

KfK 3878  
November 1985

**Ergebnisse der  
korrosionschemischen Prüfung  
des nach dem Elektroschlack-  
Umschmelzverfahren  
hergestellten Werkstoffs  
Nr. 1.4306 (X2CrNi 19 11)  
in Salpetersäure**

R. Kraft, S. Leistikow, E. Pott  
Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3878  
PWA 20/85

Ergebnisse der korrosionschemischen Prüfung  
des nach dem Elektroschlacke-Umschmelzverfahren  
hergestellten Werkstoffs Nr. 1.4306 (X2CrNi 19 11) in Salpetersäure

R. Kraft, S. Leistikow, E. Pott

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Ergebnisse der korrosionschemischen Prüfung des nach dem Elektro-  
schlacke-Umschmelzverfahren hergestellten Werkstoffs Nr. 1.4306

(X 2 CrNi 19 11) in Salpetersäure

Unter dem Aspekt der Anwendung in Wiederaufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoffe wurde die nach dem Elektroschlacke-Verfahren umgeschmolzene Salpetersäurequalität des Werkstoffs Nr.1.4306 in Form von Schmiede- und Blechmaterial der korrosionschemischen Prüfung in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration und Temperatur unterworfen.

Es ergab sich in allen Fällen der Prüfung von lösungsgeglühten Schmiede- und Blech-Materialien in siedender 65% Salpetersäure eine sehr niedrige, zeitlich konstante flächenbezogene Massenverlustrate ohne bemerkenswerte interkristalline Korrosion. Die im Dampfraum der siedenden azeotropen Säure exponierten Proben zeigten einen mit den in der Flüssigphase befindlichen Materialien vergleichbaren Korrosionsangriff.

Keine Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit zeigte der Stahl nach den folgenden, speziellen Vorbehandlungen des lösungsgeglühten Blechmaterials:

- Glühungen bei 550 und 600° C,
- Glühungen bei 950, 1050 und 1100° C,  
verbunden mit z.T. erheblichem Kornwachstum,
- Verformung durch Kaltwalzen (10 - 80%).

Ein leichter Anstieg der Abtragungsraten in Salpetersäure wurde nach einstündigen Glühbehandlungen bei 650-750° sowohl im Fall des Schmiede- wie auch des Blechmaterials beobachtet. Jedoch sollten derartige Temperatur-Zeit-Beanspruchungen nicht praxisrelevant sein.

Während sich Temperatur- und Salpetersäure-Konzentrations-Absenkung minimierend auf die Massenverlustraten auswirkten, erhöhten Zusätze von 50 und 100 mg

Cr(VI)/l zur azeotropen Säure die Abtragsraten deutlich über die Zielvorgabe von  $0.1 \text{ mm} \times \text{a}^{-1}$  hinaus.

## Results of Corrosion Testing of Electroslag-Remelted Cr Ni Stainless

### Steel AISI 304 L (Material No. 1.4306) in Nitric Acid

Under the aspect of application in reprocessing plants for nuclear fuel the ELC-quality of the Cr Ni stainless steel AISI 304, additionally purified by the electroslag-remelting-process, was tested as forged and rolled (sheet) material in nitric acid of different concentrations and temperatures.

All tests of solution annealed materials in boiling 65% nitric acid showed a very low constant rate of uniform metal dissolution. The specimens positioned in the vapor phase of the boiling azeotropic nitric acid showed a corrosion attack comparable in quality and quantity to that in the liquid phase. No dependency of corrosion resistance was observed on the following special treatments of solution annealed material:

- . annealing at 550 + 600° C,
- . solution annealing at 1050 + 1100° C, which in case of long duration changed the average grain diameter from 65 to 180 µm, and
- . cold deformation (10-80%) by rolling of the material.

Parameter studies showed a slight dependency of corrosion of forged and rolled materials on the bulk structure obtained by heat treatments of 1h at 650-750° C. However, such time-at-temperature annealing treatments should not be relevant to welding practice.

While a decrease of temperature and nitric acid concentration minimized the rate of metal dissolution, additions of 50 and 100 mg/l Cr(VI)-ions to the azeotropic acid increased it far beyond the aim of development, i.e. 0.1 mm x a<sup>-1</sup>, pursued within our corrosion studies.

	<u>Gliederung</u>	<u>Seite</u>
1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Experimenteller Teil</u>	3
2.1	Praktische Durchführung	3
2.1.1	Werkstoffzusammensetzung und Probenform	3
2.1.2	Probenvorbehandlung	3
2.1.3	Korrosionsprüfung	5
3.	<u>Untersuchungsergebnisse</u>	7
3.1	Schiedematerial (Ch. Nr. 010785)	7
3.1.1	Lösungsgeglühter Zustand: 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser	7
3.1.2	Glühzustand: 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser + 1h, 700 <sup>o</sup> C/Wasser	8
3.2	Blechmaterial (Ch. Nr. 010457)	9
3.2.1	10 mm-Blechmaterial	9
3.2.1.1	Betrieblich lösungsgeglühter (Anlieferungs-)Zustand	9
3.2.1.2	Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser	10
3.2.1.3	Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser + 1 h, 700 <sup>o</sup> C/Wasser	11
3.2.2	2 mm-Blechmaterial	12
3.2.2.1	Betrieblich lösungsgeglühter Zustand	12
3.2.2.2	Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser	14
3.2.2.3	Glühzustände: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser + 1h, 550-750 <sup>o</sup> C/Wasser	14
3.2.2.4	Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050 <sup>o</sup> C/Wasser + 1h, 950 <sup>o</sup> C/Wasser	15
3.2.2.5	Glühzustände: 1050-1100 <sup>o</sup> C	16
3.2.2.6	Kaltverformungszustände: 10-80%	18

	<u>Seite</u>	
3.2.2.7	Einfluss der Reaktionstemperatur: 90/120° C	18
3.2.2.7.1	Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050° C/Wasser	20
3.2.2.7.2	Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050° C/Wasser + 1h, 700° C/Wasser	20
3.2.2.8	Einfluss der Salpetersäurekonzentration: 7/14.4 m	21
3.2.2.8.1	Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050° C/Wasser	22
3.2.2.8.2	Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min, 1050° C/Wasser + 1h, 700° C/Wasser	22
3.2.2.9	Einfluss von Cr(VI)-Ionenzusatz: 50/100 mg/l	23
3.2.2.10	Einfluss der Proben-Position: Flüssigkeit/Phasengrenze/ Dampfraum	24
3.3	Vergleich verschiedener Blechqualitäten des Werkstoffs 1.4306	25
4.	<u>Zusammenfassung</u>	27
5.	<u>Danksagung</u>	28
6.	<u>Literatur</u>	29
	<u>Abbildungen</u>	30-60

## 1. Einleitung

Seit den sechziger Jahren gehört die Verwendung des unstabilisierten austenitischen CrNi-Stahls Werkstoff Nr.1.4306 (Low-Carbon (LC)-Qualität) im salpetersauren Milieu der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in Europa und USA zum Stand der Technik. Jedoch ist es in thermisch/chemisch höher belasteten Anlageteilen zu Schäden gekommen, die sich u.a. durch unzureichende Korrosionsbeständigkeit erklären lassen und offensichtlich im Zusammenhang stehen mit den Gehalten an Legierungs- und Begleitelementen sowie ihrer inhomogenen Verteilung als Folge von Herstellung und Verarbeitung des verwendeten Materials.

Seit längerer Zeit ist auf Initiative der chemischen Industrie und dort vor allem der salpetersäureherstellenden und -verarbeitenden Werke eine Entwicklung in Gang gekommen, die auf eine verbesserte Version des o.g. Werkstoffs ausgerichtet und durch

- . Optimierung der chemischen Zusammensetzung,
- . volle Nutzung der Sekundär-Metallurgie und
- . Optimierung der Wärmebehandlung

erfolgreich war /1/. Als Ergebnis kam ein in grosstechnischen Schmelzen vielfach reproduziertes Produkt: Ein voll austenitischer, homogener CrNi-Stahl auf den Markt, der etwas reicher an Cr und Ni, jedoch sehr arm an den korrosionsfördernden Elementen C, P, S, Si, Mo ist und sich für den Einsatz in Salpetersäure niedrigerer und mittlerer Konzentration bis zur jeweiligen Siedetemperatur hervorragend eignet /1/2/. Er wird unter der Bezeichnung Werkstoff Nr.1.4306s (s steht für Salpetersäure-Qualität) angeboten und zählt zu den Extra Low Carbon (ELC)-Qualitäten. Die Tab.1 kennzeichnet den in der Legierungsentwicklung erzielten Fortschritt.

Tabelle 1:

Chemische Analyse:

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
1.4306 <sup>x</sup>	≤0.030	≤1.0	≤2.0	≤0.045	≤0.030	≤18-20	10.0-12.5	-
1.4306s	≤0.020	≤0.10	≤2.0	≤0.025	≤0.010	≤19-21	≤13.0	≤0.20

<sup>x</sup> gemäss DIN 17440 (1985)

Das zur Werkstoff-Optimierung eingesetzte Elektroschlackeumschmelz-(ESU-) Verfahren /3/ bewirkt allgemein eine Verbesserung des Reinheitsgrades und der Homogenität hinsichtlich Makroseigerungen. Dieses moderne Schmelzverfahren ermöglicht die Herstellung von Anlagen (auch auf der Basis 25/20 Cr/Ni und 18/15 CrNiSi) für die Salpetersäure-Industrie /4/5/6/, die praktisch nur vorausberechenbare abtragende Korrosion, kaum interkristalline oder sonstige selektive Korrosion erfahren.

Diese Qualitätsaussage wird in den im folgenden beschriebenen Experimenten für Schmiede- und Blechmaterial des Werkstoffs Nr.1.4306s (ESU) kritisch überprüft. Einige Ergebnisse vorlaufender Untersuchungsreihen sind bereits in anderem Rahmen mitgeteilt worden /7/8/, werden jedoch der Vollständigkeit halber hier noch einmal wiedergegeben.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1 Praktische Durchführung

#### 2.1.1 Werkstoffzusammensetzung und Probenform

Für die im folgenden beschriebenen Korrosionsuntersuchungen an dem Werkstoff NIROSTA 4306s-ESU der Krupp Stahl AG, Siegen wurden Schmiedematerial und Blechmaterial verschiedener Dicke eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die geringfügigen Abweichungen zwischen Hersteller- und Institutsanalysen in den Ergebnissen der C-Analyse sind möglicherweise methodischer Art.

Zur Herstellung der Proben wurden von dem angelieferten Schmiedematerial (Ch.Nr.010785) Querscheiben abgetrennt, aus denen Proben - gesondert in Innen- und Aussenzone - in den Abmessungen 25 x 25 x 5 mm angefertigt wurden (Abb.1).

Die Proben der beiden Blechmaterialien (gleiche Charge Nr.010457) wurden aus den angelieferten Blechtafeln in den Abmessungen 30 x 30 x 10 mm, respektive 30 x 30 x 2 mm hergestellt. Anschliessend wurden sämtliche Proben zur Aufhängung in der Salpetersäure mit einem Loch ( $\varnothing = 4$  mm) versehen.

#### 2.1.2 Probenvorbehandlung

Die Proben aus dem schmiedeharten Knüppelmaterial wurden alle einer Lösungsglühung bei 1050°C/Wasser, teilweise einer zusätzlichen Glühbehandlung bei 700°C/Wasser unterworfen.

Das 10 mm dicke Blech wurde im angelieferten, betrieblich lösungsgeglühten Zustand sowie nach Glühbehandlungen bei 700 und 1050°C mit Abschreckung in Wasser untersucht.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Werkstoffs Nirosta 4306s-ESU (Krupp Stahl AG)

Charge Nr.	Lieferform	Abmessungen (mm)	Analyse durch	Chem. Zusammensetzung (Massenanteil in %)							
				C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
010785	Schmiedematerial (Knüppel)	120 x 120	Krupp Stahl KfK/IMF	0.013	0.02	1.65	0.024	0.005	19.02	-	12.44
				0.011	0.01	1.72	0.02	0.004	19.5	< 0.1	12.45
010457	Blech	10	Krupp Stahl KfK/IMF	0.007	0.02	1.59	0.022	0.005	19.13	0.06	12.40
				0.011	0.015	1.69	0.02	0.004	19.5	< 0.1	12.55
	Blech	2	Krupp Stahl KfK/IMF	0.007	0.02	1.59	0.022	0.005	19.13	-	12.40
				0.012	0.01	1.69	0.019	0.004	20.2	< 0.1	12.60

An dem 2 mm dicken Blech wurde der Umfang der Untersuchungen gegenüber den beiden anderen o.g. Materialarten wesentlich erweitert. So wurden am lösungsgeglühten Material zusätzlich folgende thermischen und mechanischen Vorbehandlungen durchgeführt:

- a) Glühung: 1 h jeweils bei 550° C, 600° C, 650° C, 700° C und 750° C
- b) Glühung: 1 h bei 950° C
- c) Glühungen: 3 min, 1050° C; 10 min, 1100° C; 30 min, 1100° C; 1 h, 1100° C; 2 h, 1100° C
- d) Kaltverformung: 10%, 30%, 50%, 70% und 80%.

Die Glühbehandlungen mit Abschreckung in Wasser hatten im Falle a) und b) keine Veränderung von Korngrösse und Härte zur Folge. Im Falle c) trat bei geringfügigem Härteabfall eine Zunahme des mittleren Korndurchmessers von etwa 65 auf etwa 180  $\mu\text{m}$  (bei der längsten Glühdauer von 2 h, 1100° C) ein. Die Kaltverformung im Falle d) führte zu einem Härteanstieg HV10 von 130 auf 370  $\text{kp}/\text{mm}^2$  (bei 80% Kaltverformung).

### 2.1.3 Korrosionsprüfung

Die Korrosionsuntersuchungen wurden im Prinzip nach dem genormten Huey-Test /9/ in azeotroper Salpetersäure durchgeführt. Abweichend von der Norm jedoch wurden die Stahlproben vor dem Einsatz statt nass geschliffen oder gebeizt in einem  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gemisch elektropoliert.

Alle o.g. Vorbehandlungsmethoden sind im Prinzip mit Vor- und Nachteilen behaftet. Von Vorteil ist z.B. die durch Nassschleifen geschaffene einheitliche und normgerechte Oberflächengestalt. Jedoch führt diese Vorbehandlung nachteiligerweise zu einer rauhen, vergrösserten, verformten, gelegentlich auch

verunreinigten Oberfläche, die eine anfänglich erhöhte, später abnehmende Abtragsrate zur Folge hat ("Reinigungsperiode"). Das Elektropolieren hingegen führt in einer nicht genormten Prozedur zu einer nach Reinigung sauberen, spiegelglatten, unverformten Oberfläche, die in der ersten Prüfperiode bereits ein werkstoffspezifisches Abtragsverhalten zeigt. Von Nachteil kann bei ungünstiger Lage des elektrochemischen Potentials und spezieller Sensibilität des Materials im Bereich der Korngrenzen ein selektiver Oberflächenabtrag durch Elektropolitur oder Beizen sein und sich als eine Art Vorschädigung auswirken. Im vorliegenden Fall waren diese beiden Voraussetzungen dafür nicht erfüllt, die Elektropolitur als Vorbehandlungsmethode also anwendbar.

Die Differenzwägungen der Proben erfolgten auf der elektronischen Halbmikrowaage 2004 MP6 der Firma Sartorius mit einer Ablesegenauigkeit von 0.01 mg. Es wurden jeweils 2 Parallel-Proben an Glashaken aufgehängt und in einem Glaskolben während insgesamt 15 Perioden zu je 48 Stunden unter Einhaltung des geforderten Oberflächen/Volumen-Verhältnisses ( $1 \text{ cm}^2$  Probenoberfläche/20 ml Salpetersäure) in die siedende wässrige Salpetersäure-Lösung eingesetzt.

Der Metallabtrag wurde gravimetrisch als flächenbezogene Massenverlustrate ( $\text{mg} \times \text{dm}^{-2} \times \text{d}^{-1}$ ) gemessen oder als schichtdickenbezogene Abtragsrate ( $\text{mm} \times \text{a}^{-1}$ ) berechnet. Als Definition für salpetersäure-beständige Materialien wird eine mittlere Abtragsrate von etwa  $0.1 \text{ mm} \times \text{a}^{-1}$  angesehen, die Ergebnisse werden auf dieser Grundlage beurteilt.

### 3. Untersuchungsergebnisse

#### 3.1 Schmiedematerial (Ch.Nr.010785)

Bei der metallographischen Prüfung des Schmiedematerials wurden gelegentlich parallel zur Schmiederichtung verlaufende Fremdphasenzeilen erkennbar.

Ausserdem konnten unabhängig von der jeweiligen Glühbehandlung feine Einschlüsse festgestellt werden. In Abb.2 wird deutlich sichtbar, dass sich der Säureangriff, ähnlich wie bei der Elektropolitur als Oberflächenvorbehandlung (siehe oben), auf die metallische Umgebung der oxidischen Einschlüsse konzentriert, die dadurch herauszufallen beginnen und zur Bildung von Grübchen in der Oberfläche Anlass geben. Sie erreichen eine maximale Tiefe von etwa 20  $\mu\text{m}$ , wachsen jedoch nicht weiter sondern unterliegen dem allgemeinen, gleichmässigen Oberflächenabtrag durch den Säureangriff.

##### 3.1.1 Lösungsgeglühter Zustand: 3 min, 1050<sup>o</sup> C/Wasser

Die an den Proben der Innen- und Aussenzone gemessene Abtragungsrate stieg während 15 Perioden leicht von ca. 0.08 mm x a<sup>-1</sup> auf 0.11 mm x a<sup>-1</sup> an (Abb.3, Tab.3).

Tabelle 3:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez. Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>	
	<u>Innenzone</u>	<u>Aussenzone</u>
1.	0.085	0.080
5.	0.081	0.077
15.	0.102	0.106

Am metallographischen Querschliff wurde ein korngrenzen-orientierter Angriff

festgestellt (Abb.4), der in wenigen Fällen bis zu 23  $\mu\text{m}$  Tiefe reichte. Dieser Angriff konnte besonders deutlich durch Oberflächenaufnahmen nachgewiesen werden (Abb.5). Ein unterschiedlicher Korrosionsangriff auf die Innen- und Aussenzzone des Schmiedematerials im lösungsgeglühten Zustand war nicht nachzuweisen.

Ergebnis:

Abtragungsgeschwindigkeit niedrig, von leicht ansteigender Tendenz. Stellenweise beginnender interkristalliner Angriff.

3.1.2 Glühzustand: 3 min, 1050<sup>o</sup> C/Wasser + 1 h, 700<sup>o</sup> C/Wasser

Die Abtragungsgeschwindigkeit der Innen- und Aussenzzone stieg gleichmässig über 15 Prüfperioden von anfänglich 0.10 mm x a<sup>-1</sup> auf 0.16 mm x a<sup>-1</sup> an (Abb.3, Tab.4).

Tabelle 4:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez. Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>	
	<u>Innenzone</u>	<u>Aussenzone</u>
1.	0.103	0.108
5.	0.114	0.116
15.	0.151	0.160

Die metallographischen Querschliffe (Abb.4) zeigten einen leichten, jedoch - gegenüber dem lösungsgeglühten Material - keilförmig verstärkten interkristallinen Angriff von max. 50  $\mu\text{m}$  Tiefe. Dies wird besonders bei Betrachtung der Oberflächenaufnahmen deutlich (Abb.5).

Eine besondere Korrosionserscheinung ist stellvertretend für Beobachtungen an

wenigen Stellen der Aussenzone des Schmiedematerials in Abb.6 dargestellt. Hier drang die Metallauflösung (lokale Tunnelkorrosion) bis in Tiefen von 100  $\mu\text{m}$  vor.

### Ergebnis:

Abtragungsgeschwindigkeit niedrig, gleichmässig ansteigend, jedoch etwas höher als am lösungsgeglühten Material. Leichter selektiver Angriff, gelegentlich tunnelartig vertieft.

## 3.2 Blechmaterial (Ch.Nr.010457)

### 3.2.1 10 mm-Blechmaterial

Bei der metallographischen Untersuchung des Blechmaterials konnten - unabhängig von seiner Wärmebehandlung - Anhäufungen feiner oxidischer Einschlüsse ( $\leq 5\mu\text{m}$ ) festgestellt werden (Abb.7), die sich von denen im Schmiedematerial nicht unterscheiden (3.1). Diese Partikel resp. die nach ihrem Herauslösen hinterbleibenden Grübchen werden an einer über 15 Prüfperioden dem Huey-Test ausgesetzten Probe in Abb.8 A+B gezeigt.

#### 3.2.1.1 Betrieblich lösungsgeglühter (Anlieferungs-)Zustand

Der Verlauf der Abtragungsgeschwindigkeit ist in Abb.9 wiedergegeben. Sie stieg - wie auch in Tab.5 gezeigt wird - nur wenig an.

Tabelle 5:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.109
5.	0.115
15.	0.133

Die metallographischen Schliffbilder und die Oberflächenaufnahmen (Abb.10,11) zeigen einen leichten interkristallinen Angriff bis in ca. 21 µm Tiefe. An den Stirnseiten wurde keine lokal verstärkte Korrosion festgestellt.

Ergebnis

Abtragungsgeschwindigkeit niedrig und nur leicht ansteigend. Geringer interkristalliner Angriff.

3.2.1.2 Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht

+ 3 min, 1050<sup>o</sup> C/Wasser

Das im lösungsgeglühten Zustand eingesetzte Material zeigte eine sehr niedrige, über 15 Perioden praktisch gleichbleibende Abtragungsgeschwindigkeit (Abb.9, Tab.6).

Tabelle 6:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.095
5.	0.102
15.	0.108

An den Oberflächenaufnahmen und am metallographischen Querschliff konnte nur vereinzelt interkristalliner Angriff bis max. 22 µm Tiefe (Abb.10,11), an Blechober- und -stirnflächen kein unterschiedliches Korrosionsverhalten festgestellt werden.

Ergebnis:

Geringe, gleichbleibende Abtragungsrate mit vereinzelt leichtem interkristallinen Angriff.

3.2.1.3 Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min,

1050° C/Wasser + 1 h, 700° C/Wasser

Die anfänglich mit 0.12 mm x a<sup>-1</sup> recht niedrige Abtragungsrate erhöhte sich bis zur 15. Periode linear auf 0.19 mm x a<sup>-1</sup> (Abb.9, Tab.7).

Tabelle 7:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.116
5.	0.145
15.	0.190

Der metallographische Querschliff und die Oberflächenaufnahmen zeigen einen deutlichen interkristallinen Angriff bis in Tiefen von 33 µm und Grübchenbildung bis in 18 µm Tiefe (Abb.10, 11). Ein Unterschied zu dem Korrosionsverhalten der Stirnflächen konnte nicht nachgewiesen werden.

Ergebnis:

Gegenüber dem lösungsgeglühten Material zunächst ebenfalls geringe, dann aber ansteigende Abtragungsgeschwindigkeit. Stärkerer interkristalliner Angriff.

3.2.2 2 mm-Blechmaterial

Das 2 mm dicke Blech stammt aus derselben Charge wie das unter 3.2.1 beschriebene 10 mm dicke Blechmaterial. An ihm wurde - neben dem Einfluss der Materialdicke - noch eine Reihe weiterer Parameter untersucht.

3.2.2.1 Betrieblich lösungsgeglühter Zustand

Die Abtragungsrate von 0.10-0.12 mm x a<sup>-1</sup> war über 15 Perioden konstant und lag damit auf niedrigem Niveau (Abb.12, Tab.9).

**Tabelle B:** Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffes  
1.4306s - EBU (Krupp Stahl Ch. Nr. 010457, 2 mm)  
in 65 % HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden.  
Einfluß verschiedener Glühbehandlungen.

Zusätzliche Glühung: 1 Stunde [°C]	Härte (HV10) (Mittelwert) [kp*mm <sup>-2</sup> ]	Periode	Schichtdicken- bezogene Abtragsrate [mm*a <sup>-1</sup> ]	Maximale Eindringtiefe nach 15 Perioden [µm]
keine, betrieblich lösungsgeglüht, wie angel.	130	1.	0.104	17
		5.	0.100	
		15.	0.124	
550	132	1.	0.104	14
		5.	0.106	
		15.	0.109	
600	135	1.	0.100	13
		5.	0.095	
		15.	0.119	
650	135	1.	0.106	30
		5.	0.116	
		15.	0.157	
700	134	1.	0.114	43
		5.	0.142	
		15.	0.180	
750	133	1.	0.118	36
		5.	0.140	
		15.	0.171	

Die metallographischen Untersuchungen (Abb.15) und die Oberflächenaufnahmen (Abb.13) ergaben einen im Laufe der 15 Prüfperioden langsam beginnenden, leicht interkristallinen Angriff von max. 17  $\mu\text{m}$  Tiefe (Tab.9). Oberflächen und Stirnflächen zeigten gleiches Verhalten.

Ergebnis:

Geringe minimal ansteigende Abtragsrate. Beginnende interkristalline Korrosion.

3.2.2.2 Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht  
+ 3 min, 1050<sup>o</sup> C/Wasser

Für nachfolgende thermische und mechanische Vorbehandlungen wurde im Labor eine nochmalige Lösungsglühung (3 min, 1050<sup>o</sup> C) mit Abschreckung in Wasser des betrieblich lösungsgeglühten Materials vollzogen. Diese zusätzliche Behandlung führte keine wesentlichen Härte- und Gefügeveränderungen (Tab.9) herbei. Auch ergab sich kein Unterschied zu der bereits im Huey-Test an betrieblich lösungsgeglühtem Material gemessenen geringen Korrosionsgeschwindigkeit (Abb.12, 13, 15), was von guter betrieblicher Wärmebehandlung zeugt.

Ergebnis:

Verhalten identisch mit betrieblich lösungsgeglühtem Zustand.

3.2.2.3 Verschiedene Glühzustände: Betrieblich lösungsgeglüht  
+ 3 min, 1050<sup>o</sup> C/Wasser + 1 h, 550-750<sup>o</sup> C/Wasser

Um den Einfluss verschiedener Glühzustände auf die Korrosion zu untersuchen, wurden die Proben zunächst lösungsgeglüht (3 min, 1050<sup>o</sup> C/Wasser) und danach während 1 h bei 550-750<sup>o</sup> C (in 50<sup>o</sup>-Schritten) jeweils einer weiteren

Glühbehandlung unterworfen. In der 1. Prüfperiode lagen die Abtragungsraten der 5 untersuchten Glühzustände mit  $0.10-0.12 \text{ mm x a}^{-1}$  recht gut beieinander. Dies änderte sich bei den bei  $550^{\circ} \text{ C}$  und  $600^{\circ} \text{ C}$  geglühten Proben während 15 Prüfperioden praktisch nicht (Abb.14, 21, Tab.8).

Bei den bei  $650$ ,  $700$  und  $750^{\circ} \text{ C}$  geglühten Proben stieg die Abtragsrate über 15 Perioden jedoch stetig auf  $0.16-0.18 \text{ mm x a}^{-1}$  an, wobei die bei  $700^{\circ} \text{ C}$  behandelten Proben den höchsten ( $0.18 \text{ mm x a}^{-1}$ ) und die bei  $750^{\circ} \text{ C}$  behandelten einen etwas niedrigeren Wert ( $0.17 \text{ mm x a}^{-1}$ ) erreichten (Abb.14, 21, Tab.8).

Im metallographischen Querschliff zeigten die bei  $550$  und  $600^{\circ} \text{ C}$  geglühten Proben nach 15 Prüfperioden nur vereinzelt beginnende interkristalline Korrosion von max.  $14 \mu\text{m}$  Eindringtiefe. Diese Korrosion verstärkte sich bei  $650^{\circ} \text{ C}$  auf  $30 \mu\text{m}$ , um schliesslich bei  $700^{\circ} \text{ C}$  den höchsten Wert von  $43 \mu\text{m}$  zu erreichen und bei  $750^{\circ} \text{ C}$  wieder auf  $36 \mu\text{m}$  abzufallen (Abb.15, Tab.8). An den Oberflächenaufnahmen (Abb.13) des bei  $700^{\circ} \text{ C}$  geglühten Blechmaterials ist ein Korngrenzenangriff deutlich zu erkennen.

### Ergebnis:

Die bei  $550$  und  $600^{\circ} \text{ C}$  vorgenommenen Glühungen hatten nur einen geringen Effekt, die bei  $650$ ,  $700$  und  $750^{\circ} \text{ C}$  bewirkten einen leichten Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit. In diesen Fällen trat auch interkristalliner Angriff auf.

#### 3.2.2.4 Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min,

$1050^{\circ} \text{ C/Wasser} + 1 \text{ h}$ ,  $950^{\circ} \text{ C/Wasser}$

Die Abtragungsgeschwindigkeit variierte über 15 Perioden zwischen  $0.10$  und  $0.13 \text{ mm x a}^{-1}$  (Abb.16, Tab.10).

Tabelle 10:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.108
5.	0.119
15.	0.114

Metallographisch wurde hier nur ein schwacher interkristalliner Angriff (max. 12  $\mu\text{m}$  Tiefe) festgestellt (Abb.18). Oberfläche und Stirnfläche verhielten sich gleichermassen gut.

Ergebnis:

Sehr gutes, über 15 Perioden praktisch gleichbleibendes Korrosionsverhalten mit beginnendem interkristallinen Angriff.

3.2.2.5 Glühzustände: 1050-1100<sup>o</sup> C

Die untersuchten Proben (mit mittleren Korndurchmessern von 65-180  $\mu\text{m}$ ) hatten in der 15. Prüfperiode durchweg Abtragungsraten zwischen 0.10-0.12  $\text{mm x a}^{-1}$  (Abb.17, Tab.9). Die metallographische Prüfung sämtlicher Proben ergab eine beginnende, sehr schwache interkristalline Korrosion (Abb.18) verbunden mit nach 15 Perioden gemessenen lokalen Eindringtiefen von max. 12 - 17  $\mu\text{m}$  (Tab.9).

Ergebnis:

Bei den über 15 Perioden geprüften Proben verschiedener Korngrößen trat eine praktisch gleichbleibend niedrige Abtragungsrate (mit leichter Tendenz zu

**Tabelle 9: Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s - ESU (Krupp Stahl Ch. Nr. 010457, 2 mm) in 65 % HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden. Einfluß verschiedener Glühbehandlungen.**

Zusätzliche Glühbehandlung Zeit	Temp.	Korndurch- messer (Mittelwert)	Periode	Schichtdicken- bezogene Abtragsrate	Maximale Eindringtiefe nach 15 Perioden
[min]	[°C]	[µm]		[mm*a <sup>-1</sup> ]	[µm]
keine, betrieblich lösungsgeglüht, wie angel.		65	1.	0.104	17
			5.	0.100	
			15.	0.124	
3	1050	65	1.	0.107	14
			5.	0.123	
			15.	0.122	
10	1100	95	1.	0.104	13
			5.	0.119	
			15.	0.115	
30	1100	126	1.	0.097	17
			5.	0.119	
			15.	0.118	
60	1100	146	1.	0.103	12
			5.	0.115	
			15.	0.104	
120	1100	180	1.	0.108	12
			5.	0.105	
			15.	0.106	

verbessertem Korrosionsverhalten bei größerem Korn) auf.

#### 3.2.2.6 Kaltverformungszustände: 10-80%

Zur Untersuchung des Einflusses der Kaltverformung auf das Korrosionsverhalten in siedender Salpetersäure wurden - ausgehend von dem lösungsgeglühten (betrieblich lösungsgeglühten + 3 min, 1050° C/Wasser), 2 mm dicken Blechmaterial - Probenbleche des Verformungsgrads 10, 30, 50, 70 und 80% durch Kaltwalzen ohne Zwischenglühlung hergestellt. Aus den gewalzten Blechen wurden Proben in den Abmessungen 30 x 30 x 0.4-1.8 mm herausgeschnitten. In Tabelle 11 werden die Ergebnisse der Härtemessungen an den verformten Proben wiedergegeben.

Bei allen kaltverformten Proben lagen die gemessenen Abtragungsraten über die gesamte Versuchszeit bei etwa 0.10-0.11 mm x a<sup>-1</sup> (Abb.19, Tab.11). Damit ist das Korrosionsverhalten der verformten Bleche gegenüber dem unverformten Material als kaum verändert anzusehen (Abb.21, Tab.11).

Die metallographischen Untersuchungen zeigten in lokalen Bereichen, d.h. an vereinzelt Korngrenzen, den Beginn eines interkristallinen Angriffs (Abb.20).

#### Ergebnis:

Kein Einfluss der Kaltverformung auf das Korrosionsverhalten. Gleichbleibend geringfügiger Metallabtrag.

#### 3.2.2.7 Einfluss der Reaktionstemperatur: 90/120° C

Um abweichend vom genormten Huey-Prüfverfahren den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffs 1.4306s (ESU) in 65% Salpetersäure zu untersuchen, wurden Proben verschiedener thermischer Vorbehandlungen bei 90° C unter sonst gleichbleibenden Bedingungen untersucht.

**Tabelle 11:** Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s - ESU (Krupp Stahl Ch. Nr. 010457, 2 mm) in 65 % HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden. Einfluß der Kaltverformung.

Kalt- verformung	Härte (HV10) (Mittelwert)	Periode	Schichtdicken- bezogene Abtragsrate	Maximale Eindringtiefe nach 15 Perioden [µm]
[%]	[kp*mm <sup>-2</sup> ]		[mm*a <sup>-1</sup> ]	
ohne	130	1.	0.107	14
		5.	0.123	
		15.	0.122	
10	198	1.	0.105	18
		5.	0.106	
		15.	0.101	
30	269	1.	0.101	14
		5.	0.104	
		15.	0.102	
50	317	1.	0.100	14
		5.	0.105	
		15.	0.103	
70	350	1.	0.100	10
		5.	0.111	
		15.	0.109	
80	371	1.	0.100	8
		5.	0.113	
		15.	0.113	

3.2.2.7.1 Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht

+ 3 min, 1050° C/Wasser

Die Abtragungsgeschwindigkeit der bei 90° geprüften Proben lag über die Prüfdauer recht gleichmässig bei nur 11-14% der in siedender Salpetersäure (120° C) auftretenden Abtragungsgeschwindigkeit (Abb.22, Tab.12).

Tabelle 12:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.012
5.	0.012
15.	0.017

Diese Werte liegen bereits im Grenzbereich der Empfindlichkeit des o.g. bisher verwendeten Waagentyps. Bei metallographischer Untersuchung und mit Hilfe von Oberflächenaufnahmen konnte praktisch kein Korrosionsangriff nachgewiesen werden (Abb.23).

Ergebnis:

Angriff über die Prüfdauer gravimetrisch kaum nachweisbar. Leichte Oberflächenätzung.

3.2.2.7.2 Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min,

1050° C/Wasser + 1 h, 700° C/Wasser

Das bei 700° C geglühte Material zeigte in konz. HNO<sub>3</sub> bei 90° C keine höhere Abtragungsrate als das lösungsgeglühte Material; sie erreichte nur 10% des bei 120° C korrodierten geglühten Bleches (Abb.22, Tab.13).

Tabelle 13:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.012
5.	0.012
15.	0.019

Die metallographischen und die Oberflächen-Aufnahmen zeigten erste Spuren eines interkristallinen Angriffs (Abb.23).

Ergebnis:

Angriff über die Prüfdauer gravimetrisch kaum nachweisbar. Leichte Oberflächenätzung.

3.2.2.8 Einfluss der Salpetersäurekonzentration: 7/14.4 m

In Anlehnung an die im Auflöser der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen angewendete Säurekonzentration wurden unter Entschärfung der Korrosionsbedingungen Proben in verschiedenen Gefügezuständen einer 7-molaren (35.1%) Salpetersäure bei Siedetemperaturen von ca. 108° C (Abb.24) ausgesetzt. Im vorliegenden Fall wurde gegenüber dem bisherigen Vorgehen damit sowohl die HNO<sub>3</sub>-Konzentration als auch die Reaktionstemperatur abgesenkt.

3.2.2.8.1 Lösungsgeglühter Zustand: Betrieblich lösungsgeglüht  
+ 3 min, 1050° C/Wasser

In der siedenden 7 m Salpetersäure (108° C) wurden am lösungsgeglühten Material ganz geringe Abtragungsgeschwindigkeiten von max. 0.016 mm x a<sup>-1</sup> nachgewiesen. Die über 15 Perioden gemessenen Werte entsprachen 9-14% der Werte der Abtragungsgeschwindigkeit in siedender konzentrierter Salpetersäure (Abb.25, Tab.14).

Tabelle 14:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u> <u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>
1.	0.015
5.	0.007
15.	0.012

Am metallographischen Schliffbild und an Oberflächenaufnahmen konnte kein Korrosionsangriff nachgewiesen werden (Abb.26).

Ergebnis:

Angriff über die Prüfdauer gravimetrisch kaum nachweisbar.

3.2.2.8.2 Glühzustand: Betrieblich lösungsgeglüht + 3 min,  
1050° C/Wasser + 1 h, 700° C/Wasser

Das geglühte Material hatte in der siedenden 7 m Salpetersäure ebenfalls eine sehr niedrige Abtragungsrate. Sie erreichte nur 11-15% der in der

konzentrierten (14.4 m) Salpetersäure (Abb.25, Tab.15) gemessenen Werte.

Tabelle: 15

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u>
	<u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup> l )</u>
1.	0.017
5.	0.013
15.	0.020

Am metallographischen Schliffbild und durch Oberflächenaufnahmen konnte eine erste Andeutung von beginnendem interkristallinen Korrosionsangriff nachgewiesen werden (Abb.26).

Ergebnis:

Angriff über die Prüfdauer gravimetrisch kaum nachweisbar. Beginnende Korngrenzenätzung.

3.2.2.9 Einfluss von Cr (VI)-Ionenzusatz: 50/100 mg/l

Zur Verschärfung der Korrosionsbedingungen wurden der azeotropen Salpetersäure Cr(VI)-Ionen in Konzentrationen von 50 und 100 mg/l zugesetzt, sonst jedoch wurde wie üblich verfahren. Geprüft wurde lösungsgeglühtes Material. Seine Abtragungsraten lagen in einem breiten Streuband bei max. 1.2 (50 mg Cr(VI)/l) und 2.3 mm x a<sup>-1</sup> (100 mg Cr(VI)/l) (Abb.27, 28, Tab.16).

Tabelle 16:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u>	
	<u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>	
	50 mg Cr(VI)/l	100 mg Cr(VI)/l
1.	0.32	1.71
5.	0.55	1.39
15.	1.22	1.49

Die metallographischen Schliffbilder zeigen interkristalline Korrosion unter starker Herauslösung ganzer Kornverbände (Abb.29). Durch die starke Aufrauung konnte die ursprüngliche Lage der Oberfläche nicht mehr eindeutig bestimmt werden.

Ergebnis:

Hohe Abtragungsraten; kein Vorseilen der interkristallinen Korrosion.

3.2.2.10 Einfluss der Proben-Position: Flüssigkeit/Phasengrenze/Dampfraum

Bei diesen Untersuchungen wurde an dem betrieblich lösungsgeglühten, 2 mm dicken Blech unter den in 2.1.3 beschriebenen Bedingungen der Einfluss der Proben-Position in der Flüssigkeit, an der Phasengrenze und in dem Dampfraum auf die Korrosion in der siedenden konzentrierten Salpetersäure getestet. Dazu wurden die Proben jeweils hälftig in die Korrosionslösung eingetaucht, die andere Hälfte wurde im Dampfraum belassen. Weitere Proben wurden ganz im Dampfraum exponiert. Die an voll eingetauchten Proben gemessenen Werte (3.2.2.1) wurden zu Vergleichszwecken hinzugezogen.

Die Abtragungsraten der Proben im halb eingetauchten Zustand und die aus dem Dampfraum stiegen während der Prüfzeit von 15 Perioden von etwa 0.10 auf 0.14 mm x a<sup>-1</sup> (Abb.30, Tab.17) an und lagen damit nur geringfügig höher als die der voll eingetauchten Proben mit 0.10-0.12 mm x a<sup>-1</sup> (siehe 3.2.2.1).

Tabelle 17:

<u>Periode</u>	<u>Schichtdickenbez.</u>		
	<u>Abtragungsrate (mm x a<sup>-1</sup>)</u>		
	Flüssigkeit	Phasengrenze	Dampfraum
1.	0.104	0.101	0.103
5.	0.100	0.110	0.112
15.	0.124	0.139	0.135

Bei Betrachtung der Probe aus dem 2-Phasensystem konnte an der Grenze zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase ein dunkler Streifen festgestellt werden, in dessen Bereich sich jedoch kein verstärkter Angriff erkennen liess. Auch im Querschliff konnte auf den Flächen dieser Probe keine unterschiedliche Form des Korrosionsangriffs nachgewiesen werden. Die interkristalline Schädigungstiefe betrug nach 15 Perioden bei allen Proben maximal etwa 17 µm.

Ergebnis:

An den Proben im Dampfraum trat eine (gegenüber den in der flüssigen Phase exponierten Proben) nur geringfügig verstärkte Abtragungsrate auf.

3.3 Vergleich verschiedener Blechqualitäten des Werkstoffs 1.4306

Die oben beschriebenen Ergebnisse sind in Abb.31 im Vergleich zu den im

Huey-Test an anderen Blechqualitäten des Werkstoffs Nr.1.4306 ermittelten Resultaten /1/ dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Einzelergebnisse der über 15 Perioden gemessenen Abtragungsraten, die Angriffsart, wie auch die Tendenz des Gesamtverlaufs im wesentlichen Funktionen des Reinheits- und Homogenitätsgrades der Stähle sind. Es spiegelt sich in diesen Ergebnissen der durch metallurgische Massnahmen erzielte industrielle Erfolg wider. Es wurde nachgewiesen, dass hochreine und homogene austenitische Legierungen für industrielle Anwendung mit hoher Korrosionsbeständigkeit in Salpetersäure bereitgestellt werden können.

#### 4. Zusammenfassung

Die durch das Elektroschlack-Umschmelzverfahren hergestellte, zu Schmiede- und Blechmaterial verarbeitete Salpetersäurequalität des Werkstoffs Nr.1.4306 wurde auf Korrosionsbeständigkeit in Salpetersäure verschiedener Konzentration und Temperatur geprüft. Zusätzliche Untersuchungen waren dazu bestimmt, mögliche Einflüsse der Position der Probenahme am Schmiedematerial und des Schnittkantenanteils am Blechmaterial, sowie vorausgehender Glüh- und Verformungsbehandlungen zu messen.

Die in 65% Salpetersäure bei Siedetemperatur 120° C durchgeführten Untersuchungen ergaben im Fall des lösungsgeglühten Schmiedematerials (Ch.Nr.010785) eine sehr niedrige Abtragungsrate mit einer über die Reaktionszeit leicht ansteigenden Tendenz. Nach Glühbehandlung bei 700° C wurden um etwa 60% höhere Werte mit gleicher Anstiegstendenz gemessen. Das lösungsgeglühte Blechmaterial (Ch.Nr.010457) zeigte in beiden geprüften Dicken - also unabhängig vom exponierten Schnittkantenanteil der Gesamtoberfläche - eine gleichbleibend niedrige Abtragungsgeschwindigkeit und verhielt sich damit ähnlich gut wie das Schmiedematerial. Die Parameteruntersuchungen am 2mm Blechmaterial ergaben darüberhinaus, dass jeweils einstündige Glühbehandlungen bei 550 und 600° C keinen Einfluss auf die Korrosion hatten. Jedoch trat nach Glühung bei 650°-750° C ein mässiger Anstieg der Abtragungsrate auf. Kein Einfluss hingegen ging von einer thermischen Auslagerung bei 950° C aus. Die Prüfung verschieden lang bei 1050 und 1100° C geglühten, z.T. grobkörnigen Materials von 65-180 µm mittleren Korndurchmessers ergab nur geringfügig unterschiedliche Abtragswerte. Kaltverformung (10-80%) des lösungsgeglühten Materials hatte keine Veränderung der Abtragungsrate zur Folge. Auch trat am Blechmaterial keine seigerungsbedingte Selektivkorrosion in Walzrichtung auf, was bei normal erschmolzenem Material durchaus der Fall sein kann. Ein wesentlicher Einfluss der Probenposition in der flüssigen Phase, an der Phasengrenze und im Dampfraum auf die Korrosion wurde nicht beobachtet.

In 65% Salpetersäure von 90° C wurden an Blechmaterial in allen geglühten Zuständen Abtragungsraten gemessen, die etwa 85-90% niedriger als in der siedenden 65% Salpetersäure lagen. In 7-molarer, bei 108° C siedender Salpetersäure wurden um etwa 85-90% niedrigere Abtragungsraten als in der bei 120° C siedenden 65% HNO<sub>3</sub> gemessenen. Cr(VI)-Ionenzusätze zur azeotropen Salpetersäure führten, wie bei austenitischen CrNi-Stählen stets der Fall, zu wesentlich verstärkten Abtragungsraten.

#### 5. Danksagung

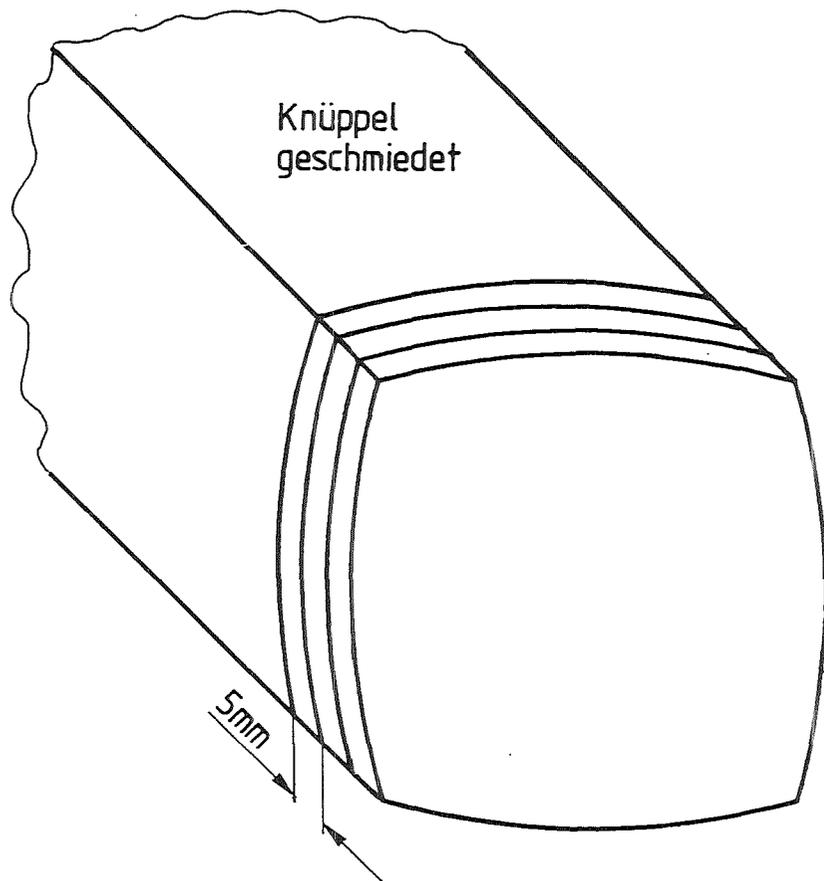
Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. H.E. Bock, Krupp Stahl AG in Siegen für das zu den vorliegenden Untersuchungen freundlicherweise überlassene Schmiede- und Blechmaterial.

Bester Dank gilt gleichermassen Frau B. Bennek-Kammerichs, Herrn P. Graf und Herrn H. Zimmermann für die umfangreichen metallographischen Arbeiten, Frau Dipl.-Ing.(FH) E. Materna-Morris für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und Frau Dr. Ch. Adelhelm für die Durchführung der chemischen Analysen.

Auch sei den Herren Dipl.-Ing. H.E. Bock, Krupp Stahl AG in Siegen und Dr. E.-M. Horn, Bayer AG in Leverkusen für die Hinweise zur Erstellung dieser Arbeit gedankt.

6. Literatur

- /1/ E.-M. Horn, persönliche Mitteilungen
- /2/ A. Desestret, G. Gay, P. Soullignac,  
25. Colloquium on Metallurgy, "Recent developments in metal and  
alloy fabrication", Saclay (F), 23/25.6.1982
- /3/ F. Pawlek  
Metallhüttenkunde,  
W. de Gruyter Verlag, Berlin-New York (1983)  
156-158
- /4/ R. Kraft, S. Leistikow, E. Pott  
KfK 3609 (1983)
- /5/ S. Bernhardson, I. McGurn,  
9th Intern. Congress on Metallic Corrosion, Toronto (CDN),  
Vol. 2 (1985) 627-635
- /6/ G. Hochörtler, E.-M. Horn,  
8th Intern. Congress on Metallic Corrosion, Mainz (F.R.G.),  
Vol. 2 (1981) 1447-1452
- /7/ R. Kraft, S. Leistikow, E. Pott  
KfK 3802 (1984)
- /8/ S. Leistikow, R. Kraft, R. Simon  
KfK 3740 (1984)
- /9/ Stahl-Eisen-Prüfblatt 1870 (1979) / DIN 50921 (1984)



A = Außenzone des Schmiedematerials  
 J = Innenzone des Schmiedematerials  
 Probenabmessungen = 25 × 25 × 5 mm

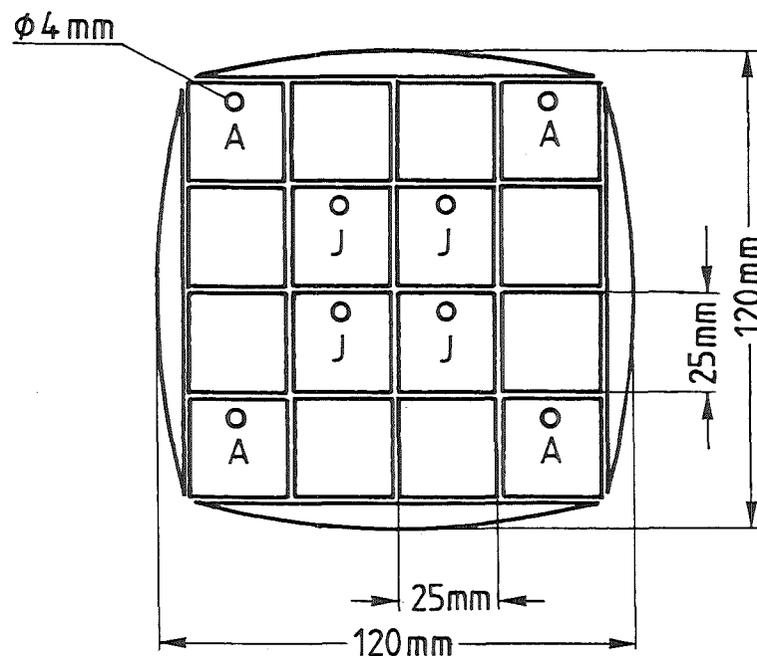
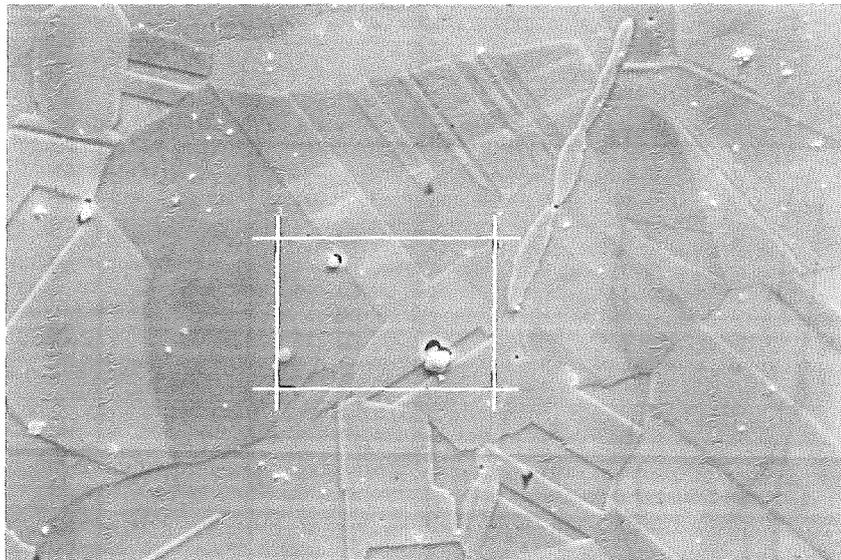


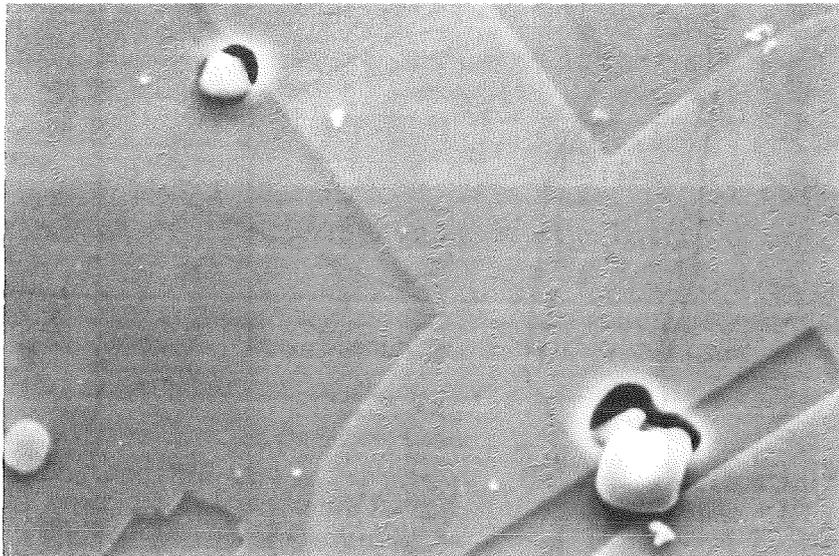
Abb. 1



Probenahme und -abmessungen von Schmiedematerial des Werkstoffs 1.4306s(ESU)  
 (Krupp St., Ch.Nr.010785)



— 20  $\mu\text{m}$



— 5  $\mu\text{m}$

Abb. 2



Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Einschlüsse in der Matrix von lösungsgeglühtem Schmiedematerial. ( Krupp Stahl ) ( Ch.Nr.010785, 3',1050°C ) - Geätzter Querschliff-

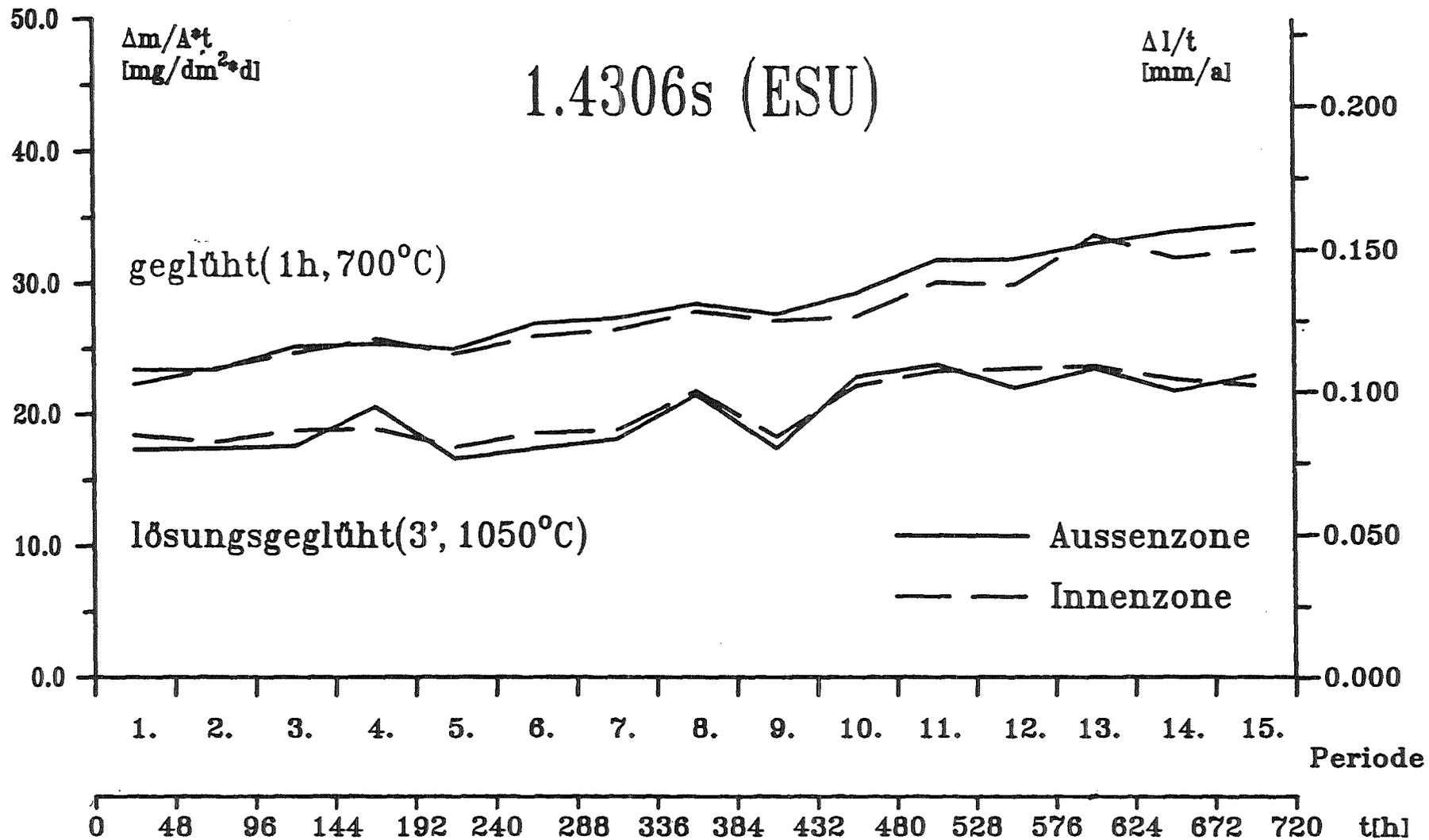


Abb. 3 Korrosionsuntersuchungen an Schmiedematerial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr. 010785) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)

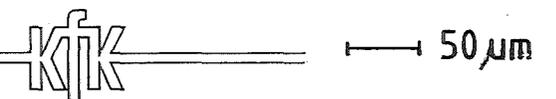
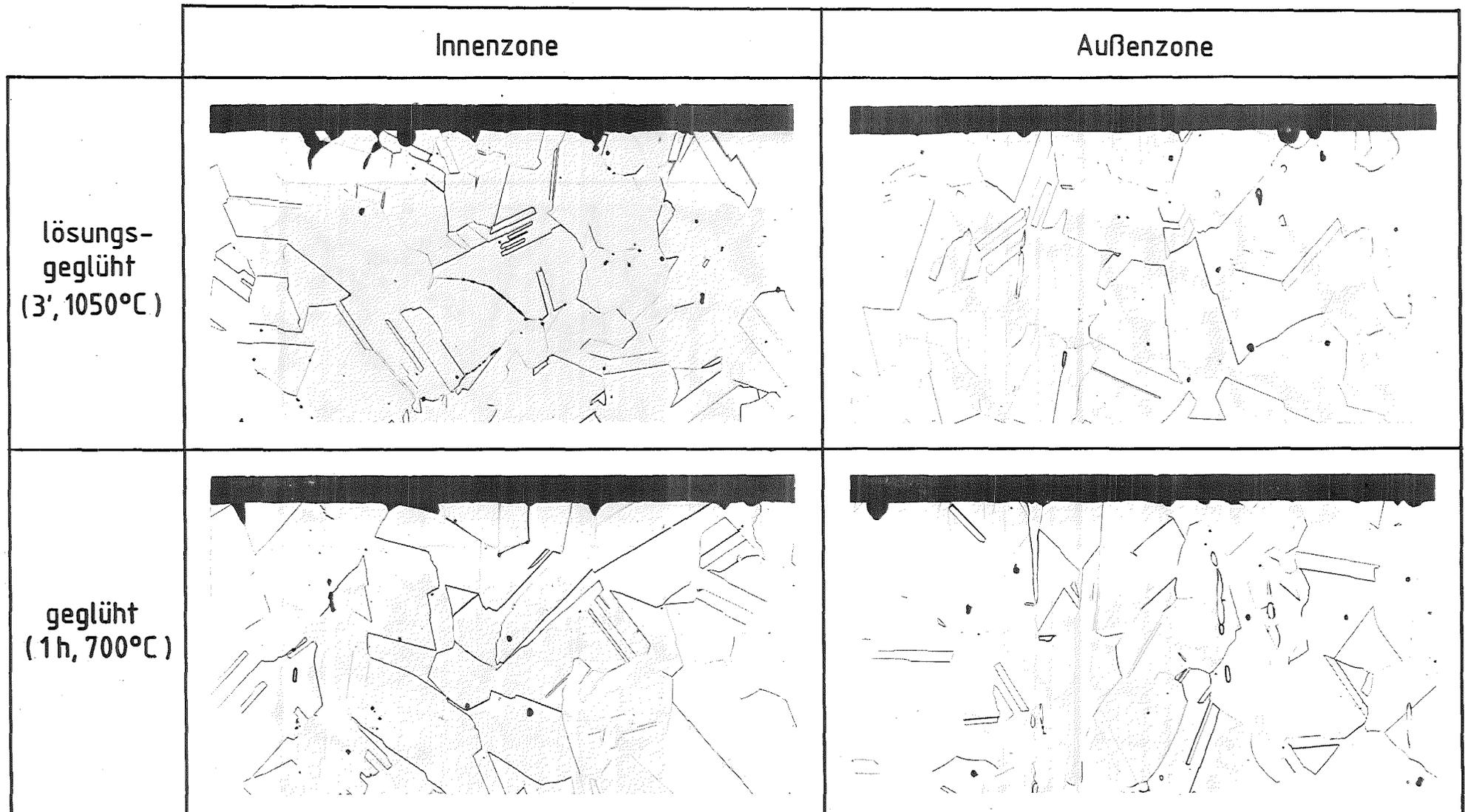
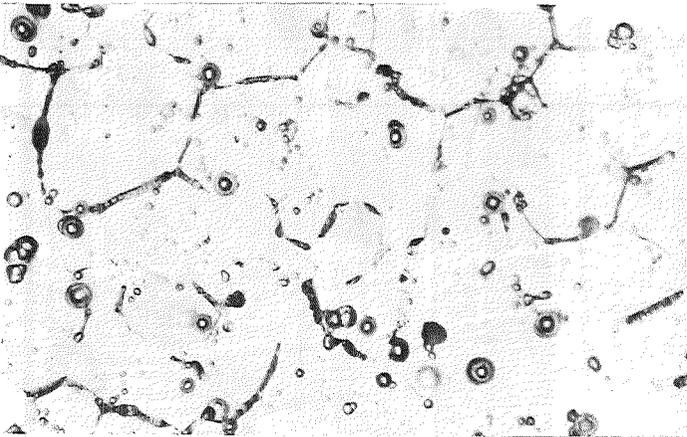
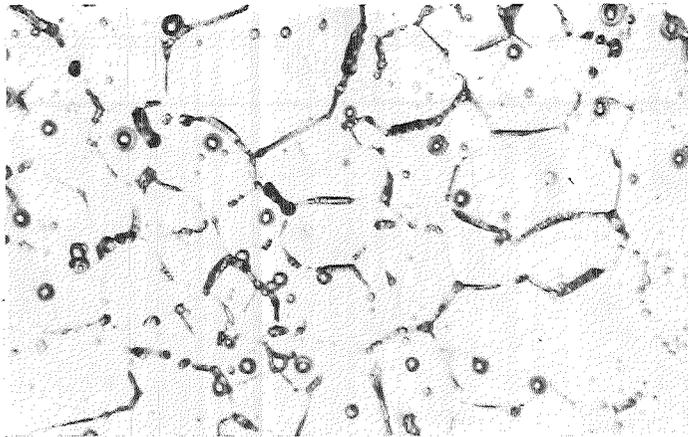
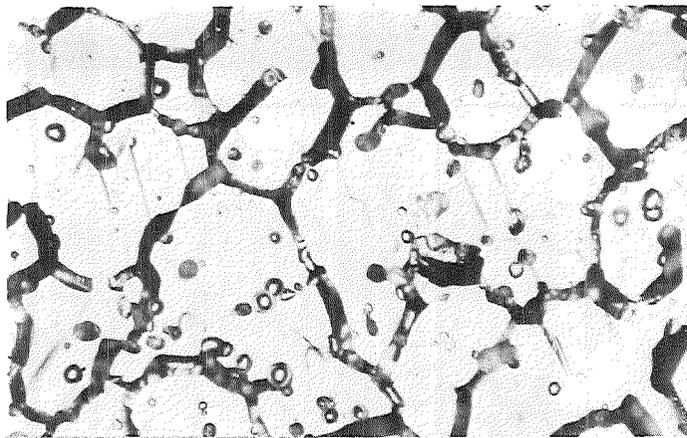
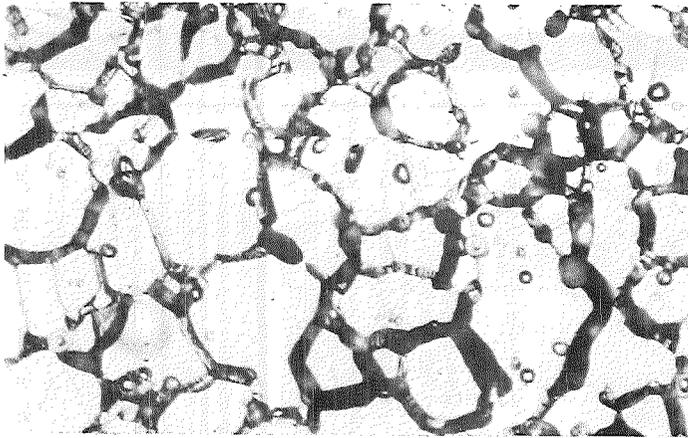


Abb. 4

Korrosionsuntersuchungen an Schmiedematerial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010785) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)

	Innenzone	Außenzone
lösungs- geglüht (3', 1050°C)		
geglüht (1h, 700°C)		

KJK  50 μm

Abb. 5  
 Korrosionsuntersuchungen an Schmiedematerial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010785)  
 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden). - Oberflächenaufnahmen -

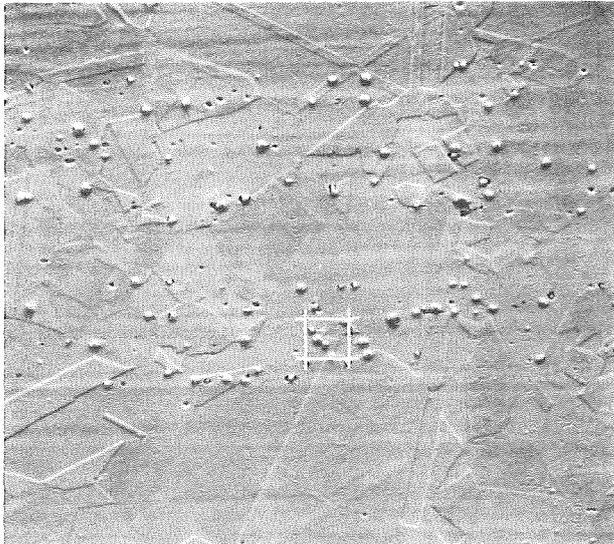


— 50 μm

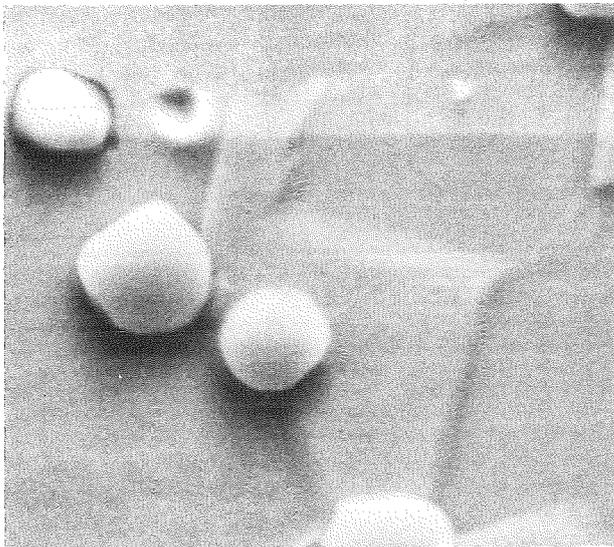
KIK

Abb. 6

Korrosionsuntersuchungen an Schmiedematerial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010785) im geglähten Zustand (1h, 700°C) (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden). Lokalkorrosion im Bereich der Außenzone.



— 50 µm

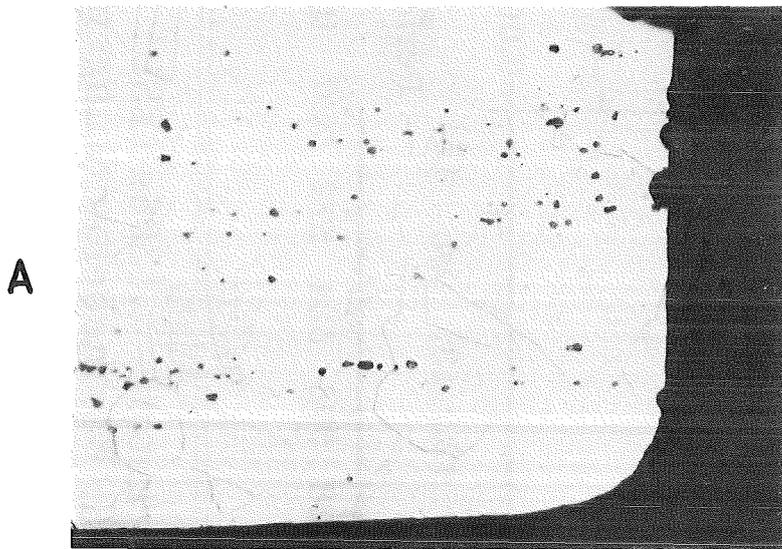


— 3,3 µm



Abb. 7

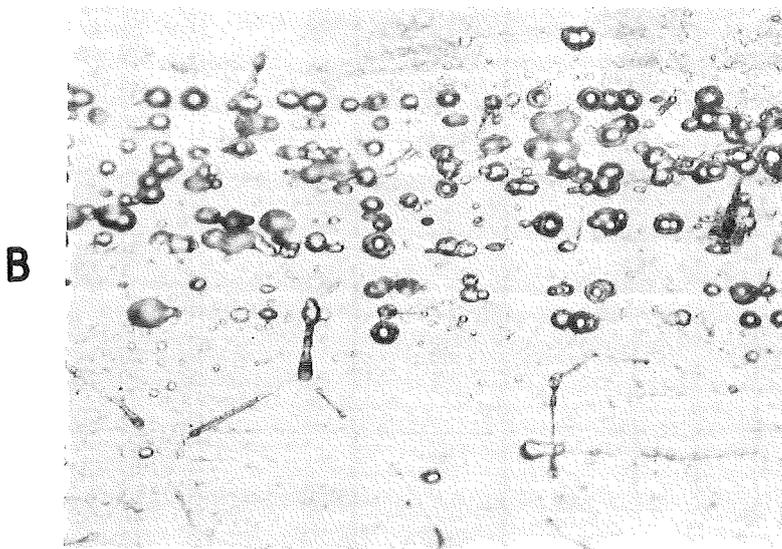
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Einschlüssen in der Matrix von lösungsgeglühtem Blechmaterial (Krupp St., Ch.Nr.010457, 10mm)  
- Geätzter Querschliff -



Querschliff nach  
Korrosion und Ätzung

← Stirnseite

↑  
Oberfläche



Oberflächenaufnahme  
der Stirnseite nach  
Korrosion

— 50 μm

KfK

Abb. 8

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
(Krupp St., Ch.Nr.010457, 10 mm) im lösungsgeglühten Zustand.

(65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)

- Einschlüsse und zugehörige Grübchen nach lokaler Auflösung -

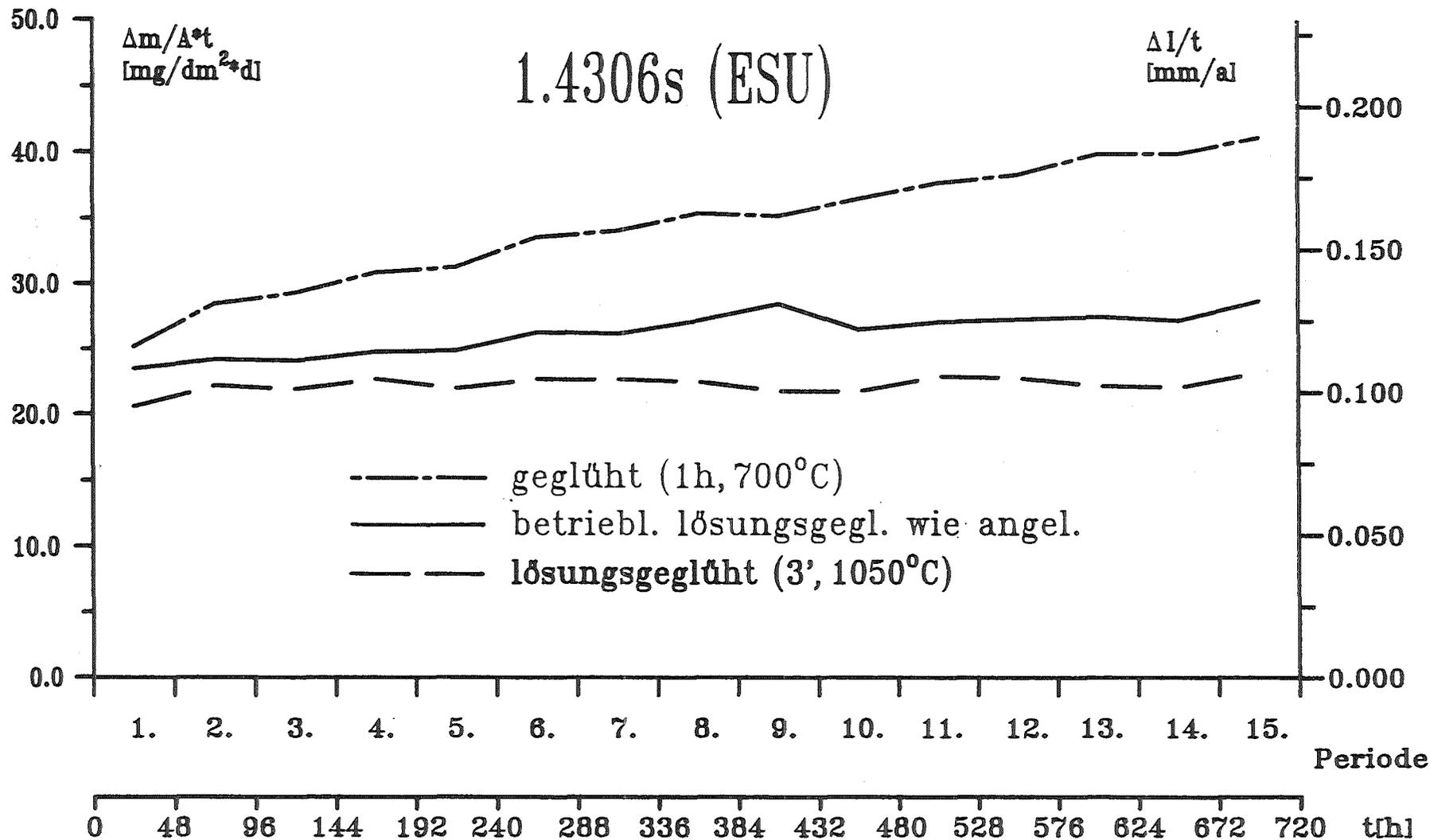
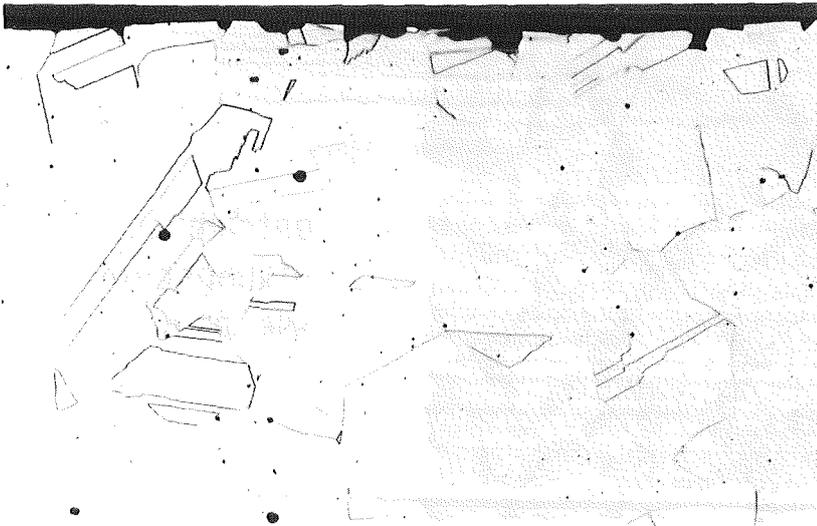


Abb. 9

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 10 mm) nach unterschiedl. Wärmebehandlungen (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)

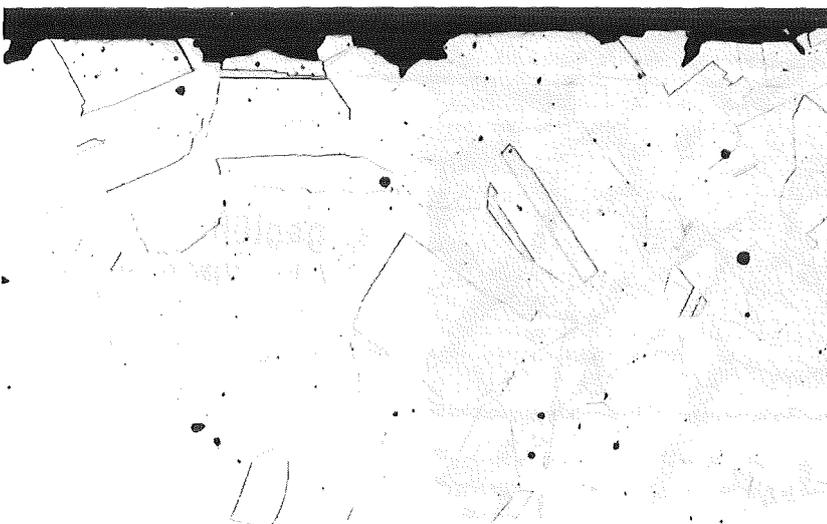




betrieblich  
lösungsgeglüht,  
wie angeliefert



lösungsgeglüht  
(3', 1050°C)



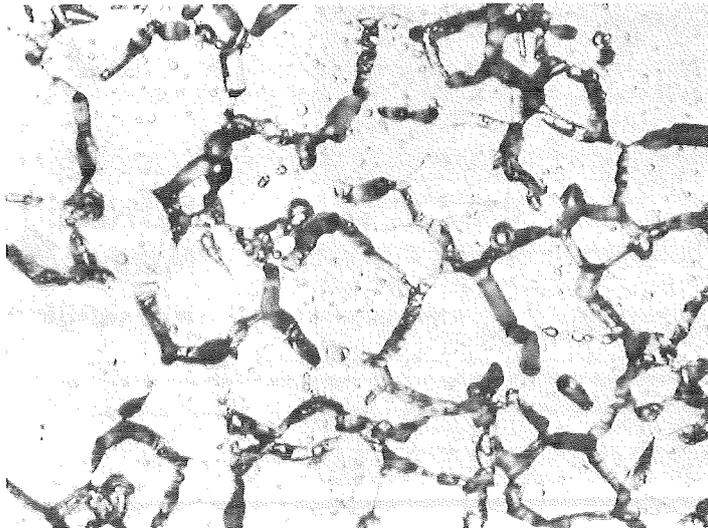
geglüht  
(1h, 700°C)

— 50 μm

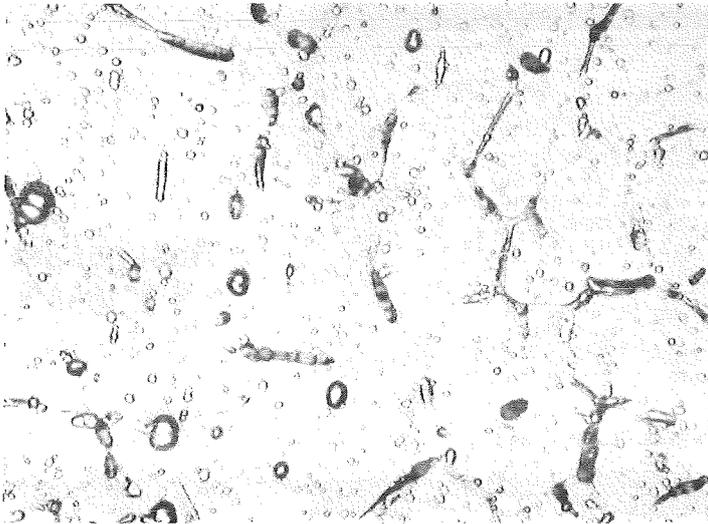


Abb. 10

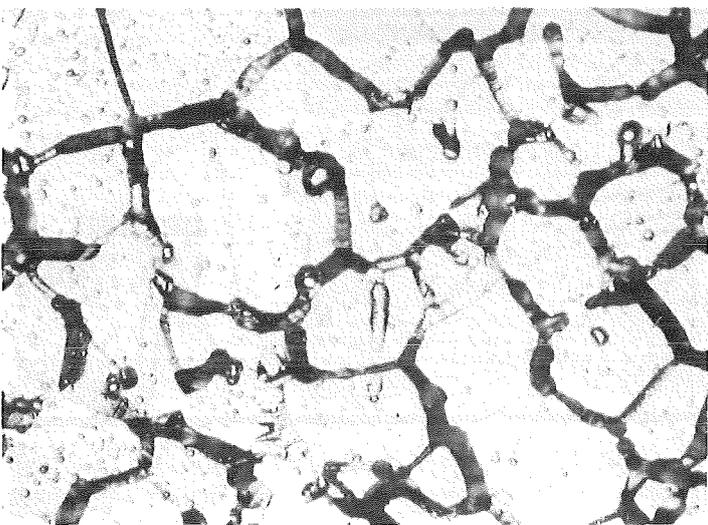
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
(Krupp St., Ch.Nr.010457, 10 mm) nach unterschiedl. Wärmebehandlungen.  
( 65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden )



betrieblich  
lösungsgeglüht,  
wie angeliefert



lösungsgeglüht  
( 3', 1050°C )



geglüht  
( 1h, 700°C )

— 50 μm



Abb. 11

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
(Krupp St., Ch.Nr.010457, 10 mm) nach unterschiedl. Wärmebehandlungen.  
(65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden) - Oberflächenaufnahmen -

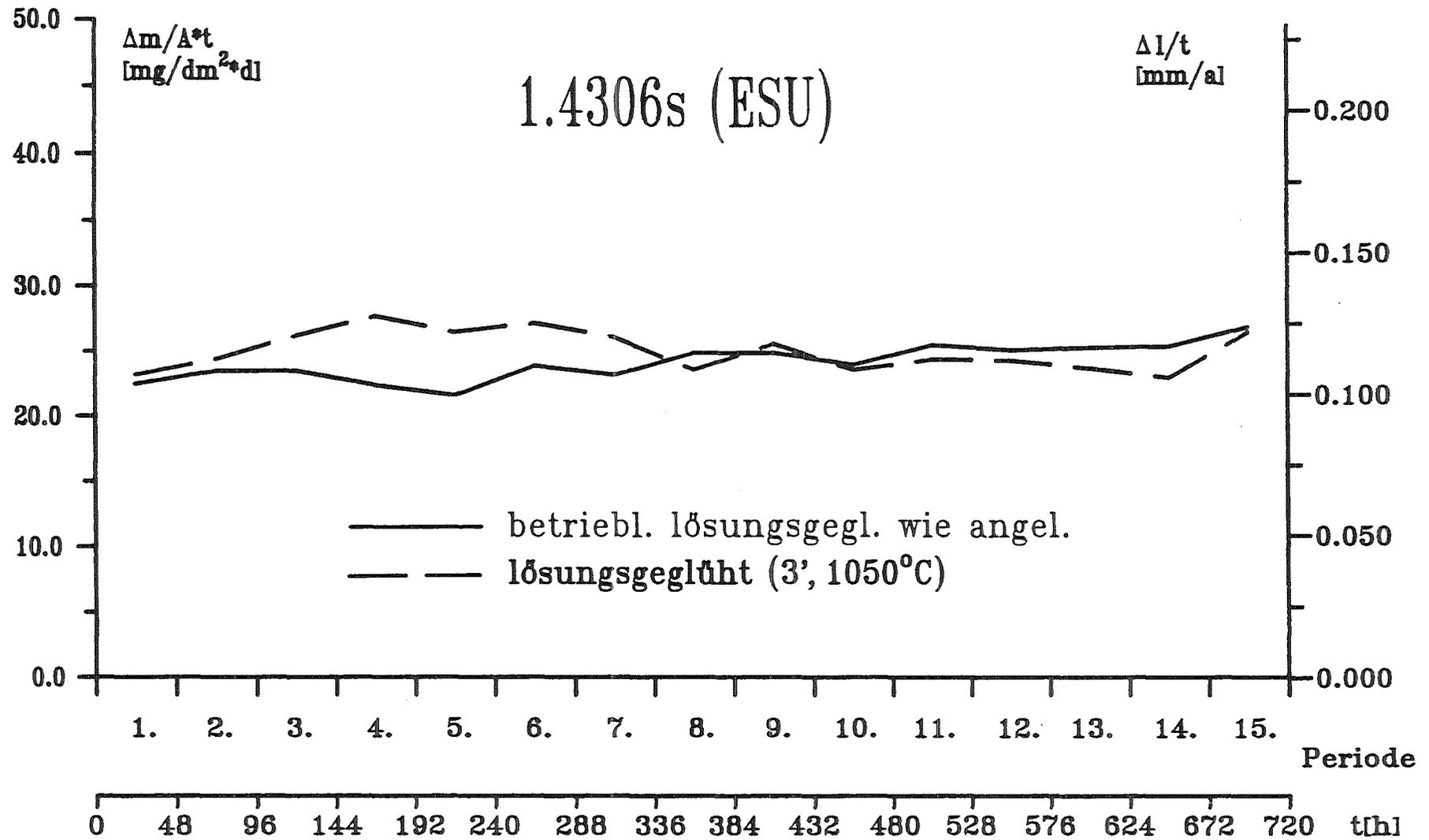
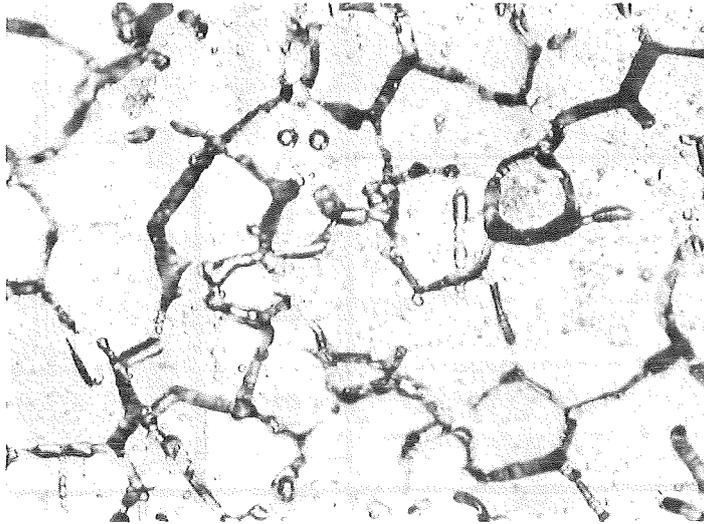
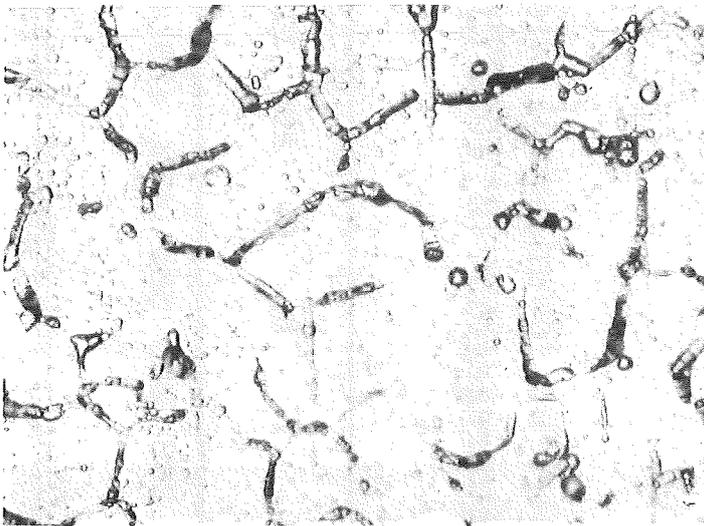


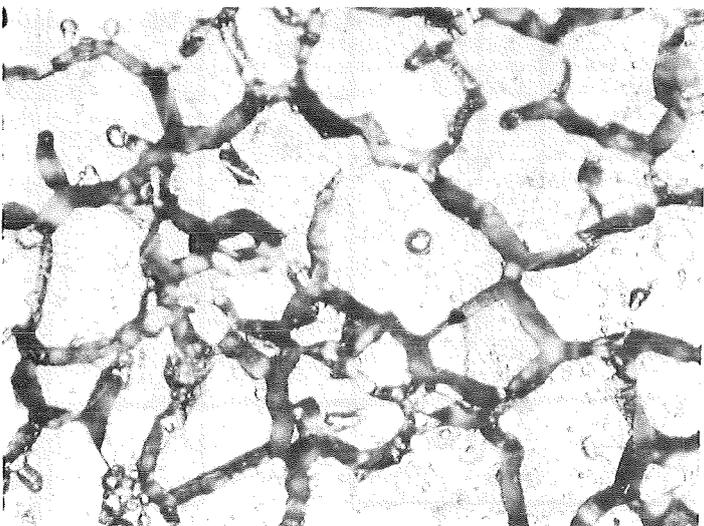
Abb. 12 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
 (Krupp St., Ch.Nr. 010457, 2 mm) nach unterschiedl. Wärmebehandlungen.  
 (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)



betriebl  
lösungsgeglüht,  
wie angeliefert



lösungsgeglüht  
(3', 1050°C)



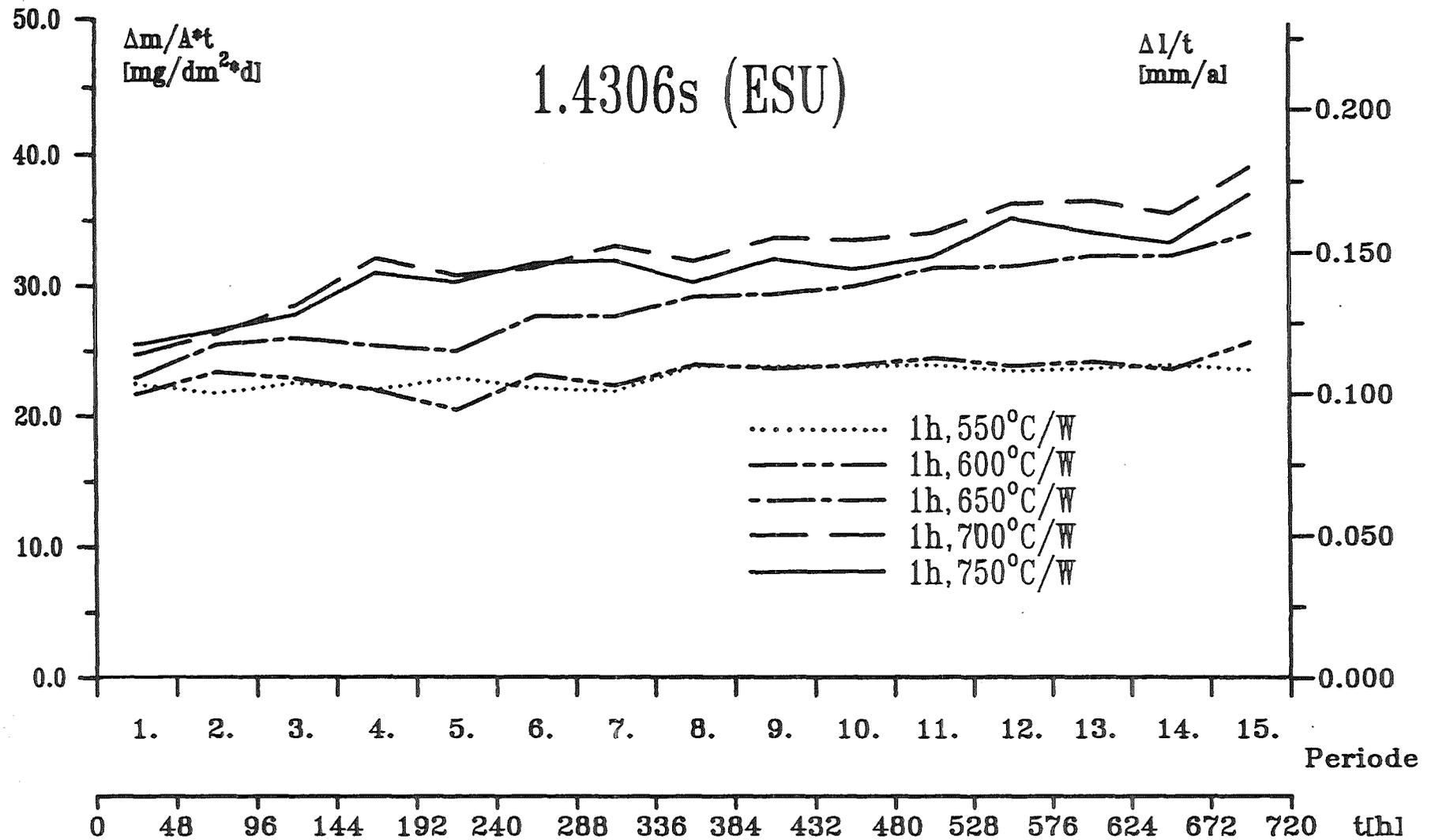
geglüht  
(1h, 700°C)

— 50 μm



Abb. 13

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden) - Oberflächenaufnahmen -

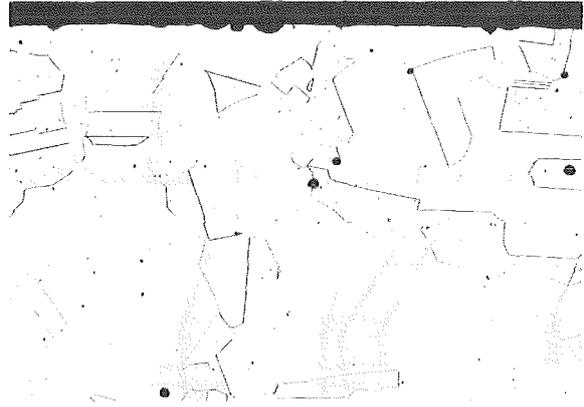


KfK

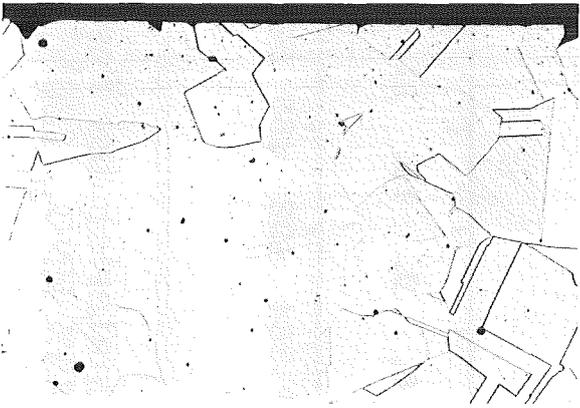
Abb. 14 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
 (Krupp St., Ch.Nr. 010457, 2 mm). (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)  
 —Einfluss von zusätzl. Glühungen—



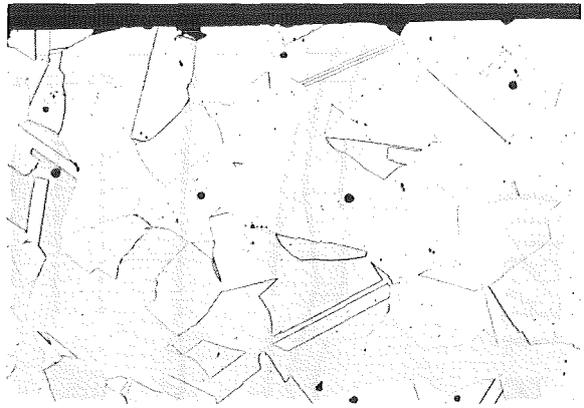
Anlieferung



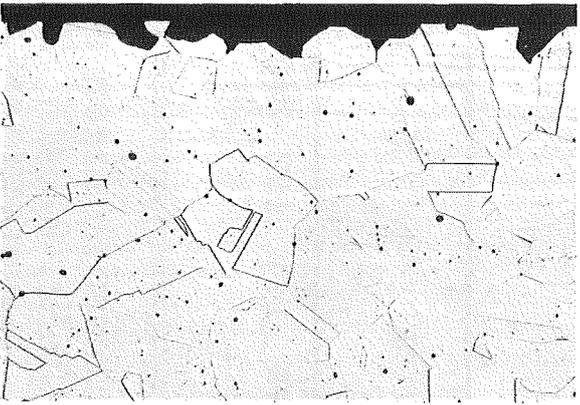
3 min, 1050°C/H<sub>2</sub>O



1 h, 600°C/H<sub>2</sub>O



1 h, 650°C/H<sub>2</sub>O



1 h, 700°C/H<sub>2</sub>O



1 h, 750°C/H<sub>2</sub>O

KfK

Abb. 15

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
(Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)

- Einfluß zusätzlicher Glühungen -

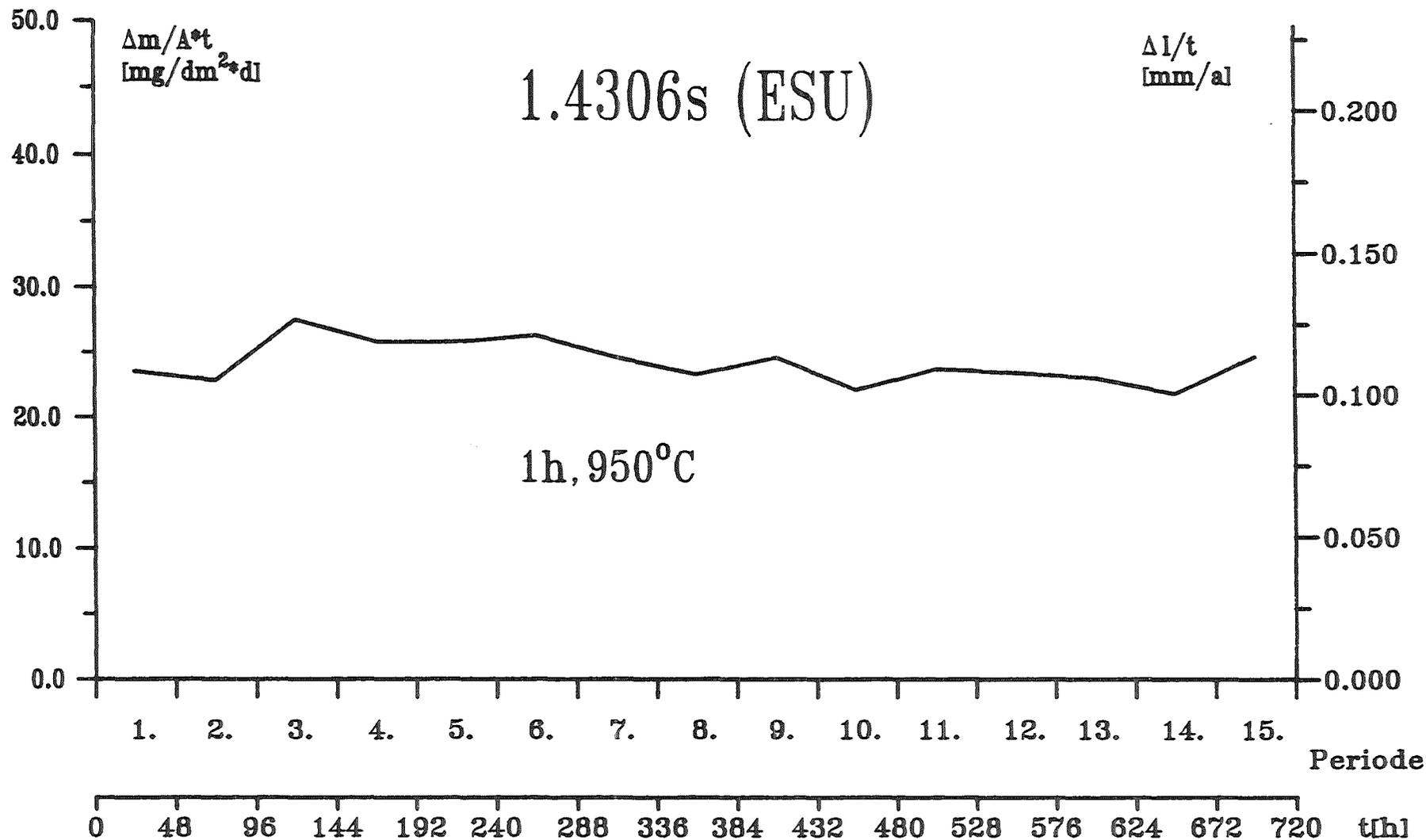


Abb. 16 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr. 010457, 2 mm) nach Glühung (1h, 950°C). (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)



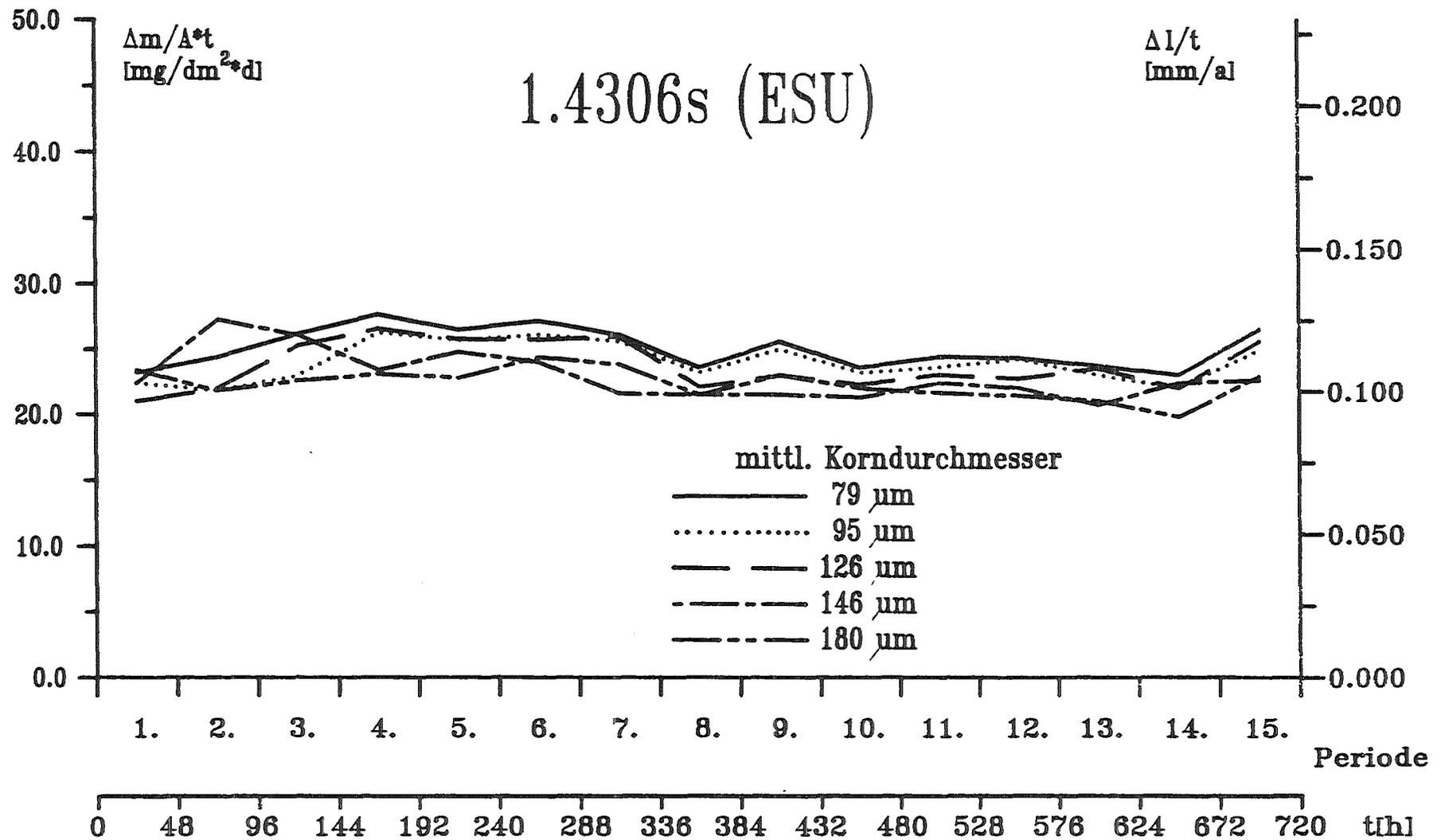
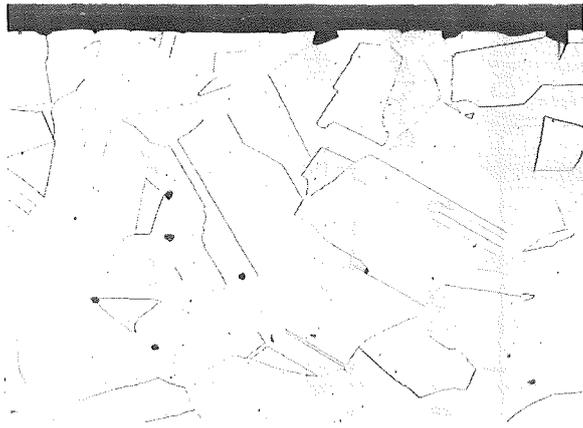


Abb. 17 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm). - Einfluss der Korngrösse - (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)





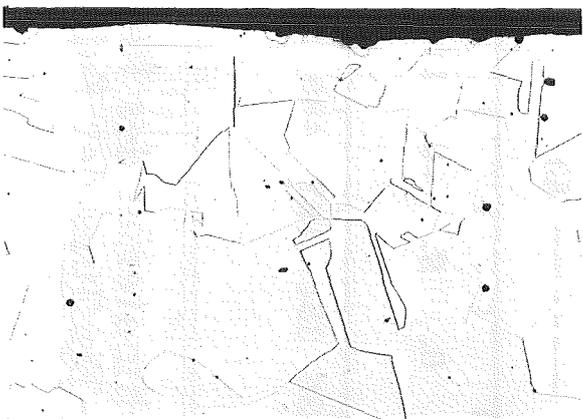
Anlieferung

Korn- $\phi$  65  $\mu\text{m}$



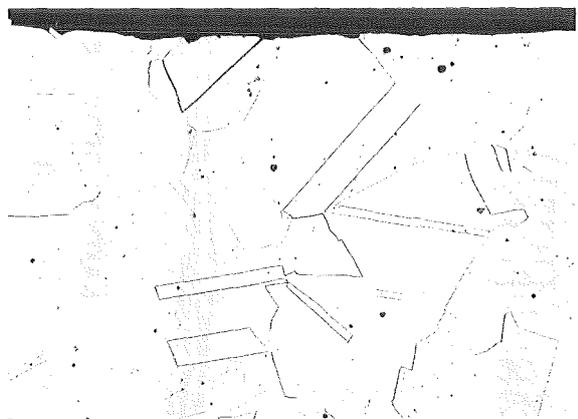
1 h, 950°C/H<sub>2</sub>O

Korn- $\phi$  99  $\mu\text{m}$



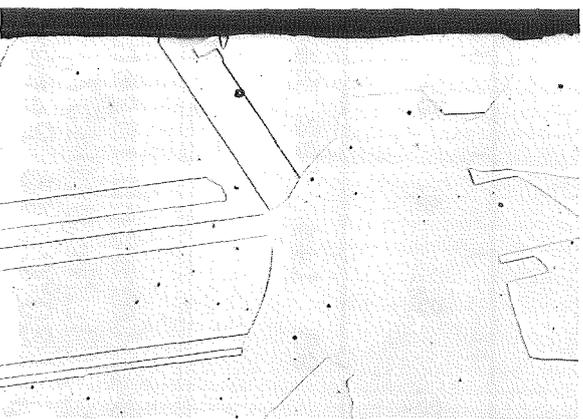
10 min, 1100°C/H<sub>2</sub>O

Korn- $\phi$  95  $\mu\text{m}$



30 min, 1100°C

Korn- $\phi$  126  $\mu\text{m}$



1 h, 1100°C

Korn- $\phi$  146  $\mu\text{m}$



2 h, 1100°C

Korn- $\phi$  180  $\mu\text{m}$



100  $\mu\text{m}$

Abb. 18

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
(Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)  
- Einfluß der Korngröße -

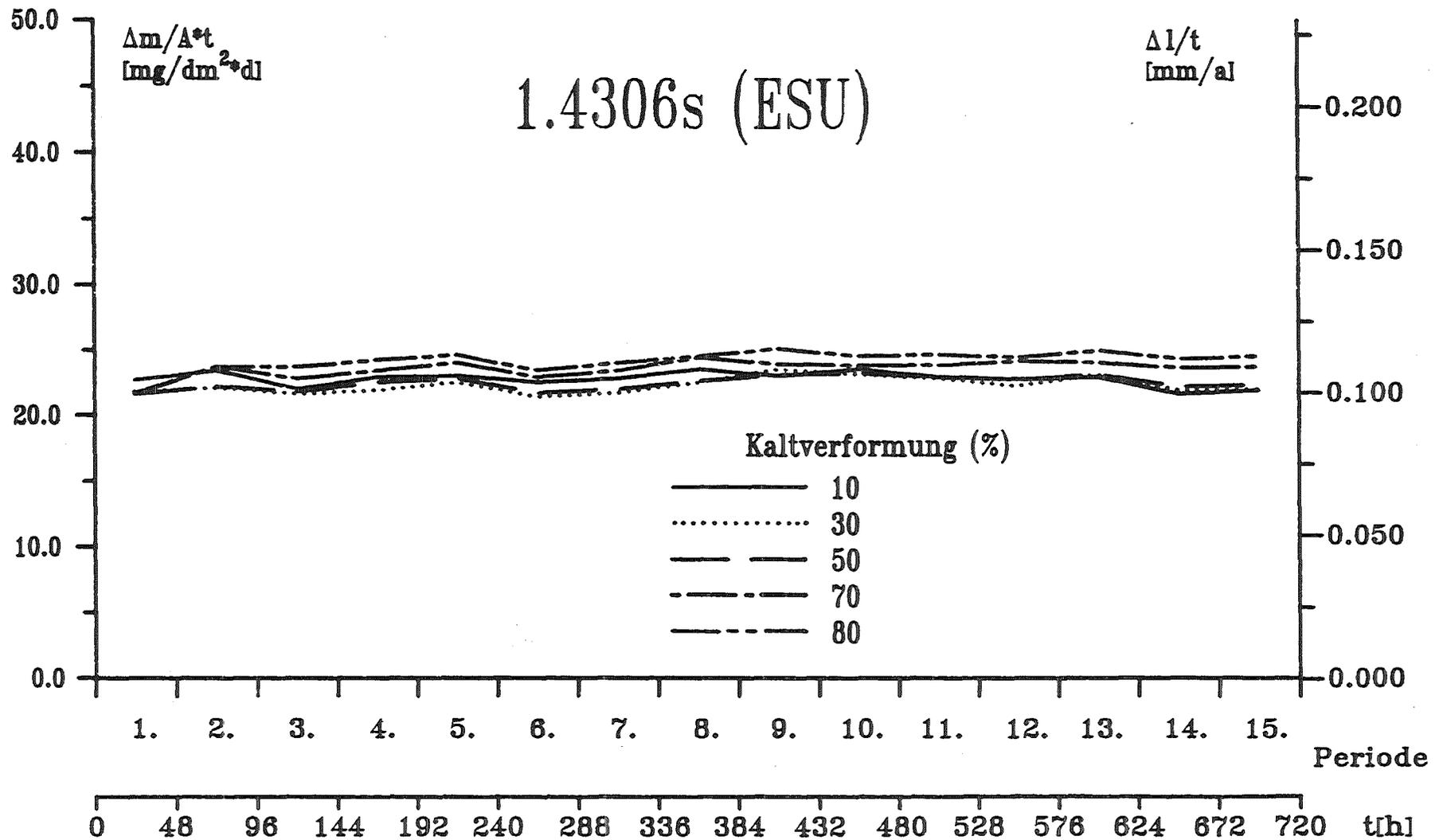
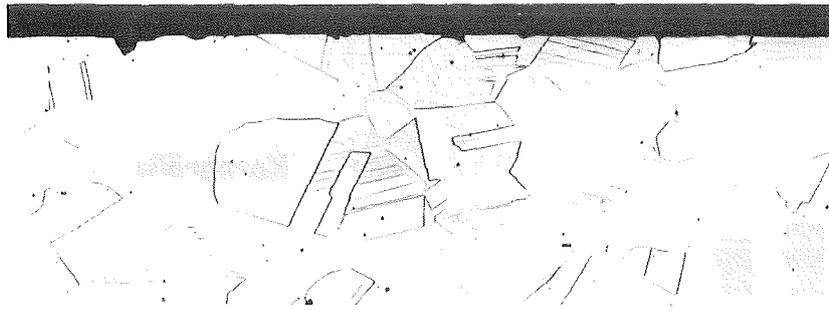
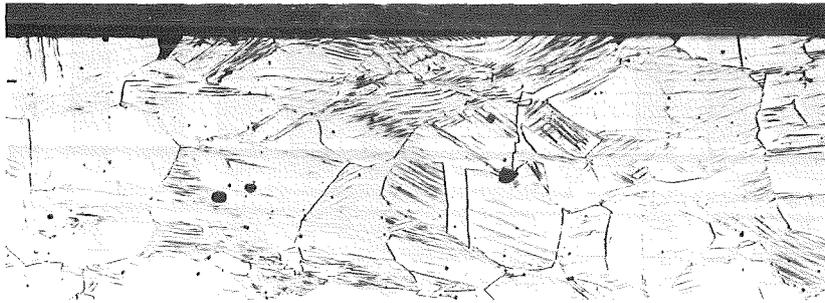


Abb. 19 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm). - Einfluss der Kaltverformung. (65%  $\text{HNO}_3$ , 120°C, 15 Perioden)

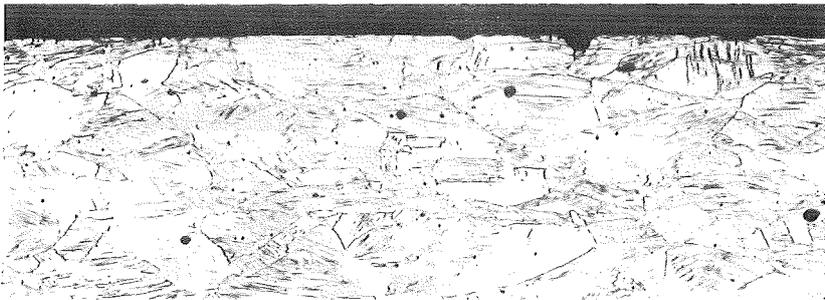




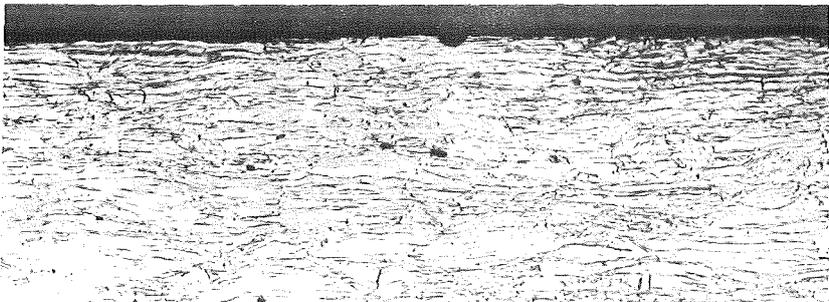
10% KV



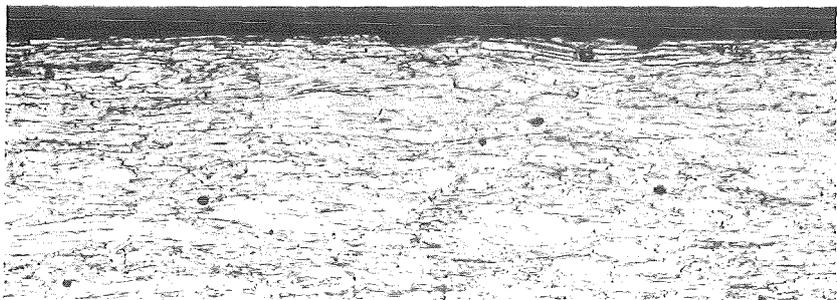
30% KV



50% KV



70% KV



80% KV

— 50 μm

KfK

Abb. 20

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
(Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) in Abhängigkeit von Kaltverformung.  
( 65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden )

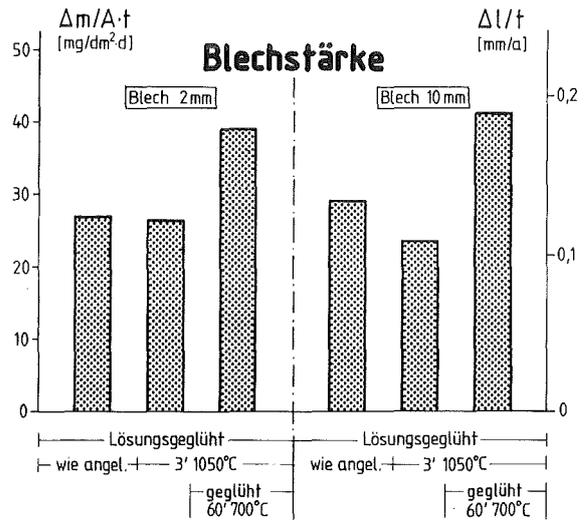
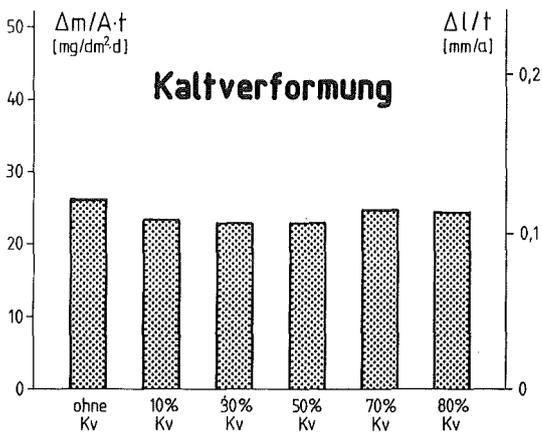
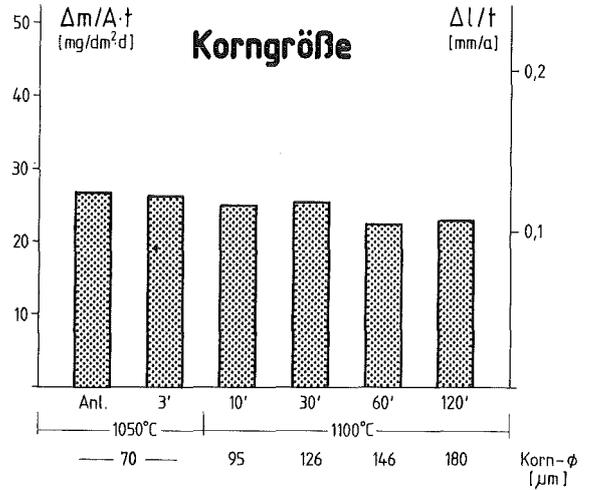
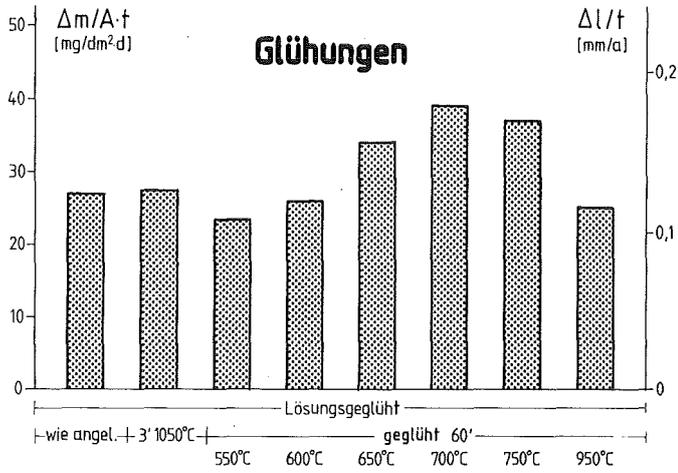


Abb. 21

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) der Krupp Stahl AG. Einfluß verschiedener Ausgangs- resp. Vorbehandlungszustände. ( 65 % HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15. Periode )

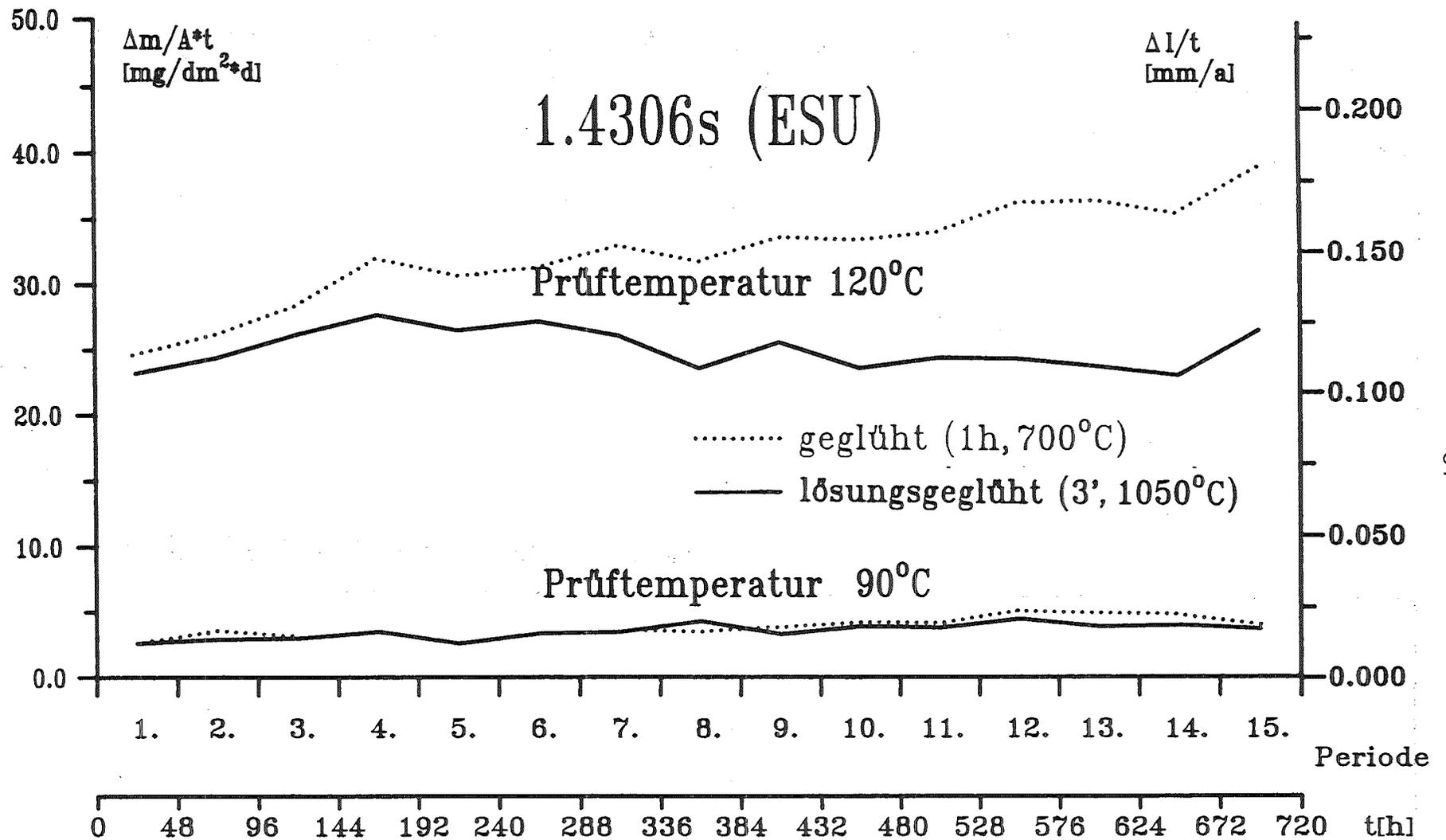
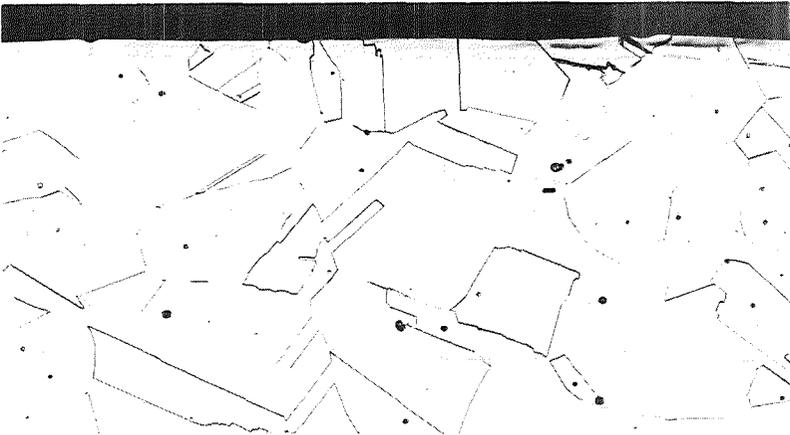
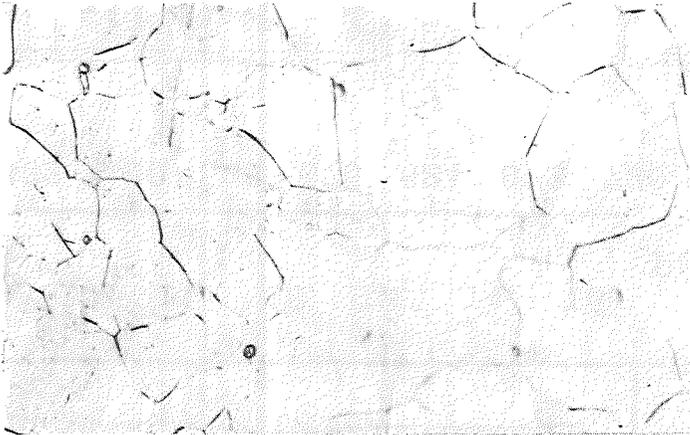
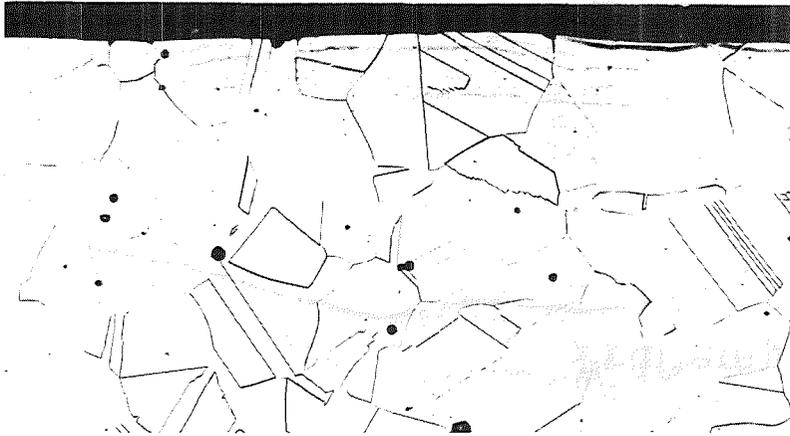
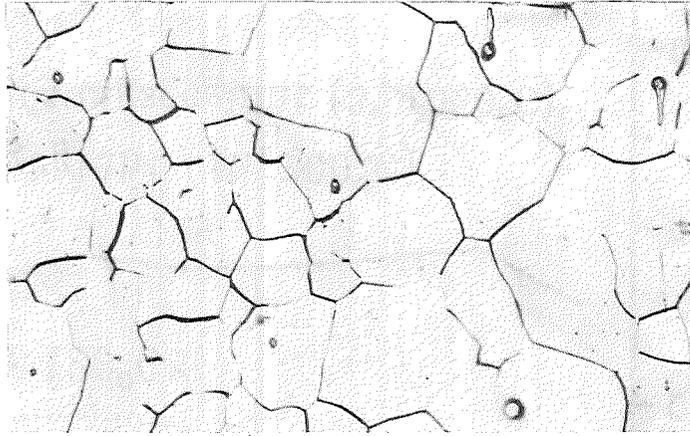


Abb. 22

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp-St., Ch.Nr.010457, 2 mm) nach unterschiedl. Wärmebehandlungen. (65% HNO<sub>3</sub>, 90/120°C, 15 Perioden) —Einfluss der Prüftemperatur—



HNO <sub>3</sub> 14,4m 90°C	Querschliff	Oberfläche
lösungs- geglüht (3', 1050°C)		
geglüht (1h, 700°C)		

KfK

— 50 μm

Abb. 23

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. (65%= 14,4m HNO<sub>3</sub>, 90°C, 15 Perioden.)

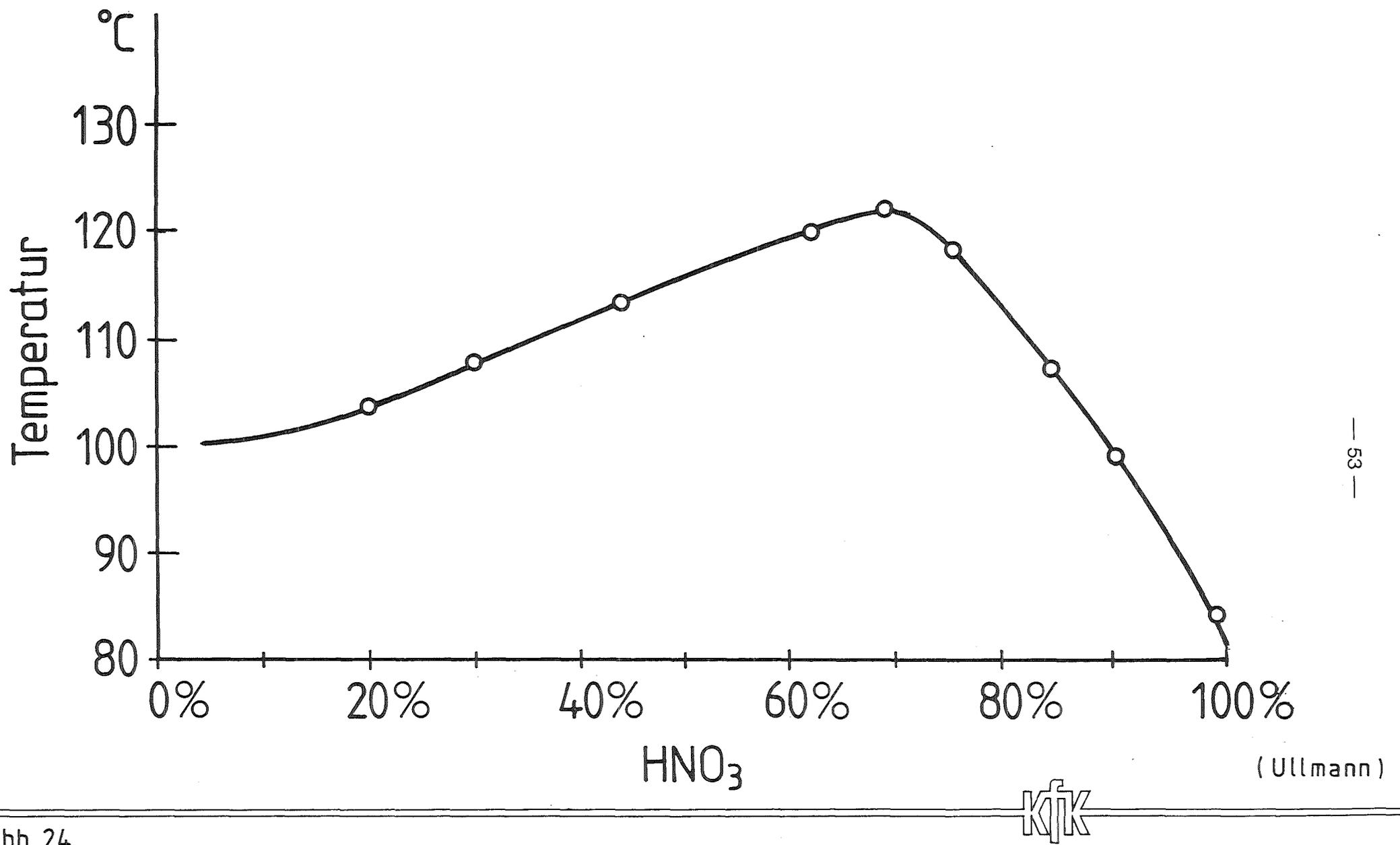


Abb. 24

Siedepunkte von Salpetersäure in Abhängigkeit von der Konzentration

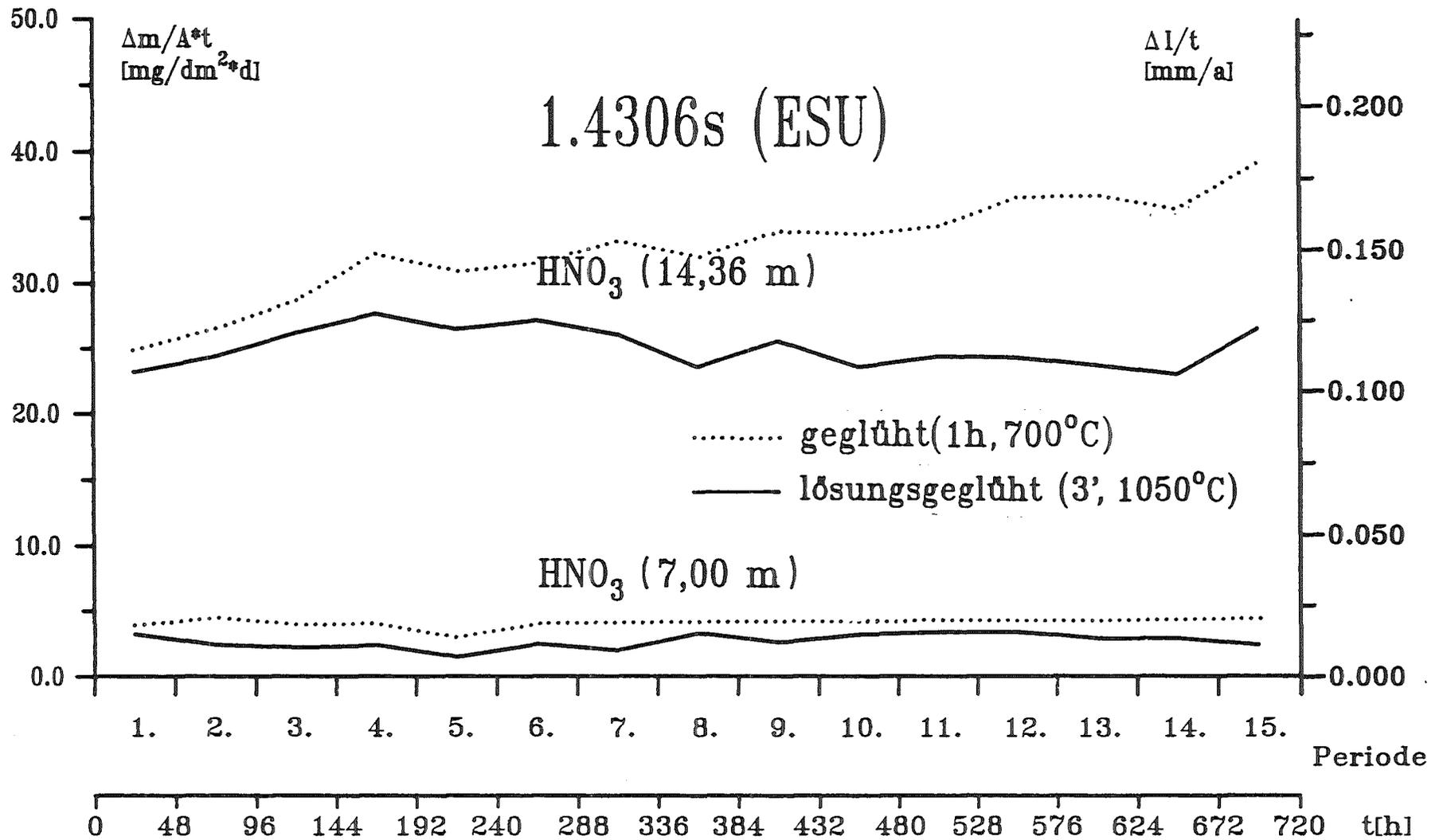
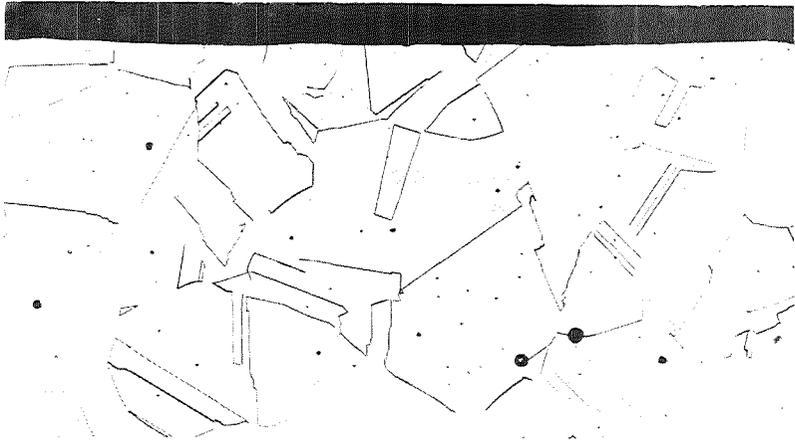
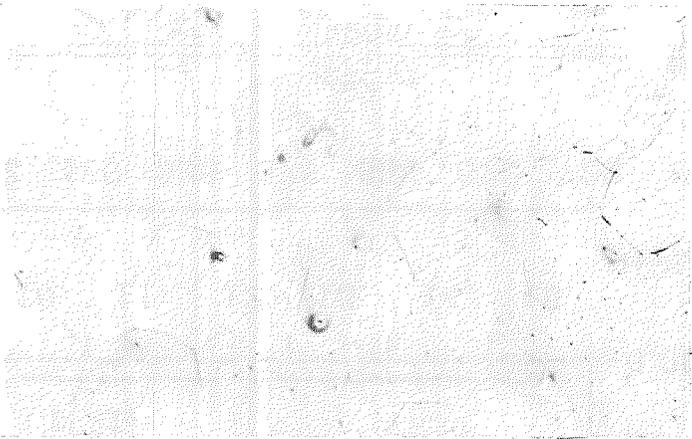
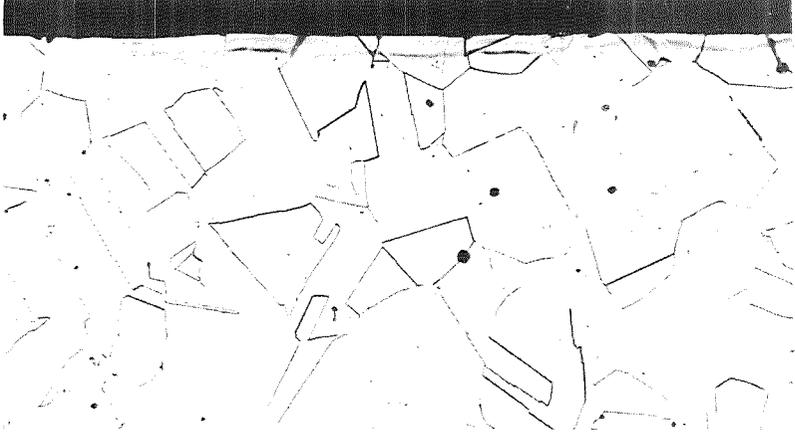
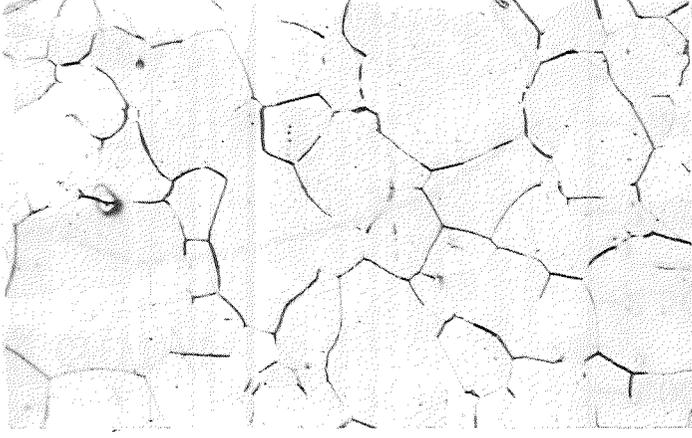


Abb. 25 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) nach unterschiedl. Wärmebehandlungen. (7/14,4m HNO<sub>3</sub>, 108/120°C, 15 Perioden) —Einfluss der HNO<sub>3</sub>-Konzentration—

HNO <sub>3</sub> 7 m 108°C	Querschliff	Oberfläche
lösungs- geglüht (3', 1050°C)		
geglüht (1h, 700°C)		

kfk ———— |———| 50 μm

Abb. 26

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen. (35,1% = 7 m HNO<sub>3</sub>, 108°C, 15 Perioden)

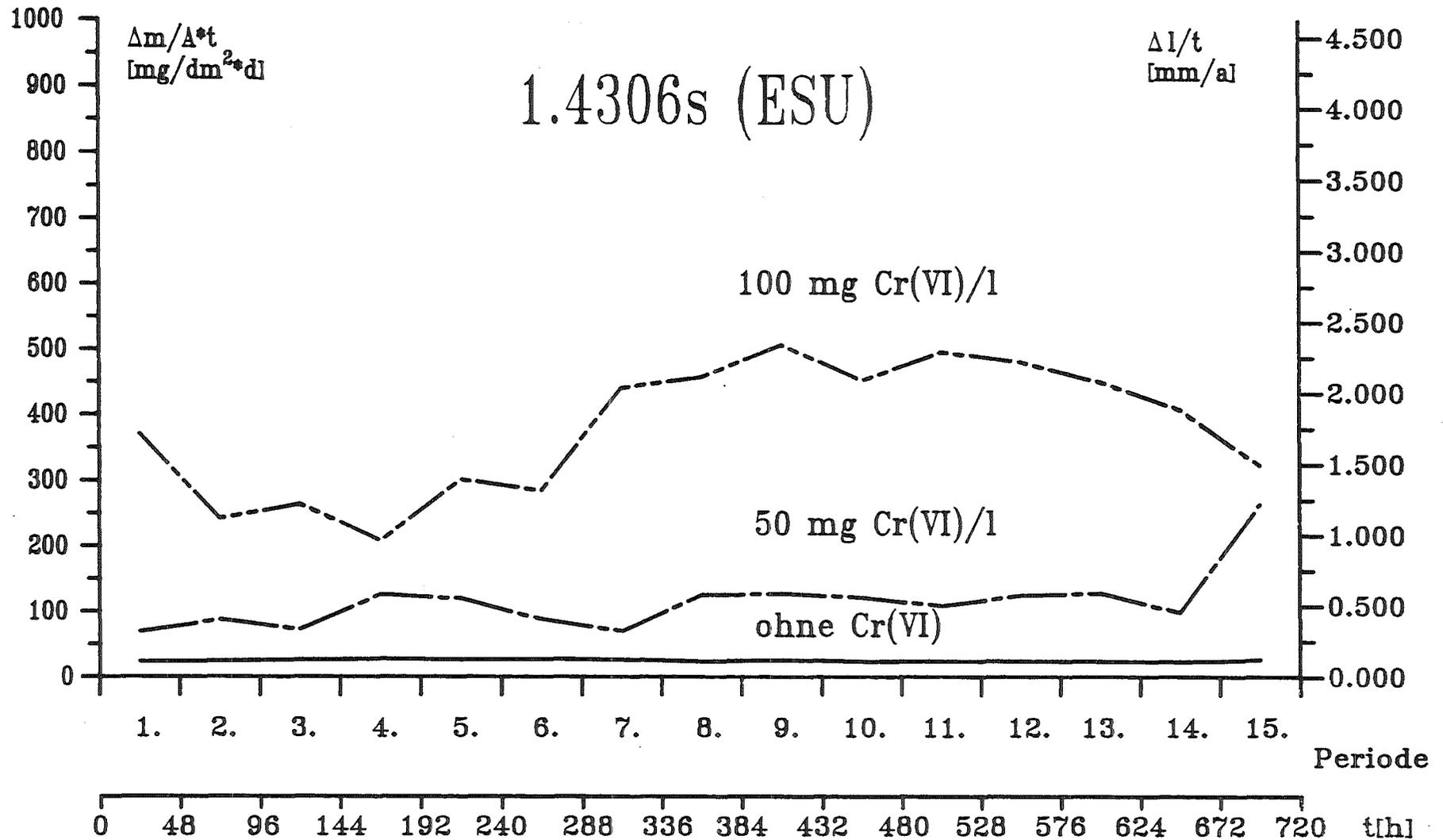


Abb. 27 Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) im lösungsgeglühten Zustand. (65%  $\text{HNO}_3$ ,  $120^\circ\text{C}$ , 15 Perioden) —Einfluss von Cr(VI)-Ionenzusätzen—

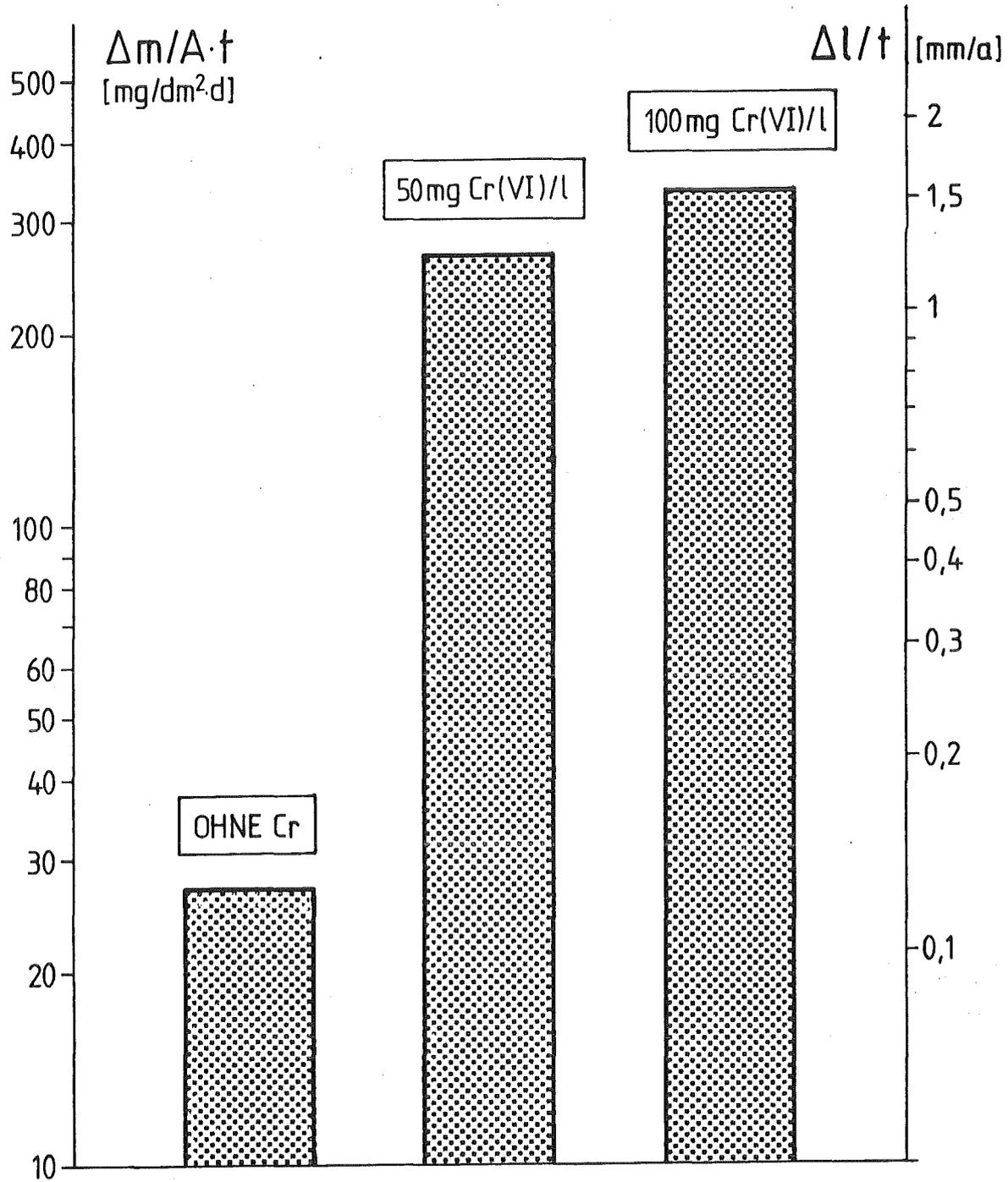
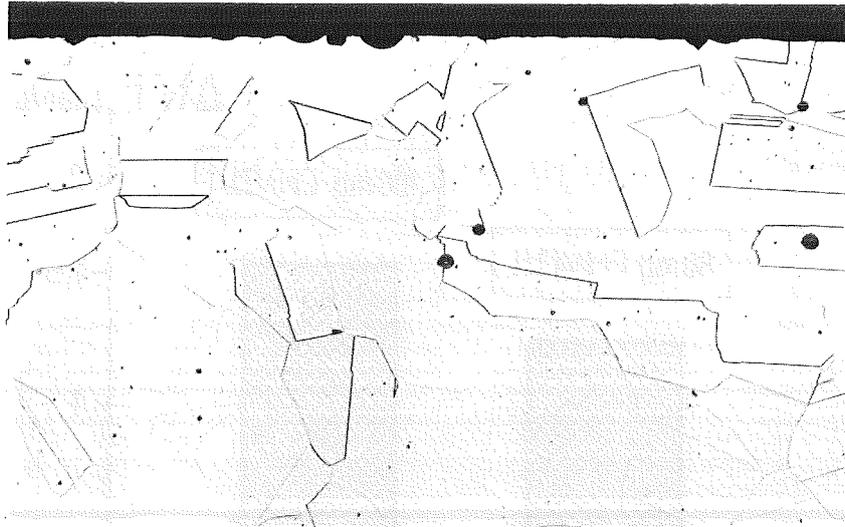
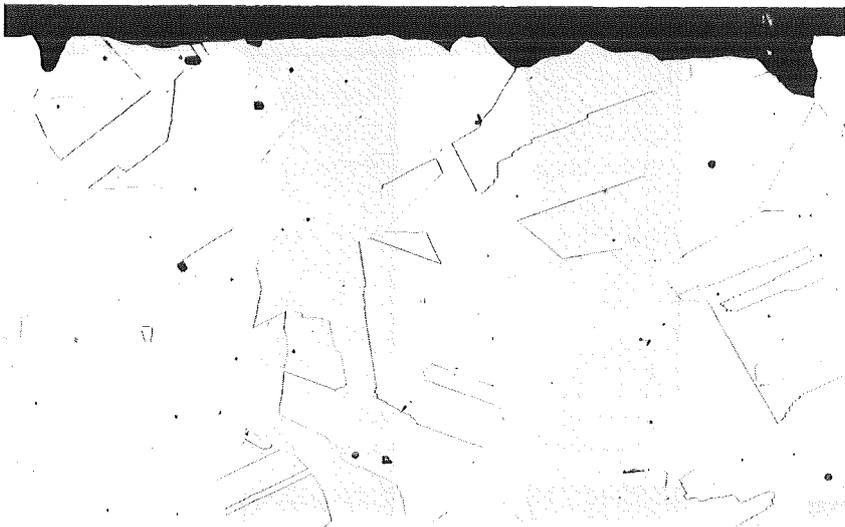


Abb. 28

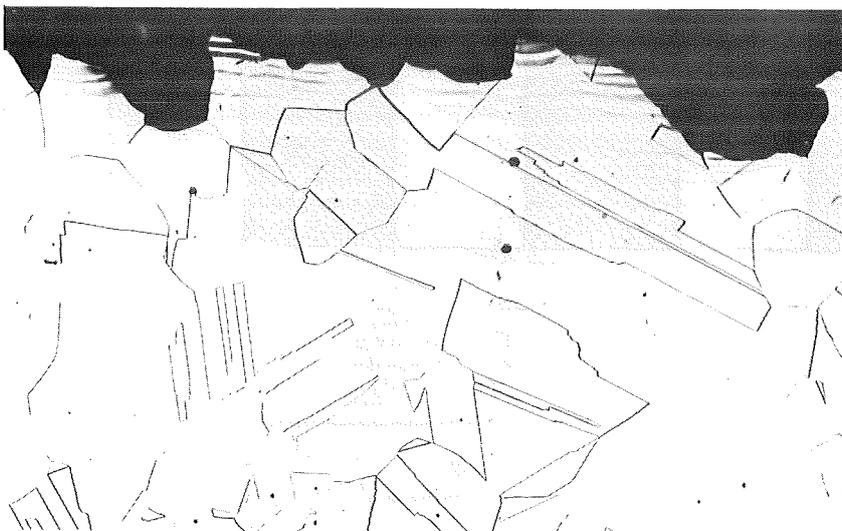
Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) im lösungsgeglühten Zustand. (65%  $\text{HNO}_3$ , 120°C, 15.Periode) - Einfluß von Cr(VI)-Ionen -



ohne Cr(VI)



50 mg Cr(VI)/l



100 mg Cr(VI)/l

— 50 μm



Abb. 29

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU) (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) im lösungsgeglühtem Zustand (3', 1050°C). (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden) - Einfluß von Cr(VI)-Ionen -

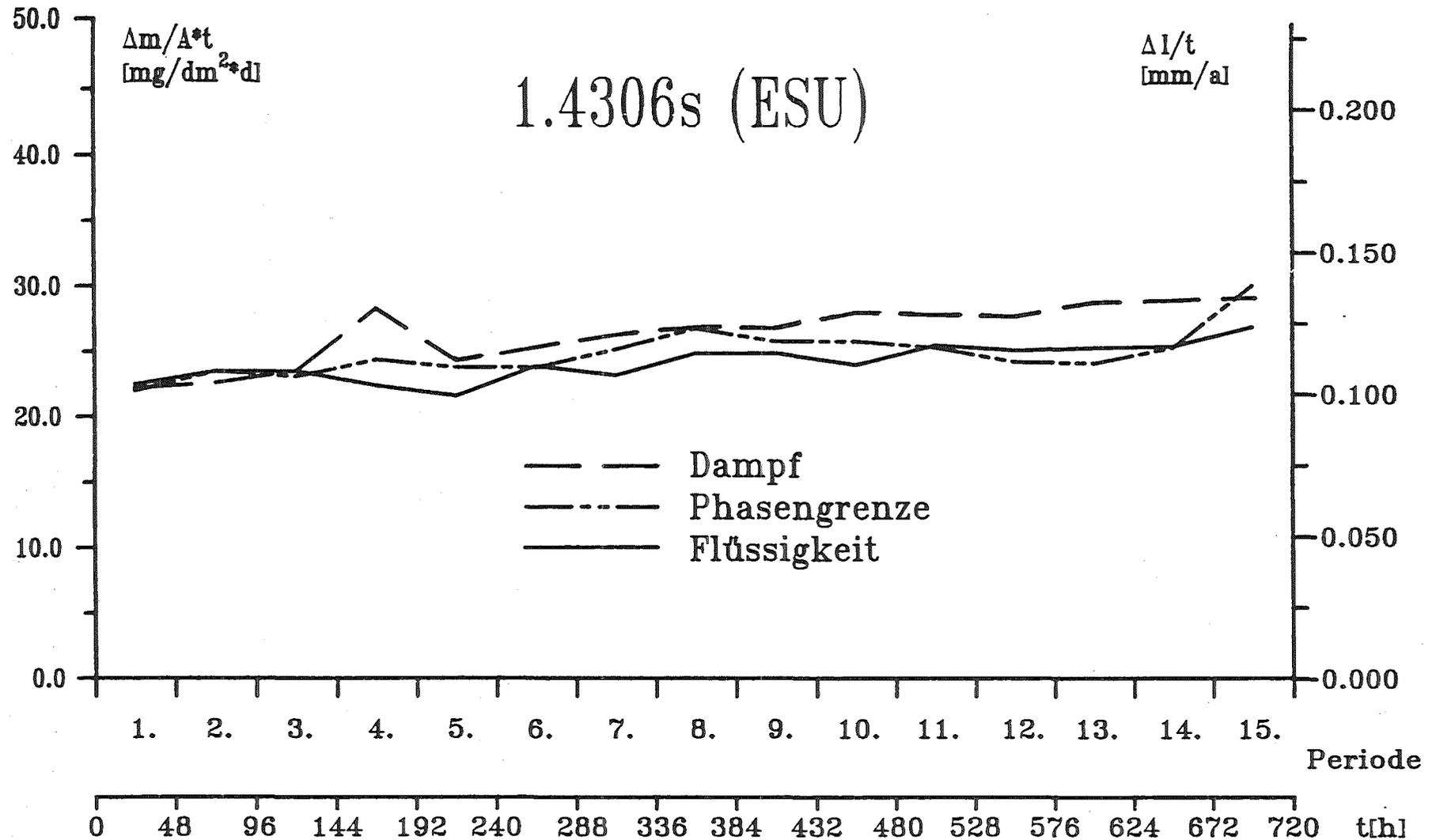


Abb. 30

Korrosionsuntersuchungen an Blechmaterial des Werkstoffs 1.4306s (ESU)  
 (Krupp St., Ch.Nr.010457, 2 mm) im technisch lösungsgelühten Zustand.  
 (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden) —Einfluss der Probenposition—



$\Delta m/A \cdot t$   
[mg/dm<sup>2</sup>d]

Abtragsgeschwindigkeit

$\Delta l/t$   
[mm/a]

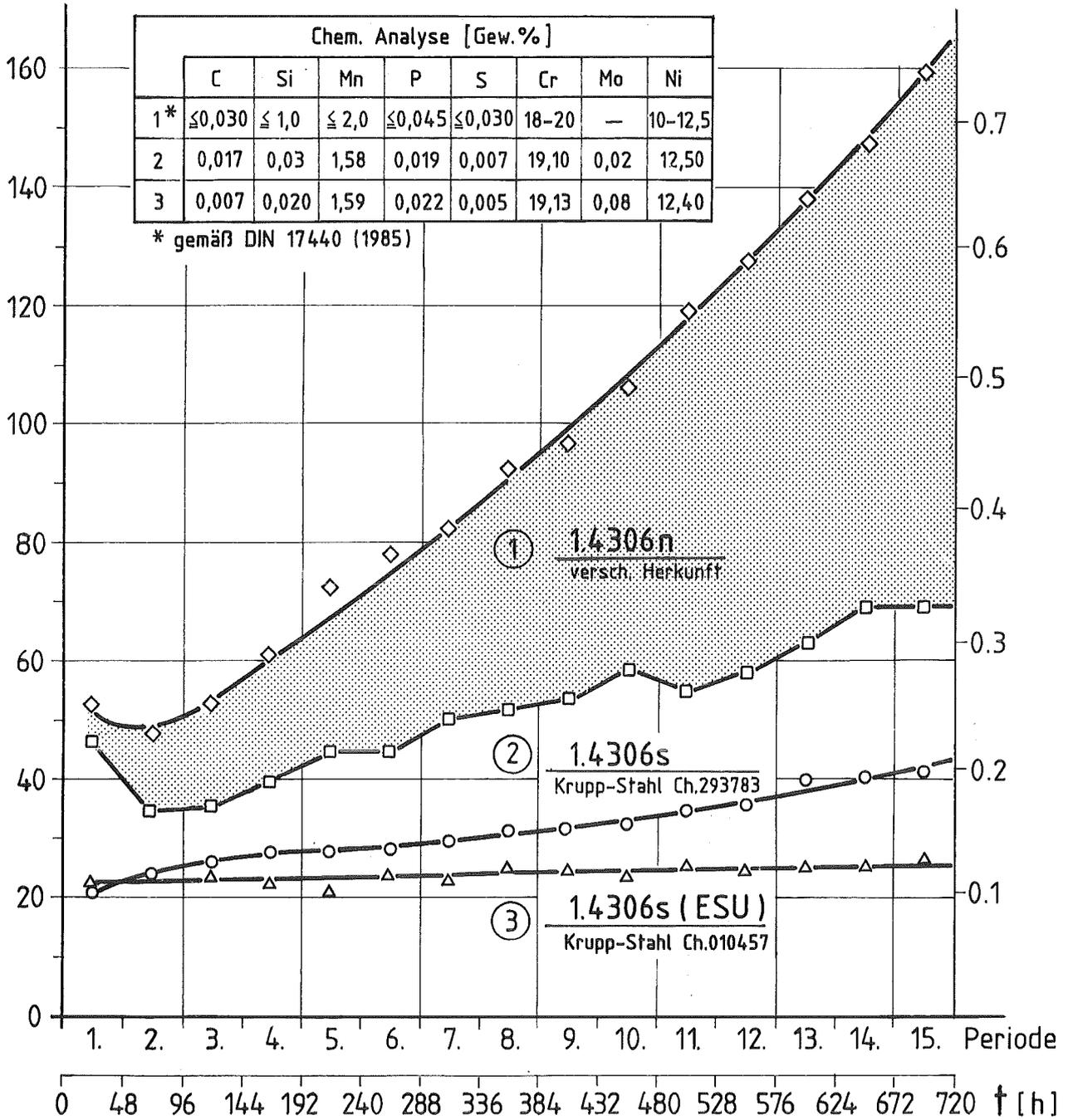


Abb. 31

Korrosionsuntersuchungen an lösungsgeglühten Blechmaterialien des Werkstoffs 1.4306 verschiedener Qualität. (65% HNO<sub>3</sub>, 120°C, 15 Perioden)