl auf der Ausscheidung der

chromreichen  $\chi$ - und  $\sigma$ -Phase an den Korngrenzen als auch auf der Ausscheidung von Chromkarbiden. Das Ausscheidungsfeld der  $\chi$ -Phase beginnt bei einer Sensibilisierungstemperatur von 800°C nach einer Sensibilisierungszeit von ca. 60 Minuten, das der  $\sigma$ -Phase nach einer Sensibilisierungszeit von ca. 1800 Minuten. Aufgrund der Auflösung der Stabilisierungskarbide bei dieser Lösungsglühtemperatur liegt gelöster Kohlenstoff in der Matrix vor, der bei weiteren Wärmebehandlungen als  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ausscheidet und damit eine Chromverarmung auslöst.

In **Bild 4.9** sind die ermittelten  $Q_{\text{GBA}}$ -Werte in das bei 1300°C bestehende Ausscheidungsdiagramm eingetragen. Das  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Ausscheidungsfeld wurde aus [34] übernommen, da das Ausscheidungsfeld eines nichtstabilisierten Stahls nach einer Lösungsglühbehandlung von 1050°C quasi dem eines stabilisierten Stahls nach einer Lösungsglühbehandlung von 1300°C bei ansonsten gleicher Legierungszusammensetzung entspricht.

Die lichtmikroskopische Auswertung der Gefüge bestätigt die ERT-Ergebnisse. Der Gefügeangriff korreliert mit steigenden  $Q_{\text{GBA}}$ -Werten. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der ERT bei verkürzter Haltezeit im Passivbereich in der Lage ist, eine IK-Anfälligkeit am Stahl 1.4571 zu erkennen.

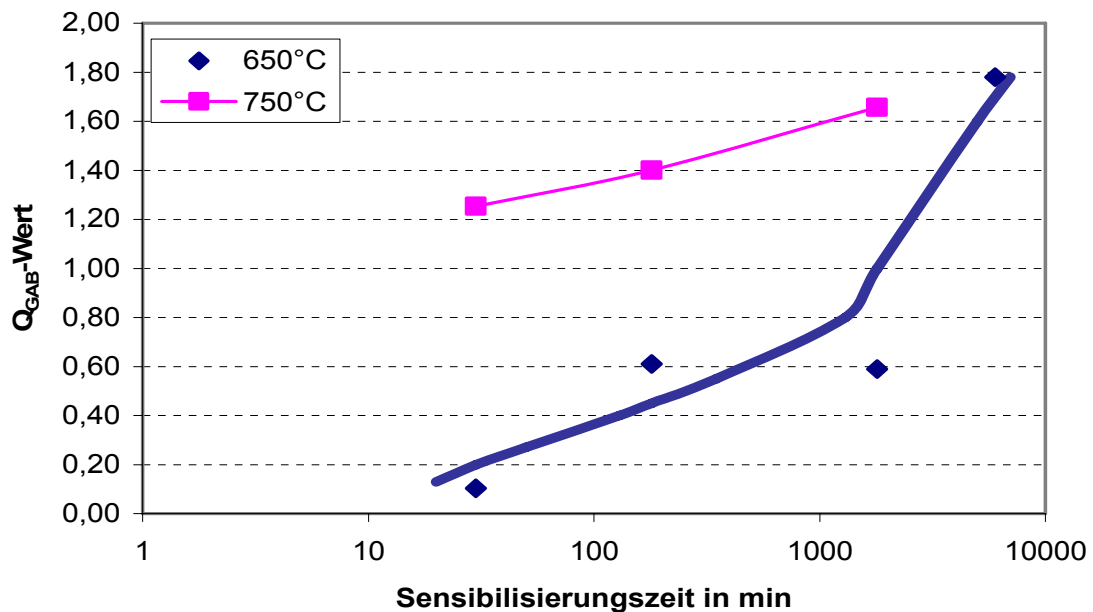
#### **4.1.2 Stahlsorte 1.4439 (X2CrNiMoN 17-13-5)**

Dieser Werkstoff zeigte ein Ruhepotential, das im Passivbereich der Stromdichte-Potential-Kurve liegt. Dadurch konnten ohne Vorpolarisation keine plausiblen ERT-Messungen durchgeführt werden. Durch eine 60-sekündige Vorpolarisation bei -250 mV<sub>H</sub> vor dem jeweiligen elektrochemischen Reaktivierungstest konnte das Problem behoben und ein Anstieg der Stromdichte im Aktivbereich beobachtet werden.

Zusätzlich wurde die Haltezeit bei den vorpolarisierten Versuchen im Aktiv- und Reaktivbereich auf jeweils 600 Sekunden erweitert, um ein konstantes Niveau der Stromdichte im Aktivbereich zu erzielen. Der Werkstoff 1.4439 ist ein sehr hochlegierter Chrom-Nickel-Stahl und besitzt dadurch nur eine sehr geringe Anfälligkeit für interkristalline Korrosion. Nur bei einer verlängerten Dauer des elektrochemischen Reaktivierungstests auf 600 Sekunden Aktivierung, 30 Sekunden Passivierung und erneut 600 Sekunden Reaktivierung sowie einer Vorpolarisation

kann das Verfahren zur Messung der Anfälligkeit für interkristalline Korrosion angewandt werden.

Die Ergebnisse in **Bild 4.11** zeigen, dass der Werkstoff nach keiner der Wärmebehandlungen anfällig wird für interkristalline Korrosion.

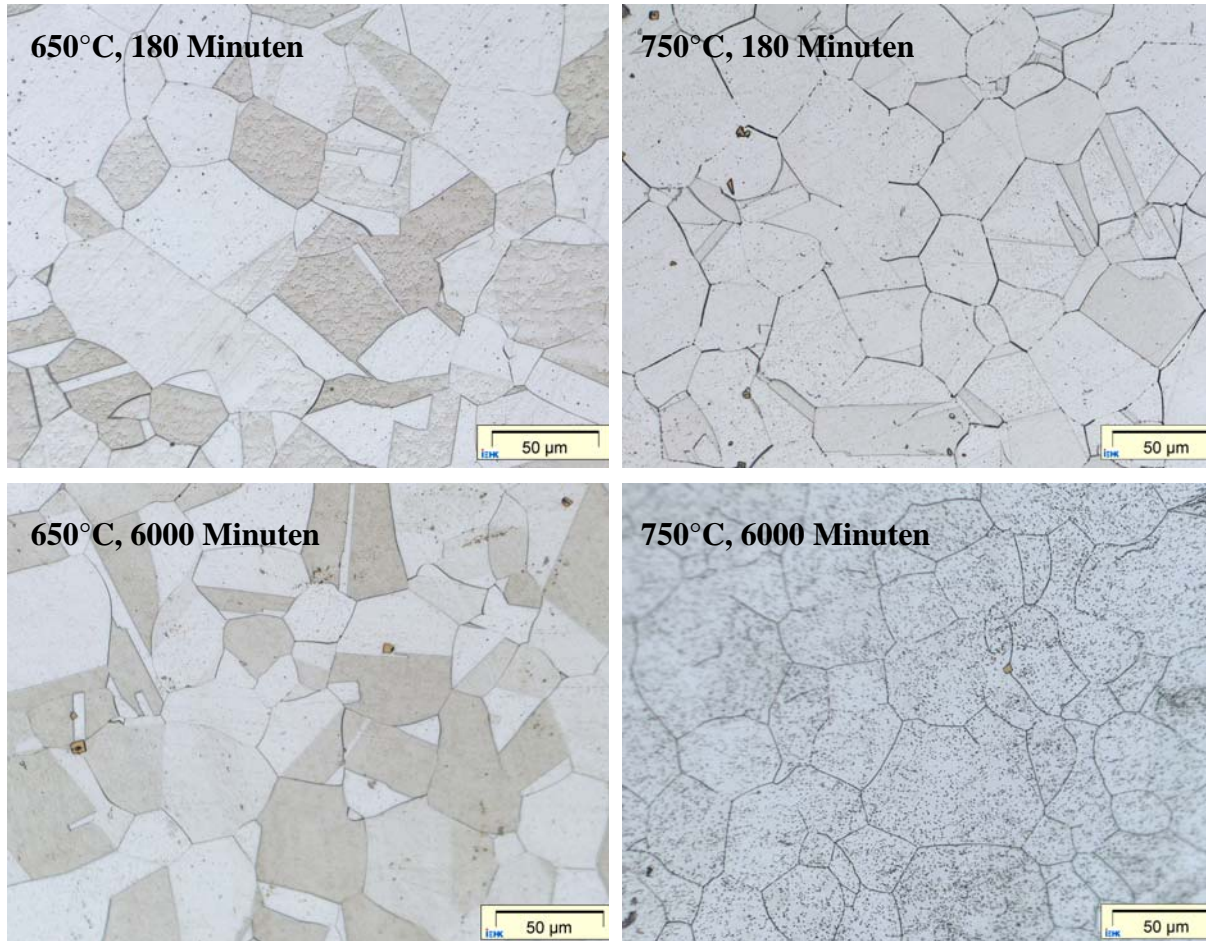


**Bild 4.11:** Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte des Werkstoffs 1.4439 nach einer Lösungsglühung von 1050°C und einer anschließenden Wärmebehandlung bei 650°C bzw. 750°C

Die einzige ohne Vorpolarisation geprüfte Parameterkombination (750°C 6000 Minuten) zeigt einen zu geringen  $Q_{GBA}$ -Wert. Das liegt vermutlich an der Messung ohne Vorpolarisation. In **Bild 3.10** ist das Kornzerfallsschaubild des Werkstoffes 1.4439 zu sehen. Vergleicht man die Ergebnisse, kann man eindeutig erkennen, dass der ERT auch für den höher legierten Werkstoff 1.4439 sehr gut anzuwenden ist, denn für keinen untersuchten Zustand konnte man mit einer IK-Anfälligkeit rechnen.

Zur Bestätigung der gemessenen Ergebnisse wurden zusätzlich metallografische Aufnahmen erstellt (**Bild 4.12**). Am lösungsgeglühten Zustand des Werkstoffes 1.4439 können keine Ausscheidungen im Gefüge ausgemacht werden. Nach einer Sensibilisierung von 180 Minuten bei 750°C kommt es zur Bildung von einigen groben und feinen Ausscheidungen außerhalb und innerhalb des Kornes. Eine Ausdehnung der Sensibilisierungszeit auf 6000 Minuten führt zu einer feinen Ausscheidungsbildung hauptsächlich innerhalb des Kornes. Mit Hinweis auf [37]

könnte es sich hierbei um Chromkarbide der Form  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  oder  $\text{Cr}_6\text{C}$  handeln. Auch Ausscheidungen des Chromnitrids  $\text{Cr}_2\text{N}$  scheinen möglich. Ebenso wie durch Ausscheidung von Chromkarbiden können auch Chromnitride eine Chromverarmung und damit interkristalline Korrosion auslösen [55]. Nach einer Sensibilisierung bei  $650^\circ\text{C}$  sind erst nach 6000 Minuten einige grobe Ausscheidungen festzustellen.



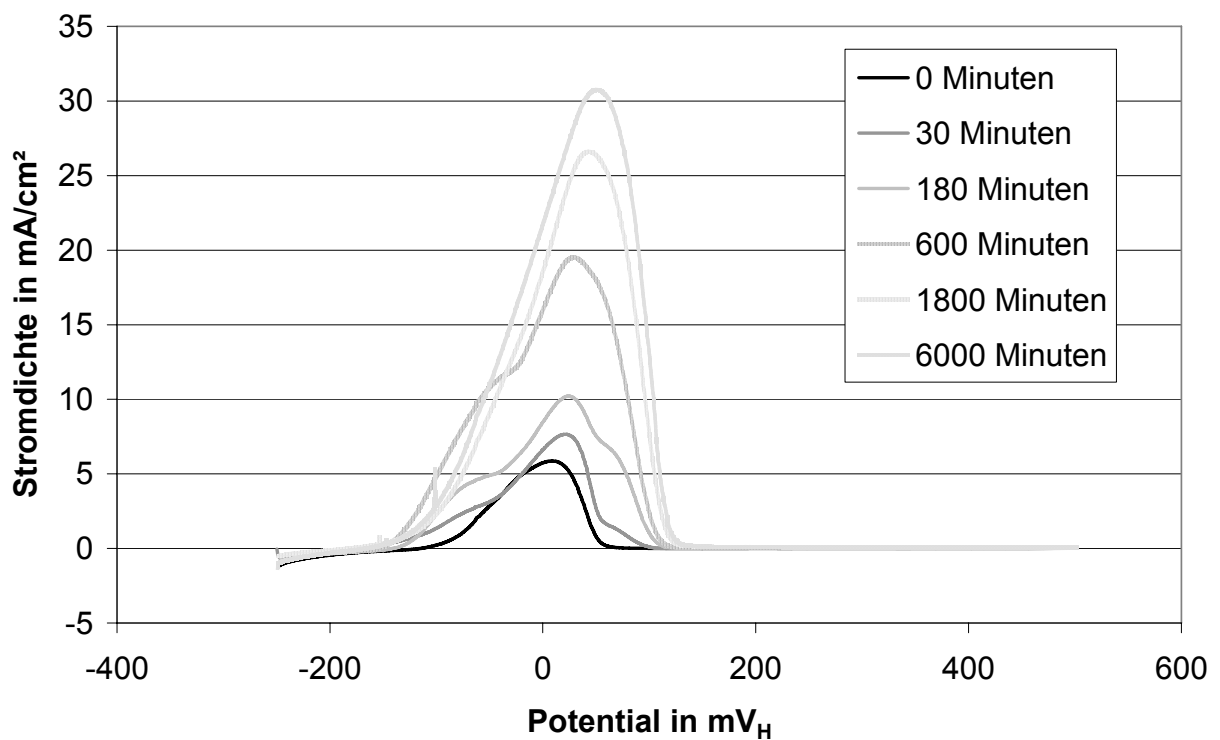
**Bild 4.12:** Metallografische Aufnahmen des Werkstoffs 1.4439 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen in 50-facher Vergrößerung

Die lichtmikroskopische Korngrößenbestimmung ergab unabhängig von der Wärmebehandlungsdauer eine Korngröße  $G$  gleich 6.

Die kürzeste Sensibilisierungszeit für interkristalline Korrosion des Stahls 1.4439 liegt im Strauss-Test bei ca. 800h (48.000 Minuten) und  $650^\circ\text{C}$ . Im verschärften Strauss-Test kann nach 50h (3000 Minuten) sensibilisierender Wärmebehandlung bei  $700^\circ\text{C}$  ein IK-Angriff festgestellt werden [35].

#### 4.1.3 Stahlsorte 1.4462 (X2CrNiMoN 22-5-3)

Als Aktivator wurde wie auch bei den anderen an der Labormesszelle durchgeführten Versuchen 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M NH<sub>4</sub>SCN verwendet, die Temperatur der Prüflösung betrug bei allen Versuchen 40°C. Aufgrund der je nach Sensibilisierungszustand unterschiedlich verlaufenden Stromdichte-Potential-Kurven in den potentiodynamischen Versuchen (**Bild 4.13**) wurden die ERT's mit jeweils auf den Sensibilisierungszustand angepassten Parameterkombinationen gefahren (**Tabelle 4.1**). Teilweise mussten die Versuche 60 Sekunden mit -250 mV<sub>H</sub> aus dem gleichen Grund wie beim Werkstoff 1.4439 vorpolarisiert werden. Die Parameterkombinationen, bei denen diese Vorpolarisation nötig waren, sind in **Tabelle 4.1** in der Spalte "Sensibilisierungsdauer" mit einem "\*" markiert.

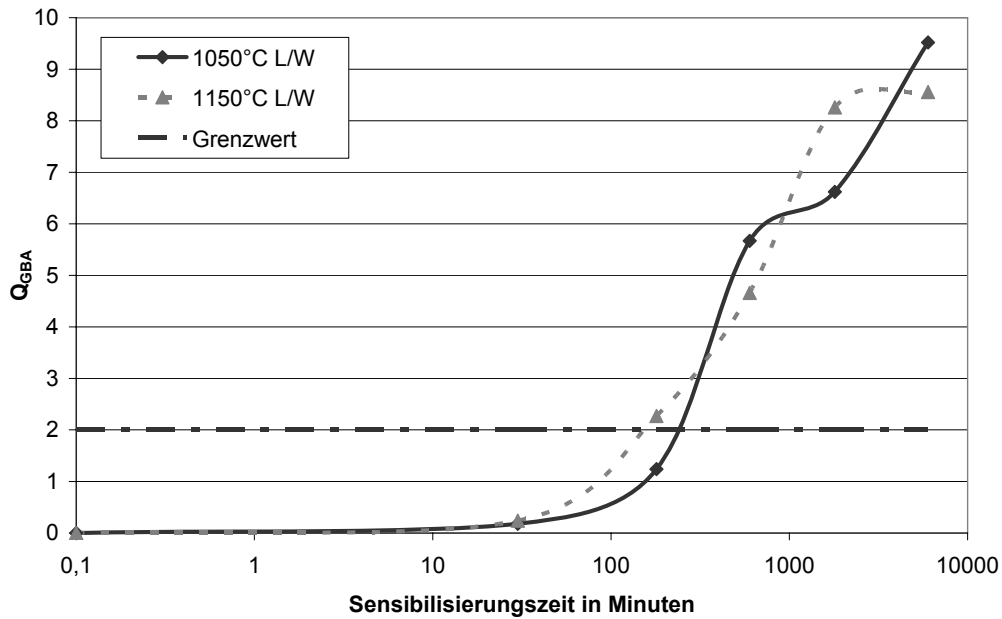


**Bild 4.13** Stromdichte-Potentialkurven des bei 750°C nach einer Lösungsglühung bei 1050°C sensibilisierten Werkstoffs 1.4462.

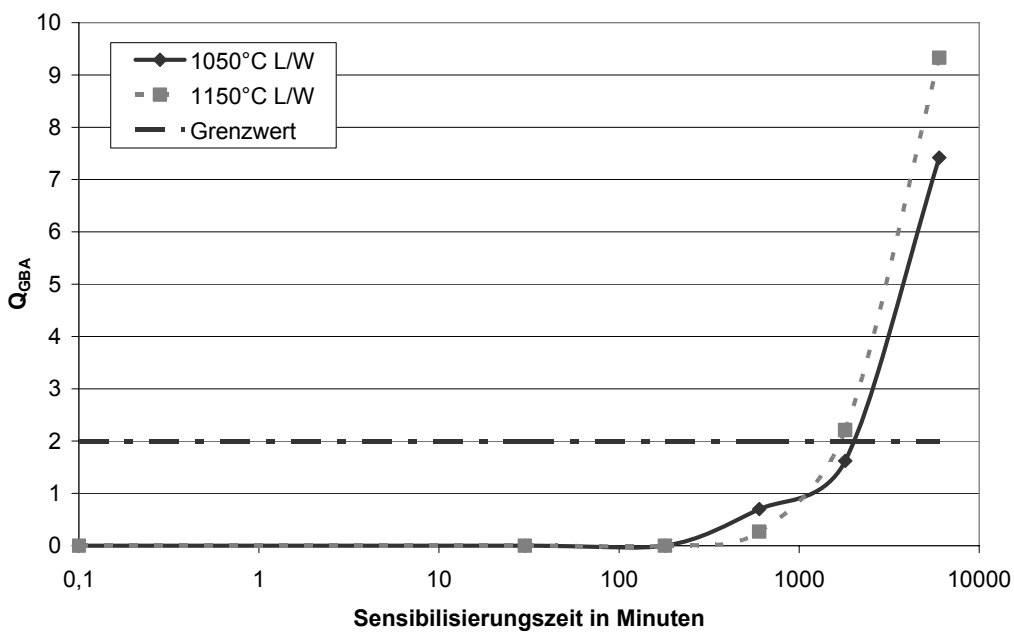
**Tabelle 4.1:** Versuchsparameter Werkstoff 1.4462

Lösungsglüh- temperatur [°C]	Sensibilisierungs- temperatur [°C]	Sensibilisierungs- dauer [min]	Aktiv-Pot. [mV <sub>H</sub> ]	Pass.-Pot. [mV <sub>H</sub> ]	
1050	-	0*	-5	295	
	650	30*	-10	290	
		180*	0	300	
		600*	10	310	
		1800	10	310	
		6000	15	315	
		750	30*	0	300
	750	180*	5	305	
		600	10	310	
		1800	25	325	
		6000	30	330	
		-	0*	-10	290
	1150	-	0*	-10	290
		650	30*	-20	280
180*			-5	295	
600			0	300	
1800			5	305	
6000			20	320	
750			30*	0	300
750		180*	15	315	
		600	30	330	
		1800	20	320	
		6000*	40	340	

In **Bild 4.14** und **Bild 4.15** sind die Ergebnisse der ERT-Versuche grafisch ausgewertet. Hier werden jeweils die ermittelten  $Q_{GBA}$ -Werte nach gleicher Wärmebehandlung, aber unterschiedlicher Lösungsglüh-temperatur verglichen.



**Bild 4.14:** Grafische Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer Sensibilisierung bei 750°C

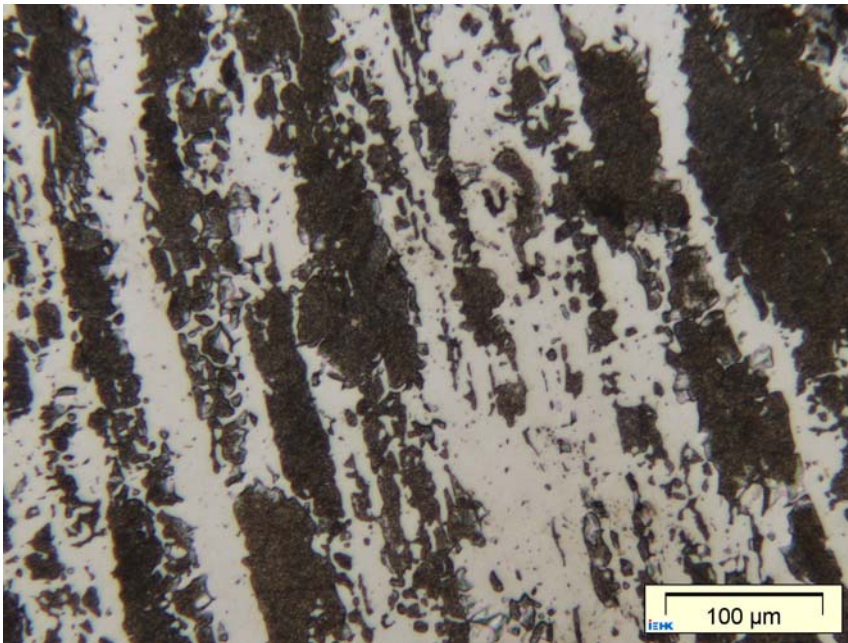


**Bild 4.15:** Grafische Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer Sensibilisierung bei 650°C

Man erkennt, dass die ermittelten  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer unterschiedlichen Lösungsglühbehandlung von 1050°C bzw. 1150°C und einer anschließenden gleichen Wärmebehandlung kaum voneinander abweichen. Im Gegensatz dazu ist die Wärmebehandlungstemperatur von großem Einfluss auf die interkristalline

Korrosionsanfälligkeit. Nach einer Wärmebehandlung bei 650°C wird der Werkstoff nach ca. 2000 Minuten anfällig für interkristalline Korrosion, bei einer Wärmebehandlung von 750°C bereits schon nach 200 Minuten.

Das Gefüge eines bei 1050°C lösungsgeglühten Stahls 1.4462 zeigt **Bild 4.16**. Es besteht jeweils zur Hälfte aus Ferrit und Austenit. Der Austenit erscheint hell, ferritische Gefügebestandteile sind dunkel.



**Bild 4.16:** Metallografische Aufnahme des bei 1050°C lösungsgeglühten Werkstoffs 1.4462 in 200-facher Vergrößerung

Durch die Sensibilisierung verändert sich das Gefüge; aufgrund der vielen Legierungsbestandteile des Duplexstahls kann es zu unterschiedlichen Ausscheidungen kommen. Interkristalline Korrosion wird besonders durch chromreiche Ausscheidungen hervorgerufen, im Fall des Duplexstahls sind das hauptsächlich die  $\sigma$ -Phase und die  $\chi$ -Phase. Chromkarbide werden aufgrund des sehr geringen Kohlenstoff-Gehaltes des Werkstoffs 1.4462 nur in sehr geringem Maße ausgeschieden. Die  $\sigma$ -Phase und die  $\chi$ -Phase werden bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C (größte Ausscheidungskinetik bei ca. 850°C) bereits nach kurzen Zeiten aus dem Ferrit ausgeschieden und enthalten beide die Elemente Nickel, Eisen, Chrom und Molybdän [1].

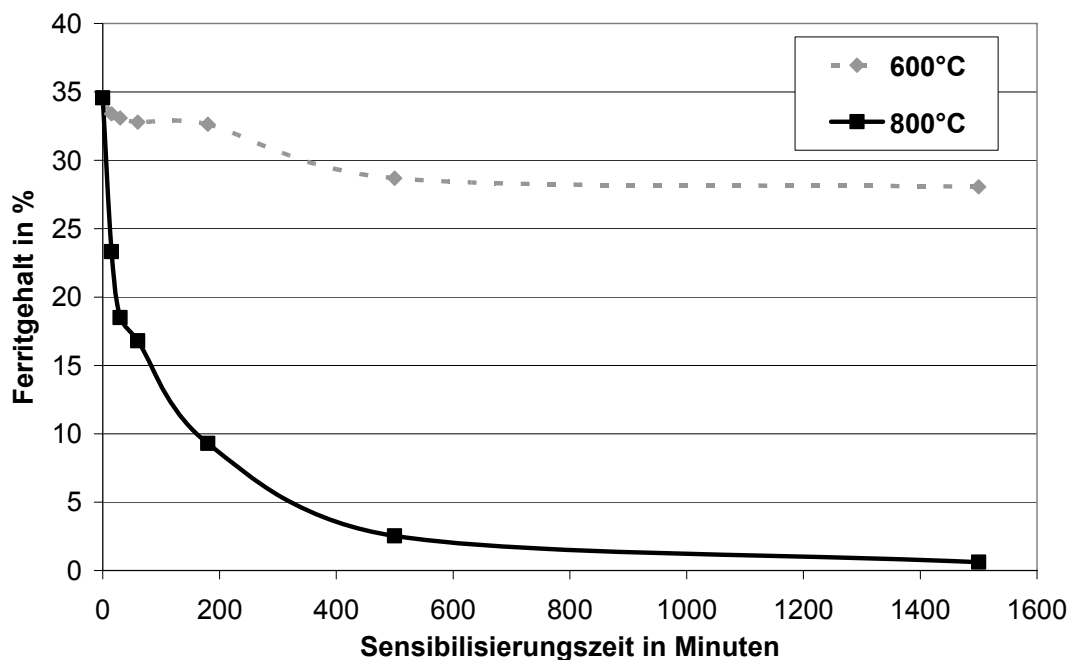
Die ERT's konnten, erfolgreich durchgeführt werden. Im Aktivbereich stieg die Stromdichte jeweils auf ein konstantes Niveau an, im Passivbereich fand keine



Eisenauflösung statt (Stromdichte gleich null) und im Reaktivierungsbereich kam es zu unterschiedlich starken Anstiegen der Stromdichte.

Um die Ergebnisse zu verifizieren, wurden sowohl metallografische als auch REM-Untersuchungen an den Proben durchgeführt. Jede Ausscheidung wurde analysiert; hier wurde geprüft, ob man den Grenzwert von  $Q_{GBA} = 2$  für interkristalline Korrosionsanfälligkeit auch für den Duplexstahl anwenden kann. Mit Hilfe des Strauß-Tests können die mit Hilfe des ERT erzielten Ergebnisse nicht überprüft werden, da die  $\sigma$ -Phase eine sehr spröde Phase ist und die Proben nicht wegen des Korrosionsangriffs, sondern nur aufgrund der Versprödung beim Biegen um  $90^\circ$  brechen.

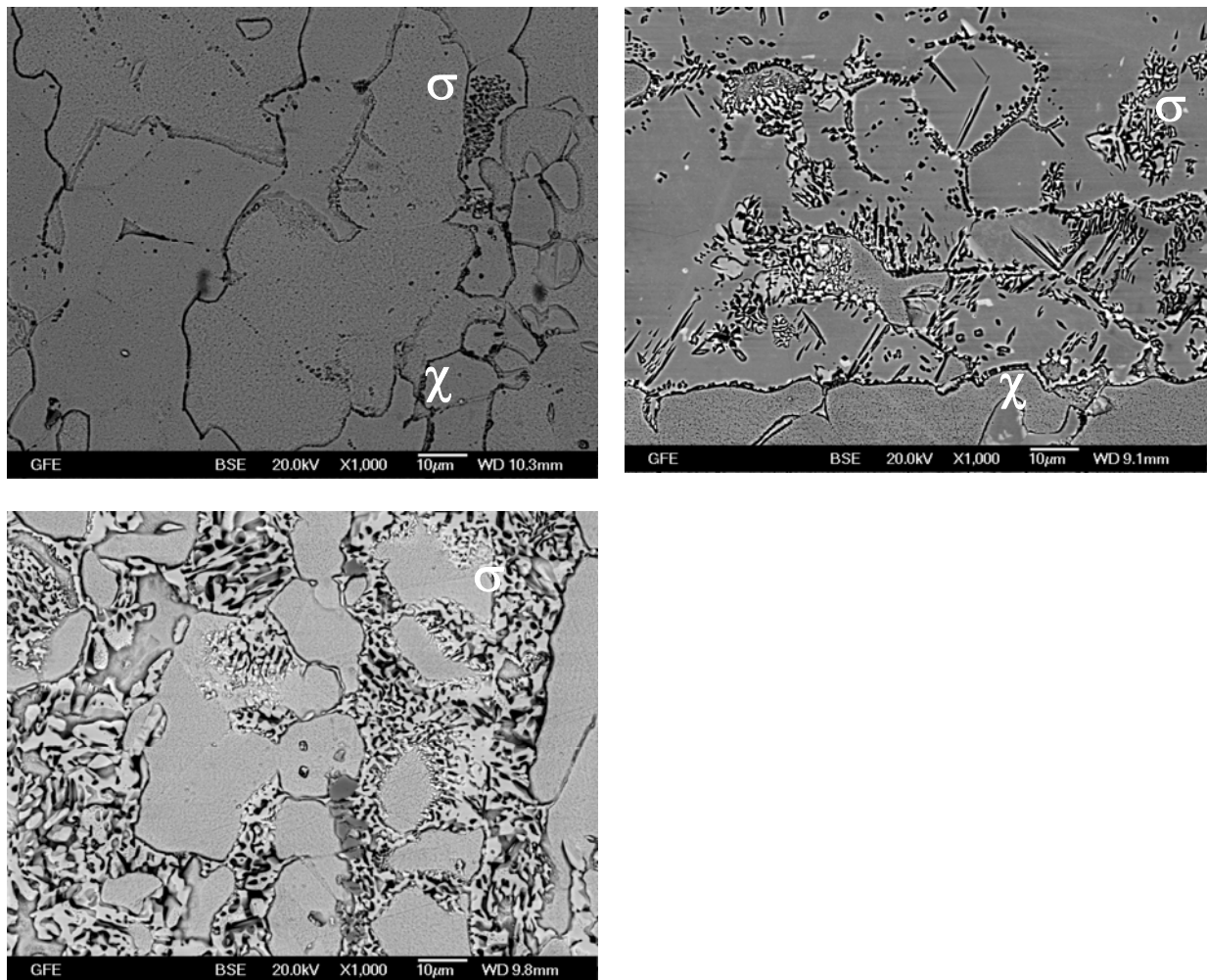
Eine weitere Methode stellt die Messung des Ferrit-Anteils der Proben nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen dar. Im Gegensatz zur austenitischen Phase hat die ferritische Phase magnetische Eigenschaften. In **Bild 4.17** kann man einen deutlichen Unterschied zwischen einer bei  $600^\circ\text{C}$  und einer bei  $800^\circ\text{C}$  sensibilisierten Probe erkennen.



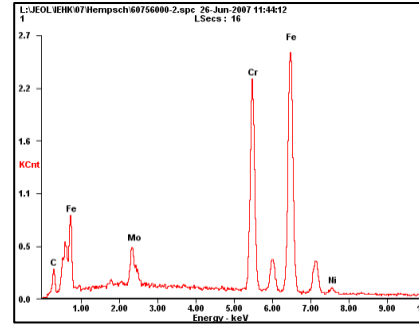
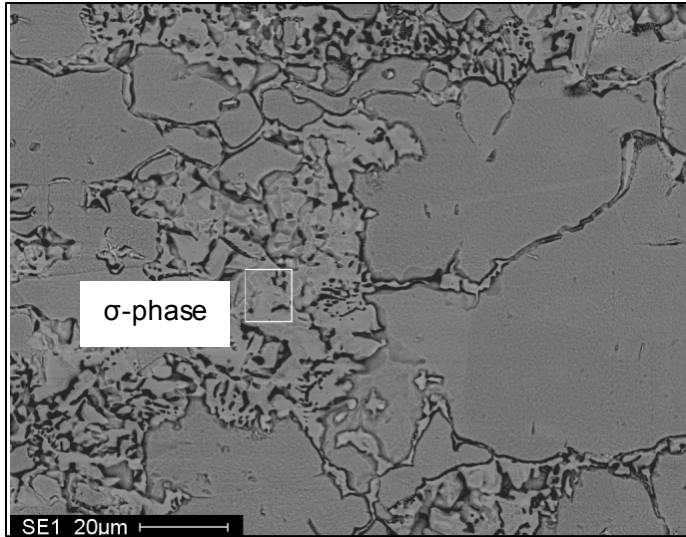
**Bild 4.17:** Ferritgehalt des Duplexstahls 1.4462 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen

Ebenso kann man an REM-Aufnahmen des Gefüges sehen, welche Phasen sich bei einem bestimmten Sensibilisierungszustand eingestellt haben. In **Bild 4.18** sieht man die verschiedenen Gefügestände beim Duplexstahl 1.4462 nach einer

Lösungsglühung bei 1150°C und einer Wärmebehandlung von 750°C für 30, 180, (600) und 6000 Minuten. Die einzelnen Phasen wurden mit Hilfe von EDX-Messungen unter dem Rasterelektronenmikroskop chemisch analysiert, um jede Phase genau zuordnen zu können (**Bild 4.19**, **Bild 4.20**). Weitere Aufnahmen befinden sich in **Bild 4.2**.

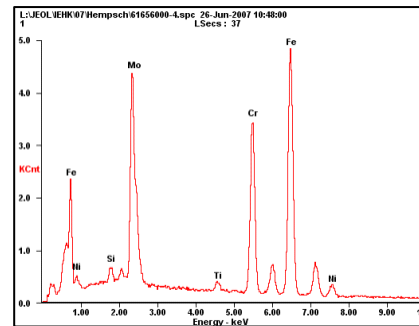
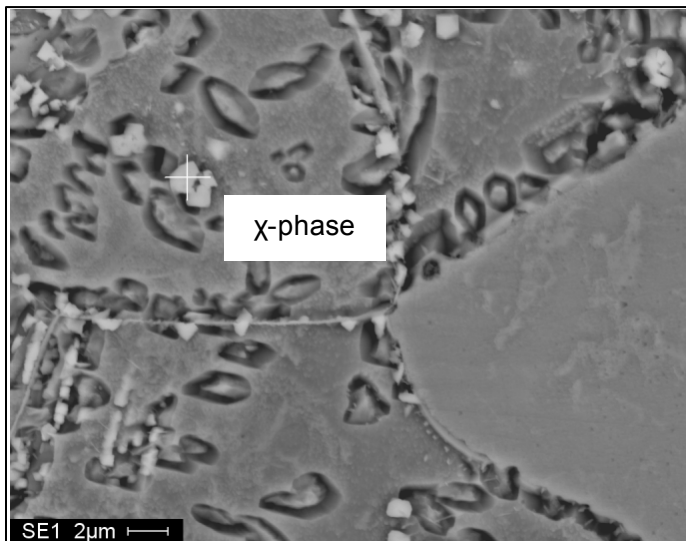


**Bild 4.18** REM-Aufnahmen des bei 1150°C lösungsgeglühten und bei 750°C wärmebehandelten Werkstoffs 1.4462 nach 30 (oben links), 180 (oben rechts) und 6000 (unten links) Minuten in 1000-facher Vergrößerung



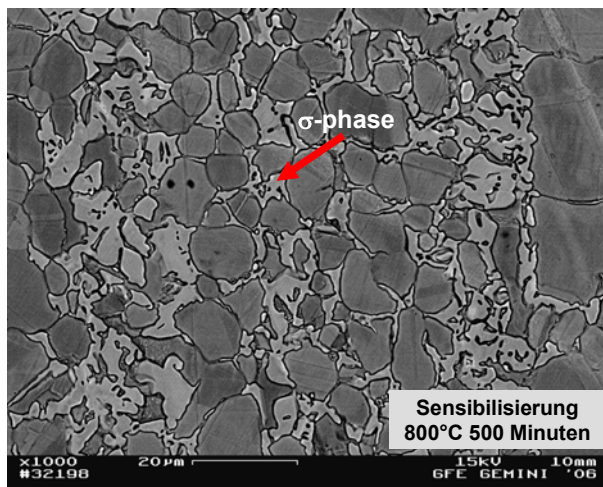
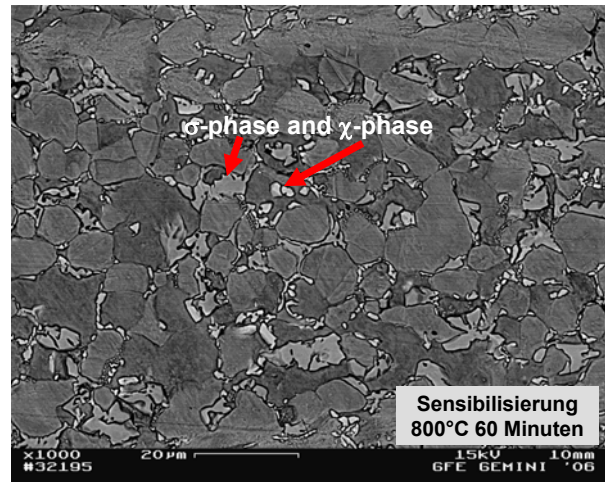
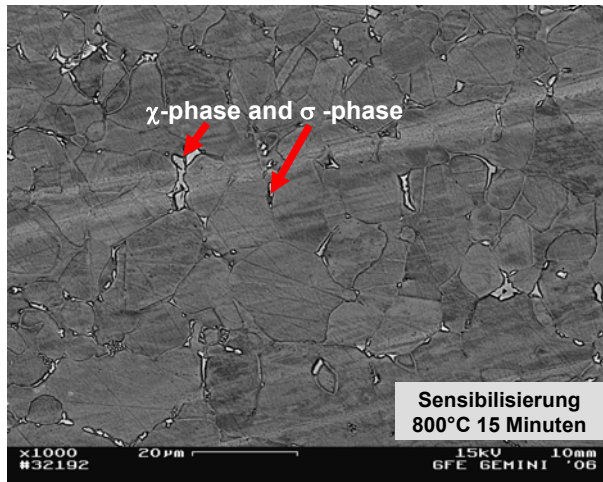
Element	Wt%	At%
CK	11.38	37.53
MoL	05.90	02.43
CrK	27.91	21.25
FeK	52.85	37.47
NiK	01.97	01.33
Matrix	Correction	ZAF

**Bild 4.19:** Bestimmung der ausgeschiedenen Phase mittels EDX (hier:  $\sigma$ -Phase).

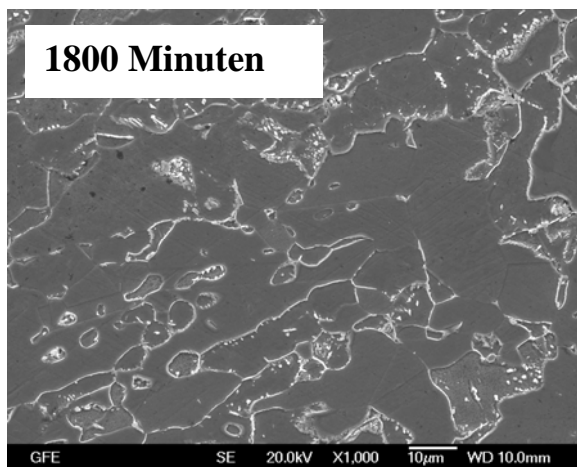
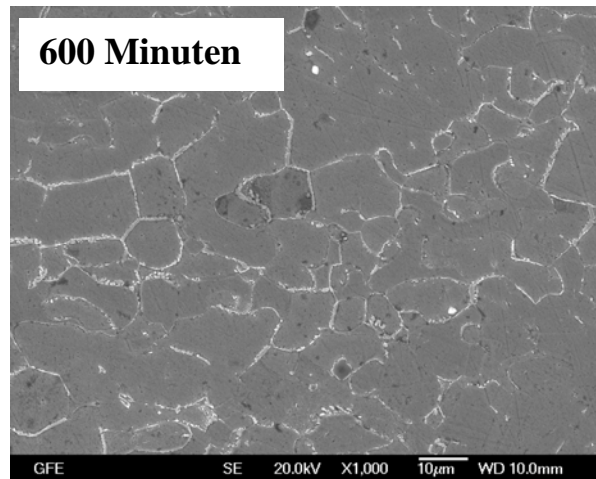
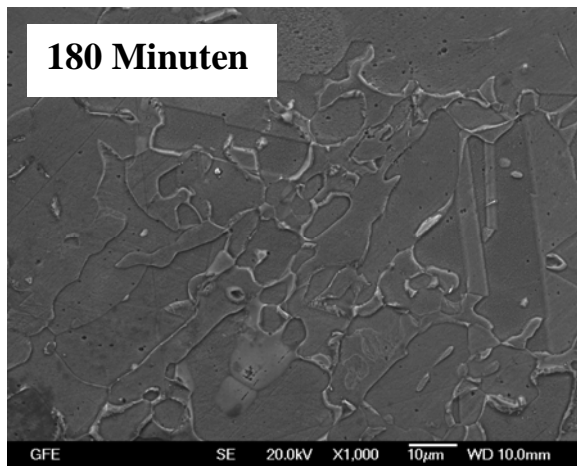


Element	Wt%	At%
SiK	00.92	01.99
MoL	26.45	16.83
TiK	01.03	01.32
CrK	21.81	25.60
FeK	46.46	50.79
NiK	03.34	03.47
Matrix	Correction	ZAF

**Bild 4.20:** Bestimmung der ausgeschiedenen Phase mittels EDX (hier:  $\chi$ -Phase).



**Bild 4.21:** REM-Aufnahme des Werkstoffs 1.4462 nach einer Lösungsglühung bei 1050°C und einer Sensibilisierung bei 800°C für: 15min (oben links), 60min (Oben rechts) und 500min (unten links).



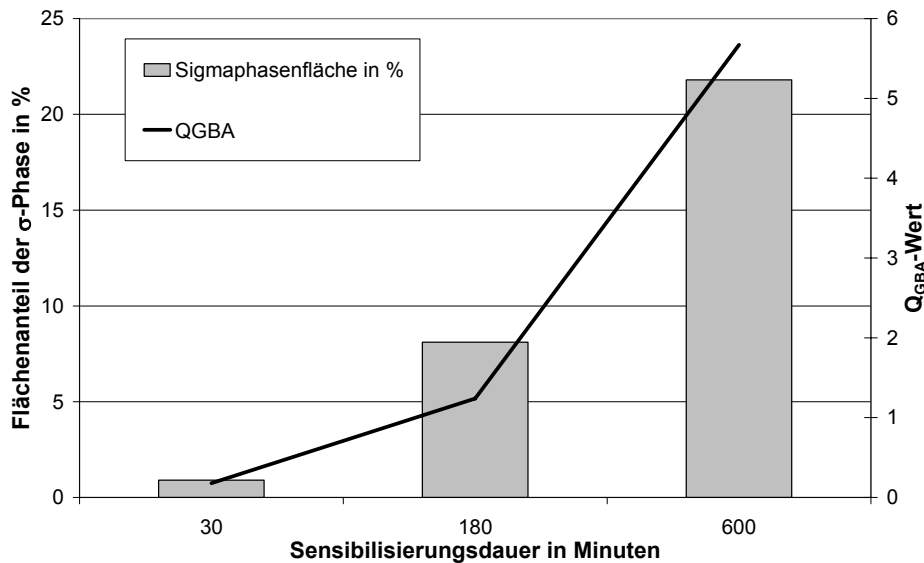
**Bild 4.22:** REM-Aufnahmen des Werkstoffs 1.4462 (1050°C L/W, 650°C Wärmebehandlung) nach unterschiedlich langen Sensibilisierungen in 1000-facher Vergrößerung

Nach einer Sensibilisierung von 30 Minuten bei 750°C sind die Korngrenzen noch fast vollständig frei. Ein kleiner Teil des Ferrits hat sich bereits in  $\sigma$ -Phase umgewandelt und an einzelnen Stellen hat sich schon die  $\chi$ -Phase gebildet, aber man kann noch nicht von interkristalliner Korrosion sprechen. Dies spiegelt sich auch in einem  $Q_{\text{GBA}}$ -Wert von 0,24 wider. Bereits nach einer Sensibilisierung von 180 Minuten sind die Korngrenzen fast durchgehend von der  $\sigma$ -Phase belegt, ein  $Q_{\text{GBA}}$ -Wert von 2,27 wurde gemessen. Die  $\chi$ -Phase scheint sich schon vollständig in  $\sigma$ -Phase umgewandelt zu haben. Bereits nach dieser Sensibilisierung von 180 Minuten bei 750°C kann man sowohl aufgrund des gemessenen  $Q_{\text{GBA}}$ -Wertes von 2,27 als auch aufgrund der REM-Aufnahmen und der sichtbaren Belegung der Korngrenzen von interkristalliner Korrosionsanfälligkeit sprechen. Nach 6000 Minuten Sensibilisierung hat sich der ferritische Anteil des Duplexstahls komplett in  $\sigma$ -Phase und Austenit umgewandelt, es sind nicht mehr nur die Korngrenzen, sondern große

Teile des Gefüges belegt. Der  $Q_{GBA}$ -Wert beträgt 8,56 und zeigt die starke interkristalline Korrosionsanfälligkeit.

Im Gegensatz dazu sieht man in **Bild 4.22** die wesentlich langsamere Ausbildung der chromreichen Phasen nach einer Wärmebehandlung bei 650°.

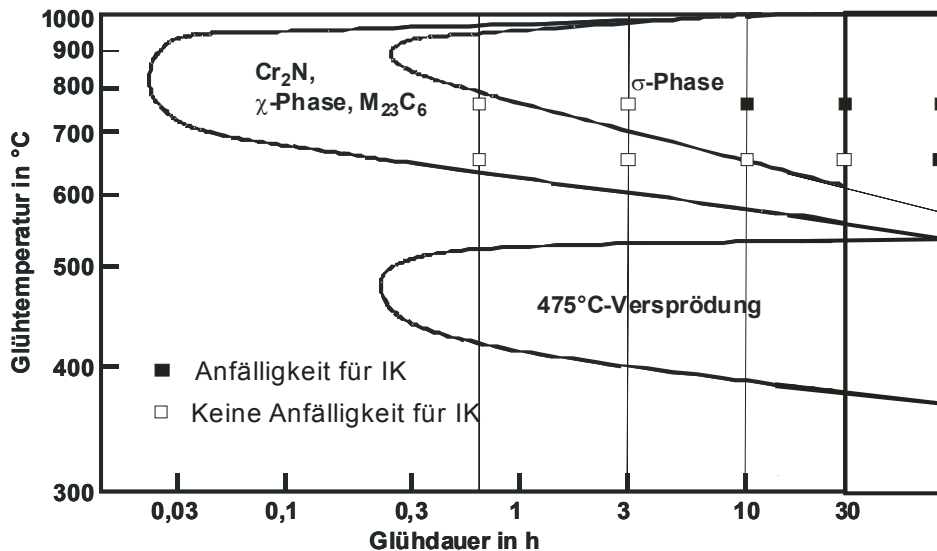
In **Bild 4.23** sieht man einen Vergleich zwischen den gemessenen  $Q_{GBA}$ -Werten eines bei 1050°C und 750°C sensibilisierten Duplexstahls und des jeweils bei dem Sensibilisierungszustand vorliegenden Sigmaphasenanteils.



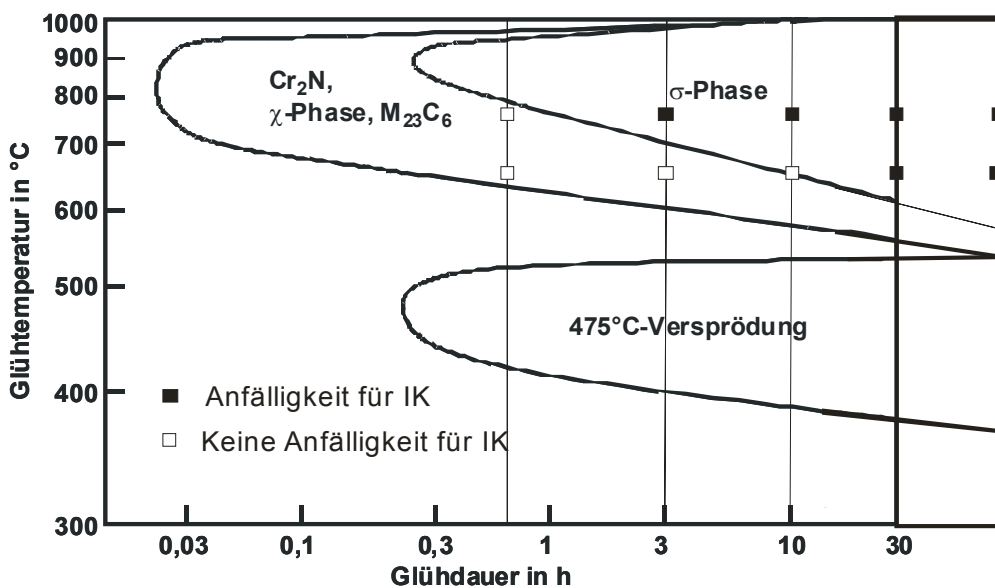
**Bild 4.23:** Vergleich der Sigmaphasenfläche [39] mit den Ergebnissen der ERT's an einem bei 1050°C lösungsgeglühten und bei 750°C wärmebehandelten Stahl 1.4462.

Auch hier wird deutlich, dass der  $Q_{GBA}$ -Wert bei steigendem Sigmaphasenanteil ebenfalls steigt und damit ein guter Faktor zur Bestimmung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit ist.

In **Bild 4.24** und **Bild 4.25** ist jeweils eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu sehen. Es wurden die aus der Literatur erhaltenen Ausscheidungsbilder mit den hier ermittelten Ergebnissen verglichen, jeweils für eine Lösungsglüh-temperatur von 1050°C und 1150°C.



**Bild 4.24:** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4462 nach einer Lösungsglühung bei 1050°C im Vergleich mit Ergebnissen der Labormesszelle



**Bild 4.25:** Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Werkstoffs 1.4462 nach einer Lösungsglühung bei 1150°C im Vergleich mit Ergebnissen der Labormesszelle

Durch eine thermische Beanspruchung wird die Gefügestruktur des Duplexstahls in mehrerlei Hinsicht beeinflusst. Zum einen sinkt der anfänglich bei ca. 40% liegende Ferritgehalt bei Temperaturen ab ca. 700°C durch die eutektoiden Reaktion  $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$  mit zunehmender Glühzeit auf fast 0% ab. Weiterhin bilden sich bei längerer Wärmebehandlung erst die  $\chi$ -Phase und später die  $\sigma$ -Phase. Beide

intermetallischen Phasen zeichnen sich durch einen hohen Chrom- und Molybdängehalt aus, wobei die  $\chi$ -Phase molybdänreicher als die  $\sigma$ -Phase ist. Aufgrund des sehr geringen Kohlenstoff-Gehalts von 0,02 Massen-% kann man davon ausgehen, dass durch die Bildung von Chromkarbiden keine Anfälligkeit für interkristalline Korrosion ausgelöst wird.

Der Bildung der intermetallischen Phasen liegt der Zerfall des Ferrits zugrunde. Die zeit- und temperaturabhängige Bildung der Phasen ist ein Ausdruck thermisch aktivierter Diffusionsvorgänge. Die Temperatur, bei der die Ferrit/Austenit-Transformation beginnt, ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung [56].

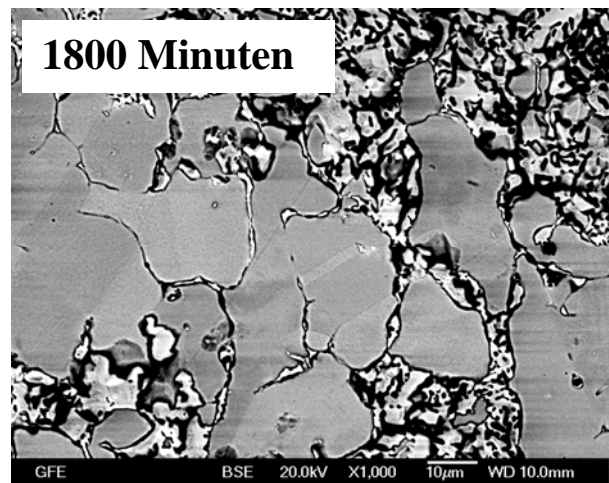
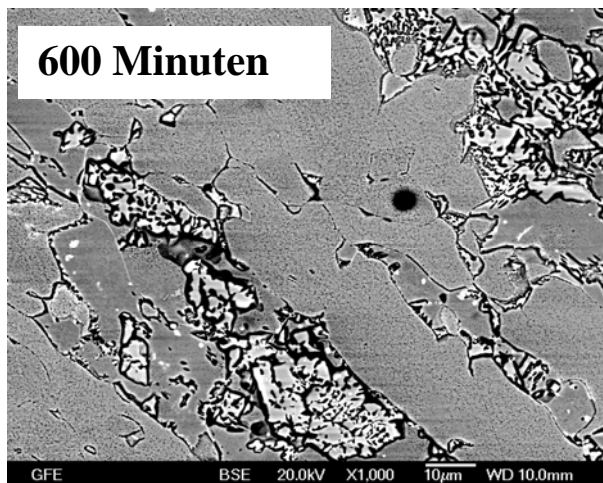
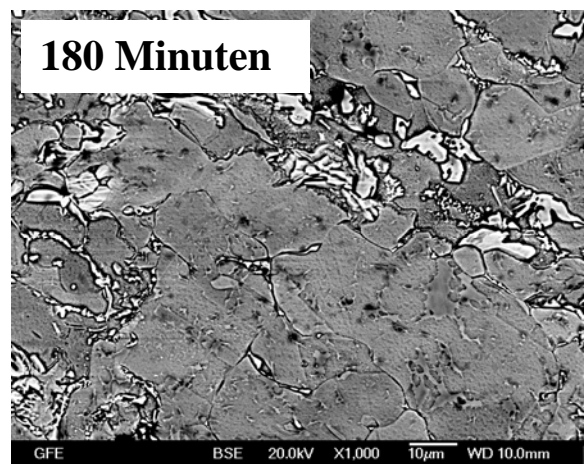
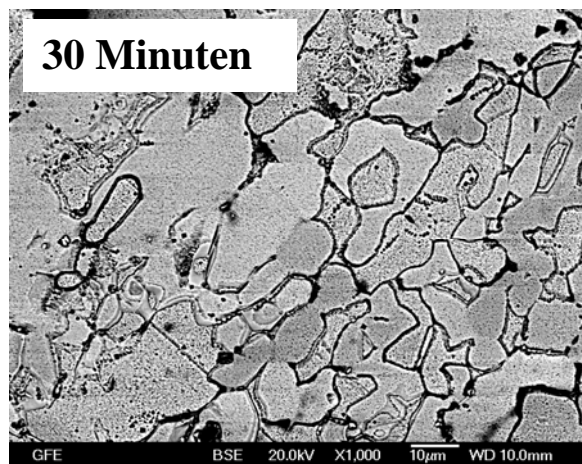
Die Untersuchung auf interkristalline Korrosionsanfälligkeit des Duplexstahls gestaltete sich schwierig, da zum einen mit dem bislang üblichen Aktivator KSCN aufgrund der bei diesem Aktivator bevorzugten Ferritauflösung keine Ergebnisse gemessen werden und zum anderen mit Hilfe der sonst gewählten Untersuchungsmethoden Strauß-Test und Huey-Test keine vergleichenden Ergebnisse bereitgestellt werden konnten. Letzteres war nicht möglich, da die  $\sigma$ -Phase eine sehr spröde Phase darstellt und alle im Strauß-Test behandelten Proben aufgrund dieser Sprödigkeit und nicht aufgrund von interkristalliner Korrosion versagten. Der Huey-Test ist ebenfalls nicht geeignet für Untersuchungen zur interkristallinen Anfälligkeit von Duplex-Stählen. Man konnte zwar unterschiedliche Massen-Verlusten nach verschiedenen Wärmebehandlungszuständen messen, jedoch beruhten diese nicht auf dem Auftreten von Chromverarmungsbereichen, sondern wurden durch den direkten Angriff der Karbide und Nitride hervorgerufen. Nachteilig wirkt sich auch die sehr lange Prüfzeit von 5 x 48 Stunden aus.

Das Problem des Aktivators wurde durch das Verwenden des reaktionsaktiveren Aktivators  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gelöst, mit dem der elektrochemische Reaktivierungstest verwendbare Ergebnisse lieferte. Es bildete sich sowohl bei Versuchen in der Labor- wie auch in der mobilen Messzelle eine konstante Stromdichte im Aktivbereich, eine gegen Null tendierende Stromdichte im Passivbereich und eine je nach Sensibilisierung stärker oder schwächer ansteigende Stromdichte im Reaktivierungsbereich aus. Bei diesem Aktivator konnte auch keine bevorzugte Ferritauflösung ausgemacht werden, die Messwerte stiegen mit steigender Anzahl chromreicher Ausscheidungen an und gaben damit die gewünschten Daten wieder.



Gefügeaufnahmen (metallografisch und rasterelektronenmikroskopisch) zeigen das temperatur- und zeitabhängige Ausscheidungsverhalten des Duplexstahls (**Bild 4.26**).

Mit steigender Wärmebehandlungsdauer steigt bei einer Sensibilisierungstemperatur von 750°C die  $\sigma$ -Phasen-Fläche rapide an. Während nach 30 Minuten Sensibilisierung nur vereinzelt Ausscheidungen auf dem Gefügebild beobachtet werden, sind nach 180 Minuten die Korngrenzen teilweise belegt.



**Bild 4.26:** REM-Aufnahmen des Werkstoffs 1.4462 (1050°C LW, 750°C Wärmebehandlung) nach unterschiedlich langen Sensibilisierungen in 1000-facher Vergrößerung

Nach dieser Sensibilisierungsdauer handelt es sich um Ausscheidungen der  $\chi$ -Phase und der  $\sigma$ -Phase. Die  $\chi$ -Phase hat sich vermehrt an den Korngrenzen, die  $\sigma$ -Phase vermehrt aus dem Ferritkorn gebildet. Bereits nach 600 Minuten hat sich fast der gesamte Ferritanteil in Austenit und die  $\sigma$ -Phase umgewandelt, große  $\sigma$ -Phasen-Flächen sind zu erkennen. Sensibilisiert man die Probe 1800 Minuten, sind auch die

Austenit-Korngrenzen fast vollständig mit der  $\sigma$ -Phase belegt, die  $\chi$ -Phase ist nicht mehr vorhanden.

Im Gegensatz dazu kommt es nach einer Sensibilisierung bei 650°C zu einer wesentlich geringen Ausscheidungsbildung. Die Umwandlung von Ferrit zu Austenit +  $\sigma$ -Phase findet nur sehr begrenzt statt, nach einer Sensibilisierung von 1800 Minuten kann man vereinzelt Ausscheidungen der  $\chi$ -Phase auf den Korngrenzen finden. Erst nach Sensibilisierungen von 6000 Minuten wird das Ausscheidungsfeld der  $\sigma$ -Phase erreicht und es kommt zu Chromverarmungen an den Korngrenzen (**Bild 4.22**).

Dieses Verhalten geben die mit dem ERT ermittelten  $Q_{GBA}$ -Werte genau wieder. Nach Sensibilisierungen bei 650°C liegt der  $Q_{GBA}$ -Wert erst nach einer Wärmebehandlungsdauer von 6000 Minuten über den Grenzwert von 2 und zeigt damit eine interkristalline Korrosionsanfälligkeit an. Im Gegensatz dazu kommt es nach Sensibilisierungen bei 750°C schon bei bedeutend kürzeren Wärmebehandlungszeiten (ab ca. 180 Minuten) zu Ausscheidungsbildung der  $\chi$ - und  $\sigma$ -Phase und damit zu einer Chromverarmung, die ebenfalls mit  $Q_{GBA}$ -Werten  $> 2$  bestätigt wird.

Eine unterschiedliche Lösungsglühtemperatur hat im Gegensatz zu stabilisierten Werkstoffen wie dem 1.4571 keinen Einfluss auf die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion beim Werkstoff 1.4462. Da durch die höhere Lösungsglühtemperatur keine (nicht vorhandenen) Stabilisierungskarbide aufgelöst werden, steht auch kein freier Kohlenstoff für die Bildung von Chromkarbiden zur Verfügung. Somit decken sich die Untersuchungsergebnisse mit der Theorie.

Da wie bereits erläutert zur Überprüfung der Ergebnisse weder der Strauß-Test noch der Huey-Test in Frage kam, mussten andere Alternativen gewählt werden. So wurde zum einen der  $Q_{GBA}$ -Wert mit der  $\sigma$ -Phasen-Fläche verglichen (**Bild 4.23**). Mit steigendem Flächenanteil der  $\sigma$ -Phase stieg auch der  $Q_{GBA}$ -Wert an, was auf eine qualitativ und quantitativ gute Messmethode deutet. Zum anderen wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie die einer der ERT-Messung am Duplexstahl mit einer Pipette abgezogene Aktivatorflüssigkeit auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht, wobei besonders auf den Eisen-Gehalt der Lösung geachtet wurde. Auch hier kann man einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem durch interkristallinen Angriff gelösten Eisen-Ionen und den gemessenen  $Q_{GBA}$ -Werten herstellen (**Bild 4.49**).

Die Messungen wurden sowohl mit der Labormesszelle als auch mit der mobilen Messzelle durchgeführt und nach beiden Versuchsmethoden wurden gleiche  $Q_{GBA}$ -Werte gemessen. Es ist allerdings zu beachten, dass die Reaktivierungsdauer bei der mobilen Messzelle auf 50 Sekunden reduziert wurde, da bei einer Reaktivierung von 100 Sekunden bei allen Messungen schon wieder die gleiche konstante Stromdichte wie nach 120 Sekunden Aktivierung erreicht und damit keine Differenzierung möglich war. Durch eine Verkürzung der Reaktivierung auf 50 Sekunden konnten je nach Sensibilisierungszustand unterschiedlich hohe Stromdichten gemessen und damit der Wert  $Q_{GBA}$  bestimmt werden. Obwohl dieser Effekt nicht bei den mobilen Messungen an den austenitischen Werkstoffen 1.4301 und 1.4541 beobachtet werden konnte (bei denen allerdings auch der andere Aktivator KSCN verwendet wurde), ist dieses Verhalten auf das im Verhältnis zur Labormesszelle wesentlich geringere Prüfvolumen zurückzuführen.

Es wurde gezeigt, dass es mit dem ERT möglich ist, den Duplexstahl 1.4462 auf interkristalline Korrosion zu untersuchen, verschiedene Sensibilisierungszustände können detektiert werden. Das ERT-Verfahren lässt sich somit auch bei Chromverarmungen hervorgerufen durch Ausscheidungen intermetallischer Phasen einsetzen. Auf den Gebrauch von karzinogenem Thioacetamid als Aktivator wie beim EPR-Verfahren kann verzichtet werden, was ein unter gesundheitlichen Aspekten nicht zu unterschätzender Vorteil des ERT ist.

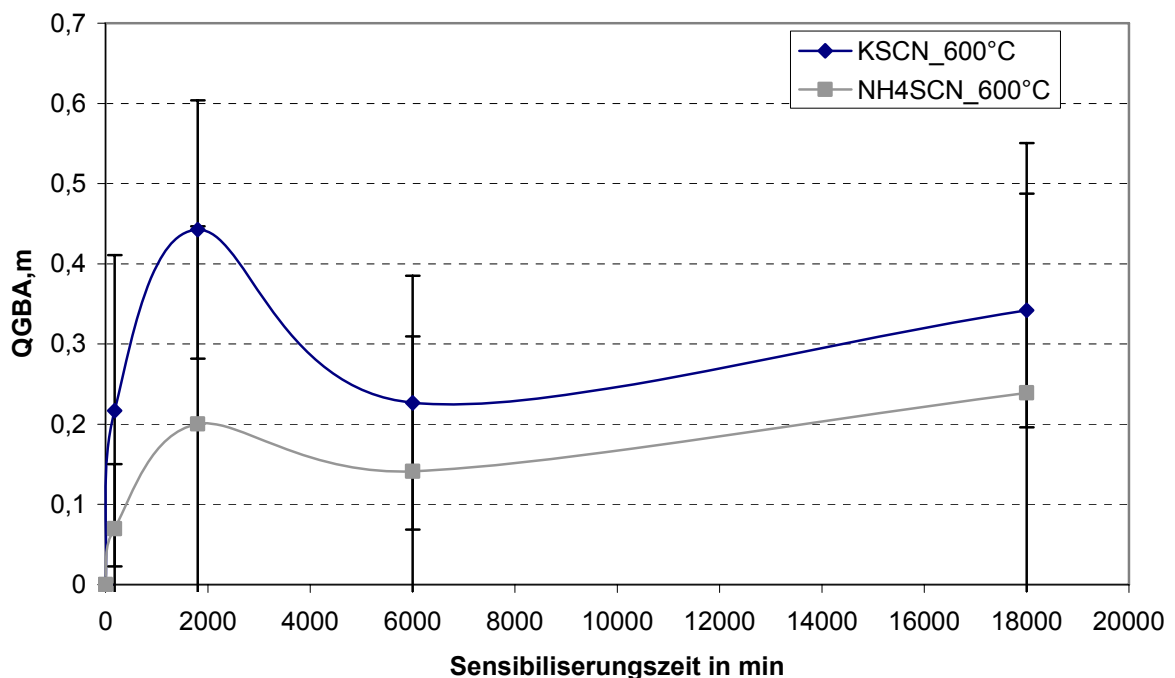
#### **4.1.4 Stahlsorte 1.4550 (X6CrNiNb 18-10)**

Im Forschungsantrag war vorgesehen, die Stahlsorte 1.4550 in der mobilen Messzelle zu untersuchen. Allerdings ergaben sich in der mobilen Messzelle einigen Probleme, wodurch es sinnvoll war, diesen Werkstoff zunächst in der Laborzelle zu untersuchen. Die Ergebnisse, die in der mobilen Messzelle ermittelt wurden, werden in Abschnitt 4.2.3 dargestellt.

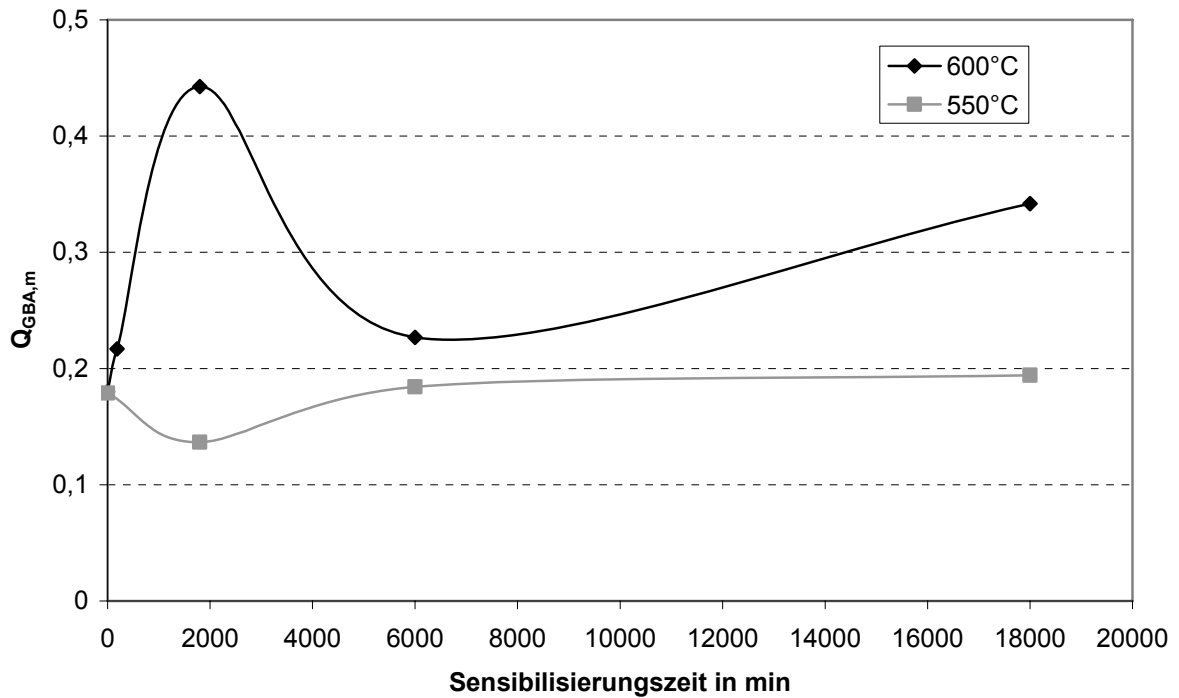
In der Labormesszelle wurden beide Prüflösungen (0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M  $NH_4SCN$ , sowie 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M KSCN) verwendet, um mögliche Unterschiede erkennen zu können. Die Proben, die bei 1050°C Lösungsgeglüht wurden, zeigte die Prüflösung 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M  $NH_4SCN$  tendenziell kleiner  $Q_{GBA}$ -Werte, als in der KSCN-haltigen Prüflösung. Allerdings liegen alle Kennwerte beider Prüflösungen

innerhalb des Messfehlers (**Bild 4.27a**). Dies gilt allerdings nicht für die mobile Messzelle, wie im Abschnitt 4.2.3 näher erläutert wird.

Die Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer Lösungsglüh­temperatur von  $1050^{\circ}\text{C}$  stellt das **Bild 4.27b** dar. Nach der Lösungsglühung wurden die Proben bei  $600^{\circ}\text{C}$  bzw.  $550^{\circ}\text{C}$  für verschiedene Zeiten sensibilisiert. Erwartungsgemäß zeigen die Proben, die bei  $600^{\circ}\text{C}$  sensibilisiert wurden leicht höhere  $Q_{GBA}$ -Werte, als die die bei  $550^{\circ}\text{C}$  ausgelagert wurden. Werden die Proben bei  $550^{\circ}\text{C}$  sensibilisiert, kann kein Anstieg der Kennwerte gemessen werden. Bei einer Sensibilisierungstemperatur von  $600^{\circ}\text{C}$  sind die  $Q_{GBA}$ -Werte unstetig, und zeigen nach einer Sensibilisierungszeit von 300h leicht höhere Werte als ohne Sensibilisierung.



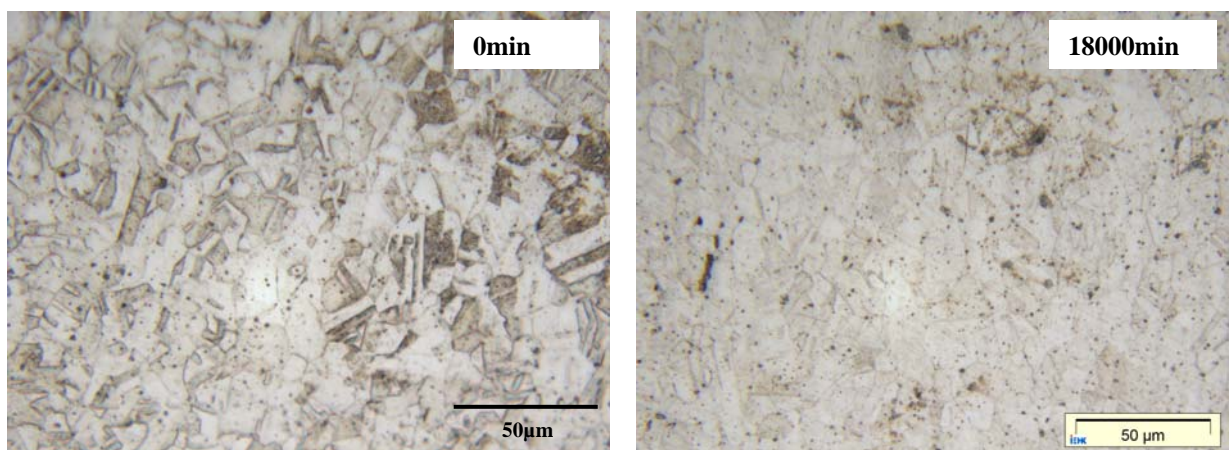
**Bild 4.27a:** Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte für eine Lösungsglüh­temperatur von  $1050^{\circ}\text{C}$ .



**Bild 4.27b:** Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte für eine Lösungsglüh­temperatur von 1050°C. Prüflösung mit KSCN bei Raumtemperatur

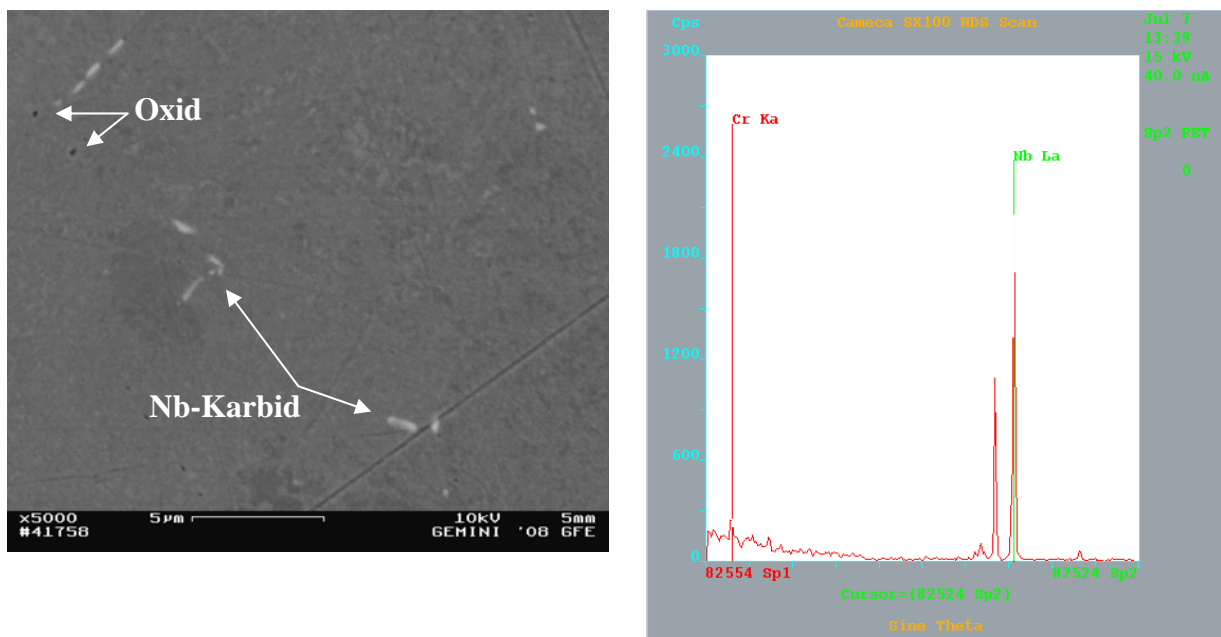
Allerdings sind die  $Q_{GBA}$ -Werte mit 0,1 bis 0,5 klein, sodass aufgrund der  $Q_{GBA}$ -Werten nicht mit interkristalliner Korrosion zu rechnen ist.

Die metallografischen Untersuchungen bestätigen die ERT-Ergebnisse, wie die Gefügeaufnahmen aus **Bild 4.28a** zeigen.



**Bild 4.28a:** Gefügebilder der Stahlsorte 1.4550 nach einer Lösungsglüh­temperatur von 1050°C und einer Sensibilisierungstemperatur von 600°C

Nach der Lösungsglühung bei 1050°C für 30min zeigen sich im Gefüge homogen verteilte Karbide. Wird das Gefüge danach für 300h bei 600°C ausgelagert, werden keine weiteren Karbide gebildet. Auch ein Ausscheidungswachstum scheint auszubleiben. Gleiches wird bei einer Sensibilisierungstemperatur von 550°C beobachtet. Demnach bestätigen die Gefügebilder die Messwerte des ERT's. Um die lichtmikroskopisch nachgewiesenen Karbide differenzieren zu können, wurden WDX Analysen des Gefüges mittels ESAM-Untersuchungen durchgeführt. Das **Bild 4.28b** zeigt das Gefüge nach einer Sensibilisierung von 600°C für 6000min.

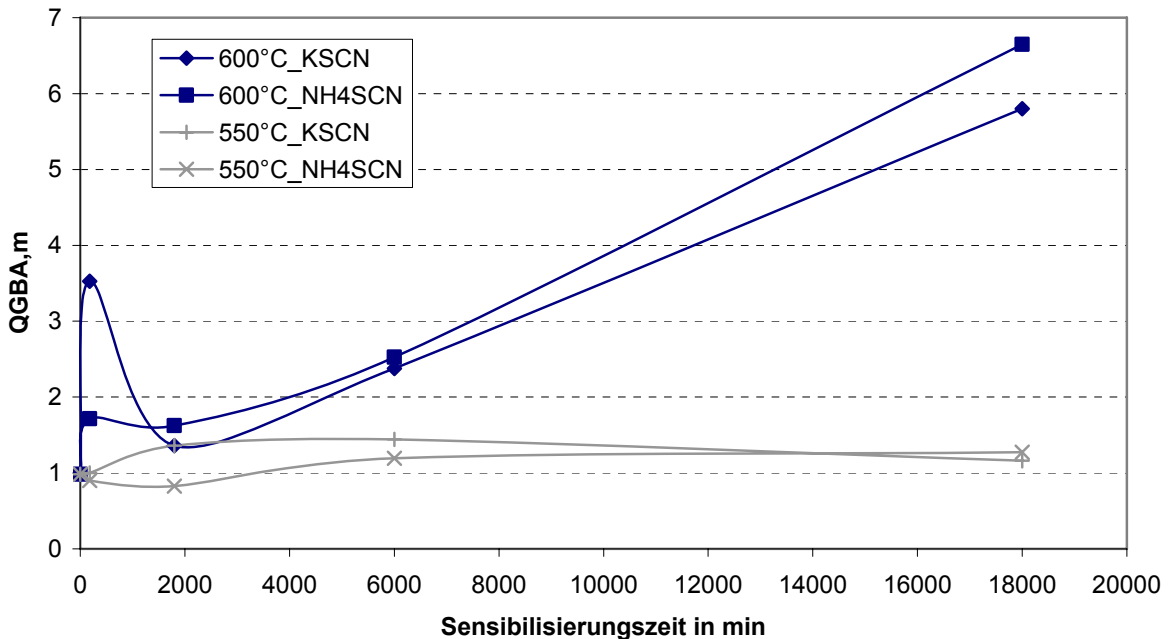


**Bild 4.28b:** Gefüge von 1.4550 nach 1050°C Lösungsglühung mit anschließender Sensibilisierung bei 600°C für 6000min  
Links: BSE-Bild, weisse Bereiche Nb-Karbid; schwarze Punkte Oxide  
Rechts: WDX-Spektrum von Nb-Karbid.

Der Chrom-Peak, der im WDX-Spektrum zu erkennen ist, stammt höchst wahrscheinlich aus der Matrix und nicht aus dem Karbid selbst. Chromkarbide konnten in der ESMA nicht nachgewiesen werden. Demnach wurde der Kohlenstoff vollständig durch das Nb abgebunden, wodurch sich keine Chromkarbide ausscheiden konnten, und eine interkristalline Korrosionsanfälligkeit ausbleibt.

Weiterhin wurde der Werkstoff bei 1300°C für 30min lösungsgeglüht und ebenfalls bei 600°C bzw. 550°C für verschiedene Zeiten sensibilisiert. Die ERT-Messreihen wurden mit beiden Prüflösungen durchgeführt.

Wie in **Bild 4.29** zu erkennen ist, werden bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1300°C deutlich höhere  $Q_{GBA}$ -Werte gemessen. So zeigen die Proben, die bei 600°C sensibilisiert wurden, nach ca. 5000min  $Q_{GBA}$ -Werte >2. Nach 300h werden  $Q_{GBA}$ -Werte um 6 erreicht. In der Laborzelle kann kein signifikanter Unterschied zwischen den beidem Prüflösungen erkannt werden.

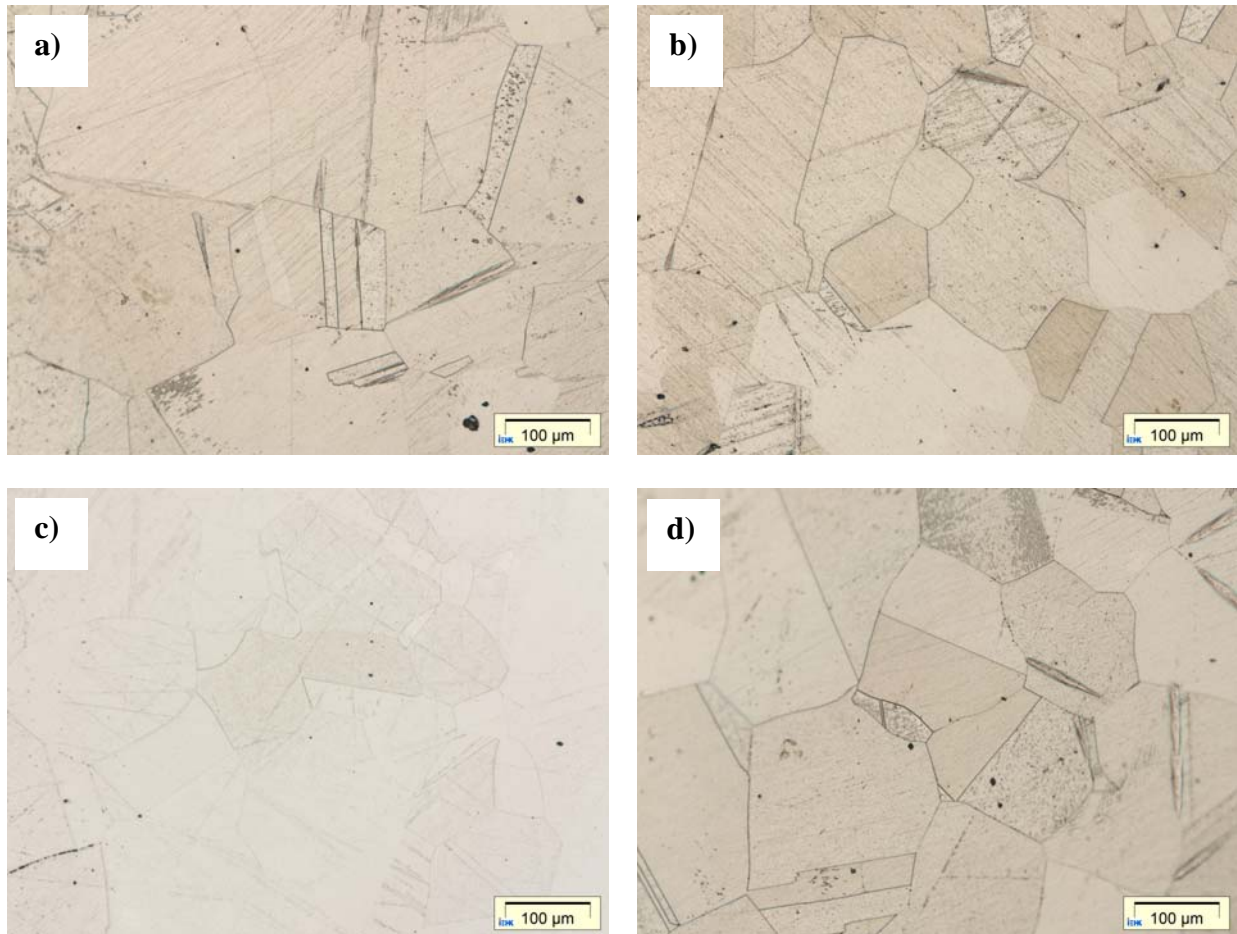


**Bild 4.29:** Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte für eine Lösungsglüh­temperatur von 1300°C; Prüflösung mit KSCN und  $NH_4SCN$  bei Raumtemperatur

Werden die Proben nach der Lösungsglühung bei 550°C sensibilisiert, so zeigen sich deutlich kleiner  $Q_{GBA}$ -Werte, die auch nach 300h Auslagerung nicht >2 werden. Dies weist auf ein Gefüge hin, das nicht anfällig für interkristalline Korrosion ist.

Das **Bild 4.30** zeigt den Ausscheidungszustand nach einer Lösungsglühung bei 1300°C und einer anschließenden Sensibilisierung bei 600°C. Schon im Lösungsgeglühten Zustand (a) zeigen sich einzelne oxidische Ausscheidungen. Der Anteil an Ausscheidungen scheint mit steigender Sensibilisierungsdauer nicht zuzunehmen.

Die Gefügebilder, die von den bei 550°C ausgelagert Proben gemacht wurden, zeigen gleiche Ausscheidungsmengen. Lichtmikroskopisch konnten bei beiden Sensibilisierungstemperaturen keine Karbidausscheidungen gefunden werden.

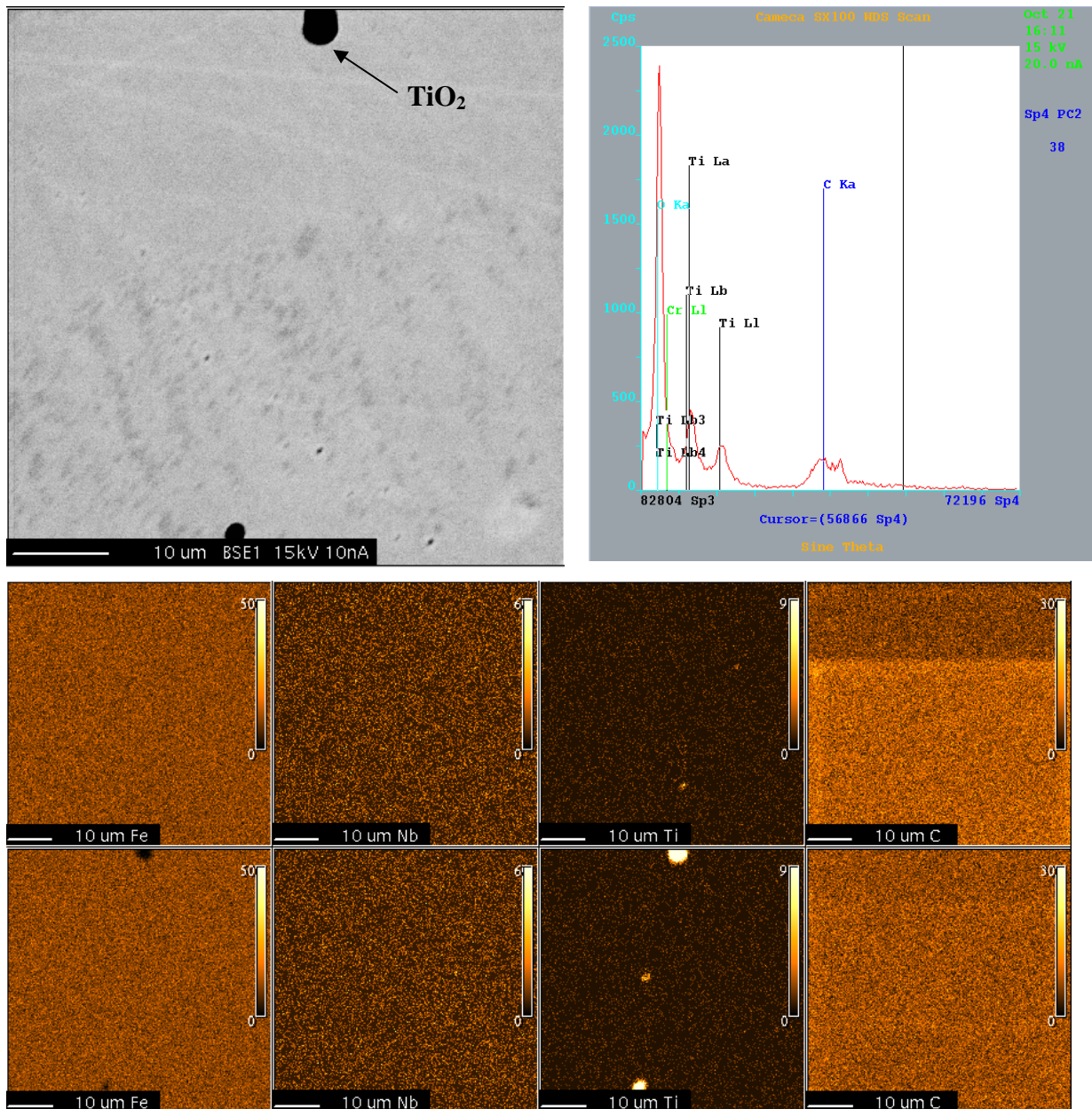


**Bild 4.30:** Gefügebilder der Stahlsorte 1.4550 nach einer Lösungsglüh­temperatur von 1300°C und einer Sensibilisierungstemperatur bei 600°C  
 a) Nach Lösungsglühung                      b) nach 180min Sensibilisierung  
 c) nach 6000min Sensibilisierung        d) nach 300h Sensibilisierung

Die ERT-Ergebnisse bei 600°C lassen erwarten, dass ein sensibilisiertes Gefüge nach langen Auslagerungszeiten vorliegt. Dennoch können lichtmikroskopisch keine Phasen nachgewiesen werden, die eine interkristalline Korrosion induzieren würden. Demnach passen die gemessenen  $Q_{GBA}$ -Werte nicht zum Ausscheidungszustand des Gefüges.

Um zu klären was den Anstieg der  $Q_{GBA}$ -Werte indizieren könnte, wurden REM- und EDX-Untersuchungen, sowie ESMA- und WDX-Untersuchungen an den Proben vorgenommen. Das **Bild 4.31** zeigt das Gefüge nach einer Lösungsglüh­temperatur von 1300°C und einer Sensibilisierung bei 600°C für 300h.





**Bild 4.31:** Phasenanalyse des 1.4550, Lösungsglühtemperatur 1300°C; Sensibilisierung bei 600°C für 300h  
 Oben links: BSE-Aufnahme; oben rechts: WDX-Spektrum der Ausscheidung; unten: Elementverteilungsbilder an zwei Stellen auf der Probe (untere Reihe entspricht der obigen BSE-Aufnahme)

Im REM und in der ESMA konnten weder Nb-Karbide, noch Chromkarbide nachgewiesen werden. Allerdings wurden größere Ti-Karbide nachgewiesen, wie die Elementverteilungsbilder aus **Bild 4.31** zeigen. Das Niob und der Kohlenstoff sind homogen im Gefüge verteilt; das Titan ist auf die Ausscheidungen begrenzt. Aufgrund der Form wird es sich um  $\text{TiO}_2$ -Partikel handeln, die wahrscheinlich aus dem Herstellprozess in die Stahlschmelze gelangt sind. Die Nb-Karbide, die nach einer Lösungsglühtemperatur von 1050°C nachgewiesen werden konnten, sind nach

einer Lösungsglühung bei 1300°C nicht mehr vorhanden. Dies liegt darin begründet, dass die Nb-Karbide bei dieser Temperatur in Lösung gehen. Durch das Abschrecken in Wasser ist das Temperatur-Zeitintervall zu kurz um neue Nb-Karbide bilden zu können. Selbst bei einer langen Sensibilisierungszeit von 300h bei 600°C bilden sich keine neuen Nb-Karbide, wie die Untersuchungen in der ESMA belegen. Allerdings deutet das gleichzeitige Ausbleiben von Chromkarbiden daraufhin, dass sich homogen verteilte, submikroskopische Nb-Karbide ausgebildet haben könnten, die den freien Kohlenstoff Gefüge binden. Somit steht kein Kohlenstoff für die Chromkarbidbildung zur Verfügung. Für diese Theorie spricht, dass sich Chromkarbide im 1.4301 (die nicht Nb-stabilisierte Güte) bei diesen Temperaturen bereits nach 10min Sensibilisierung nachweisen lassen.

Die hohen  $Q_{GBA}$ -Werte, die nach einer Sensibilisierung bei 600°C erreicht werden, lassen sich auch mit den ESMA- und REM-Untersuchungen nicht erklären. Es muss festgestellt werden, dass keine Ausscheidungen im Gefüge nachgewiesen werden konnten, die die ERT-Messungen erklären würden, d.h. den Werkstoff sensibilisieren.

An dieser Stelle müssen zur vollständigen Abklärung der aufgezeigten Diskrepanzen, weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden. Dann könnte geklärt werden, ob es eine Besonderheit des Werkstoffs selbst ist, oder ob das Messsystem in der Form nicht zur Charakterisierung dieser Stahlsorte geeignet ist.

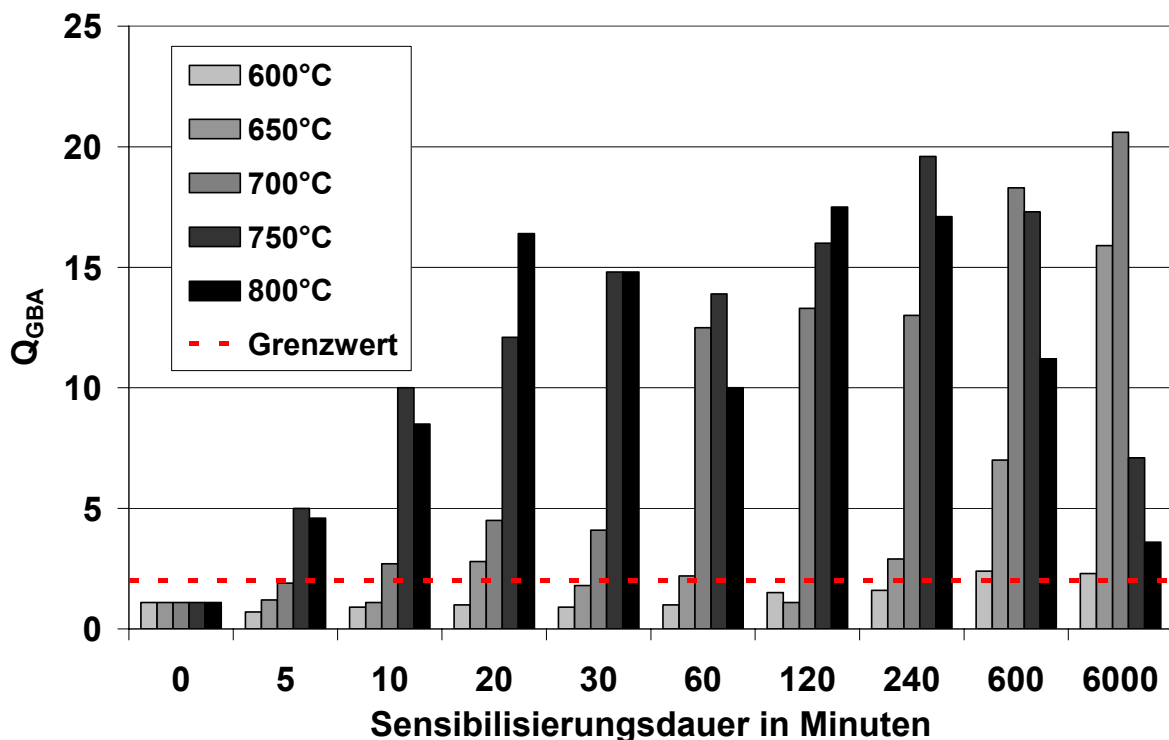
## 4.2 ERT-Messungen mit der mobilen Messzelle

### 4.2.1 Stahlsorte 1.4301 (X5CrNi 18-10)

Diese Stahlsorte wurde bereits in [13] intensiv in der Labormesszelle untersucht. Daher konnten auf diese Erfahrungen und Ergebnisse zurückgegriffen werden. Die mobile Messzelle erzeugt im Gegensatz zur Labormesszelle kleinere  $Q_{GBA}$ -Werte, wie in diesem Punkt noch dargestellt werden wird.

Die Ergebnisse der mobilen Messzelle sind in **Bild 4.32** vergleichend dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich der  $Q_{GBA}$ -Wert mit steigender Sensibilisierungstemperatur bzw. steigender Sensibilisierungsdauer erhöht. Bei einer Sensibilisierungstemperatur von 600°C liegt auch nach 6000 Minuten

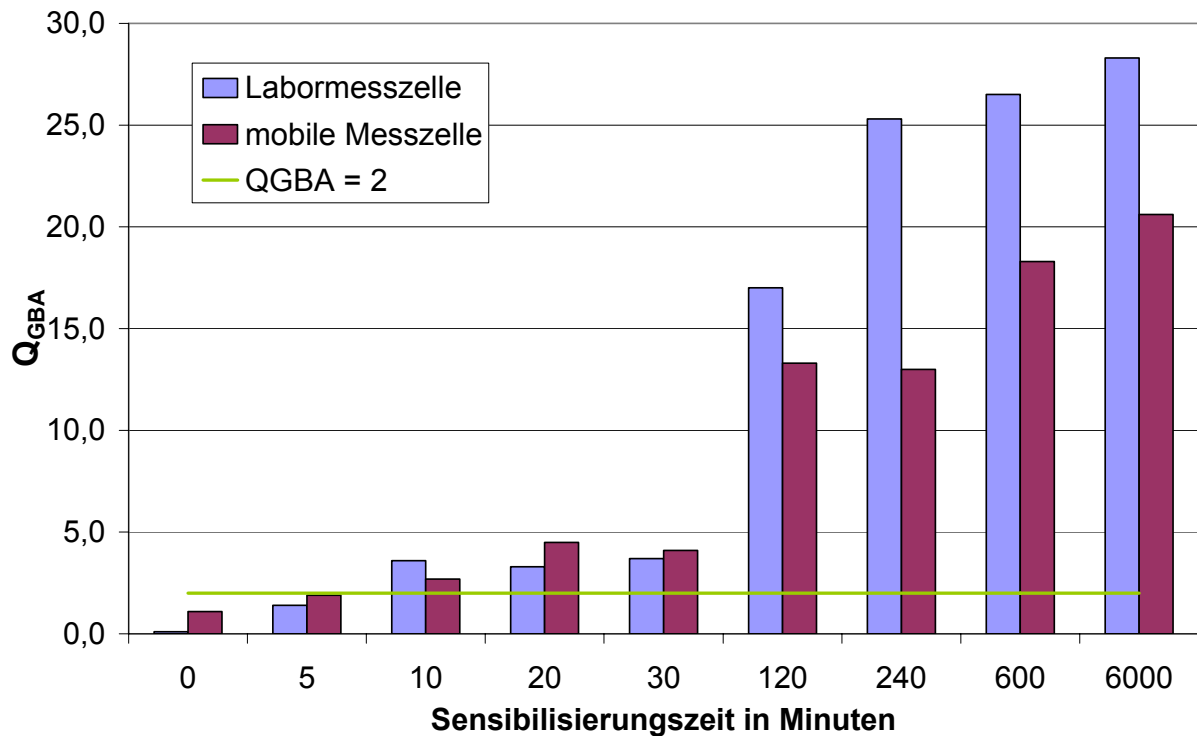
Wärmebehandlung nur eine geringe Sensibilisierung der Probe mit einem  $Q_{\text{GBA}}$ -Wert von 2,3 vor. Erhöht man die Temperatur auf 700°C, so erreicht man nach 6000 Minuten bereits einen  $Q_{\text{GBA}}$ -Wert von 20,6. Dies steht für eine starke Anfälligkeit für interkristalline Korrosion. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 800°C verringert allerdings die Sensibilisierung der Probe wieder auf einen  $Q_{\text{GBA}}$ -Wert von 3,6. Diese Ergebnisse spiegeln das in **Bild 2.12** gezeigte Ausscheidungsverhalten des Werkstoffs 1.4301 sehr gut wider. Bei tieferen Temperaturen wie 600°C muss man die Probe länger wärmebehandeln, um eine erhöhte Anfälligkeit für interkristalline Korrosion zu erreichen, bei Sensibilisierungstemperaturen von 800°C diffundiert nach 6000 Minuten bereits Chrom an die Korngrenzen nach und die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion sinkt wieder. Bei einer Sensibilisierungstemperatur von 800°C ist die maximale Anfälligkeit für IK bereits nach ca. 240 Minuten erreicht.



**Bild 4.32:**  $Q_{\text{GBA}}$ -Wert in Abhängigkeit von Sensibilisierungstemperatur und –dauer beim Werkstoff 1.4301 nach einer Lösungsglühung von 1050°C, mobile Messzelle

Um die gemessenen Werte an der mobilen Messzelle besser quantifizieren zu können, wurden diese Werte mit Messdaten aus der Labormesszelle verglichen, die aus Arbeiten von Greven et al. [13] stammen. Teilweise sind an der Labormesszelle weniger Wärmebehandlungszustände untersucht worden als an der mobilen

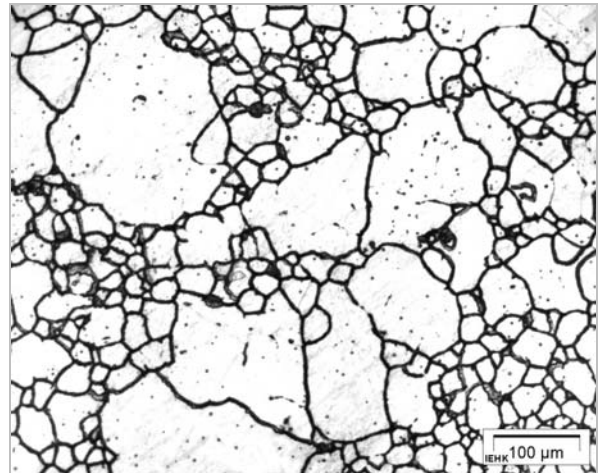
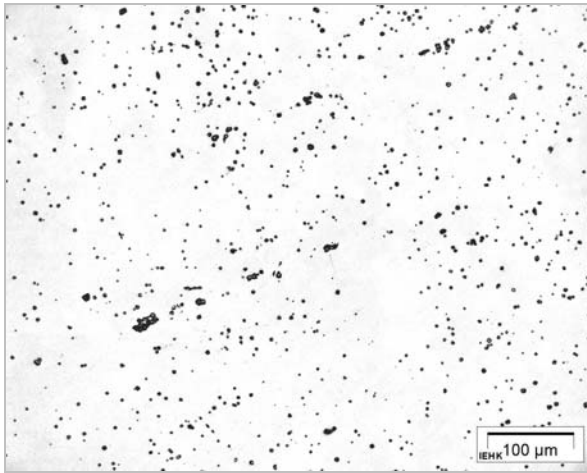
Messzelle. Entsprechende Vergleiche wurden an bei 700°C und 750°C ausgelagerten Proben durchgeführt. In **Bild 4.33** ist ein Vergleich der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer Sensibilisierung bei 700°C zu sehen.



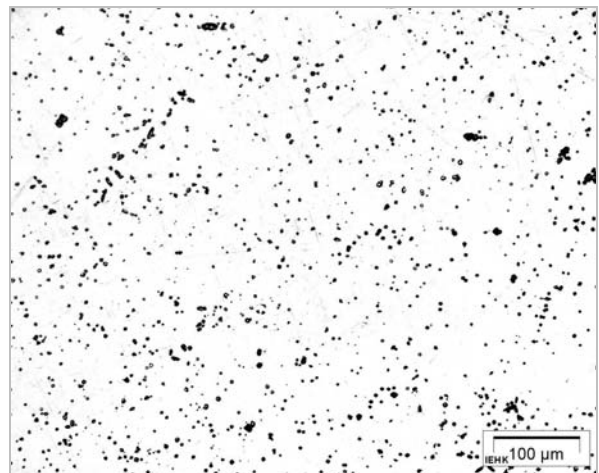
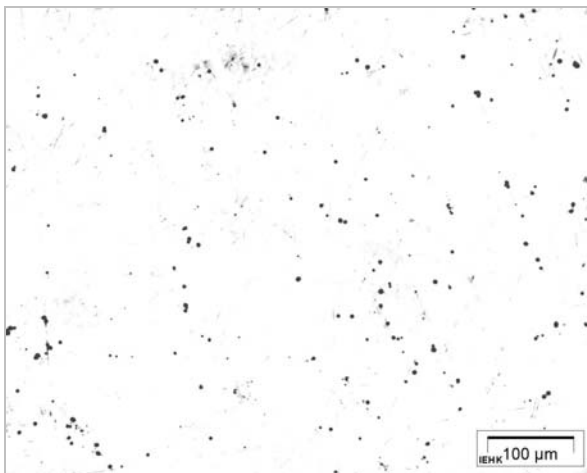
**Bild 4.33:** Vergleich der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einem Test in der Labor- bzw. der mobilen Messzelle am Werkstoff 1.4301 nach einer Sensibilisierung bei 700°C

Fast ausnahmslos liegen die Messwerte der mobilen Messzelle unterhalb derer der Labormesszelle. Für beide Prü fzellen liegt die geringste Anfälligkeit für interkristalline Korrosion an der nur bei 1050°C lösungsgeglühten und nicht weiter wärmebehandelten Probe. Übereinstimmend steigen beide Kurven auf ein Maximum nach 6000 Minuten Sensibilisierungszeit an. Auch hier liegt der Quotient der mobilen Messzelle mit 20,6 unter dem der Labormesszelle mit 38,6.

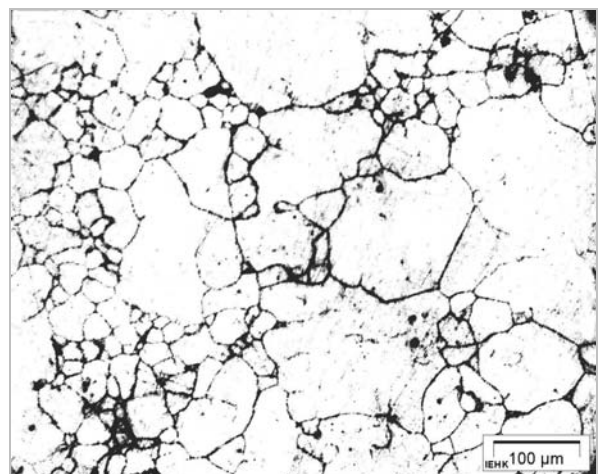
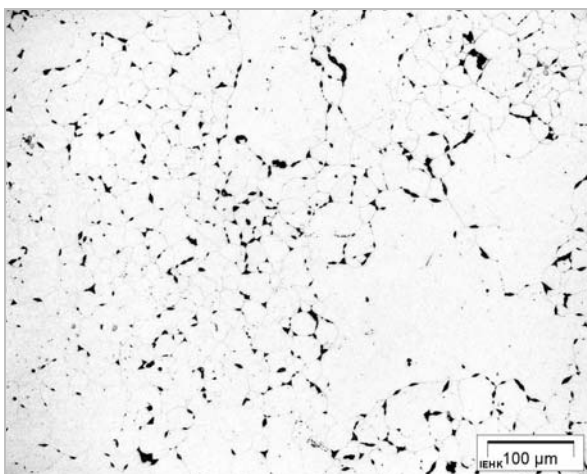
Zur Überprüfung der Ergebnisse sind Gefügeaufnahmen nach Glühzeiten von 20 und 6000 Minuten (**Bild 4.34**) und einer Glüh temperatur von 700°C aufgeführt. Man kann deutlich mit zunehmender Auslagerungsdauer einen steigenden Gefügeangriff feststellen. Bei einer Haltezeit von 6000 Minuten sind die Korngrenzen stark angegriffen. Diese Aufnahme hebt sich deutlich von der kürzeren Sensibilisierungszeit ab. In **Bild 4.35** sieht man einen Vergleich nach einer Wärmebehandlungstemperatur von 600°C, in **Bild 4.36** einen von 800°C dargestellt.



**Bild 4.34:** Metallografische Aufnahme des Gefüges des Werkstoffs 1.4301 nach einer Sensibilisierung von 20 Minuten (links) bzw. 6000 Minuten (rechts) bei 700°C

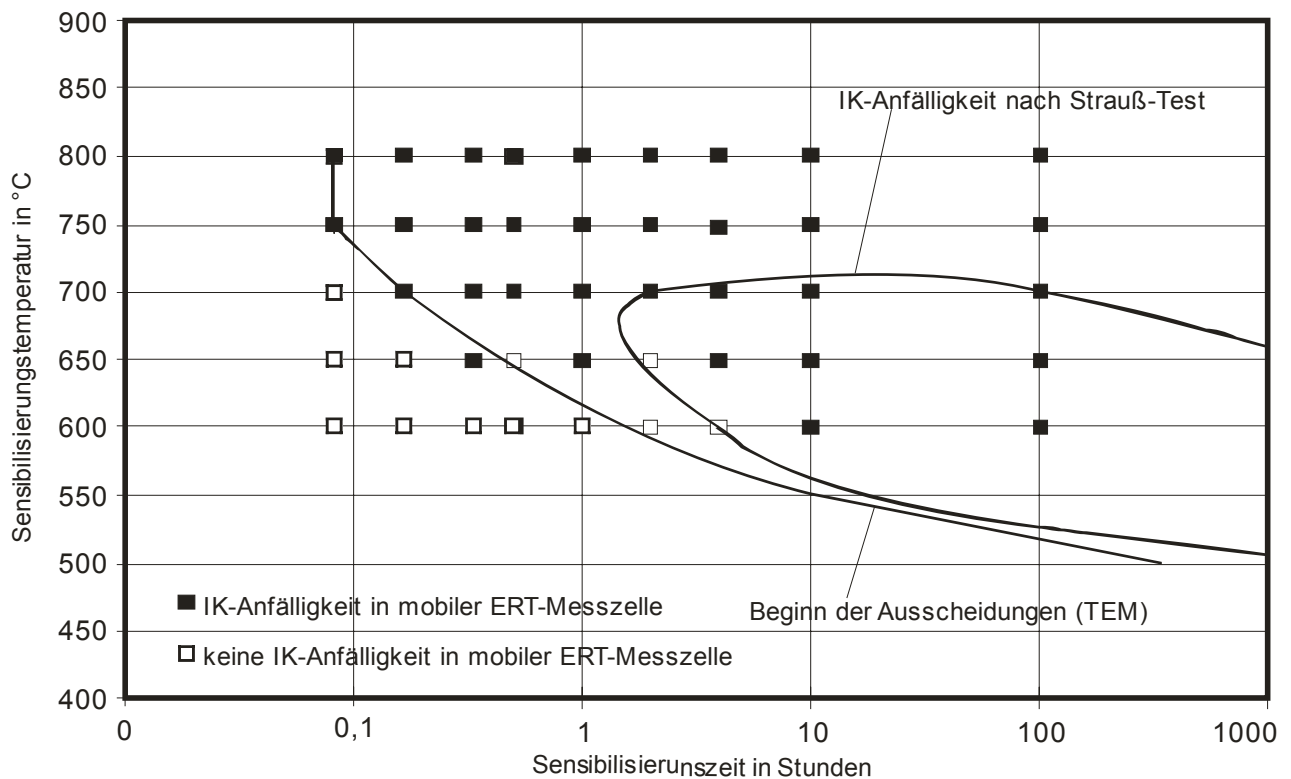


**Bild 4.35:** Metallografische Aufnahme des Gefüges des Werkstoffs 1.4301 nach einer Sensibilisierung von 20 Minuten (links) bzw. 6000 Minuten (rechts) bei 600°C



**Bild 4.36:** Metallografische Aufnahme des Gefüges des Werkstoffs 1.4301 nach einer Sensibilisierung von 20 Minuten (links) bzw. 6000 Minuten (rechts) bei 800°C

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in **Bild 4.37** zu sehen. Es wurden die aus der Literatur erhaltenen Ausscheidungsbilder mit den hier ermittelten Ergebnissen verglichen.

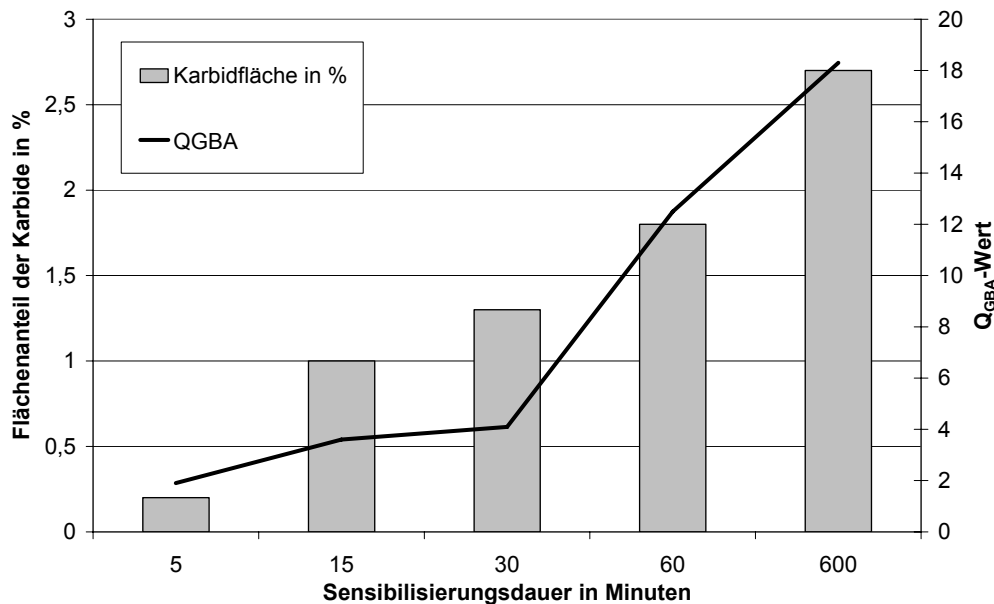


**Bild 4.37:** Vergleich der Kornzerfallsschaubilder des Stahls 1.4301, 1050°C LW nach Messungen mit der mobilen bzw. der Labormesszelle mit beginnender  $M_{23}C_6$ -Ausscheidung und Strauß-Test [13,57]

Bei allen Versuchen ergab sich im aktiven Bereich eine konstante Auflösungsstromdichte aufgrund der aktiven anodischen Eisenauflösung, im Passivbereich eine gegen Null tendierende Stromdichte aufgrund der Ausbildung einer aus Chromoxid bestehenden Passivschicht und im Reaktivierungsbereich ein zeit- und sensibilisierungsabhängiger Anstieg der Stromdichte. Die Zeitabhängigkeit der Reaktivierung liegt in der Kinetik des Auflösungs Vorgangs der Deckschicht begründet, wohingegen die Sensibilisierungsabhängigkeit durch die Chromverarmung erklärt werden kann.

Mit steigender Sensibilisierungsdauer steigt auch die Anzahl der ausgeschiedenen Chromkarbide an den Korngrenzen, was zu einer Erhöhung der chromverarmten Bereiche in Korngrenznähe und damit zu einer instabileren Passivschicht in diesen Zonen führt. Dieser Effekt wird mit dem unterschiedlich

starken Anstieg der Stromdichte im Reaktivbereich gemessen und kann auch eindeutig unter Verwendung der mobilen Messzelle gezeigt werden, wie **Bild 4.38** zeigt.



**Bild 4.38:** Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der metallografischen Charakterisierung [52] und des ERT's für 1.4301, sensibilisiert bei 700°C

Mit steigendem Flächenanteil der Karbide steigt auch der  $Q_{GBA}$ -Wert und gibt damit die erhöhte Anfälligkeit für interkristalline Korrosion wieder.

Weiterhin konnte auch bei den elektrochemischen Reaktivierungstests an der mobilen Messzelle bei höheren Sensibilisierungstemperaturen und langen Sensibilisierungszeiten eine Desensibilisierung, also eine Abnahme des  $Q_{GBA}$ -Wertes und damit der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit, nach Durchschreiten des Sensibilisierungsmaximums festgestellt werden. Der Ausscheidungsdruck für zwangsgelösten Kohlenstoff sinkt mit zunehmender Temperatur und vermehrter Karbidbildung, es kommt zum Stillstand der  $Cr_{23}C_6$ -Ausscheidungsreaktion. Das durch die erleichterte Diffusion bei höheren Temperaturen vermehrt an die Korngrenzen gelangende Chrom kann somit zu einer Anhebung des lokalen Chromgehaltes und damit einer Abnahme der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit beitragen [26].

Alle gemessenen Ergebnisse decken sich mit den in [13] ermittelten Ergebnissen dieses Werkstoffs an der Labormesszelle. Wie man allerdings in **Bild 4.33** erkennen kann, werden an der mobilen Messzelle hauptsächlich bei längeren Sensibilisierungsdauern etwas geringere  $Q_{GBA}$ -Werte als an der Labormesszelle

gemessen. Das Prüfvolumen der mobilen Messzelle ist mit ca. 0,4 ml 1000-fach geringer als das der Labormesszelle (400 ml). Durch die Korrosionsprozesse während der Aktivierung und Reaktivierung der Probe wird der Elektrolyt mit Korrosionsprodukten angereichert, die den Elektronenfluss behindern. Allerdings werden durch diesen Effekt sowohl  $i_A$  als auch  $i_R$  beeinflusst, so dass dieser Effekt keine große Auswirkung auf das Messergebnis  $Q_{GBA}$  hat. Lediglich bei Proben, die länger wärmebehandelt wurden, wurden leicht geringere  $Q_{GBA}$ -Werte ermittelt als an der Labormesszelle, was aber die Aussagekraft der ermittelten Ergebnisse nicht beeinflusst, da sie alle im Bereich  $Q_{GBA} \gg 2$  liegen. Der Grenzwert von  $Q_{GBA} = 2$  bleibt auch an der mobilen Messzelle erhalten.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen nach den Versuchen zeigen eindeutig, dass der Verlauf der  $Q_{GBA}$ -Werte mit dem Korngrenzenangriff korreliert (**Bild 3.38**). Der mobile ERT ist in der Lage, verschiedene Wärmebehandlungszustände des Werkstoffs 1.4301 voneinander zu unterscheiden und eine beginnende und fortschreitende interkristalline Korrosionsanfälligkeit zu charakterisieren.

Damit ist gezeigt, dass die mobile Messzelle in Verbindung mit dem ERT im Falle des Werkstoffs 1.4301 den Anforderungen eines Frühwarnsystems gerecht wird.

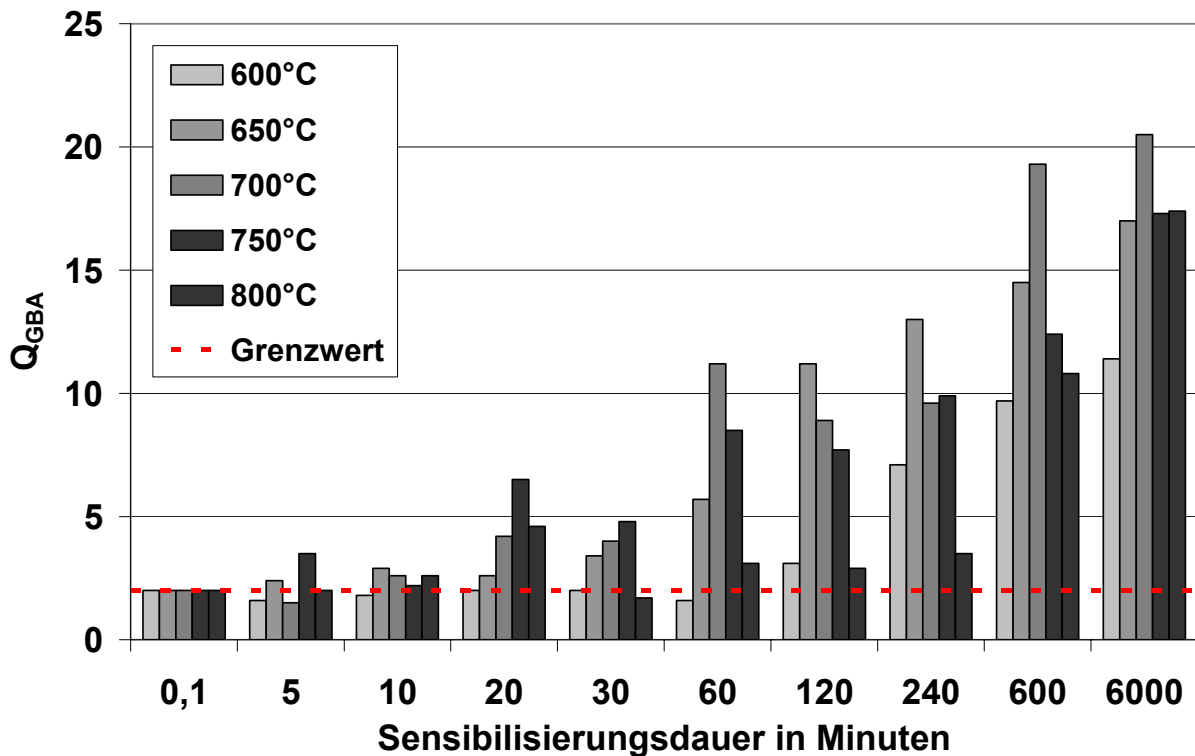
Ähnlich verliefen auch die Untersuchungen am geschweißten Werkstoff 1.4301. Diese Untersuchungen wurden an der Labormesszelle durchgeführt und es gab trotz der undefinierten Sensibilisierungszustände keine Probleme bei den Messungen. Durch metallografische Aufnahmen nach den Reaktivierungstests wurden die ermittelten Ergebnisse überprüft und bewahrt. Eine Messung auf interkristalline Korrosionsanfälligkeit an Bauteilen mit einer Schweißnaht ist demzufolge möglich.



#### 4.2.2 Stahlsorte 1.4541 (X6CrNiTi 18-10)

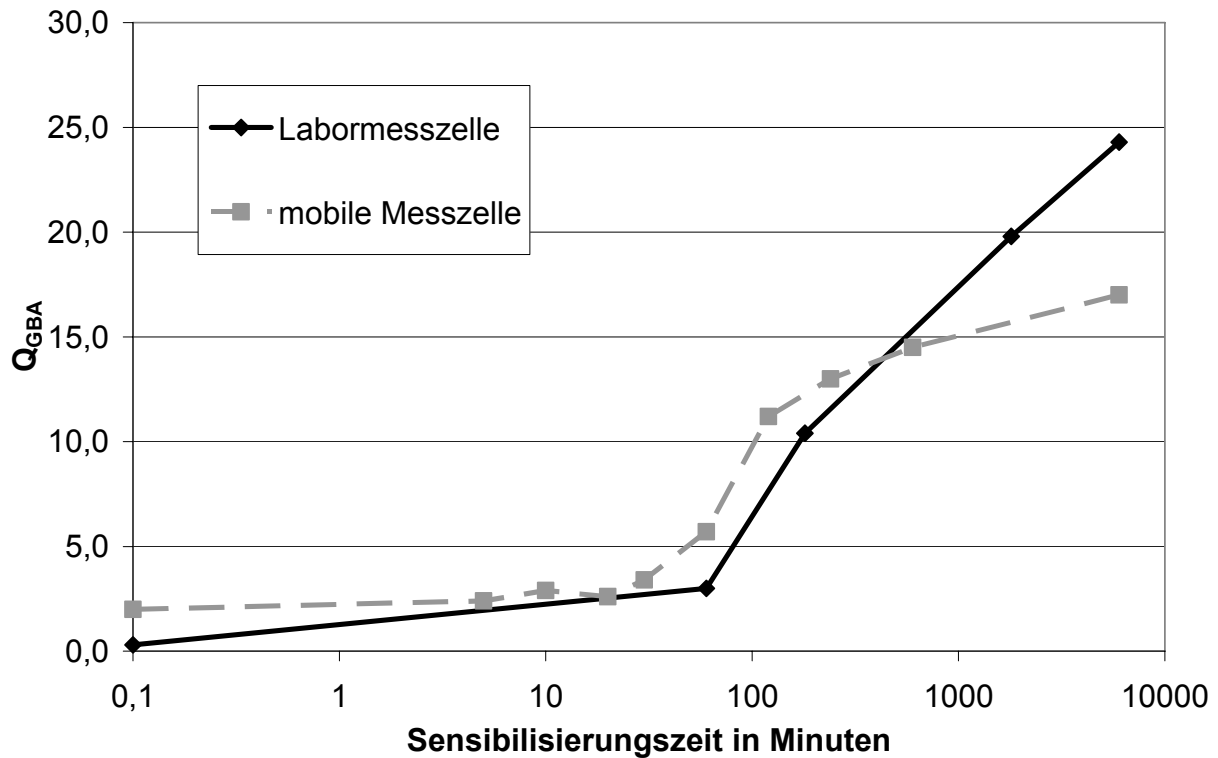
Das in dieser Legierung enthaltene Titan führt zu diesem Verhalten, da sich aufgrund einer höheren Affinität zwischen Titan und Kohlenstoff Titankarbide statt Chromkarbide bilden und demzufolge genügend freies Chrom in der Matrix bleibt, um eine Passivschicht zu bilden.

Für diese Stahlsorte wurden die Proben bei 1300°C lösungsgeglüht, um anschließend bei verschiedenen Sensibilisierungsbedingungen ausgelagert zu werden. Bei Betrachtung aller Ergebnisse ist erkennbar, dass eine Ausdehnung der Sensibilisierungsdauer bei konstanter Temperatur zu einem Anstieg von  $Q_{GBA}$  führt. Ebenso steigt  $Q_{GBA}$  bei konstanter Wärmebehandlungsdauer mit zunehmender Sensibilisierungstemperatur erst an und anschließend wieder ab, wie es im Ausscheidungsdiagramm abgebildet ist. Beispielhaft werden die Ergebnisse nach einer Sensibilisierungstemperatur von 700°C bzw. einer Wärmebehandlungsdauer von 600 Minuten näher erläutert, zur besseren Übersicht sind die ermittelten  $Q_{GBA}$ -Werte in **Bild 4.39** zusätzlich grafisch dargestellt. Bei einer konstanten Wärmebehandlung von 700°C liegt der  $Q_{GBA}$ -Wert mit 1,5 nach 5 Minuten Auslagerung unter dem des Ausgangszustandes von 2,0. Ausgehend von 2,6 (10 Minuten), über 4,2 (20 Minuten) und 4,0 (30 Minuten) steigt der Quotient zur Bestimmung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit auf 11,2 nach 60 Minuten Wärmebehandlungsdauer. Für 120 Minuten und 240 Minuten Haltezeit werden mit 8,9 und 9,6 leicht niedrigere Kennwerte bestimmt. Nach 19,3 (600 Minuten) wird mit 20,5 bei 6000 Minuten Sensibilisierungszeit das maximale  $Q_{GBA}$  gemessen. Bei einer konstanten Sensibilisierungsdauer von 600 Minuten steigt  $Q_{GBA}$  von 9,7 (600°C) und 14,5 (650°C) auf ein maximales  $Q_{GBA}$  von 19,3 bei 700°C Sensibilisierungstemperatur. Eine weitere Zunahme der Auslagerungstemperatur hat sinkende Kennwerte zur Folge.  $Q_{GBA}$  kann mit 12,4 (750°C) und 10,8 (800°C) ermittelt werden. Bei dieser Lösungsglühstemperatur wurde unabhängig von der nachfolgenden Sensibilisierung eine Korngrößenzahl  $G$  von 3 ermittelt.



**Bild 4.39:**  $Q_{GBA}$ -Wert in Abhängigkeit von Sensibilisierungstemperatur und –dauer beim Werkstoff 1.4541 nach einer Lösungsglühung von 1300°C, mobile Messzelle

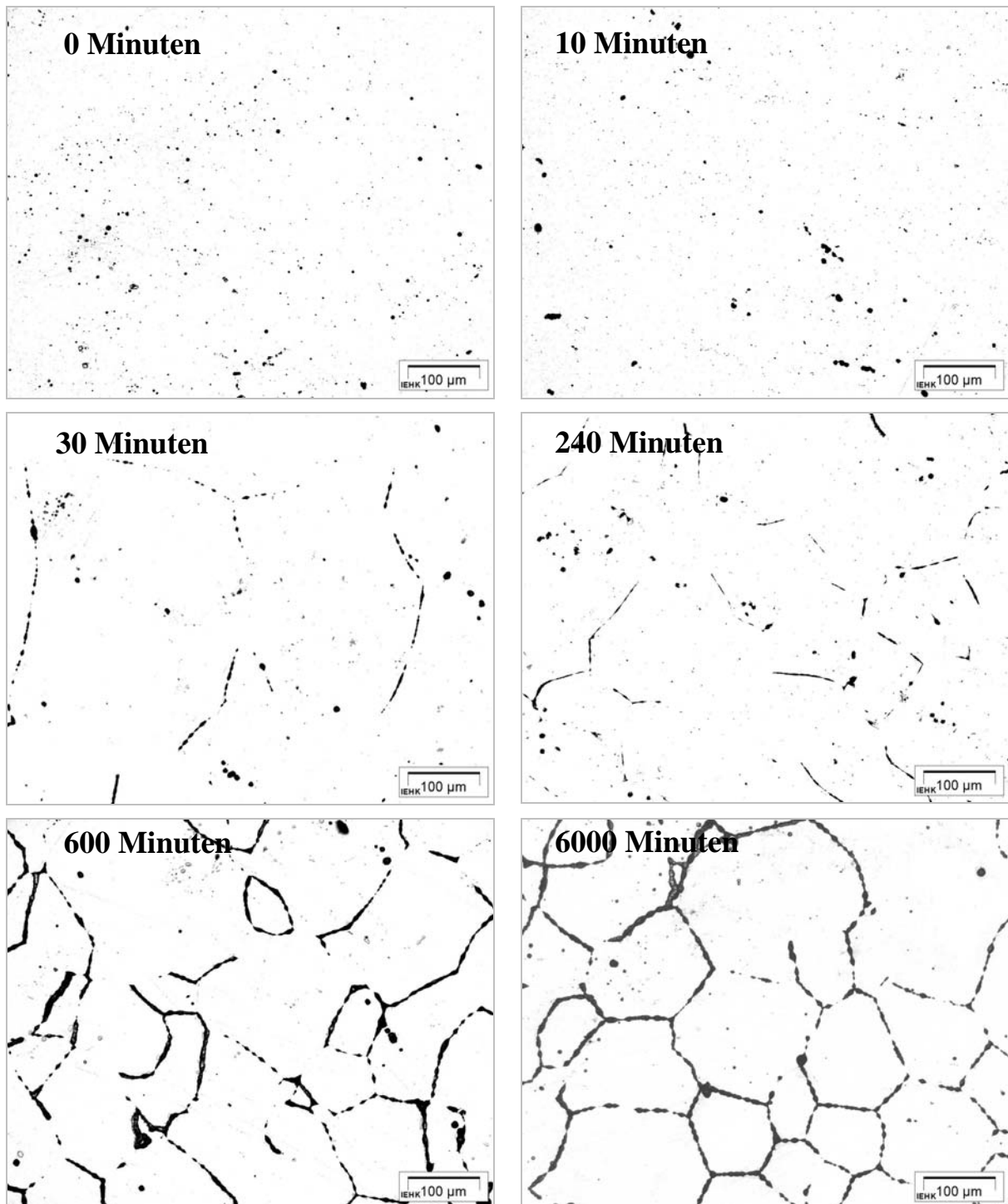
Auch nach einer Lösungsglühung von 1300°C werden die Messwerte der mobilen Messzelle und der Labormesszelle verglichen. Die Darstellung der Kennwerte für die Labormesszelle erfolgte mit einer geringeren Anzahl an Sensibilisierungszuständen (**Bild 4.40**) Exemplarisch wird ein Vergleich für eine Haltetemperatur von 650°C erstellt. Der  $Q_{GBA}$ -Wert für die nur lösungsgeglühten Proben der mobilen Messzelle liegt mit 2,0 über dem Kennwert der Labormesszelle mit 0,3. Eine Glühung bei 650°C führt in beiden Zellen zu einem Anstieg der  $Q_{GBA}$ -Werte mit längerer Sensibilisierungsdauer. Bei fast allen Auslagerungszeiten liegen die Werte der mobilen Messzelle unterhalb der Ergebnisse der Labormesszelle. Die maximale Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion zeigt die Labormesszelle mit  $Q_{GBA}=24,3$  nach 6000 Minuten Glühzeit an. Mit  $Q_{GBA}=17,0$  liegt der maximale  $Q_{GBA}$ -Wert der mobilen Messzelle auf niedrigerem Niveau.



**Bild 4.40:** Vergleich  $Q_{GBA}$  Mobile Messzelle [54] mit Labormesszelle [13] Werkstoff 1.4541, 1300°C L/W, 650°C Sensibilisierungstemperatur

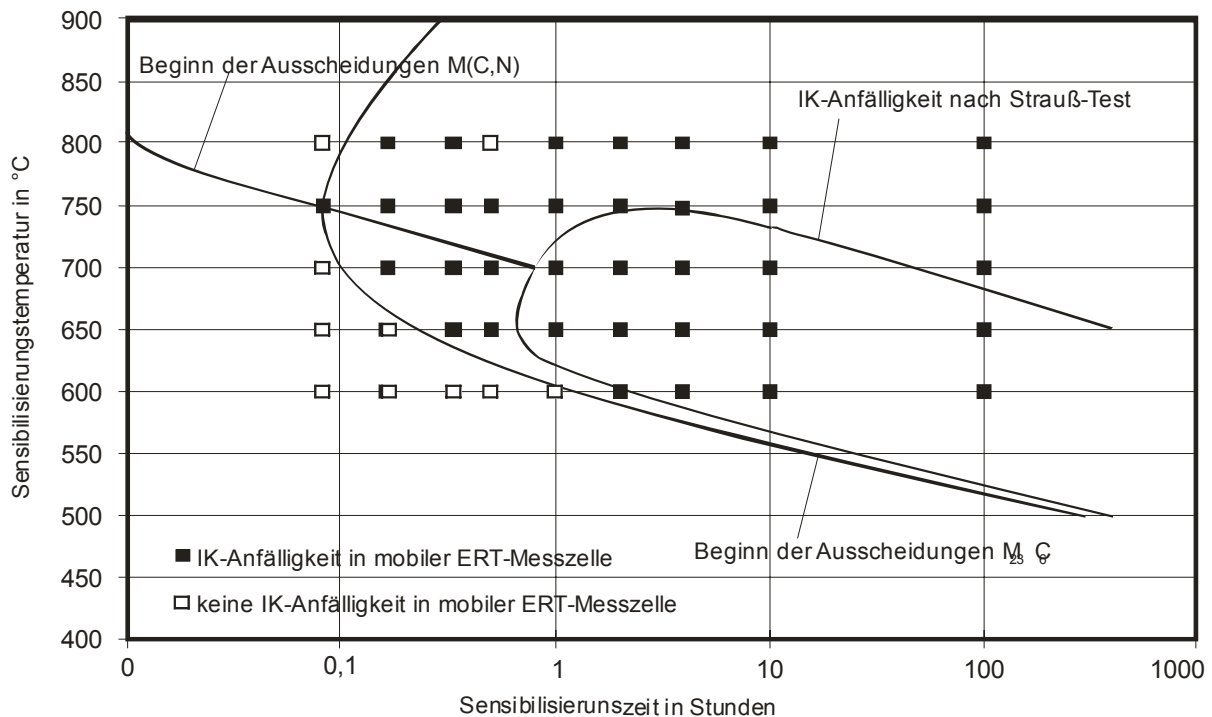
**Bild 4.41** zeigt Aufnahmen der Gefüge nach einer Lösungsglühung bei 1300°C und anschließender Sensibilisierung bei 700°C. Zwischen dem lösungsgeglühten Ausgangszustand ( $Q_{GBA}=2,0$ ) und einer 10 Minuten Wärmebehandlung ( $Q_{GBA}=1,5$ ) ist optisch kaum einen Unterschied zu erkennen. Beide Gefüge sind punktförmig angegriffen worden. Der Anstieg von  $Q_{GBA}$  auf 4,0 nach 30 Minuten Auslagerung wird auch am Gefügeangriff deutlich. Erste leicht angegriffene Korngrenzen deuten sich an, kleine Ausscheidungen befinden sowohl auf den Korngrenzen als auch innerhalb des Gefüges. Eine Verlängerung der Auslagerungszeit auf 240 Minuten ( $Q_{GBA}=9,6$ ) bewirkt, dass zunehmend mehr Korngrenzen angegriffen erscheinen, ein durchgehender Angriff ist allerdings nicht zu erkennen. Die deutliche Zunahme von  $Q_{GBA}$  auf 19,3 wird auch in der Aufnahme des 600 Minuten ausgelagerten Gefüges sichtbar, eine Korngrenzenstruktur wird erkennbar. Einige Korngrenzen sind durchgehend angegriffen, andere wiederum nur lückenhaft oder gar nicht, die Ausscheidungen auf den Korngrenzen sind gröber geworden. Ein ähnlich starker Angriff kann auch bei 6000 Minuten Haltezeit ( $Q_{GBA}=20,5$ ) festgestellt werden. Fast alle Korngrenzen sind durchgehend belegt und untereinander vernetzt. Ferner sind feine Ausscheidungen innerhalb des Gefüges zu erkennen. Es lässt sich

festhalten, dass die Aufnahmen der Gefüge mit dem Verlauf von  $Q_{GBA}$  übereinstimmen.



**Bild 4.41:** Metallografische Aufnahmen an Werkstoff 1.4541, 1300°C L/W, 700°C 0 Minuten (oben links), 10 Minuten (oben rechts), 30 Minuten (Mitte links), 240 Minuten (Mitte rechts), 600 Minuten (unten links) und 6000 Minuten (unten rechts)

In **Bild 4.42** ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu sehen. Es wurden die aus der Literatur erhaltenen Ausscheidungsbilder mit den hier ermittelten Ergebnissen verglichen.



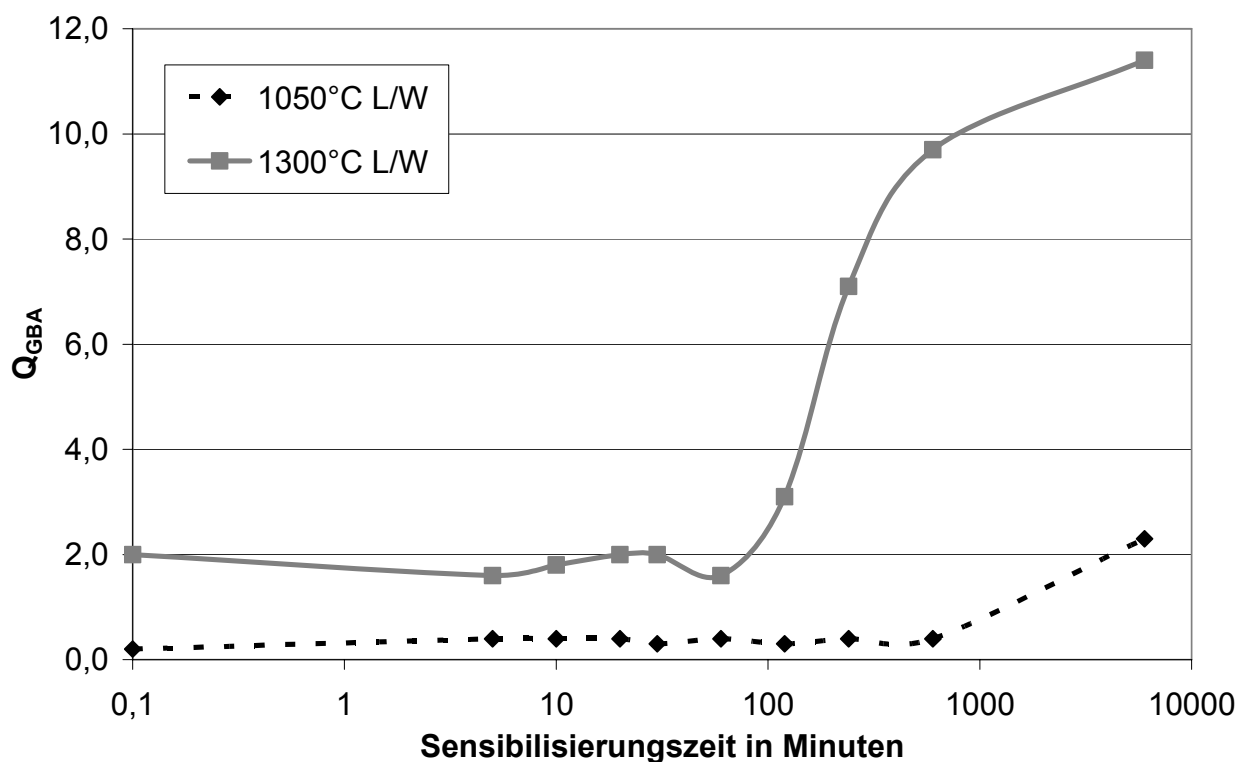
**Bild 4.42** Vergleich der Kornzerfallsschaubilder des Stahls 1.4541, 1300°C L/W nach Messungen mit der mobilen bzw. der Labormesszelle mit beginnender M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Ausscheidung und Strauß-Test [13,29]

Weiterhin wurde eine weitere Messreihe bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1050°C durchgeführt. Das **Bild 4.43** stellt die Ergebnisse im Vergleich zu den 1300°C lösungsgeglühten Proben dar.

Man erkennt eindeutig bei den 1050°C lösungsgeglühten Proben eine geringere Sensibilisierung bei ansonsten gleichen Wärmebehandlungsparametern. Diese Feststellung steht in Einklang zur Theorie, wonach sich Stabilisierungskarbide, in diesem Fall Titankarbide, bei höherer Lösungsglüh­temperatur fast vollständig auflösen. Der freigesetzte Kohlenstoff kann sich daher bei nachfolgenden Sensibilisierungen mit Chrom zu Chromkarbiden verbinden, was zu Chromverarmung an den Korngrenzen führt.

Der bei 1050°C lösungsgeglühte Werkstoff zeigt mit zunehmender Wärmebehandlungs­dauer eine steigende Anzahl punktförmiger Karbidausscheidungen im Gefüge und an den Korngrenzen. Hierbei handelt es sich zum überwiegenden Teil um ausgeschiedene Stabilisierungskarbide (TiC), die jedoch nicht zu einer

Anfälligkeit für interkristalline Korrosion führen. Durch die Bildung dieser Stabilisierungskarbide bilden sich kaum Chromkarbide, das Chrom bleibt gelöst im Werkstoff vorliegen und es kann sich eine stabile und vollständige Passivschicht bilden. Die mit Hilfe der mobilen Messzelle ermittelten  $Q_{GBA}$ -Werte steigen leicht bei längeren Wärmebehandlungsdauern an und überschreiten nur knapp nach 6000 Minuten Sensibilisierung den  $Q_{GBA}$ -Grenzwert von 2. Teilweise ist der steigende  $Q_{GBA}$ -Wert auf einen Angriff der Stabilisierungskarbide TiC zurückzuführen, es können sich aber auch trotz Stabilisierung mit Titan einige Chromkarbide gebildet haben, die auch zu diesen leicht steigenden  $Q_{GBA}$ -Werten beitragen.



**Bild 4.43:** Einfluss der Lösungsglühtemperatur auf  $Q_{GBA}$  im mobilen ERT beim Werkstoff 1.4541, Sensibilisierungstemperatur 600°C

Vergleicht man die interkristalline Korrosionsanfälligkeit der bis auf die Titan-Zulegung gleich legierten Werkstoffe 1.4301 und 1.4541, so kann man eine deutlich geringere Anfälligkeit für interkristalline Korrosion beim Titan-legierten Werkstoff 1.4541 nach einer Lösungsglühung von jeweils 1050°C feststellen. Das Stabilisierungselement Titan bindet aufgrund seiner hohen Affinität zu Kohlenstoff diesen als Titankarbid ab. Dadurch wird die Aktivität von Kohlenstoff so weit abgesenkt, dass keine Chromkarbidausscheidung mehr eintreten sollte. Es

entstehen weniger chromverarmte Bereiche, die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion und entsprechend auch die ermittelten  $Q_{GBA}$ -Werte sind entsprechend sehr gering.

Anders sieht es beim  $1300^{\circ}\text{C}$  geglühten Werkstoff 1.4541 aus. Nach Sensibilisierungsbehandlungen an diesem Material werden bereits nach kurzen Wärmebehandlungsdauern  $Q_{GBA}$ -Werte  $> 2$  ermittelt. Dies deckt sich mit dem in **Bild 3.6** dargestellten Kornzerfallsdiagramm und ist konform zur Theorie, dass die Stabilisierungskarbide mit zunehmender Lösungsglühtemperatur vermehrt in Lösung gehen und hierdurch ein höherer Anteil an zwangsgelöstem Kohlenstoff nach Abschrecken im Austenit-Gitter vorliegt. Bei nachfolgender Wärmebehandlung kann dieser Kohlenstoff durch die Bildung von Chromkarbiden zur Anfälligkeit für interkristalline Korrosion führen.

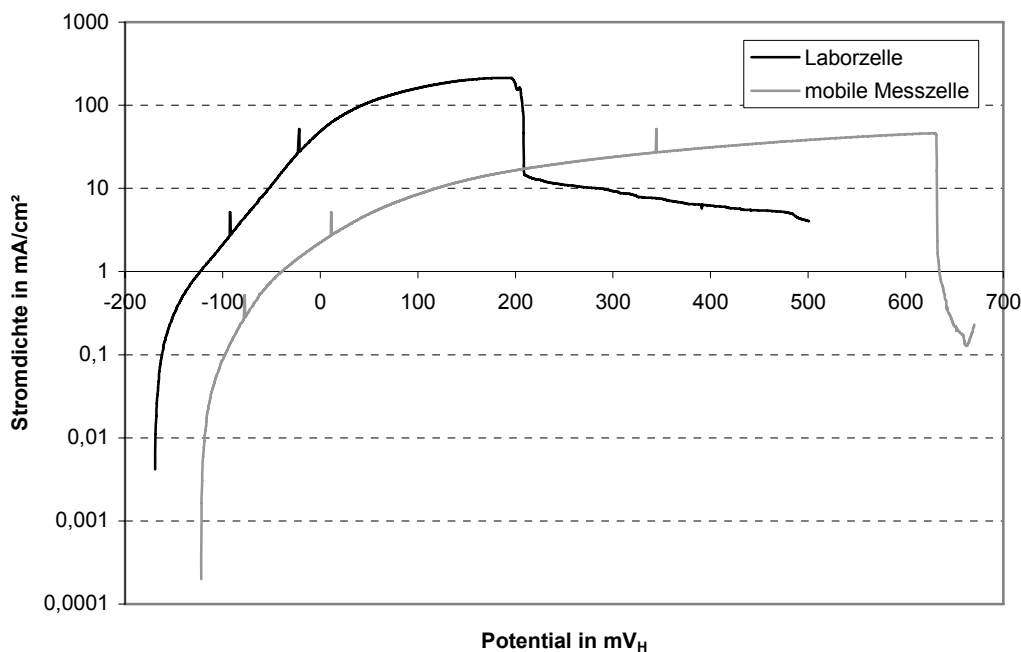
Mit steigender Sensibilisierungsdauer steigen auch die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion und damit die  $Q_{GBA}$ -Werte, was sich mit der Theorie deckt. Beobachtet man das interkristalline Korrosionsverhalten bei unterschiedlichen Wärmebehandlungstemperaturen, so stellt man fest, dass das maximale Ausscheidungsverhalten bei kürzeren Sensibilisierungsdauern erst bei  $750^{\circ}\text{C}$  liegt, bei mittleren Sensibilisierungsdauern bei  $700^{\circ}\text{C}$  und bei langen Sensibilisierungsdauern bei  $650^{\circ}\text{C}$ . In Analogie zum Werkstoff 1.4301 nimmt der Ausscheidungsdruck für zwangsgelösten Kohlenstoff mit steigender Temperatur und vermehrter Karbidbildung ab.

Die metallografischen Aufnahmen des bei  $1300^{\circ}\text{C}$  lösungsgeglühten Werkstoffs 1.4541 zeigen ein deutlich größeres Korn als beim  $1050^{\circ}\text{C}$  lösungsgeglühten Werkstoff 1.4541 ( $1050^{\circ}\text{C}$ :  $G=9$ ;  $1300^{\circ}\text{C}$ :  $G=3$ ). Dies ist ein Beleg für die bereits angesprochene Auflösung der Stabilisierungskarbide, da diese, wenn sie auf den Korngrenzen vorliegen, durch den sogenannten "pinning-effect" ein Kornwachstum behindern [58]. Aufgrund der Auflösung der Stabilisierungskarbide TiC können sich bei nachfolgenden Sensibilisierungen des Werkstoffs Chromkarbide auf den Korngrenzen bilden, die zu einer messbaren Anfälligkeit für interkristalline Korrosion führen. Die nach den Versuchen lichtmikroskopisch aufgenommenen Bilder zeigen in guter Übereinstimmung zu den gemessenen Ergebnissen und der Theorie einen zunehmenden Korngrenzenangriff mit zunehmender Sensibilisierungsdauer (**Bild 4.41**). Der ERT ist demnach auch bei stabilisierten Stählen an der mobilen Messzelle in der Lage, eine beginnende und fortschreitende

Anfälligkeit für interkristalline Korrosion zu detektieren. Der Grenzwert von  $Q_{GBA}=2$  kann übernommen werden.

#### 4.2.3 Stahlsorte 1.4550 (X6CrNiNb 18-10)

Wie in Punkt 4.1.4 bereits erwähnt wurde, sollte eigentlich die Stahlsorte 1.4550 nur in der mobilen Messzelle untersucht werden. Allerdings zeigte der Werkstoff in der mobilen Messzelle ein völlig anderes Passivierungsverhalten, als in der Labormesszelle. Einen Vergleich der dynamischen Stromdichte-Potentialkurven zeigt das **Bild 4.44**. Es wurde eine Probe, die im Lösungsgeglühten Zustand vorlag, in der Labormesszelle sowie in der mobilen Messzelle gemessen. Als Prüflösung wurde jeweils 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M  $NH_4SCN$  verwendet. Das unterschiedliche Passivierungsverhalten stellt das **Bild 4.44** vergleichend dar.



**Bild 4.44:** Vergleich Passivierungspotentiale in der Labor- und der mobilen Messzelle; Prüflösung 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M  $NH_4SCN$ ; Proben im Lösungsgeglühten Zustand  $1050^\circ C$  für 6h; Polarisationsgeschwindigkeit 60mV/h

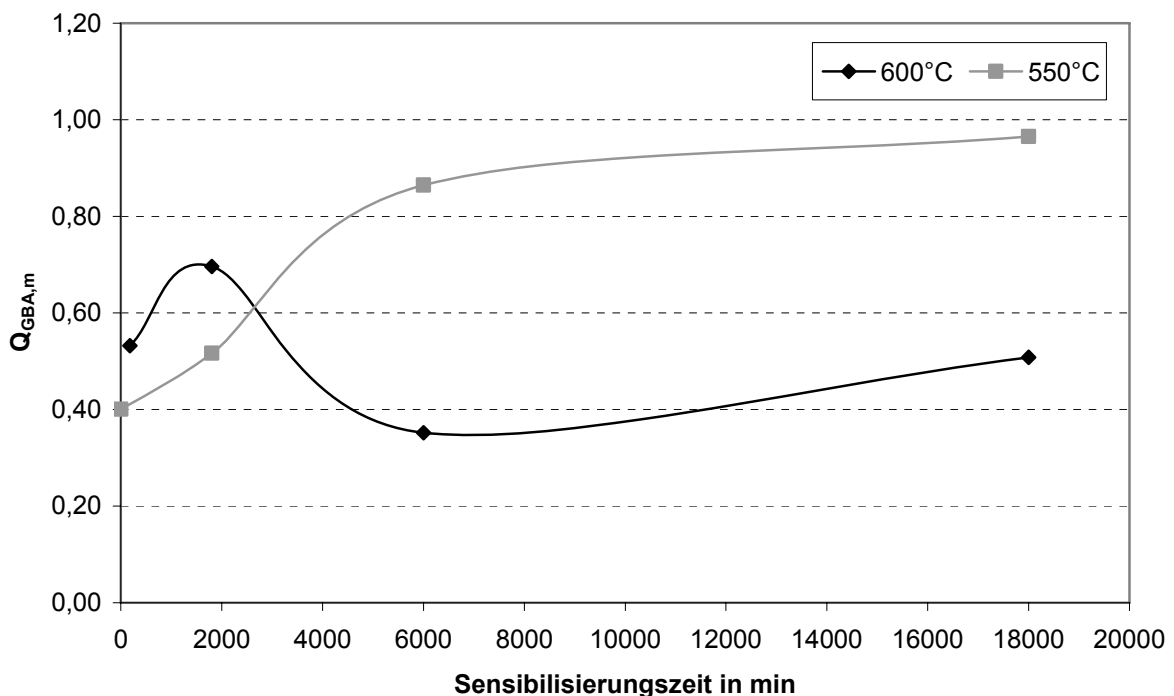
Es zeigt sich, dass in der mobilen Messzelle ein abfallen der Stromdichte bei ca. 200  $mV_H$  erfolgt, wobei die identische Probe in der mobilen Messzelle erst bei ca.



650mV<sub>h</sub> „passiviert“. Dieses Verhalten ist bei allen Proben der Stahlsorte 1.4550 zu beobachten.

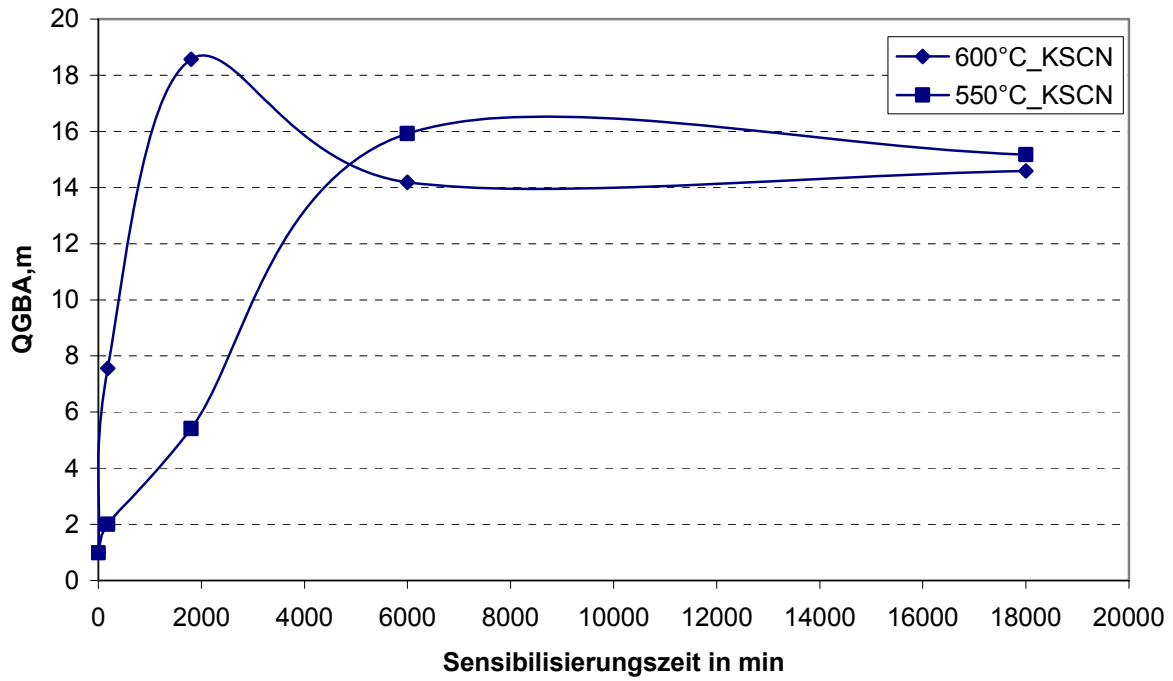
Hierin dürfte auch die Tatsache begründet liegen, warum in der mobilen Messzelle keine aussagekräftigen ERT-Messungen möglich sind. Sie zeigten, dass bei allen Sensibilisierungsbedingungen, entweder gar kein Stromdichteanstieg während der Reaktivierung gemessen werden konnte, oder die Stromdichte im Passivpotential auf noch höhere Werte anstieg, als während der Aktivierung.

Daher wurden zunächst die ERT-Messungen mit der Prüflösung 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M KSCN durchgeführt, wodurch – nach Anpassung der Potentiale und Haltezeiten – die verschiedenen Sensibilisierungszustände differenziert werden konnten. Der Werkstoff zeigt unter diesen Prüfbedingungen bei den ERT-Messungen einen Abfall der Stromdichte und, je nach Sensibilisierungszustand, einen mehr oder minder starken Stromdichteanstieg während der Reaktivierung. **Bild 4.45** stellt die Ergebnisse der ERT-Messungen der Proben, die bei 1050°C lösungsgeglüht wurden vergleichend dar.



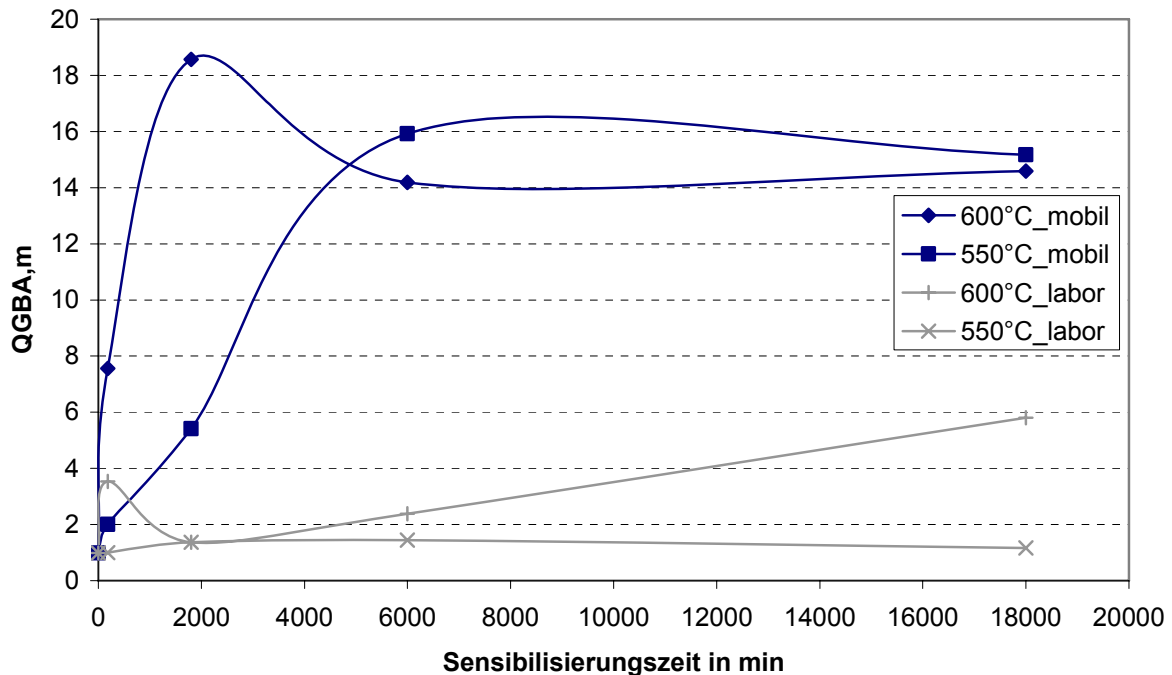
**Bild 4.45:** Ergebnisse der ERT-Messungen in der mobilen Messzelle; Prüflösung 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M KSCN; Lösungsglühtemperatur 1050°C

Allerdings zeigen – anderes als in der Labormesszelle – die Proben, die bei 550°C sensibilisiert wurden höhere  $Q_{GBA}$ -Werte als die bei 600°C ausgelagerten Proben. Weiterhin erzeugt die mobile Messzelle deutlich höhere Kennwerte als die Laborzelle (**Bild 4.27**).



**Bild 4.46:** Ergebnisse der ERT-Messungen in der mobilen Messzelle; Prüflösung 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M KSCN; Lösungsglüh­temperatur 1300°C

Ebenso wie in der Labormesszelle, werden in der mobilen Messzelle bei den Proben, die bei 1300°C geg­löh­­t wurden, deutlich höhere  $Q_{GBA}$ -Werte gemessen. Allerdings werden in der mobilen Messzelle schon nach 180min Sensibilisierung Messwerte >2 gemessen. Ein weiterer Unterschied ist, dass in der mobilen Messzelle die Werte nicht, wie in der Laborzelle, stetig ansteigen, sondern bei kurzen Zeiten (ca. 6000min) schon ein Plateau erreichen. Das **Bild 4.47** stellt die ERT-Ergebnisse aus der mobilen und aus der Labormesszelle vergleichend dar.



**Bild 4.47:** Vergleich der ERT-Messungen mobilen Messzelle und Laborzelle; Prüflösung 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M KSCN; Lösungsglüh­temperatur 1300°C

Die Proben, die bei 1300°C lösungsgeglüht wurden, zeigen mit der Korngröße von ca. 3 ein wesentlich gröberes Korn, als die Gefüge, die bei 1050°C lösungsgeglüht wurden. Diese Körner haben eine Größe von ca. 11.

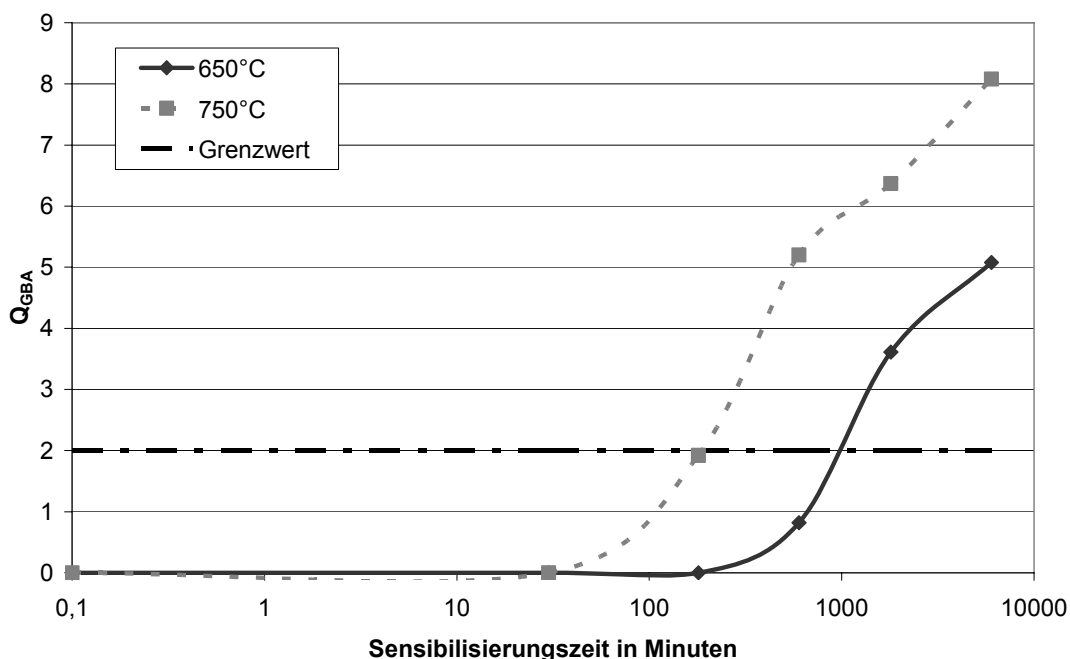
#### 4.2.4 Stahlsorte 1.4462 (X2CrNiMoN 22-5-3)

Diese Stahlsorte wurde zusätzlich in der mobilen Messzelle untersucht. Nach den dynamischen Untersuchungen wurden die Prüfparameter für die ERT-Messungen ermittelt. Sie sind ebenfalls in der Prüftabelle unter Punkt 5 tabelliert. Anders als in der Labormesszelle, konnte hier mit konstanten Versuchsbedingungen alle Sensibilisierungszustände charakterisiert werden. Des wurden die gleichen Sensibilisierungszustände erzeugt, die auch in der Laborzelle untersucht wurden.

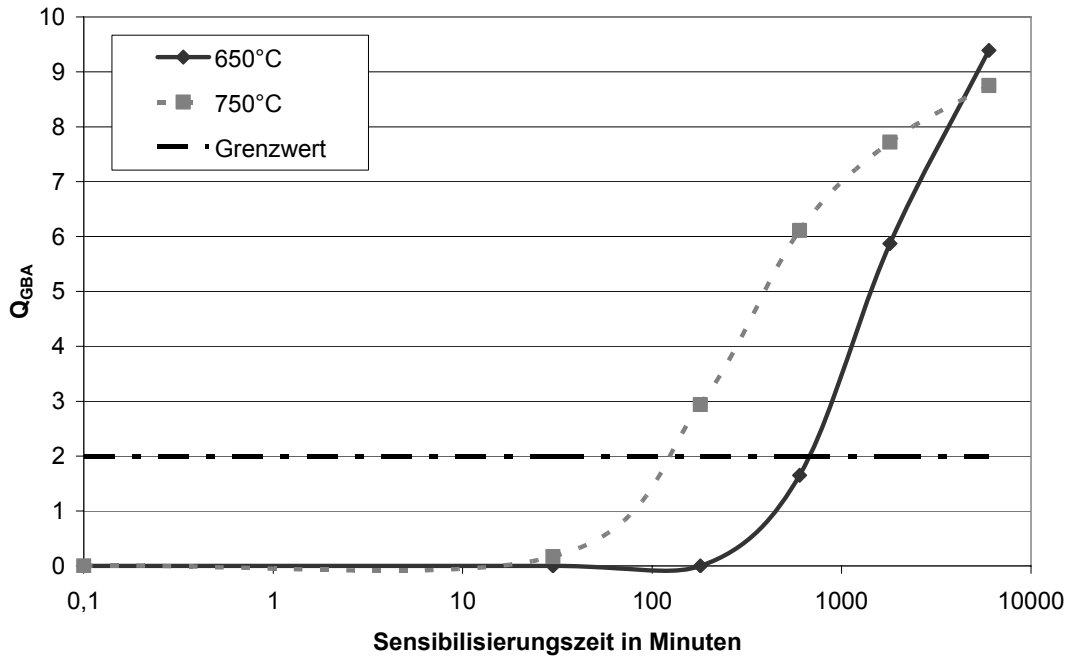
Die Versuche an der mobilen Messzelle konnten alle ohne eine Vorpolarisation durchgeführt werden; es kam immer zu einem konstanten Stromdichte-Niveau im Aktivbereich. Aufgrund von sehr schnellen Stromdichte-

Anstiegen im Reaktivbereich wurde jedoch die Zeit, nach der die Stromdichte  $i_R$  im Reaktivbereich gemessen wird, von 100 auf 50 Sekunden reduziert, um eine Aussage über die Korrosionsanfälligkeit treffen zu können. Nach einer Reaktivierung von 100 Sekunden hatten alle Versuchskurven wieder ihr volles Aktivpotential des ersten Bereiches erreicht.

Die **Bilder 4.48** und **4.49** stellen die Ergebnisse der ERT-Messungen bei den beiden verschiedenen Lösungsglüh-temperaturen dar. Wie erwartet steigen die  $Q_{GBA}$ -Werte mit ungünstigeren Wärmebehandlungsbedingungen an, wobei die Proben mit der höheren Lösungsglüh-temperatur auch höhere Kennwerte zeigen.



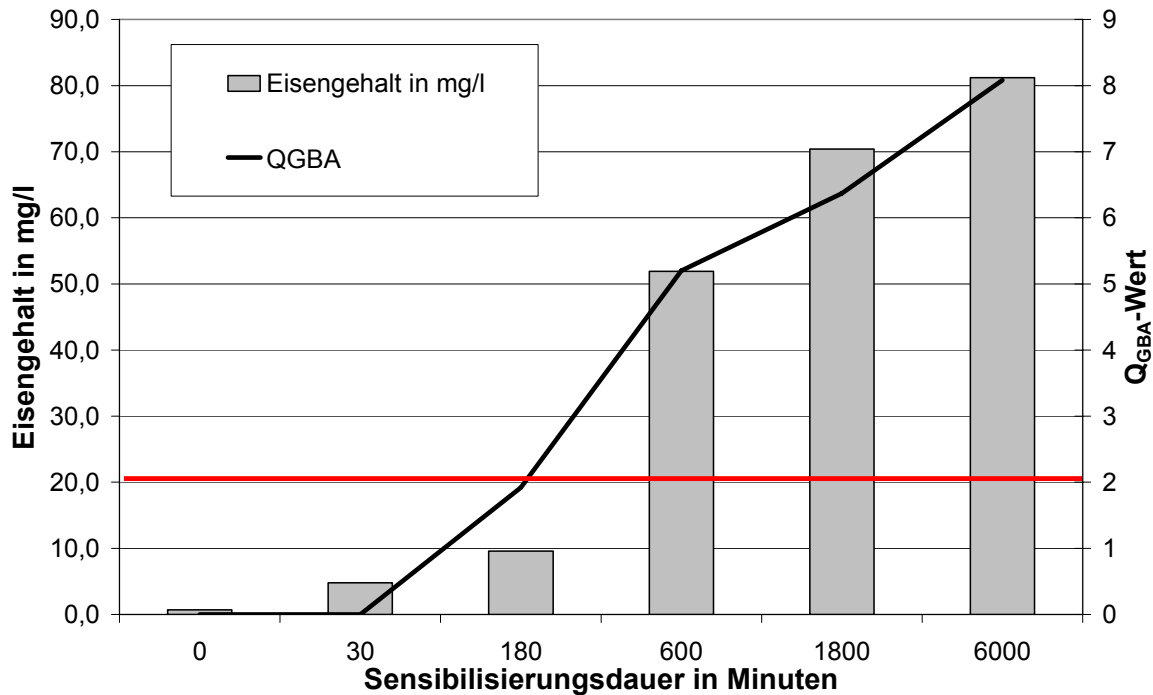
**Bild 4.48:** Grafische Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer Lösungsglüh-temperatur von 1050°C und verschiedenen Sensibilisierungstemperaturen und -dauern



**Bild 4.49:** Grafische Darstellung der  $Q_{GBA}$ -Werte nach einer Lösungsglüh-temperatur von 1150°C und verschiedenen Sensibilisierungstempera-turen und -dauern

Werden die ERT-Ergebnisse der Labormesszelle mit denen aus der mobilen Messzelle verglichen, so kann festgestellt werden, dass die mobile Messzelle nahezu identische  $Q_{GBA}$ -Werte, bei den jeweiligen Sensibilisierungsbedingungen, liefert.

Theoretisch sollte mit steigender Sensibilisierung, also steigender Anfälligkeit für interkristalline Korrosion, auch die Eisenauflösung während der ERT-Messung ansteigen. Da mit zunehmender Auslagerung mehr intermetallische Phasen gebildet werden, die das Chrom den Korngrenzbereichen entziehen, sind diese Bereiche nicht mehr passiv und erfahren eine anodische Eisenauflösung während der Messung. Um dies nachzuweisen wurde nach der ERT-Messung mit einer Pipette die Prüflösung abgezogen und mittels Atomabsorbtionsspektroskopie analysiert. Das **Bild 4.50** stellt die Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte sowie den Anteil an Eisen-Ionen in der Prüflösung in Abhängigkeit der Sensibilisierungsdauer dar.



**Bild 4.50:** Vergleich der Q<sub>GBA</sub>-Werte mit dem Eisengehalt der verwendeten Prüflösung (1050°C L/W, 750°C)

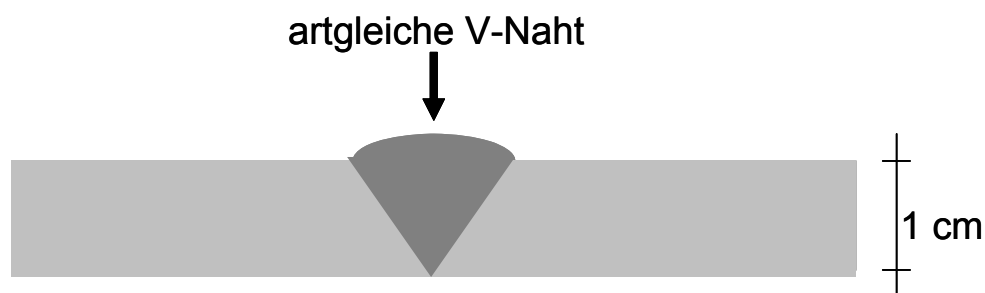
Man erkennt deutlich einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Q<sub>GBA</sub>-Werten des elektrochemischen Reaktivierungstests und dem Eisengehalt der Prüflösung nach diesen Tests. Dies belegt die Anwendbarkeit des ERT's am Werkstoff 1.4462 mit der mobilen Messzelle.

Allerdings können aufgrund des geringen Volumens der Prüflösung in der mobilen Messzelle (ca. 0,4 ml) die gemessenen Konzentrationen lediglich als Vergleichswerte dienen und sind nicht quantitativ zu werten. Man kann die gemessenen Eisengehalte untereinander (bei verschiedenen Sensibilisierungstemperaturen) nur bedingt quantitativ vergleichen. Das liegt evtl. auch an dem geringen Volumen der Prüflösung.

Für alle Stahlsorten kann ein Q<sub>GBA</sub>-Grenzwert von 2 angenommen werden. Dabei bedeuten Werte größer 2, dass das Werkstoffgefüge anfällig für interkristalline Korrosion ist. Werte kleiner 2 bedeuten, dass keine Anfälligkeit des Gefüges für interkristalline Korrosion besteht.

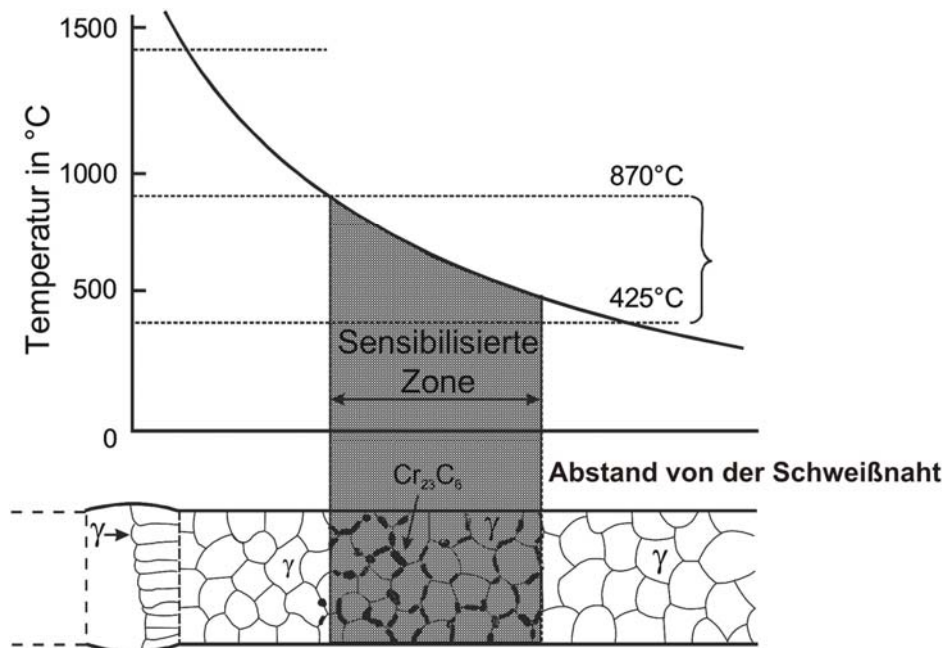
### 4.3 Untersuchungen an geschweißten Proben

Bisher wurden nur definierte Sensibilisierungszustände mit Hilfe von elektrochemischen Reaktivierungstests untersucht. Um zu zeigen, dass auch undefinierte und ungleichmäßige Zustände mit Hilfe dieses Verfahrens geprüft werden können, wurden die beiden Stahlsorte 1.4301 und 1.4462 mittels WIG-Verfahren geschweißt. Hierzu wurden 1cm dicke Bleche der jeweiligen Stahlsorte mit einer V-Naht (45°) versehen, die anschließend mit einem artgleichen Schweißzusatzwerkstoff aufgefüllt wurde (**Bild 4.51**).



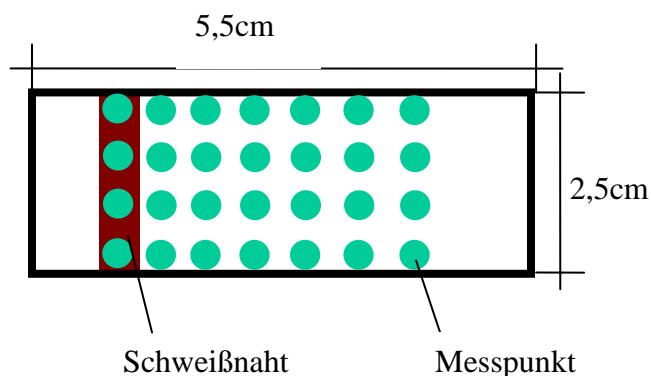
**Bild 4.51:** Darstellung der geschweißten Proben

Die interkristalline Korrosion tritt bei geschweißten Proben meistens nicht direkt an der Schweißnaht, sondern in einem gewissen Abstand von dieser auf (**Bild 4.52**). Da der Schweißprozess bei hohen Temperaturen abläuft ( $> 1500^{\circ}\text{C}$ ), und der Temperaturbereich in dem interkristalline Korrosion stattfindet zwischen  $450^{\circ}\text{C}$  und  $900^{\circ}\text{C}$  liegt, befinden sich die Ausscheidungen etwas entfernt von der Schweißnaht.



**Bild 4.52:** Lage der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit nach einer Schweißung

Für die ERT-Messungen wurden geschweißten Proben auf eine Größe von 5cm\*3cm zugeschnitten, wobei die Schweißnaht eine Stirnseite bildet. Anschließend wurden die geschweißten Proben – ebenso wie alle anderen Proben – mit einem Kabel elektrisch kontaktiert, in Epoxidharz eingebettet und bis auf 1µm Körnung poliert. Dann wurden die ERT-Messungen in verschiedenen Abständen (alle 5mm) zur Schweißnaht durchgeführt. **Bild 4.53** zeigt schematisch die Messstellen auf den geschweißten Proben. Dabei stellt die rote Fläche die Schweißnaht dar.

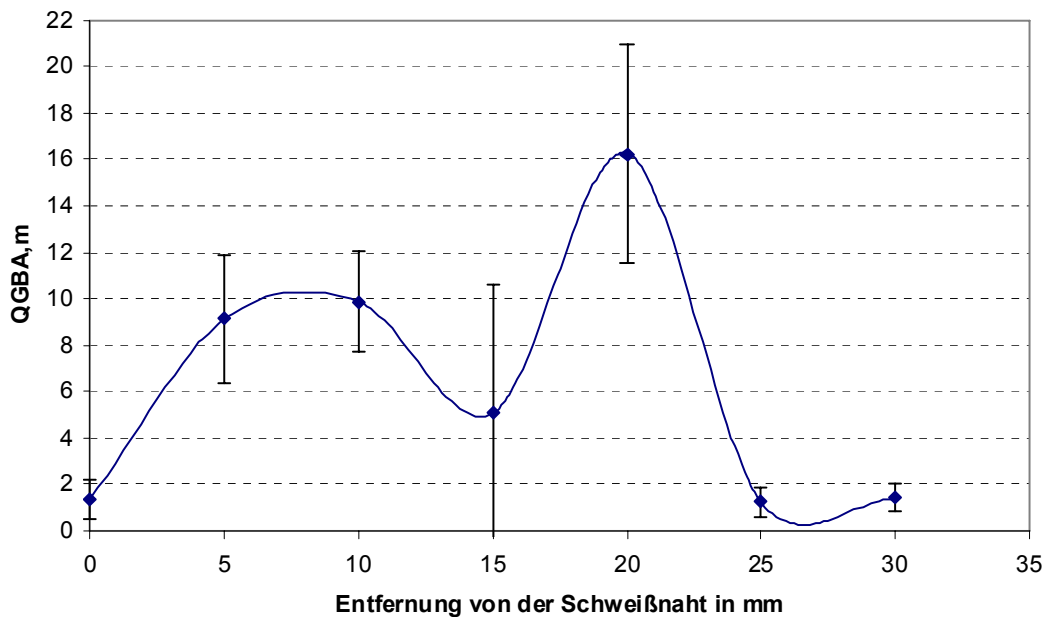


**Bild 4.53:** Schematische Darstellung der Messstellen auf den geschweißten Proben



### 4.3.1 Stahlsorte 1.4301 (X5CrNi 18-10)

Die ERT-Ergebnisse, der geschweißten Proben sind in **Bild 4.54** zusammengefasst. Die aufgetragenen  $Q_{GBA}$ -Werte wurden aus 12 Messungen gemittelt. Die Kennwerte weisen eine sehr starke Streuung auf, wodurch die Messungen als schlecht reproduzierbar zu bezeichnen sind.



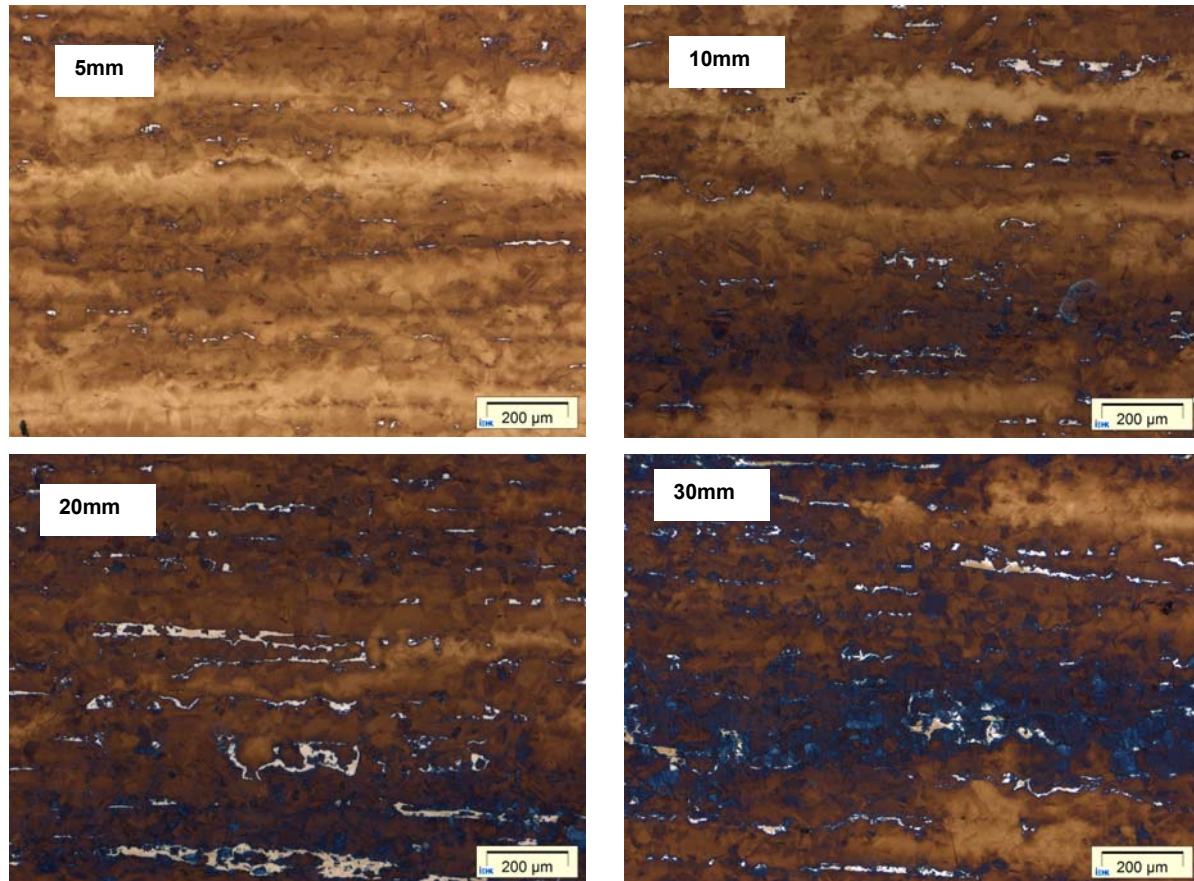
**Bild 4.54:** Entwicklung der  $Q_{GBA}$ -Werte mit steigender Entfernung von der Schweißnaht

Auffällig ist, dass die Messung auf der Schweißnaht – also ERT-Messungen des Schweißzusatzwerkstoff – und die Messungen, die weiter als 20mm von der Schweißnaht entfernt sind, kleine  $Q_{GBA}$ -Werte zeigt, deren Varianz mit +/-1 tolerierbar ist. Mit dem Anstieg der Kennwerte, bei einer Entfernung zwischen 0mm und 20mm von der Schweißnaht, steigt auch die Varianz der Messwerte stark an.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Wärmeenergie, die während dem Schweißprozesses in das Blech eingebracht wird, nicht homogen in die Umgebung abgegeben werden kann. So werden die Kanten schneller abkühlen als die Messbereiche, die in der Blechmitte liegen. Dadurch haben selbst die Messstellen, die in einer Linie (z.B. 10mm) liegen, nicht den gleichen Wärmeeintrag erhalten.

Das Gefüge wurde mittels LB1-Lösung geätzt, die den Austenit blau-braun einfärbt und delta-Ferrit sowie große Karbide weiß färbt. Kleine Karbide werden als schwarze Punkte dargestellt. Die weißen Gefügebereiche sind delta-Ferrit, der sich

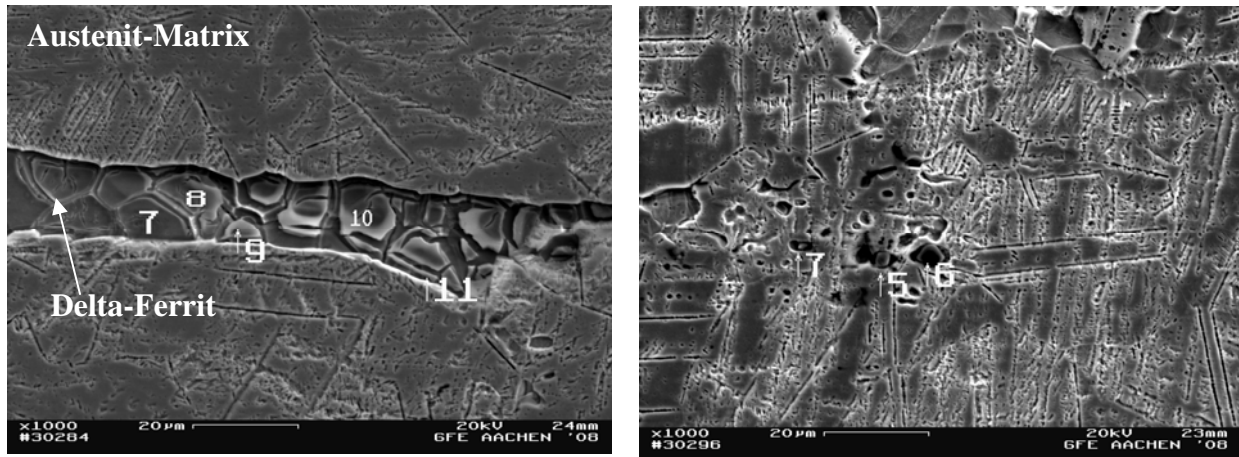
durch den Schweißprozess gebildet hat. Zur Absicherung wurde von der weißen Phase die Mikrohärtigkeit bestimmt, um sicherzustellen, dass es sich nicht um Chromkarbide handelt.



**Bild 4.55:** Gefüge des 1.4301 mit steigender Entfernung von der Schweißnaht; LB-Ätzung; helle Bereiche stellen delta-Ferrit dar

Im Gefüge können mittels Lichtmikroskopie keine Chromkarbide nachgewiesen werden, die eine interkristalline Korrosion begünstigen würden. Es ist keine Phase nachweisbar gewesen, die die hohen  $Q_{GBA}$ -Werte erklären würde. Eventuelle induziert die delta-Ferritphase eine anodische Metallauflösung, da dort zu wenig Chrom gelöst ist, um diese Bereiche zu passivieren.

Um eine Erklärung für die hohen Kennwerte zu finden, wurde die geschweißte Probe im REM untersucht und die Gefügebestandteile mittels EDX bestimmt. Im **Bild 4.56** wurde ein Bereich der „Weißen Phase“ aus der lichtmikroskopischen Untersuchung begutachtet. Wie vermutet handelt es sich um delta Ferrit, wie an der Kornstruktur zu erkennen ist.



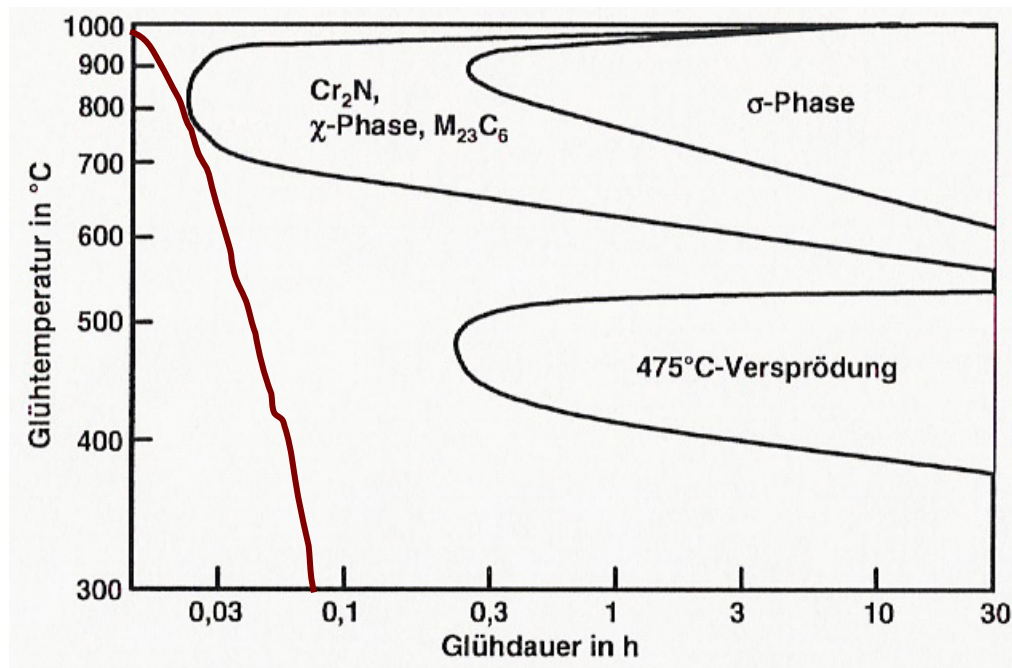
**Bild 4.56:** REM-Bilder der geschweißten Probe 1.4301; EDX-Analysepunkte der Gefügebestandteile; links: austenitische Matrix mit einem Deltaferrit-Bereich; rechts: austenitische Matrix mit Cr-Karbidausscheidungen

Die EDX-Analysen zeigen, dass die Zusammensetzung des delta-Ferrita mit ca. 18Ma%Cr und ca. 8Ma%Ni der austenitischen Matrix entspricht. Demnach ist im delta-Ferrit genügend Chrom vorhanden, um während der ERT-Versuche passiv zu sein. Die Ferritbildung bietet demnach keine Erklärung für die hohen  $Q_{GBA}$ -Werte.

Allerdings konnten sehr feine Chromkarbidausscheidungen innerhalb der austenitischen Matrix nachgewiesen werden, wie das linke Bild zeigt. Über die gesamte Matrix können diese Ausscheidungen mittels EDX nachgewiesen werden. Aber auch diese sehr feinen Ausscheidungen erklären die  $Q_{GBA}$ -Werte nur zum Teil. Phasen, die eine intensive Chromverarmung induzieren würden, die zu den ERT-Messungen passt, konnten nicht nachgewiesen werden.

### 4.3.2 Stahlsorte 1.4462 (X2CrNiMoN 22-5-3)

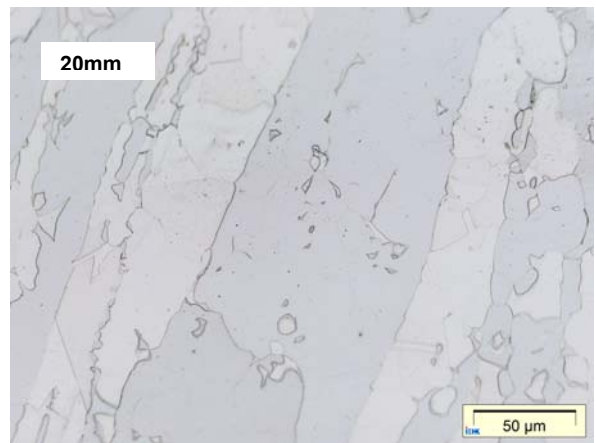
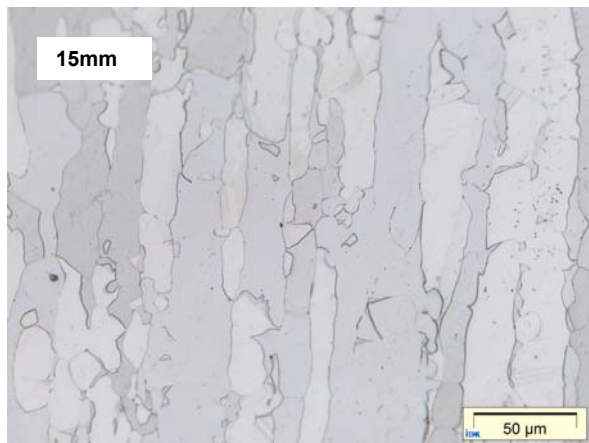
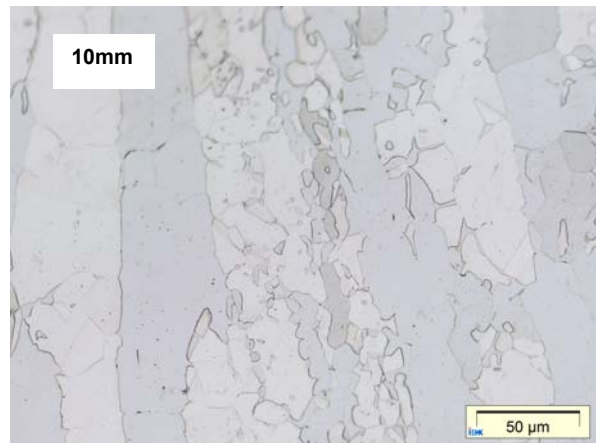
Die Stahlsorte 1.4462 wurde, ebenso wie die austenitische Sorte, mit einem geeigneten Schweißzusatzwerkstoff geschweißt. Nach der Probenpräparation wurden die ERT-Messungen durchgeführt. Der Werkstoff zeigte allerdings in keinem Abstand zur Schweißnaht eine messbare Sensibilisierung. Der Grund liegt im Temperatur-Zeitintervall, das während dem Schweißprozess vorherrschte. Das **Bild 4.57** stellt das Ausscheidungsdiagramm für die Stahlsorte 1.4462 dar.



**Bild 4.57:** Schematischer Temperatur-Zeit-Verlauf während des Schweißprozesses beim Duplex-Stahl 1.4462

Durch eine zu hohe Abkühlrate, konnten sich keine Ausscheidungen oder intermetallische Phasen bilden, die eine interkristalline Korrosion hätten erzeugen können. Wie in **Bild 4.57** schematisch dargestellt, läuft die Abkühlkurve an den Ausscheidungsfeldern vorbei.

Die Gefügebilder in **Bild 4.58** bestätigen die ERT-Messergebnisse. Es können keine Fremdphasen im Gefüge festgestellt werden. Der Werkstoff zeigt bei jedem Abstand zur Schweißnaht ein ferritisch-austenitisches Duplexgefüge. Lediglich bis zu einem Abstand von 5mm von der Schweißnaht, ist ein martensitisches Gefüge mit einzelnen Karbiden gebildet worden.



**Bild 4.58:** Gefüge des 1.4462 mit steigender Entfernung von der Schweißnaht

## 5. Prüftabellen

Die beiden angeführten Tabellen stellen alle wichtigen Prüfparameter für die ERT-Messungen zusammen. Die Prüflösungszusammensetzungen sind wie folgt:

Nr.1: 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M KSCN

Nr.2: 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M NH<sub>4</sub>SCN

Werkstoff	Aktivator		Messpotentiale in mVH			Haltezeiten in s		
	Zusammen- setzung	Temp.	Aktivierung/ Reaktivierung	Passivierung	Vorpolarisation für 60s	Aktivierung	Passivierung	Reaktivierung
14301	1	RT	70	500		120	120	100
14550	1	RT	30	600		120	120	100
14462	2	40	-10 bis 40	280 bis 340	-250	120	30	100
14571	2	40	70	370		120	30	100
14439	2	40	40	360	-250	600	30	600

**Bild 5.1:** Prüftabelle für die Labormesszelle

Werkstoff	Aktivator	Messpotentiale in mVH			Haltezeiten in sek.		
		Aktivierung/ Reaktivierung	Passivierung		Aktivierung	Passivierung	Reaktivierung
14301	1 und 2	70	500		120	120	100
14541	1	70	500		120	120	100
14550	1	30	900		120	60	100
14462	2	70	300		120	120	50

**Bild 5.2:** Prüftabelle für die mobile Messzelle

Anhand solcher Prüftabellen soll es dem späteren Anwender ermöglicht werden, für die jeweiligen Stahlsorte die entsprechenden Prüfparameter abzulesen, wodurch er selbständig die Messungen durchführen kann.

## 6. Zusammenfassung

Da Korrosionsschäden ein nicht tragbares finanzielles, umwelt- und sicherheitstechnisches Risiko darstellen, ist es wichtig das Korrosionsverhalten eines Werkstoffs möglichst genau und quantitativ vorhersagen zu können. Mit dem innovativen ERT-Verfahren, dass, in Abstimmung mit der GfKORR, am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen entwickelt wurde, besteht die Möglichkeit, eine zerstörungsfreie und schnelle Online-Prüfung direkt am Bauteil durchzuführen, wobei der Sensibilisierungszustand des Werkstoffs schon nach vergleichsweise kurzer Versuchsdauer beurteilt werden kann. Durch Einsatz des umweltfreundlichen Thiocyanat-Salzes wird die Verwendung des karzinogenen Thioacetamids sowohl in der Labormesszelle, als auch in der mobilen Messzelle vermieden.

Der ERT setzt sich aus den drei Phasen Aktivierung, Passivierung und Reaktivierung zusammen. Im ersten Bereich wird der Werkstoff aktiviert und man kann eine hohe Stromdichte aufgrund der Eisenauflösung messen; den Wert nach 120 Sekunden bezeichnet man mit  $i_A$ . Anschließend wird der Werkstoff für eine definierte Zeit passiviert. In der dritten Phase wird der Werkstoff durch Anlegen des Aktivpotentials reaktiviert und die Stromdichte nach einer festgelegten Dauer bestimmt; diese wird mit  $i_R$  bezeichnet. Durch Bildung des Quotienten aus  $i_R/i_A$  kann man die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion bestimmen; je höher der Quotient ist, desto höher ist der Sensibilisierungsgrad des Werkstoffs. Durch eine Normierung auf die Korngröße ( $Q_{GBA}$ ) können auch verschiedene Sensibilisierungszustände miteinander verglichen werden.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden die Erkenntnisse aus früheren Forschungsprojekten zum Thema ERT-Verfahren, die ebenfalls über die AiF vom BMWi gefördert wurden, ausgebaut. In dem vorliegenden Projekt wurden zum einen weitere technisch relevante Stahlsorten mittels ERT-Verfahren auf ihrer interkristalline Korrosionsanfälligkeit hin charakterisiert, zum anderen wurden die ERT-Ergebnisse aus der Labormesszelle auf ein mobiles Messsystem übertragen und optimiert. Des Weiteren haben die beiden Stahlsorten 1.4301 und 1.4462 durch einen Schweißprozess eine Sensibilisierung erfahren, die dann mit dem ERT-Verfahren gemessen wurde. Allerdings gibt es bei den geschweißten Proben weiteren Forschungsbedarf, da zum einen der Wärmeeintrag zu gering war, um

Ausscheidungen zu bilden, und zum anderen die Varianzen der ERT-Messung noch zu groß sind.

Es konnte gezeigt werden, dass die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion auch mit der mobilen Messzelle charakterisiert werden kann. In beiden Messzellen kann die gleiche Elektrolytzusammensetzung benutzt werden. Der Hauptunterschied zwischen der Labor- und der mobilen Zelle ist im Prüfvolumen zu sehen. In der Laborzelle taucht die gesamte Probe in die Prüflösung ein; in der mobilen Messzelle wird nur ein Tropfen auf die Prüffläche gegeben. Weiterhin kann die Prüflösung, anderes als in der Labormesszelle, nicht temperiert werden. Wodurch die mobile Messzelle nur bei Raumtemperatur Kennwerte bestimmen kann.

Die Prüfzeiten können, außer beim Duplexstahl, übernommen werden, hier wird die Reaktivierungszeit von 100 auf 50 Sekunden verkürzt. Unterschiedliche Wärmebehandlungszustände können anhand der Kenngröße  $Q_{GBA}$  eindeutig voneinander unterschieden werden.

Die Kennwerte sind bei Anwendung der mobilen Messzelle an allen drei geprüften Werkstoffen (1.4301, 1.4541, 1.4462) bei langen Wärmebehandlungsdauern tendenziell geringer als in der ERT-Laboreinheit. Zurückzuführen ist diese Differenz auf das geringere Prüfvolumen der Elektrolytlösung der mobilen Messzelle. Damit verbunden ist eine erhebliche Zunahme der Konzentration an Korrosionsprodukten in der Prüfflüssigkeit, die einen Stromfluss in der Reaktivierungsphase behindern können. Einen negativen Einfluss auf die Messergebnisse hat diese Beobachtung nicht. Ebenso wie mit der Laborzelle ist es mit mobilen ERT-Messungen möglich, verschiedene Wärmebehandlungszustände eindeutig und reproduzierbar zu differenzieren.

Die Versuche an den höher legierten Werkstoffen 1.4571 und 1.4439 wurden erfolgreich durchgeführt. Es wurde für jeden Werkstoff eine Parameterkombination aus Prüflösung, Prüftemperatur, Prüfpotential und Prüfzeit ermittelt, bei dem sich eine konstante und ausreichend hohe Stromdichte im Aktivbereich, eine sehr geringe Stromdichte im Passivbereich und eine abhängig vom Sensibilisierungszustand unterschiedlich stark ansteigende Stromdichte im Reaktivbereich einstellte.

Alle gemessenen Ergebnisse der jeweiligen Sensibilisierungszustände wurden durch metallografische Aufnahmen und REM-EDX-Untersuchungen der Ausscheidungen bestätigt.



## 7. Ausblick

Bis heute sind wichtige Schritte in Richtung Etablierung des ERT-Verfahrens gemacht worden. Eine umfangreiche Palette von technisch relevanten Stählen kann auf ihre interkristalline Korrosionsanfälligkeit hin untersucht werden. Viele dieser Stahlsorten sind bereits im mobilen Messsystem messbar, und in die Prüftabelle aufgenommen worden.

In weiterführenden Forschungsprojekten müssen nun die bis heute gewonnen Erkenntnisse auf „bauteilähnliche“ Proben übertragen werden. Hierbei wird vor allem die Oberflächenvorbehandlung eine bedeutende Rolle spielen, da die Oberflächenmorphologie großen Einfluss auf die ERT-Messungen nimmt.

Auch weiterführende Untersuchungen an geschweißten Proben sind für die Etablierung des Verfahrens unabdingbar. Daher sollten alle untersuchten Werkstoffe auch als geschweißte Bauteile näher untersucht werden. Auch die Kombination von Schweißung mit anschließender Sensibilisierung der Proben und Bauteile wäre eine sinnvolle, weil praxisnahe, Wärmebehandlung.

Weiterhin muss der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss die Bauteiltemperatur auf die ERT-Messungen nimmt. Da in der mobilen Messzelle nur ein Tropfen der Prüflösung auf die Messstelle aufgegeben wird, wird sich die Temperatur der Prüflösung bei warmen Bauteilen sehr schnell ändern, und sehr wahrscheinlich die Messwerte beeinflussen.

## 8. Literatur

- [1] S. Schulze: *Selektive Korrosion von Duplexstahl*, Shaker Verlag, Univ. Magdeburg, Dissertation (1999)
- [2] Informationsstelle Edelstahl Rostfrei: Merkblatt 821 „Edelstahl Rostfrei-Eigenschaften“, 2.Auflage, 1997
- [3] W. Bleck; O. Greven: Beurteilung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit von Bauteilen aus austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe von potentiostatischen Reaktivierungsmessungen, Schlussbericht AiF-Forschungs-vorhaben 12900 N, Zeitraum 01.05.2001 – 30.09.2002
- [4] DIN 50914: Prüfung nichtrostender Stähle auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion; Kupfersulfat-Schwefelsäure-Verfahren, Strauß-Test 1984
- [5] DIN 50921: Prüfung nichtrostender austenitischer Stähle auf Beständigkeit gegen örtliche Korrosion in stark oxidierenden Säuren, Korrosionsversuch in Salpetersäure durch Messung des Massenverlustes (Prüfung nach Huey), 1984
- [6] Bleck, W; Gerlach, L.: Untersuchung der Veränderung der Korrosionseigenschaften nichtrostender Stähle bei schwacher Sensibilisierung und Korrosionsprüfung; Schlussbericht zum AiF- Forschungsvorhaben Nr.: 11044N, Aachen 1999
- [7] Gerlach L.: Untersuchungen zur Eignung elektrochemischer Korrosionsprüfverfahren für die Nachweisbarkeit einer interkristallinen Korrosionsanfälligkeit unstabilisierter und stabilisierter, chemisch beständiger Stähle nach sensibilisierender Wärmebehandlung, Dr.-Ing. Dissertation RWTH Aachen, 2001

- [8] Greven, O.; Bühler, H.-E.: Elektrochemische Reaktivierungstests zum Nachweis interkristalliner Korrosionsanfälligkeit von Chrom-Nickel-Stählen, Tagungsband, 17. Aachener Stahlkolloquium Werkstofftechnik, Aachen, 23.-24. Mai, 2002
- [9] Bühler, H.-E.; Gerlach, L: Corrosion investigation on chemical resistant steels by means of steady state electrochemical reactivation tests (change over tests), conference proceedings CD-ROM, Eurocorr 2000, London, 10.-14. September, 2000
- [10] Bühler, H.-E.; Gerlach, L; Schlerkman, H.; Schwenk, W.; Shoeib, M.; Materials and Corrosion 52 (2001) Nr. 1, Seite 65-70
- [11] Bühler, H.-E.; Greven, O.: Corrosion investigations on chemical resistant steels by means of the potentiostatic electrochemical reactivation test (ERT), conference proceedings CD-ROM, Eurocorr 2001, Riva del Garda, 1.-4. Oktober, 2001
- [12] Bühler, H.-E.; Greven, O.: The potentiostatic electrochemical reactivation test (ERT) – a new way to quantify the degree of sensitization to intergranular corrosion; conference proceedings, Stainless Steel 2001, Den Haag, 13.-15. November, 2001
- [13] Greven, O.: Untersuchung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe von potentiostatischen elektrochemischen Reaktivierungstest (ERT), Aachen, 2004, Dr.-Ing. Dissertation RWTH Aachen
- [14] W. Dahl (Hrsg.) „Eigenschaften und Anwendungen von Stählen“, 1. Auflage, Bd.2, Verlag der Augustinus Buchhandlung Aachen (1993)
- [15] Bernhardsson, S.: The corrosion resistance of duplex stainless steels, Duplex Stainless Steels, 1991, Beaune, Bourgogne, France, S. 185-210

- [16] Herbsleb, G.: Der Einfluss der Legierungselemente auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle, Sonderdruck aus VDI-Z 123, 1981, Nr 12, S. 505-511
- [17] Tacke, G.; Köhler, H.: Untersuchungen zum Einfluss höherer Mo-Gehalte auf das Korrosionsverhalten von höherfesten nichtrostenden ferritisch-austenitischen Stählen, Steel Research 58, 1987, S. 129-133
- [18] Engell, H.-J.: Das chemische und elektrochemische Verhalten der nichtrostenden Stähle, Stahl und Eisen 107, 1987, S.1215-1220
- [19] Fang, Z.: Thioacetamid as an activator for the potentiodynamic reactivation method in evaluating susceptibility of type 304L stainless steel to intergranular corrosion, Corrosion 51, 1995, S. 124-130
- [20] Gumpel, P. et al.: Rostfreie Stähle: Grundwissen, Konstruktions- und Verarbeitungshinweise, Sonderausgabe für Thyssen Krupp Nirosta, 2. aktualisierte Auflage, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 2000
- [21] Oppenheim, R.: DEW Technische Berichte 14, 1974, S. 5-13
- [22] Folkhard, E.: Metallurgie der Schweißung nichtrostender Stähle, 1. Auflage, Springer-Verlag, Wien-New York, 1984
- [23] Schüller, H.J.; Schwaab, P.; Schwenk, W.: Die Potentialabhängigkeit der interkristallinen Korrosion eines angelassenen austenitischen Chrom-Nickel-Stahles; Archiv für das Eisenhüttenwesen 33, Heft 12, 1962, Seite 853-862
- [24] Bäuml, A.; Bühler, H.-E.; Schüller, H.-J.; Schwaab, P.; Schwenk, W.; Ternes, H.; Zitter, H.: Deutung der Ursachen der interkristallinen Korrosion von Nichtrostenden Stählen in Zusammenhang mit der Chromverarmungstheorie; Corrosion Science 4, 1964, Seite 89-103

- [25] Bennekom, van, A; Wilke, F.: Vergleich der physikalischen, mechanischen und korrosiven Eigenschaften von stabilisierten (1.4571) und niedrig kohlenstoffhaltigen (1.4404) austenitischen rostfreien Stählen, ThyssenKrupp Bericht 2001-1, 2001
- [26] SEP 1877 – Prüfung der Beständigkeit hochlegierter, korrosionsbeständiger Werkstoffe gegen interkristalline Korrosion, 1994
- [27] Bruemmer, S.M.: Quantitative Modeling of Sensitization Development in Austenitic Stainless Steel; Corrosion 46, 1990, S. 698-709
- [28] DIN EN ISO 3651-2: Ermittlung der Beständigkeit nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion; Teil 2: Nichtrostende ferritische, austenitische und ferritisch-austenitische (Duplex-) Stähle — Korrosionsversuch in schwefelsäurehaltigen Medien, 1998
- [29] Herbsleb, G.; Schüller, H.-J.; Schwaab, P.: Ausscheidungs- und Korrosionsverhalten unstabilisierter und stabilisierter 19/10 Chrom-Nickel-Stähle nach kurzzeitigem sensibilisierendem Glühen, Werkstoffe und Korrosion 27, 1976, S. 560-568
- [30] Uno, H.; Rimura, A.; Misawa, T.: Effect of Nb on Intergranular Precipitation Behavior of Cr Carbides in N-Bearing Austenitic Stainless Steel, Corrosion 48, 1992, S. 467-474
- [31] Herbsleb, G.; Westerfeld, K.-J.: Der Einfluss von Stickstoff auf die korrosionschemischen Eigenschaften lösungsgeglühter und angelassener austenitischer 18/10 Chrom-Nickel- und 18/12 Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle Werkstoffe und Korrosion 27, 1976, S. 404-415
- [32] Schilling, K.: Früherkennung selektiver Korrosion an hochlegierten Stählen, Magdeburg, 2005, Dr.-Ing. Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

- [33] Lexikon der Korrosion, Band 1: Grundlagen der Korrosion unter besonderer Berücksichtigung der nichtrostenden Stähle, Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf, 1971
- [34] Blazejak, D.; Herbsleb, G.; Westerfeld, K.-J.: Der Einfluss von Stickstoff auf die korrosionschemischen Eigenschaften lösungsgeglühter und angelassener austenitischer 18/10 Chrom-Nickel- und 18/10 Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle; Werkstoffe und Korrosion 27, 1976, S. 398-403
- [35] Lennartz, G.; Arlt, N.; Michel, E.: Einfluss des Prüfverfahrens auf die Nachweisempfindlichkeit einer Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion von nichtrostenden Stählen, Thyssen Edelstahlwerke AG, Forschungsinstitut, 1987, S. 1-9
- [36] Pardo, A.; Merino, M.C.; Coy, A.E.; Viejo, F.; Carboneras, M.; Arrabal, R.: Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels, Acta Materialia, 2007,
- [37] Thier, H.; Bäuml, A.: Einfluss von Stickstoff auf das Ausscheidungsverhalten des Stahls X5CrNiMo17-13; Archiv für das Eisenhüttenwesen 40, 1969, S. 333-339
- [38] Schwaab, P.: Das Ausscheidungsverhalten des ferritisch-austenitischen Stahles X2CrNiMoN22-5; Mannesmann Forschungsberichte, 941, 1983, Duisburg, S. 435-444
- [39] Schultze, S.; Göllner, J.; Eick, K.; Veit, P.; Heyse, H.: Selektive Korrosion von Duplexstahl - Teil1: Aussagekraft zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Duplexstahl X2CrNiMoN22-5-3 unter besonderer Berücksichtigung der Mikrostruktur, Materials and Corrosion 52, 2001, S. 26-23
- [40] Majidi, A.P.; Streicher, M.A.: The double loop reactivation method for detecting sensitization in ASI 304 Stainless Steels; Corrosion 11, 1984, Seite 584-593

- [41] Redjaimia, A.; Metauer, G.; Gantois, M.: Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0,03C duplex stainless steel. A morphological and structure study, Duplex Stainless Steel '91, 28.-30.10.1991, Beaune, France, S.119-126
- [42] Ritter, A.M; Cieslak, M.J.; Savage, W.F.: Precipitation in CF-8M duplex stainless steel welds, Metallurgical Transactions A, January 1983, S. 37-44
- [43] Atamert, S.; King, J.E.: Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels, Journal of Materials Science Letters 12, 1993, S. 1144-1147
- [44] Nilsson, J.-O.: The physical metallurgy of duplex stainless steels, 5<sup>th</sup> World Conference Duplex Stainless Steels, 21.-23.10.1997, Maastricht, Netherlands, Stainless Steel World, Book 1, Paper D97-206, S. 73-82
- [45] Hemsch, A.: Untersuchungen zur interkristallinen Korrosionsanfälligkeit an austenitischen und austenitisch-ferritischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe von elektrochemischer Reaktivierungstests (ERT), Aachen, 2008, Dr.-Ing. Dissertation RWTH Aachen
- [46] DIN EN ISO 3651-2: Ermittlung der Beständigkeit nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion; Teil 2: Nichtrostende ferritische, austenitische und ferritisch-austenitische (Duplex-) Stähle — Korrosionsversuch in schwefelsäurehaltigen Medien, 1998
- [47] DIN EN ISO 3651-2: Ermittlung der Beständigkeit nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion; Teil 1: Nichtrostende ferritische, austenitische und ferritisch-austenitische (Duplex-) Stähle — Korrosionsversuch in Salzpetersäure durch Messung des Massenverlustes (Huey-Test), 1998
- [48] Gümpel, P. et al.: Rostfreie Stähle: Grundwissen, Konstruktions- und Verarbeitungshinweise, Sonderausgabe für Thyssen Krupp Nirosta, 2. aktualisierte Auflage, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 2000

- [50] ASTM G 108 – 94: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitisation of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels, April 1994
- [51] ISO 12732: Corrosion of metals and alloys – Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method), 2006
- [52] Schilling, K.: Früherkennung selektiver Korrosion an hochlegierten Stählen, Magdeburg, 2005, Dr.-Ing. Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- [53] Schwaab, P.; Schwenk, W.; Ternes, H.: Untersuchung der Anfälligkeit stabilisierter und unstabilisierter austenitischer, nichtrostender Chrom-Nickel-Stähle gegen interkristalline Korrosion in verschiedenen Prüfmitteln, Werkstoffe und Korrosion 10, 1965, S. 844-852
- [54] Thönnessen, F.: Untersuchungen zur interkristallinen Korrosionsanfälligkeit an austenitischen und austenitisch-ferritischen Chrom-Nickel-Stählen mit Hilfe Elektrochemischer Reaktivierungstests (ERT), Aachen, 2004, Dipl.-Ing. Diplomarbeit RWTH Aachen
- [55] Simmons, J.W.; Atteridge, D.G.; Rawers, J.C.: Sensitization of High-Nitrogen Austenitic Stainless Steels by Nitride Precipitation; Corrosion Science, 1994, S. 491-501
- [56] Menendez, H.; Devine, T.M.: The influence of microstructure on the sensitization behaviour of duplex stainless steel welds, Corrosion 40, 1990, S. 410-418
- [57] Pohl, M.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten unstabilisierter vollaustenitischer CrNi-Stähle im Temperaturbereich von 500 bis 800°C, Dr.-Ing. Dissertation, Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, Aachen, 1977



- [58] Gladmann, T.: The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, The University Press, Cambridge, 1997
- [59] Schüller H.-J., Schwaab P., Ternes H.: Über den Einfluss eines Stabilisierungsglühens auf die Neigung stabilisierter austenitischer Chrom-Nickel-Stähle zur interkristallinen Korrosion, Mannesmann Forschungsberichte, Heft 7, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1964

## **9. Durchführende Forschungsstelle**

### **9.1 Institut für Eisenhüttenkunde**

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Intzestrasse 1

52072 Aachen

8.1.1 Univ. Prof. Dr.-Ing. W. Bleck

8.1.2 Dipl.- Ing. C. Klesen