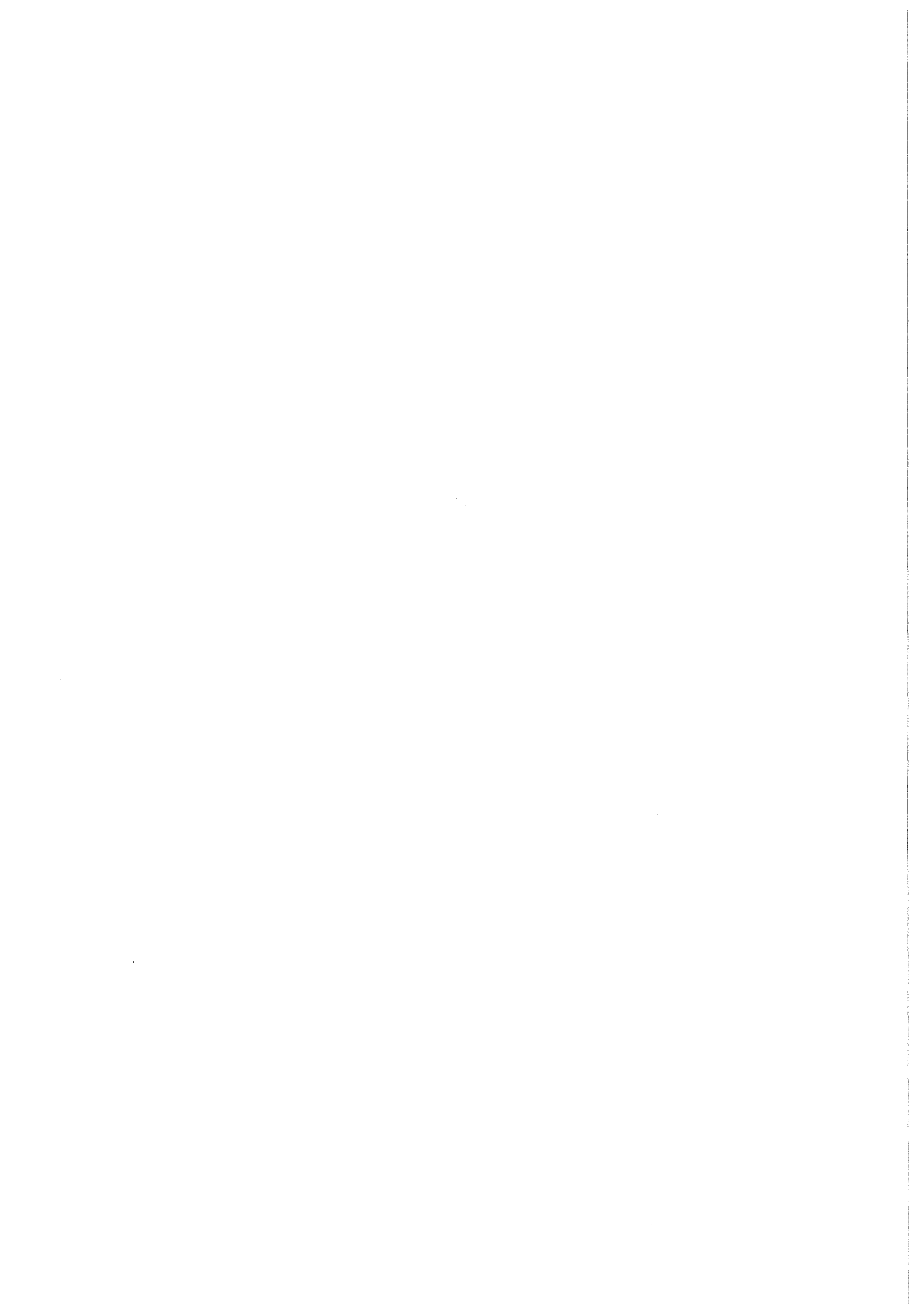


KfK 4372
April 1988

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an austenitischen CrNi-Stählen in Salpetersäure mit und ohne Metallionenzusätzen

R. Simon
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4372

PWA 7/88

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an austenitischen CrNi-Stählen in
Salpetersäure mit und ohne Metallionenzusätzen

R. Simon

derzeit: Institut für Werkstoff- und Verarbeitungswissenschaften
Lehrstuhl für Metallurgie und Metallkunde
Technische Universität München

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

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an austenitischen CrNi-Stählen in Salpetersäure mit und ohne Metallionenzusätzen

Kurzfassung

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Säurekorrosionsbeständigkeit, der mechanischen und thermischen Belastbarkeit werden im allgemeinen austenitische CrNi-Stähle des Werkstofftyps DIN Nr. 1.4306 als Kessel-, Behälter- und Rohrwerkstoff in Wiederaufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoffe eingesetzt. An diesen Anlageteilen tritt unter der Einwirkung von Salpetersäure oder salpetersauren Brennstoff-/Spaltstofflösungen unterschiedlicher Konzentration und höherer Temperatur jedoch interkristalline Korrosion (IK) auf. Neben interkristalliner Korrosion können in diesen Medien auch andere, durch Gefügeinhomogenitäten bedingte örtliche Korrosionserscheinungen auftreten. Sie stehen in engem Zusammenhang mit der Legierungszusammensetzung und den zur Herstellung und Verarbeitung der Stähle angewandten Verfahren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine elektrochemische Kurzzeit-Prüfroutine zur Ermittlung der IK-Anfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle in stark oxidierenden Medien, wie z.B. konzentrierter Salpetersäure, zu entwickeln. Das Verfahren sollte die Prüfparameter des üblicherweise angewandten ASTM Standard Huey-Tests, der in siedender 14.4n Salpetersäure durchgeführt wird, berücksichtigen.

Die beschriebene elektrochemische Prüfroutine - eine potentiostatische Polarisation von Stahlproben im Transpassivbereich - stellt eine Alternative zum Huey-Test mit äquivalenten Ergebnissen, aber reduziertem Prüfzeitaufwand dar.

Anmerkung:

Bei dem vorliegenden Bericht handelt es sich im wesentlichen um die im August 1987 von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München genehmigte Dissertation zum Doktor-Ingenieur.

Electrochemical Corrosion Investigations on Austenitic CrNi-Steels in Nitric Acid With and Without Additions of Metal Ions

Abstract

Because of their excellent properties under acid corrosion attack and mechanical/thermal load austenitic CrNi-steels of AISI Type 304 L (DIN W.No. 1.4306) are generally applied as vessel, container and tubing materials in reprocessing plants of nuclear fuel. However, occasionally intergranular corrosion (IGC) occurs at those parts of the reprocessing plants, which are exposed to concentrated nitric acid or acidic fuel/fission products containing solutions of different concentrations and at higher temperatures. Besides intergranular corrosion other local corrosion phenomena caused by heterogeneities within the metallic structure can be observed. The IGC is closely connected to the steel composition and the methods of steel production and processing.

The aim of the present work was to develop an electrochemical short-time test procedure for detecting IGC-susceptibility of austenitic CrNi-steels in strongly oxidizing media, as e.g. concentrated nitric acid. This procedure should cover the test parameters of the usually applied ASTM Standard Huey Test, which is performed in boiling 14.4n nitric acid.

The described electrochemical test procedure - a potentiostatic polarisation of steel specimens in the transpassive range - is presented as an alternative to the Huey Test with equivalent results, but with a reduced testing time.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>1</u> <u>EINLEITUNG</u>	5
1.1 <u>Problemstellung</u>	6
1.2 <u>Zielsetzung</u>	7
<u>2</u> <u>STAND DER KENNTNISSE</u>	8
2.1 <u>Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen</u>	8
2.2 <u>Werkstoffbelastungen in der Wiederaufarbeitung</u>	11
2.2.1 Mechanische/thermische Beanspruchung	11
2.2.2 Radioaktive Beanspruchung	11
2.2.3 Korrosive Beanspruchung	13
2.3 <u>Einsatzmaterialien</u>	14
2.4 <u>Elektrochemische Grundlagen zur Korrosion</u>	
<u>austenitischer CrNi-Stähle in Salpetersäure</u>	15
2.4.1 Zur Säurekorrosion nichtrostender Stähle	15
2.4.2 Redoxsystem $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ als Korrosionsmedium	17
2.4.3 Korrosion in verdünnter Salpetersäure	20
2.4.4 Korrosion in konzentrierter Salpetersäure	20
2.4.5 Einfluß oxidierender Korrosionsprodukte auf das Freie Korrosionspotential	21
2.4.6 Einfluß der Legierungs- und Begleitelemente	22
2.5 <u>Korrosion austenitischer CrNi-Stähle im PUREX-</u>	
<u>Prozeßmilieu</u>	22
2.5.1 Potentielle Korrosionsarten	22
2.5.2 Interkristalline Korrosion (IK)	23
2.5.2.1 IK im Potentialbereich von passiver Matrix und und aktivem Korngrenzensaum	24
2.5.2.2 IK im transpassiven Potentialbereich	28
2.5.2.3 Möglichkeiten der Minderung der IK-Anfälligkeit	29
2.6 <u>Verfahren zur Prüfung der IK-Anfälligkeit</u>	31
2.6.1 Chemische Prüfverfahren	32
2.6.2 Elektrochemische Prüfverfahren	34

<u>3</u>	<u>AUFGABENSTELLUNG UND VERSUCHSPLAN</u>	35
<u>4</u>	<u>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</u>	37
<u>4.1</u>	<u>Versuchsaufbau</u>	37
4.1.1	Elektrochemische Meßzellen	37
4.1.2	Elektrochemische Außenschaltung	40
4.1.3	Meßdatenerfassungsanlage, Programme	41
<u>4.2</u>	<u>Geprüfte Werkstoffe</u>	43
4.2.1	Tabellarische Übersicht	43
4.2.2	Probenherstellung und -vorbereitung	44
4.2.3	Glühbehandlung	45
<u>4.3</u>	<u>Elektrochemische Untersuchungsmethoden</u>	46
<u>4.4</u>	<u>Metallographie, Nachuntersuchungen</u>	46
<u>5</u>	<u>VERSUCHSERGEBNISSE</u>	47
<u>5.1</u>	<u>Potentiodynamische Messungen</u>	47
5.1.1	Messungen in 2n Schwefelsäure	47
5.1.1.1	Werkstoff Nr. 1.4306n	47
5.1.1.2	Werkstoff Nr. 1.4306s	49
5.1.1.3	Werkstoff Nr. 1.4306s ESU	50
5.1.1.4	Werkstoff Nr. 1.4361	51
5.1.1.5	Bewertung des Stromdichte-Verhaltens in IK-relevanten Potentialbereichen in Abhängigkeit vom Glühzustand	52
5.1.2	Messungen in 2n-14.4n Salpetersäure	54
5.1.2.1	Werkstofftyp 1.4306 und Werkstoff Nr. 1.4361	55
5.1.2.2	Bewertung des transpassiven Stromdichte-Verhaltens in Abhängigkeit vom Glühzustand	62
<u>5.2</u>	<u>Messung des Freien Korrosionspotentials in der</u>	
	<u>1.-3. Kochperiode des HUEY-Tests</u>	66
5.2.1	Werkstofftyp 1.4306	66
5.2.2	Werkstoff Nr. 1.4361	70

5.3	<u>Messung des Freien Korrosionspotentials in</u> <u>2n-14.4n Salpetersäure (25 °C bis 120 °C)</u>	71
5.3.1	Reine Salpetersäure	71
5.3.1.1	Werkstofftyp 1.4306	71
5.3.1.2	Werkstoff Nr. 1.4361	74
5.3.2	Salpetersäure mit CrVI-Zusätzen	75
5.4	<u>Redoxpotentialmessungen</u>	78
5.4.1	Reine Salpetersäure	78
5.4.2	Salpetersäure mit CrVI-Zusätzen	79
5.5	<u>Potentiostatische Polarisationsmessungen</u> <u>in Salpetersäure</u>	82
5.5.1	Werkstofftyp 1.4306	84
5.5.1.1	IK-Angriff bei verschiedenen Prüfpotentialen	84
5.5.1.2	Metallographische Untersuchung	89
5.5.1.3	Rauhtiefe-Mesung	92
5.5.1.4	Auswertung des Stromdichte-Verlaufs während der Polarisation	93
5.5.2	Werkstoff Nr. 1.4361	96
5.6	<u>Potentiostatische Polarisationsmessungen in</u> <u>2n Schwefelsäure</u>	98
5.6.1	Werkstofftyp 1.4306	98
5.6.2	Chemische Analyse der Korrosionsprodukte	100
5.7	<u>Potentiodynamische Messungen in chlorid-</u> <u>haltiger Schwefelsäure</u>	102
6	<u>DISKUSSION DER ERGEBNISSE</u>	106
6.1	<u>Messungen in 2n Schwefelsäure</u>	106
6.2	<u>Einfluß der Konzentration, der Temperatur und</u> <u>des CrVI-Gehaltes von Salpetersäure auf die</u> <u>IK-Beständigkeit austenitischer CrNi-Stähle</u>	108
6.3	<u>Korrelation der potentiostatischen Messungen</u> <u>mit den Ergebnissen des Huey-Tests</u>	113

<u>6.4</u>	<u>Polarisationsmessungen in chloridhaltiger Schwefelsäure</u>	117
<u>6.5</u>	<u>Praktischer Wert und mögliche Nutzung der Ergebnisse zu Prüfzwecken, Ausblick</u>	119
<u>7</u>	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	122
<u>8</u>	<u>DANKSAGUNG</u>	124
<u>9</u>	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	125

1 EINLEITUNG

Die Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente aus Kernreaktoren dient der Rückgewinnung von Kernbrennstoff und Brutstoffen sowie der Beseitigung von Spaltprodukten durch Anwendung chemischer Trennverfahren (Bild 1).

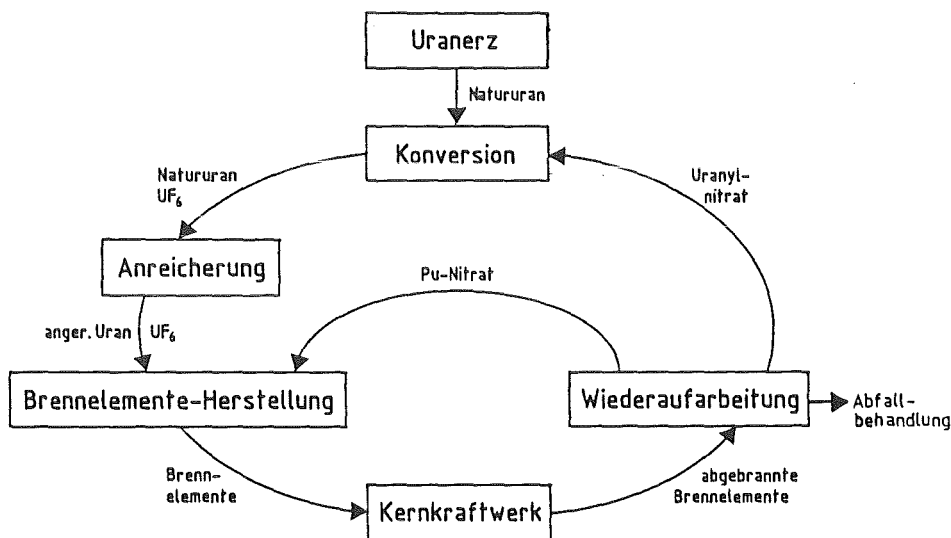


Bild 1: Brennstoffkreislauf für Leichtwasserreaktoren

Die Mehrzahl der für diesen Zweck errichteten Wiederaufarbeitungsanlagen (WAA) setzt "naße" Verfahren ein, die den Kernbrennstoff in heißer Salpetersäure auflösen und mit chemischen Trennverfahren weiterbearbeiten /1-5/.

Aus sicherheitstechnischen Gründen müssen die verwendeten Konstruktionswerkstoffe -neben mechanischer und thermischer Belastbarkeit- eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Grundsätzlich haben sich als Einsatzmaterialien für Wiederaufarbeitungsanlagen austenitische CrNi-Stähle bewährt /6-10/. Doch erfordert ihr Einsatz zur Aufrechterhaltung eines langfristig sicheren Anlagenbetriebs unter komplexer chemischer Beanspruchung verschiedenste Maßnahmen der Qualitätssicherung bei Bau, Betrieb und Reparatur.

1.1 Problemstellung

Austenitische CrNi-Stähle zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit in einer Vielzahl von Medien aus. Ein Nachteil ist ihre potentielle Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion (kurz IK genannt). Die IK ist eine von der Werkstoffzusammensetzung, dem Verformungsgrad und dem Glühzustand sowie dem Korrosionsmedium abhängige Korrosionserscheinung, bei der die Korngrenzen selektiv in der Werkstoffoberfläche angegriffen werden und die im fortgeschrittenen Stadium zum Kornzerfall des Werkstoffs führt.

Prinzipiell kann die IK-Anfälligkeit der genannten Werkstoffgruppe durch geeignete Korrosionstest hinreichend gut überprüft werden. Speziell für die Prüfung des Werkstoffeinsatzes in salpetersauren Lösungen ist der nach ASTM /11/, Euronorm /12/ und Stahl-Eisen-Prüfblatt /141/ standardisierte Huey-Test wegen der Ähnlichkeit des Prüfmediums mit dem Prozeßmilieu der Wiederaufarbeitung von Interesse. Allerdings besitzt dieser Test den Nachteil eines beachtlichen Prüfzeitbedarfs (5x48h). Diese Prüfzeit reicht aus industrieller Sicht noch immer nicht aus, um sichere Ergebnisse zu erhalten und wird deshalb auf 15-50 Perioden ausgedehnt.

Andere chemische Korrosionstests scheiden wegen ihres praxisfremden Prüfmediums aus. Ebenso ungeeignet sind die genormten elektrochemischen IK-Korrosionstests, da sie die IK-Anfälligkeit der Stähle bei Potentialen prüfen, die im salpetersauren Prozeßmilieu der Wiederaufarbeitung nicht auftreten.

Somit existiert zur Zeit kein geeignetes Schnellverfahren, um mit geringem Zeitaufwand belastbare Ergebnisse über das Korrosionsverhalten austenitischer CrNi-Stähle in Salpetersäure zu erhalten. Die zur Verfügung stehenden Testroutinen prüfen entweder unter praxisfremden Bedingungen oder in azeotroper HNO_3 über eine Versuchsdauer, die für eine einzige zu prüfende Parameterkombination 10 Tage, mehrere Wochen oder sogar Monate beträgt.

1.2 Zielsetzung

Es ist das Ziel der Arbeit, elektrochemische Untersuchungsmethoden auf ihre Aussagefähigkeit hinsichtlich der Bestimmung des Grades der IK-Anfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle in Salpetersäure zu prüfen und gegebenenfalls eine IK-spezifische Kurzzeitprüfroutine zur Qualifizierung der Salpetersäureeignung dieser Werkstoffe zu entwickeln.

Dieses Vorgehen ist umso wünschenswerter, da die Werkstoffentwicklung in der Stahlherstellung tatsächlich weitgehend auf die Verbesserung, nicht aber die vollständige Beseitigung der IK-Anfälligkeit der Werkstoffe hinausläuft.

Die Verfügbarkeit einer solchen elektrochemischen Prüfprozedur würde dem Hersteller und Verarbeiter beispielsweise die Möglichkeit geben, die Korrosionsbeständigkeit kommerziell erschmolzener Stähle vorzuprüfen und mit Chargen optimaler Verhaltensweise die normgerechte Korrosionsprüfung vorzunehmen.

2 STAND DER KENNTNISSE

2.1 Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

Für die Abschätzung und Beurteilung der Werkstoffbelastungen in der Wiederaufarbeitung ist die Kenntnis des Verfahrensablaufs und ebenso die Chemie des Lösevorgangs nötig.

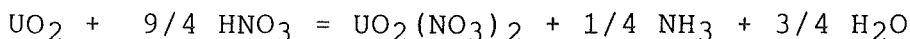
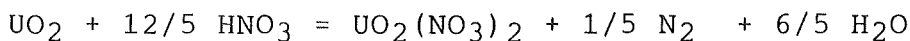
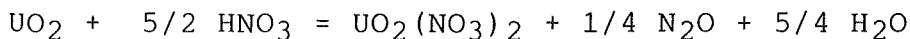
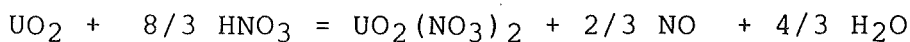
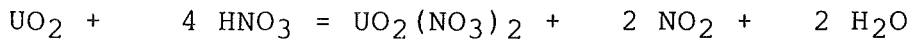
Die Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe wird nach dem PUREX-Verfahren (Plutonium und Uran Rückgewinnung durch Extraktion) durchgeführt (Bild 2). Das Verfahren beruht auf der Methode der Flüssig-Flüssig-Extraktion und benutzt als Extraktionsmittel ein Gemisch aus Tributylphosphat und Kerosin.

Verfahrensbeschreibung:

In der ersten Verarbeitungsstufe ("head end") werden die Endstücke der abgebrannten Brennelemente abgetrennt, und die Brennstäbe mit einer Schere in einige Zentimeter lange Stücke zerschnitten. Die Brennstababschnitte fallen in den Hülsenkorb, der in den Auflöser abgesenkt wird. Dort erfolgt in Salpetersäure (Anfangskonzentration 7-8 mol/l, T= 120 °C) die Auflösung des Kernbrennstoffes. Nach einer Kochzeit von 5-7h und einer Rührluftmenge von 1-2 m³/h liegt der Brennstoff als konzentrierte Lösung von Uranyl- und Plutoniumnitrat sowie von Nitraten verschiedener Spaltprodukte und Aktinide vor. Das Hüllrohrmaterial (Zircaloy oder Edelstahl) des Brennstabs bleibt weitgehend ungelöst zurück.

Während des Lösungsvorgangs entstehen neben Uranyl- und Plutoniumnitrat noch Stickoxide unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung, Säuredämpfe, Wasserdampf sowie gasförmige, leichtflüchtige Spaltprodukte. Überwiegend handelt es sich um die Edelgase Xenon, Krypton und radioaktives Jod. Die Abluft wird in Filtern gereinigt und über einen Kamin an die Außenwelt abgegeben.

Die Chemie des Auflöseprozesses von UO₂ /13/ läßt sich als Gesamtreaktionsgleichung in vereinfachter Form mit folgenden Bruttoreaktionsgleichungen beschreiben:



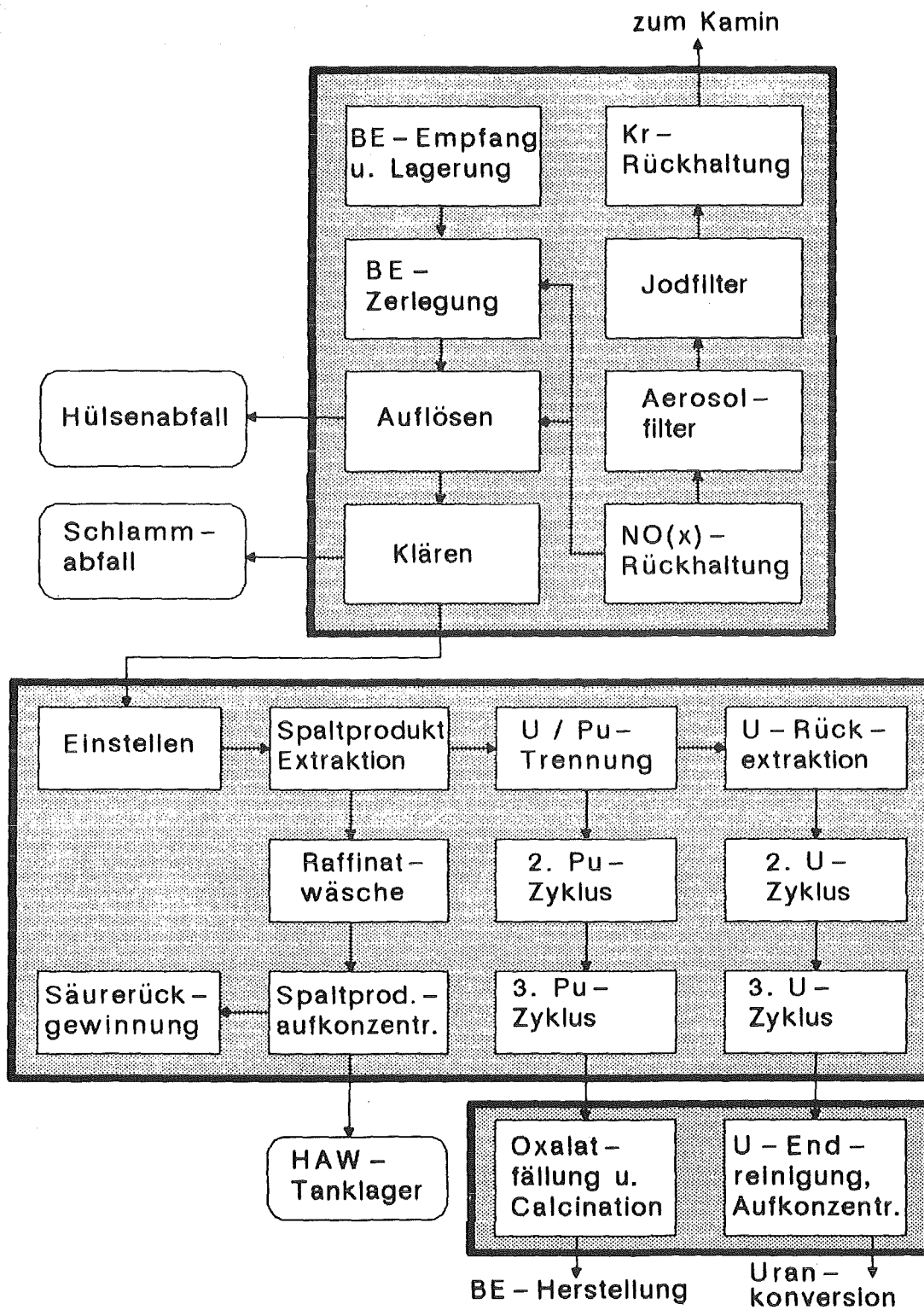
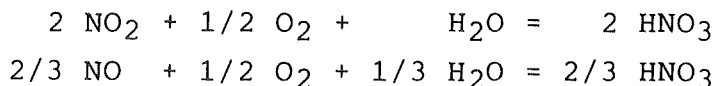


Bild 2: Blockschema der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen nach dem PUREX-Verfahren /4/

Das Einblasen von Luft in die Salpetersäure hat zwei Gründe. Einerseits wird eine gute Durchmischung der Brennstofflösung bewirkt und Siedeverzüge werden vermieden, andererseits werden die Stickoxide durch Oxidation als rekombinierte Säure zurückgewonnen:



Nach Einstellen der Lösung auf eine für den nächsten Verfahrensschritt optimale Urankonzentration beginnt die Trennung (Solventextraktion) in die drei Fraktionen: Brennstoff U(235), Pu(239), Brutstoff U(238) und Spaltprodukte.

Der erste Extraktionszyklus besteht aus zwei Schritten. Zuerst werden die radioaktiven Spaltprodukte aus der Brennstofflösung abgetrennt, dann erfolgt in einer weiteren Extraktionskolonne die Trennung von Uran und Plutonium. Die Spaltproduktlösung wird aufkonzentriert und bis zur späteren Verglasung in Tanks zwischengelagert. Die anschließenden Extraktionszyklen sind für die Feinreinigung der Endprodukte notwendig.

Die aufgeführten Nebenverfahren dienen zur Rückgewinnung der eingesetzten Betriebsstoffe sowie zur Beseitigung und Endlagerung der Abfallprodukte.

2.2 Werkstoffbelastungen in der Wiederaufarbeitung

2.2.1 Mechanische/thermische Beanspruchung

Die mechanische und thermische Beanspruchung des Materials, die im Bereich des Auflösers und der Verdampfereinheit am höchsten ist, wird durch eine verfahrensgerechte Konstruktion auf ein Minimum begrenzt. Sie kann im Vergleich zu den möglichen Beanspruchungsfolgen der radioaktiven und korrosiven Werkstoffbelastung als vernachlässigbar gelten /14/.

2.2.2 Radioaktive Beanspruchung

Die radioaktive Bestrahlung des Werkstoffs muß ohne mechanischen Qualitätsverlust erfolgen können; ebenso muß der Strahlungseinfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe gering bleiben. Die Einhaltung dieser Forderung ist im technischen Betrieb allerdings nicht ohne weiteres zu realisieren, da radioaktive Strahlung grundsätzlich, aber auf unterschiedliche Weise, in den Korrosionsvorgang eingreifen kann /15-19/. Die Einteilung der Schädigungsarten geschieht aufgrund der jeweiligen spezifischen Strahlungswirkung.

a) Destruktiver Strahlungseffekt

Unter dem destruktiven Strahlungseffekt versteht man eine temporäre oder dauernde Strukturstörung des Kristallgitters unter der Wirkung direkter elastischer Stöße und thermischer Umlagerungen. Als Folge kann eine Änderung der mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften oder der Geschwindigkeit von Diffusionsvorgängen auftreten. Insbesondere die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit kann Phasenumwandlungen begünstigen und für die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes von Bedeutung sein, da neugebildete Phasen je nach ihrem thermodynamischen Stabilitätsgrad durch Lokalelementbildung selektive Korrosion hervorrufen.

b) Strahlungsphotoeffekt

Die schützende Wirkung oxidischer Deckschichten ist auf deren Halbleitereigenschaften zurückzuführen. Da die Strahlungswirkung neben (untergeordneten) Strukturänderungen auch photo-physikalische Prozesse in der Passivschicht auslöst, wird der Korrosionsvorgang durch die Änderung der Ladungsträgerkonzentration in der Oxidschicht beeinflusst. Je nach Vorliegen eines p- oder n-Halbleiters können anodische oder kathodische oder auch beide Teilreaktionen der Korrosion verändert werden.

c) Radiolytischer Strahlungseffekt

Durch Ionisations- und Anregungsprozesse entstehen bei Strahlungseinwirkung meist kurzlebige, sehr reaktive Produkte, die im Korrosionsmedium stabile oder metastabile Folgeprodukte bilden oder direkt an/mit der Werkstoffoberfläche reagieren. Korrosionsrelevant ist die Radiolyse des Wassers. Je nach Strahlungsart und -intensität entsteht ein komplexes Gemisch aus lang- und kurzlebigen Radiolyseprodukten. Nach Erreichen einer "Grenzkonzentration" der Radiolyseprodukte im Korrosionselektrolyten wird der Korrosionsprozeß durch Erleichterung der kathodischen Depolarisation erhöht oder in wenigen Fällen auch gemindert (Bild 3).

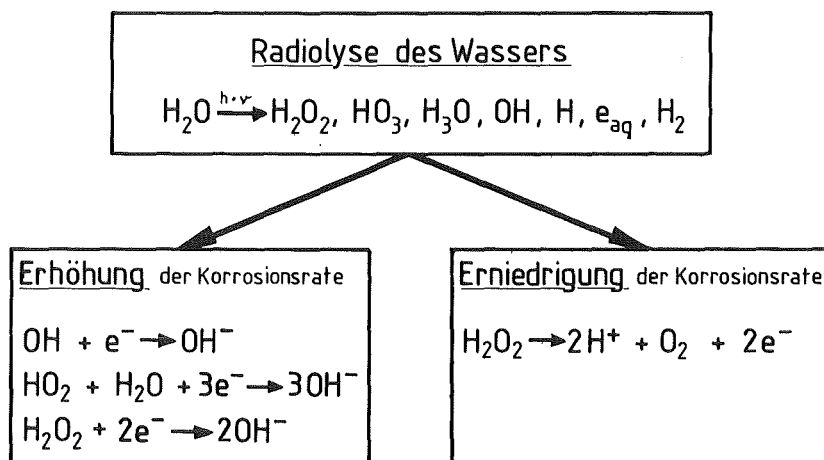


Bild 3: Beeinflussung der Korrosionsreaktion durch Radiolyseprodukte des Wassers /15/

Die bisherigen Betriebserfahrungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen geben keine Hinweise auf gravierende Änderungen des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe, die durch radioaktive Bestrahlung verursacht wurden. Der Grund dafür sind die aus der Sicht des Werkstoffs relativ "milden" radioaktiven Prozeßbedingungen (nur Elektronen- und Gammastrahlung), die für die korrosive Belastung des Werkstoffs eine wesentliche Rolle spielen. Wenn dennoch Korrosion auftrat, dann war diese in der Regel den konventionellen Korrosionsschäden der Salpetersäure verarbeitenden chemischen Industrie ähnlich /48/.

2.2.2 Korrosive Beanspruchung

Die mechanische und thermische Werkstoffbeanspruchung kann durch konstruktive Maßnahmen und geeignete Prozeßführung beherrscht werden. Ähnliches gilt für die kontinuierliche Überwachung der Strahlenbelastung sicherheitsrelevanter Bauteile.

Anders ist es im Fall der korrosiven Werkstoffbelastung. Zwar ist es möglich, für die gleichmäßig abtragende Korrosion durch Zuschläge in der Wandstärke den Materialverlust zu berücksichtigen, aber das Auftreten rechnerisch kaum erfaßbarer, lokaler Korrosionsarten, wie z.B. der IK, machen die exakte Auslegung praktisch unmöglich.

Maßnahmen gegen unkalkulierbare Korrosion müssen daher bei der Auswahl eines geeigneten Stahls und dessen Verbesserung ansetzen. Dabei sind die Korrosionsparameter grundsätzlich bekannt und können vorher am Werkstoff im Labor erprobt werden. Im vorliegenden Fall bedeutet dies für die Korrosion: der Korrosionsangriff erfolgt in luftgespülter, 2-8n ($c_{\max}=14.4n$) spalt- und brennstoffhaltiger Salpetersäure im Temperaturbereich von 20 °C bis maximal 123 °C.

2.3 Einsatzmaterialien für die Wiederaufarbeitung

Aus der Verfahrensbeschreibung und den resultierenden Werkstoffbelastungen ergibt sich, daß für die Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe nach dem PUREX-Verfahren primär salpetersäurebeständige Werkstoffe in Betracht kommen. Das gilt besonders für die thermisch und korrosiv am stärksten beanspruchten Komponenten des Auflösers.

Eine Übersicht über salpetersäurebeständige Werkstoffe gibt Bild 4 /20,21/.

Werkstoff	Vorteil	Nachteil
niedrig gekohlter austenitischer CrNi-Stahl	gute Verarbeitbarkeit u. Korr.beständigkeit	IK - anfällig
austenitische CrNi-Stähle mit >3.7 Gew.% Si	hohe Korrosionsbeständigkeit	hohe Anforderung an die Schweißtechnologie
Eisen-Silizium- (CrNi-legierte) Gußwerkstoffe	gute Korrosionsbeständigkeit	spröde
Titan, Ti/Ta-Leg., Hafnium	hohe Korrosionsbeständigkeit	anspruchsvolle Schweißtechnologie, Preis
Tantal, Ta/Nb-Leg.	sehr hohe Korrosionsbeständigkeit	Verarbeitbarkeit, Preis
Zirkonium	sehr gute Korrosionsbeständigkeit	SpRK-empfindlich in Hoko-Säure

Bild 4 : Tabellarische Übersicht salpetersäurebeständiger Werkstoffe

Die historische Werkstoffentwicklung der CrNi-Stähle des Typs 1810CrNi (Werkstoff Nr. 1.4301) zeichnet sich zunächst durch die Absenkung des Kohlenstoffgehalts (LC bzw. ELC-Qualität, Werkstoff Nr.1.4306), gefolgt von der zusätzlichen Einschränkung des Schwefel-, Silizium- und Phosphorgehalts (Werkstoff Nr.1.4306s), durch sekundärmetallurgische Maßnahmen und schließlich durch Herstellung in elektroschlacke-umgeschmolzener Qualität (Werkstoff Nr.1.4306s ESU) aus.

Die CrNi-Stähle mit erhöhtem Siliziumgehalt (> 3.7 Gew.-%), finden ihre Anwendung im Konzentrationsbereich oberhalb von etwa 75 Gew.-% HNO_3 , der aber für das PUREX-Prozeßmilieu nicht relevant ist /21/. Die Prüfung der Verwendbarkeit dieser Werkstoffe in Lösungen niedriger HNO_3 -Konzentration, jedoch höherem Schwermetall (U,Pu)- und Spaltproduktgehalt und damit zu hokoäquivalenten Redoxpotentialen, ist im gange.

2.4 Elektrochemische Grundlagen zur Korrosion austenitischer CrNi-Stähle in Salpetersäure

2.4.1 Zur Säurekorrosion nichtrostender Stähle

Die Korrosionsrate der nichtrostenden Stähle ist in einer Vielzahl von sauren Medien sehr niedrig. Diese hohe Korrosionsbeständigkeit wird durch die Passivierung der Werkstoffoberfläche erreicht, bei der durch eine dünne, aber kompakte, gut schützende Oxidschicht, deren Dicke in der Größenordnung einiger Nanometer liegt, die Metallauflösung aus kinetischen Gründen (elektronenleitende, nicht aber ionenleitende Passivoxidschicht) minimiert wird /22-25/.

Die elektrochemischen Bedingungen für die technisch nutzbare Passivität der Stähle sind derart, daß die kathodische Teilreaktion des Korrosionsvorgangs eine ausreichend hohe Stromdichte liefern muß, die dem Betrage nach größer als die zur

Passivierung notwendige kritische Stromdichte i_{krit} ist, um das Freie Korrosionspotential E_{kor} sofort in den Passivbereich der anodischen Teilstromdichte-Potential-Kurve der Metallauflösung zu schieben. Man nennt dieses Verhalten die "spontane Passivierung" eines Werkstoffs.

Eine Übersicht über die wichtigsten elektrochemischen Teilreaktionen in Säuren gibt Bild 5 wieder.

Gegeben sind die anodische Teilstromdichte-Potential-Kurve (1) der Metallauflösung sowie die kathodischen Teilstromdichte-Potential-Kurven der Wasserstoffreduktion (2), der Sauerstoffreduktion (3), der Salpetersäurereduktion (4a-c) und der CrVI/CrIII-Redoxreaktion (5).

Je nach Art der vorliegenden kathodischen Teilreaktion wird sich das Freie Korrosionspotential E_{kor} auf einen definierten Wert einstellen.

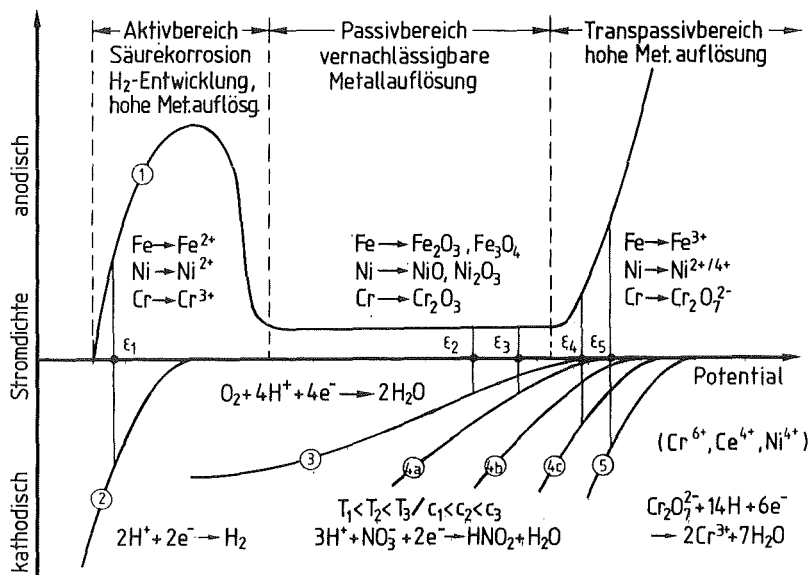


Bild 5: Elektrochemisches Korrosionsverhalten passivierbarer Stähle in (sauerstoffhaltigen) oxidierenden und nichtoxidierenden Säuren /49/

- ξ_1 : Es handelt sich um den typischen Fall der Säurekorrosion in einer nichtoxidierenden Säure, wie z.B. Schwefelsäure. Das Freie Korrosionspotential liegt im Aktivbereich. Der Werkstoff korrodiert unter Wasserstoffentwicklung. Nichtrostende Stähle besitzen jedoch durch ihre Legierungsgehalte eine sehr niedrige kritische passivierende Stromdichte, so daß die weiter oben genannten elektrochemischen Bedingungen erfüllt sind und es in der Regel zu einer spontanen Passivierung und stabilen Passivität des Stahls kommt (siehe auch ξ_2).
- ξ_2 : In verdünnter, sauerstoffhaltiger Säure stellt sich das Freie Korrosionspotential im Passivbereich ein. Die Korrosionsrate des Stahls ist vernachlässigbar klein.
- $\xi_{3,4}$: In oxidierender Säure stellt sich je nach Konzentration und Temperatur das Freie Korrosionspotential im Passiv- oder Transpassivbereich ein. Damit verbunden ist der Wechsel von der Korrosionsbeständigkeit (ξ_3) zur Korrosion (ξ_4) des Stahls.
- ξ_5 : Liegt in der Säure ein Oxidationsmittel in hoher Konzentration vor, kann sich unter ungünstigen Bedingungen das Freie Korrosionspotential im Transpassivbereich einstellen und der Werkstoff korrodieren.

Erschwert wird die rechnerische Potentialbestimmung durch die nicht in trivialer Weise zu quantifizierende gegenseitige Beeinflussung aller im Korrosionsmedium möglichen kathodischen Teilreaktionen sowie Konzentrations- und Temperaturänderungen.

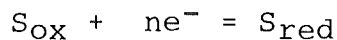
2.4.2 Redoxsystem $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ als Korrosionsmedium

Korrosionsuntersuchungen in Salpetersäure setzen zum Verständnis des Werkstoffverhaltens die Kenntnis des elektrochemischen Charakters dieser Säure voraus.

Salpetersäure ist der typische Vertreter eines Redoxsystems. Man spricht daher in der Literatur auch von der $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ - Redoxelektrode /26-31/. Die Potentialeinstellung des Werkstoffs erfolgt durch Austausch von Metallionen zwischen Metall und umgebendem Elektrolyten, die Redoxpotentialeinstellung hingegen durch den Austausch von Elektronen zwischen Metall und Elektrolyt. Voraussetzung ist, daß kein Übergang der Metallionen vom Metall zum Elektrolyten und umgekehrt möglich ist (passiver Werkstoff), andernfalls ist das Gleichgewichtsredoxpotential undefiniert.

Für die Ausbildung eines Redoxpotentials an einer inerten (passiven) Metallelektrode muß der Elektrolyt zwei Verbindungen enthalten, die gegenseitig durch Aufnahme und Abgabe von Elektronen vom bzw. an das Metall ineinander übergehen können. Im Fall der Salpetersäure sind dies die Nitration und die Nitrition. Beide Stoffe stehen ihrerseits mit weiteren Stoffen im chemischen Gleichgewicht. Da die Abgabegeschwindigkeit von Elektronen durch das Metall von der Konzentration der elektronenaufnehmenden Spezies (NO_3^-) und die Aufnahmegeschwindigkeit von der Konzentration der elektronenabgebenden Spezies (NO_2^-) abhängen, ergibt sich zwangsläufig die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials.

Allgemein kann die Elektrodenbruttoreaktion eines Redoxsystems wie folgt beschrieben werden:



S_{ox} : oxidierter Zustand

S_{red} : reduzierter Zustand

n : Wertigkeit der Elektrodenreaktion

Das Gleichgewichtsredoxpotential E_{Redox} läßt sich mit der Nernst'schen Gleichung berechnen:

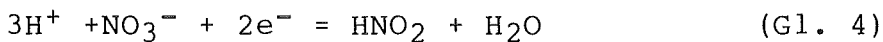
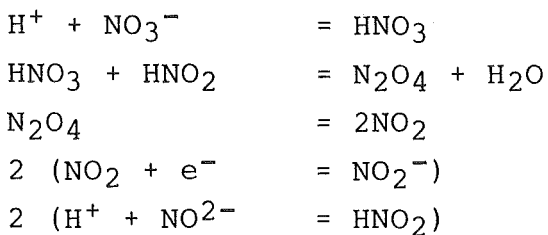
$$E_{\text{Redox}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot z_i (\ln a_i); \quad a_i = f_i \times c_i$$

- E° : Standardgleichgewichts-Elektrodenpotential
R : allg. Gaskonstante
F : Faraday Konstante
 z_i : stöchiometrischer Faktor der Komponente i
 a_i : Aktivität der Komponente i
 f_i : Aktivitätskoeffizient der Komponente i
 c_i : Konzentration der Komponente i

Für die $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Redoxelektrode können mehrere Elektrodenbruttoreaktionen betrachtet werden, da außer HNO_2 bzw. NO_2^- noch verschiedene Stickoxide, wie NO_2 , N_2O_4 , NO und N_2O_3 in vergleichbar großen Gleichgewichtskonzentrationen in salpetersäurehaltiger Salpetersäure vorliegen, z.B.:



Nach Vetter /26/ kann als wichtigste Elektrodenbruttoreaktion Gleichung (Gl. 4) angesehen werden, daraus ergibt sich als Reaktionsmechanismus der $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Elektrode:



Für Korrosionsuntersuchungen von Bedeutung sind die "verkehrte Rührabhängigkeit" des Elektrodenstroms /31/ und die autokatalytische kathodische Reduktion der Salpetersäure zu salpetersäure /32/. Beide Phänomene sind miteinander gekoppelt. Die verkehrte Rührabhängigkeit der HNO_3 -Reduktion zeigt sich in der Abnahme der Diffusionsgrenzstromdichte mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit des Korrosionsmediums. Die Abnahme

wird durch die Mitwirkung einer autokatalytischen Reaktion erklärt, deren Geschwindigkeit mit der Diffusion durch die Diffusionsschicht konkurriert. Bezogen auf das Korrosionsverhalten des Stahls bedeutet das, daß sich in Abhängigkeit von der Rührstärke des Mediums die kathodische Teilstromdichte ändert und zur Verschiebung des Freien Korrosionspotentials führen kann.

Für Korrosionsuntersuchungen in Salpetersäure gilt es daher, die verschiedenen elektrochemischen Verhaltensweisen dieses Korrosionsmediums bei der Bewertung der Korrosionsergebnisse zu berücksichtigen.

2.4.3 Korrosion in verdünnter Salpetersäure

In verdünnter, sauerstofffreier Salpetersäure ($c < 1.3n$) korrodieren austenitische CrNi-Stähle unter Wasserstoffentwicklung /23/ (ξ_1). Das Verhalten zeigt keinen Unterschied zu dem in Schwefelsäure. In sauerstoffhaltiger, verdünnter Salpetersäure ist die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte ausreichend hoch, um den Werkstoff spontan zu passivieren (ξ_2).

2.4.4 Korrosion in konzentrierter Salpetersäure

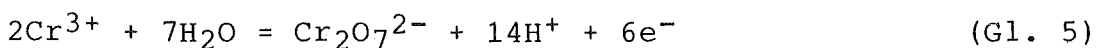
Die Erhöhung der Säurekonzentration auf über $1.3n$ bewirkt eine stabile Passivität des Werkstoffs, da der zur Aufrechterhaltung des passiven Zustandes notwendige kathodische Teilstrom permanent durch die Salpetersäurereduktion geliefert wird. Der Werkstoff bleibt in einem weiten Temperatur- und Säurekonzentrationsbereich passiv.

Steigen Säuretemperatur und -konzentration stark an, verschiebt sich durch die Änderung der anodischen und vor allem kathodischen Teilstromdichte-Potential-Kurve das Freie Korrosionspotential. Die Potentialverschiebung kann bis in den Transpassivbereich erfolgen und starke Korrosion auslösen.

2.4.5 Einfluß oxidierender Korrosionsprodukte auf das Freie Korrosionspotential

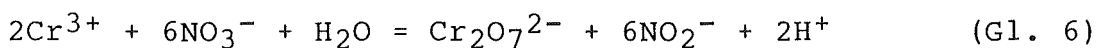
Im transpassiven Potentialbereich der Stromdichte-Potential-Kurve entstehen lösliche Korrosionsprodukte, die das Redoxpotentials des Korrosionsmediums erhöhen und eine Verschärfung des Korrosionsangriffes bewirken. Im Fall der CrNi-Stähle sind es primär die CrVI-Ionen aus der Passivschicht, die zu CrIII-Ionen reduziert werden.

Aus früheren Arbeiten /33,34/ ist bekannt, daß mit steigendem, anodischen Potential die Passivschicht austenitischer CrNi-Stähle elektrolytseitig chromreicher wird. Da aus thermodynamischen Gründen die Bildung unlöslicher Chromverbindungen bei hohen positiven Potentialen aber nicht möglich ist /35,36/, geht Chrom als Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) aus der Passivschicht in Lösung. Es bildet sich ein Redoxsystem, dessen kathodischer Teilstrom sich zu den vorhandenen Teilströmen addiert und den Korrosionsangriff durch Verschiebung des Freien Korrosionspotentials in den Transpassivbereich intensiviert (Kurve 5; ξ_5) /37-45/. Die Elektrodenbruttoreaktion lautet allgemein:



$$E^\circ_{\text{CrVI/CrIII}} = +1.33 \text{ V}$$

bzw. in Wechselwirkung mit Salpetersäure



Andere Redoxsysteme, die oft im Laborversuch verwendet werden, wie z.B. CeIV/CeIII mit $E^\circ_{\text{CeIV/CeIII}} = +1.443 \text{ V}$, sind zwar im Prozeßmilieu der Wiederaufarbeitung vorhanden, hier aber nicht Gegenstand detaillierter Untersuchungen.

2.4.6 Einfluß der Legierungs- und Begleitelemente

IK-fördernde Legierungselemente sind Kohlenstoff, Molybdän, Silizium und Nickel /44/. Die korrosionsfördernde Wirkung des Kohlenstoffs ist durch die Karbidbildung gegeben. Während geringe Mo-Gehalte (2-3 Gew.-%) die IK-Anfälligkeit etwas senken, fördern höhere Gehalte diese durch Bildung intermetallischer Phasen (z.B. σ -Phase), vor allem bei transpassiver Beanspruchung. Ähnlichen Einfluß wie Molybdän übt Silizium in Legierungsgehalten von < 3.0 Gew.-% aus. Zahlreiche Werkstoffuntersuchungen /46-51/ lassen eine Verbesserung der IK-Beständigkeit durch gering erhöhte Si-Gehalte (> 3.5 Gew.-%) erkennen. Nickel verändert als Austenitbildner die Kohlenstofflöslichkeit im γ -Mischkristall. Dadurch wird die Karbidbildung und damit die IK-Anfälligkeit in geringem Maße gefördert.

Niob und Titan (Karbidbildner) bilden beim Abkühlen nach dem Lösungsglühen stabile, gleichmäßig in der Matrix verteilte Karbide, die während einer sensibilisierenden Glühbehandlung nicht mehr in Lösung gehen. Der noch gelöste Kohlenstoff reicht nicht aus, Karbide in IK-auslösender Menge zu bilden. Hohe Begleitelementgehalte (Si, Mn, P, S) des Stahls wirken sich ungünstig auf die transpassive Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs aus, da sie zu Korngrenzensegregationen führen und die IK-Anfälligkeit im Transpassivbereich erhöhen /54/.

2.5 Korrosion austenitischer CrNi-stähle im PUREX-Prozeßmilieu

2.5.1 Potentielle Korrosionsarten

Grundsätzlich können bei der Verwendung austenitischer CrNi-Stähle im salpetersauren PUREX-Prozeßmilieu die in Bild 6 angeführten Korrosionsarten auftreten.

Die gleichmäßig abtragende Korrosion ist ingenieurtechnisch leicht zu beherrschen, da dem ohnehin geringen Flächenabtrag

in konzentrierter Salpetersäure durch Zuschläge in der Wandstärke Rechnung getragen werden kann. Lochkorrosion (ausgenommen in Gegenwart von Spaltjod im Abgasleitungssystem des Auflösers) wird wirkungsvoll durch die konkurrierende Adsorption von Nitrat- und Chlorionen inhibiert /51-53/. Der Gefahr der Spannungsrißkorrosion kann durch Absenken der mechanischen Belastung und der lochfraßauslösenden Halogenidkonzentration begegnet werden.

Im salpetersauren Prozeßmilieu bestimmen die selektive und interkristalline Korrosion die Beständigkeit der verwendeten Stähle. Allerdings verwischen sich im Bereich hoher anodischer Potentiale die Grenzen beider Korrosionsarten, sodaß im weiteren nur von der IK als der bei transpassiver Beanspruchung überwiegend beobachteten Korrosionsart gesprochen wird.

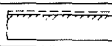
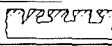


Korrosionsart	Schema	Stärke des Korrosionsangriffs	Zugspannung	Beispiel von möglichen Kombinationen
ebenmäßig		vernachlässigbar, da Werkstoff passiv	nicht notwendig	Kombinationen im praktischen Betrieb hängen häufig mit Änderungen der chemischen Bedingungen zusammen
Lochfraß		vernachlässigbar, durch NO ₃ inhibiert		
interkristallin		groß, wenn Werkstoff sensibilisiert		
selektiv		groß, abhängig von Gefügesetzung		
Spannungsrißkorrosion	a) interkristallin	vernachlässigbar, da geringe mechanische Belastung	notwendig	
	b) transkristallin			
	c) gemischt			

Bild 6: Potentielle Korrosionsarten austenitischer CrNi-Stähle im Purex-Prozeßmilieu (nach /55/)

2.5.2 Interkristalline Korrosion (IK)

Unter bestimmten Voraussetzungen weisen austenitische CrNi-Stähle längs der Korngrenzen einen von der Oberfläche ausgehenden starken Korrosionsangriff auf. Diese Korrosionsart wird als interkristalline Korrosion oder auch interkristalliner Kornzerfall bezeichnet /56-69/.

Die Kornzerfallsanfälligkeit der CrNi-Stähle ist eine vom Werkstoff (chemische Zusammensetzung, mechanische und thermische Vorbehandlung) und dem Korrosionsmedium (Konzentration, Temperatur, Fremdionengehalt) abhängige Korrosionserscheinung. Der für die Praxis nachteiligste Fall ist dabei folgender: Schnelles Fortschreiten der Metallauflösung entlang den Korngrenzen unter Ausbildung schmaler, tiefer Gräben bei gleichzeitig vernachlässigbarer Geschwindigkeit des gleichmäßigen Flächenabtrags.

Speziell im Fall der Salpetersäurekorrosion müssen zwei Arten des Kornzerfalls unterschieden werden, da je nach Säurekonzentration der IK-Angriff im aktiven/passiven oder transpassiven Potentialbereich erfolgen kann.

2.5.2.1 IK im Potentialbereich von passiver Matrix und aktivem Korngrenzensaum

Die IK austenitischer CrNi-Stähle tritt nach einer, in der Regel unbeabsichtigten Glühbehandlung im Temperaturbereich von 500 °C bis 800 °C auf:

- a) falsche Glühbehandlung
 - Temperatur nicht hoch genug für Lösungsglühen
 - Abschreckgeschwindigkeit nach dem Lösungsglühen zu gering
 - inhomogene Temperaturverteilung beim Glühen
- b) verarbeitungsbedingte Sensibilisierung
 - z.B. beim Schweißen ohne nachfolgende Lösungsglühen in der WEZ
- c) HT-Einsatz-bedingte Sensibilisierung

Zur Deutung des Mechanismus der IK bestehen drei Theorien, die übereinstimmend davon ausgehen, daß die Korrosionsanfälligkeit durch Chromkarbid- bzw. Chrom-Eisen-Mischkarbid- und/oder Chromnitridausscheidungen /70,71/ auf den Korngrenzen nach einer sensibilisierenden Glühbehandlung verursacht wird. Der Korrosionsablauf wird jedoch unterschiedlich erklärt.

a) Spannungstheorie

Die IK-Anfälligkeit wird auf lokale Spannungen infolge der Karbidausscheidungen zurückgeführt /72/. Neuere Untersuchungen /73/ geben Hinweise auf den Einfluß einer vorangegangenen Verformung auf die IK-Anfälligkeit, insbesondere in Salpetersäure. Die Mitwirkung elektrochemischer Effekte wird vernachlässigt.

b) Lokalelementtheorie

Das Auftreten der IK wird als Folge einer Lokalelementbildung erklärt. Das edlere Karbid stellt die Kathode, die chromverarmte Matrix die Anode dar. Es entsteht eine Kurzschlußzelle, deren hohe Kurzschlußstromdichte die Auflösung des Korngrenzensaumes zur Folge hat /74,75/.

c) Chromverarmungstheorie

Die Chromverarmungstheorie ist in Fachkreisen weitgehendst anerkannt, da sie alle bekannten Erscheinungen im Zusammenhang mit der IK austenitischer CrNi-Stähle (ebenso ferritischer Cr-Stähle) zu deuten vermag.

Wird ein CrNi-Stahl nach dem Lösungsglühen abgeschreckt, ist der γ -Mischkristall an Kohlenstoff übersättigt. Durch Glühen im kritischen Temperaturbereich oder langsames Abkühlen von der Lösungsglühetemperatur scheiden sich bevorzugt an Korngrenzen und später auch im Korninnern Karbide des Typs $M_{23}C_6$ oder M_7C_3 aus /76/. Bei stickstoffhaltigen Stählen ist auch die Ausscheidung von Chromnitriden (Cr_2N) oder Mischnitriden $(Cr,Fe)_2N$ möglich.

Die Erklärung für dieses Verhaltens ergibt sich bei Betrachtung der Ausscheidungskinetik. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D_C/D_{Cr} beträgt im Austenit bei $T \sim 700$ °C ungefähr 300:1 und wird mit sinkender Temperatur größer. Damit liegt für Kohlenstoff in der metallischen Phase Konzentra-

tionsausgleich vor. Wegen des viel kleineren Diffusionskoeffizienten des Chroms nimmt der Chromgehalt zum Ausscheidungsort hin ab. Dieser Befund ist experimentell bestätigt /77/ und läßt darauf schließen, daß für die stationäre Wachstumsgeschwindigkeit der Karbide weniger Einbauprozesse als vielmehr Transportprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Karbide enthalten mit 60-70 Gew.-% Cr deutlich mehr Chrom als die Matrix (minimal 6.5 Gew.-%; typisch 9-13 Gew.-%) /78/. Im Verlauf des Ausscheidungsprozesses entsteht so ein zusammenhängender, eng begrenzter, chromverarmter Bereich längs der Korngrenzen (Keimbildungsstellen). Wie Untersuchungen von Osozawa und Engell /79/ zeigen, wird das elektrochemische Korrosionsverhalten der austenitischen CrNi-Stähle stark vom Chromgehalt der Legierung beeinflusst. Das ist besonders deutlich an der Änderung der Stromdichte-Potentialkurve der untersuchten CrNi-Legierungen zu erkennen (Bild 7). Als Folge einer Sensibilisierung können unter entsprechend korrosiven Einsatzbedingungen die chromverarmten Bezirke im Aktivbereich korrodieren, während die Matrix passiv bleibt (Bild 8).

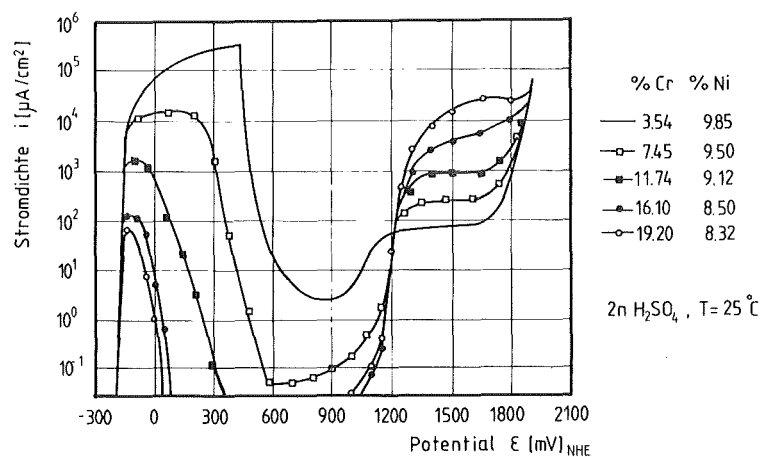


Bild 7: Einfluß des Chromgehaltes auf die Stromdichte-Potential-Kurve von CrNi-Stählen /79/

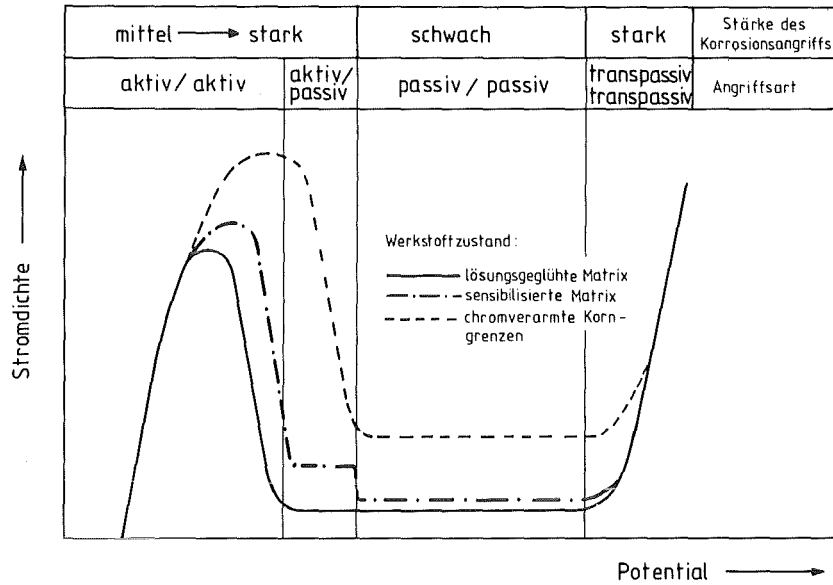


Bild 8: Schematische Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven eines sensibilisierten CrNi-Stahls /24/

Kennzeichen der IK im Potentialbereich aktiv-passiv ist ein scharfkantiger Korngrenzenangriff, der tief in das Gefüge eindringt (Bild 9a). Die Kornflanken stehen eng beieinander und weisen keine Aufweitung auf.

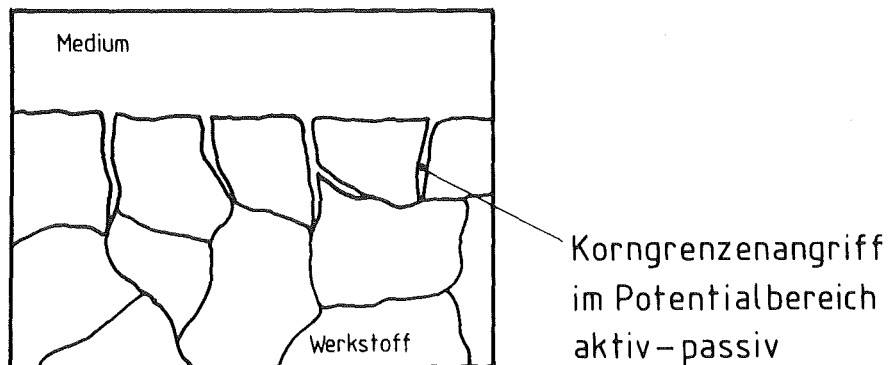


Bild 9a: IK im aktiven/passiven Werkstoffzustand (schematisches Schliffbild)

2.5.2.2 IK im transpassiven Potentialbereich

Die transpassive IK austenitischer CrNi-Stähle -auch transpassiver Kornzerfall genannt- unterscheidet sich sowohl in der Ursache als auch in ihrer Erscheinungsform von der auf der Chromverarmungstheorie basierenden IK. Diese Korrosionsform tritt meist in stark oxidierenden Medien und somit im Bereich sehr hoher anodischer Potentiale auf. In Salpetersäure wird mit steigender Temperatur und/oder Konzentration die Stromdichte und das Redoxpotential der kathodischen Reaktion der Salpetersäurereduktion verändert (vgl. Bild 5) und das Freie Korrosionspotential in den Übergangsbereich passiv-transpassiv oder sogar in den Transpassivbereich verschoben. Die IK ist dann nicht mehr an das Vorhandensein chromverarmter Korngrenzensäume gebunden, da in diesem Potentialbereich selbst lösungsgeglühte, ausscheidungsfreie CrNi-Stähle interkristallin angegriffen werden /46,49,80/.

Vielmehr erfolgt der Korrosionsangriff dann aus energetischen Gründen vorzugsweise an Gitterstörstellen auf der gesamten Werkstoffoberfläche, wie z.B. Gebieten hoher Versetzungsdichte, Umgebung von Ausscheidungen oder Einschlüssen, Korngrenzen, Schlackenzeilen und Korngrenzensegregationen. Daß die Intensität des transpassiven Korrosionsangriffs auch mit der durch Chromkarbide ausgelösten IK-Anfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle ansteigt, ergibt sich damit zwangsläufig.

Kennzeichnende Merkmale der Form des Korrosionsangriffs zeigen sich im metallographischen Querschliff eines im transpassiven Potentialbereich korrodierten Werkstoffs (Bild 9b):

Die Korngrenzen sind trichterförmig aufgeweitet, und die Kornflanken teilweise abgerundet. Der Korrosionsangriff geht weniger scharf in die Tiefe. Das Korn ist flächiger angegriffen, da auch nicht chromverarmte Bereiche abgetragen sind. Die möglichen Schadensauswirkungen der transpassiven IK auf den Werkstoff sind gleichermaßen gravierend wie die der IK im Potentialbereich aktiv-passiv.

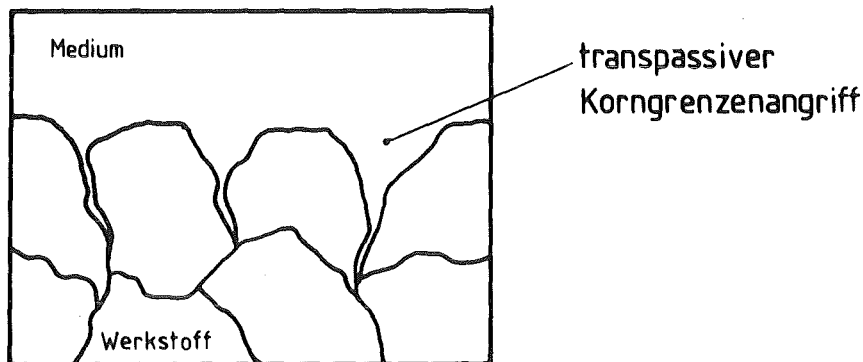


Bild 9b: Transpassive IK (schematisches Schliffbild)

Der Kornzerfall ist durch die im fortgeschrittenen Stadium der IK eintretende Zerstörung des Gefügeverbands gekennzeichnet.

2.5.2.3 Möglichkeiten der Minderung der IK-Anfälligkeit

Besteht die Gefahr herstellungs- resp. einsatzbedingter Sensibilisierung, so müssen geeignete Verfahren zur Herabsetzung der IK-Anfälligkeit angewandt werden. Diese setzen bei Legierungsmaßnahmen an, die sich in erster Linie aus dem Mechanismus der Chromverarmungstheorie ergeben, wobei die Effektivität der Anwendung von herstellungs-, verarbeitungs- und einsetzspezifischen Faktoren abhängt.

Metallurgische Maßnahmen:

- a) Absenken des Kohlenstoffgehalts
(Verwendung von Stählen mit LC/ELC/ESU-Qualität)
- b) Verringerung (Stabilisierung) der Kohlenstofflöslichkeit im Austenit durch Zulegieren von Ti, Nb, V, Ta, Zr, W und Mo.
Der Einsatz titanstabilisierter CrNi-Stähle in konzentrier-

ter siedender Salpetersäure ist nicht ratsam, da das Titankarbid zu Titandioxid oxidiert wird, und dieses in Säure gut löslich ist /82/. Eine besondere Gefährdung besteht, wenn ein zusammenhängendes Titankarbidnetz vorliegt. Diese Korrosionsart wird längs von Schweißnähten beobachtet und als Messerlinienkorrosion bezeichnet.

Das Verhalten niobstabilisierter Stähle wird im wesentlichen durch das Auftreten heterogener Gefügebestandteile (Nb-Karbide) beeinträchtigt, die eine erhöhte lokale Auflösung in Salpetersäure verursachen.

c) Kombination aus a) und b)

Wärmebehandlungsmaßnahmen:

a) Lösungsglühen (1050 °C/1060 °C - 1100 °C /143/)

Geeignete Maßnahme, aber nur unter strenger Einhaltung der vorgegebenen Glühparameter (T und t) möglich; Durchführbarkeit von Bauteilgeometrie abhängig

b) Stabilglühen (870 °C)

Nur für Ti oder Nb stabilisierte Werkstoffe; Bildung stabilisierender Karbide kann optimiert werden.

c) Diffusionsausgleichsglühen (100 h, 750 °C)

Die Chromkarbide ballen sich nach langer Glühzeit im Korninneren zusammen. Chrom diffundiert solange zu den Cr-verarmten Korngrenzen bis Konzentrationsausgleich vorliegt.

d) Rekristallisationsglühen nach Kaltverformung

Die Kaltverformung erzeugt im Werkstoff homogen verteilte Keimbildungsstellen für Chromkarbidausscheidungen. Die fein verteilten Karbide reduzieren die IK-Anfälligkeit. Ein zusammenhängendes Karbidnetz entlang der Korngrenzen wird vermieden.

Für die Optimierung des transpassiven Korrosionsverhaltens sind im wesentlichen die Absenkung des Kohlenstoffgehalts und der Begleitelemente P, S, Mn und Si sowie spezielle Lösungsglühungen praxisrelevant.

2.6 Verfahren zur Prüfung der IK-Anfälligkeit

Die Mehrzahl der zum Teil genormten Prüfverfahren /83-95/ setzt die Chromverarmung der Korngrenzen und den Werkstoffeinsatz im Übergang aktiv-passiv der Stromdichte-Potential-Kurve als IK-auslösend voraus. Ihre unterschiedliche Arbeitsweise ist in die beiden Gruppen "Chemische Prüfverfahren" und "Elektrochemische Prüfverfahren" unterteilt (Bild 10).

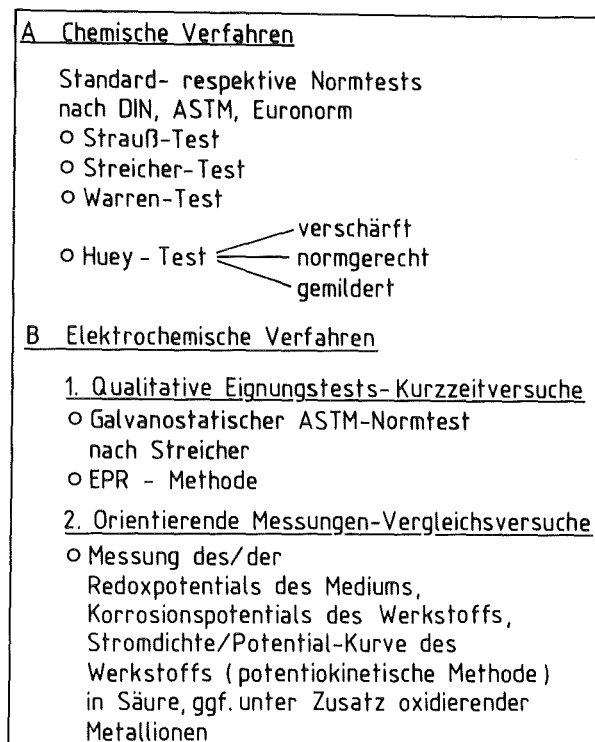


Bild 10: Einteilung der IK-Tests

2.6.1 Chemische Prüfverfahren

Die Prüfverfahren dieser Gruppe arbeiten nach dem Prinzip des chemischen Potentiostaten. Durch die Anwesenheit eines geeigneten Redoxsystems in der Prüflösung wird das Prüfpotential des Werkstoffs nach Möglichkeit während der gesamten Prüfdauer konstant gehalten. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt gravimetrisch und/oder metallographisch. Eine Übersicht über die Lage der Prüfpotentiale in der Stromdichte-Potential-Kurve ist in Bild 11 wiedergegeben.

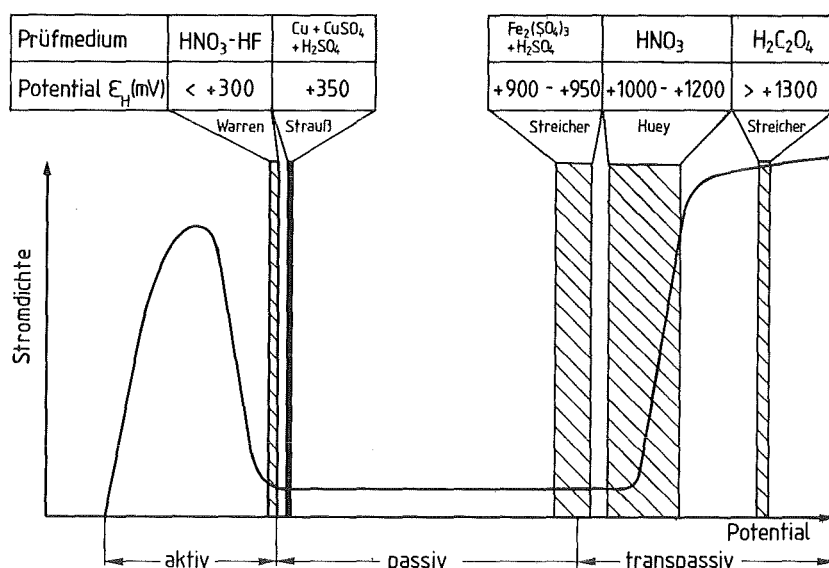


Bild 11: Potentiallage verschiedener chemischer IK-Prüfverfahren

Die Tests nach Warren und Strauß prüfen im Aktiv/Passiv-, der Eisensulfat-Test nach Streicher und der Huey-Test hingegen im Passiv- bzw. Passiv/Transpassiv-Bereich der Stromdichte-Potential-Kurve. Der Oxalsäure-Ätztest nach Streicher wird galvanostatisch durchgeführt und ist somit ein elektrochemischer Test. Aus Vergleichsgründen und wegen des gut reproduzierbaren Prüfpotentials wurde er aber an dieser Stelle mit aufgeführt.

Bild 12 faßt die Versuchsdaten der wichtigsten chemischen IK-Prüfmethoden in einer Gegenüberstellung zusammen. Hervorgehoben ist der Huey-Test (Bild 13), da er trotz der erwähnten Nachteile im Hinblick auf seine Prüfpotentiallage als Auswahlverfahren für WAA-relevante Werkstoffe dem praktischen Werkstoffeinsatz am nächsten kommt.

Prüfverfahren	Warren	Strauss	Streicher
Medium	Lösung aus 10 Gew.-% HNO_3 + 3 Gew.-% HF	schwefelsaure Kupfer / Kupfersulfatlösung	schwefelsaure Eisen(III)sulfatlösung
Redoxsystem	Säurecharakter	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$
Redoxpotential	< +300 mV _H	+350 mV _H	+700 mV _H +900 mV _H
Probengrösse	n. Vereinbarung	nicht näher bestimmt	5 - 20 cm ²
Prozedur	2 - 7h in 70 °C heisser Lösung	15h (24h bzw. 72h) in siedender Lösung	120h siedend
Auswertung	gravimetrisch und metallographisch	Probe wird nach Versuchsende um 180 Grad gebogen, wenn Risse sichtbar, dann IK-anfällig	gravimetrisch, metallographisch

Bild 12: Versuchsdaten chemischer IK-Prüfverfahren

Huey-Test: Prüfverfahren auf interkristalline Korrosion und mögliche Modifikationen

Anwendungsbereich	gewalzte, geschmiedete Austenite
Probengröße	doppelt so lang wie breit
Probenvorbereitung	Schmirgeln mit Papier Grad 120 oder feiner
Medium	HNO_3 (65 ± 0,2%) siedend
Verhältnis Probenfläche/Medium	1 cm ² / 20 ml
Frequenz der Erneuerung des Mediums	5 × 48 Std. a) kontinuierlich b) diskontinuierlich c) gar nicht
Äquivalenter elektrochemischer Potentialbereich	800 - 1300 mV
Prüfdauer	5 × 48 Std = 240 Std. (Standard) 15 × 48 Std = 720 Std. (Empfehlung)
Beurteilung	Gravimetrie, Metallographie, Chem. Analyse

Bild 13: Prüfbedingungen des Huey-Tests /91,101-104/

2.6.2 Elektrochemische Prüfverfahren

Elektrochemische Prüfverfahren werten den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve, die zur Passivierung bzw. Reaktivierung notwendige Ladungsmenge und/oder das metallographische Schliffbild aus. Je nach Anforderung ist eine Kombination dieser Meßgrößen möglich. Zwei wichtige und oft zitierte qualitative Kurzzeitversuche sind hervorzuheben:

Oxalsäure-Ätztest /96,97/

Prüflösung : 10 %-ige Oxalsäure
Prüfpotential: > 1300 mV_H
Prozedur : 1.5 min lang ätzen mit 1.5 A/cm²
Probenform : 2.5 x 2.5 cm²
Bewertung : lichtoptische Klassifizierung der Ätzstruktur

EPR-Methode /98-100/

(Elektrochemische potentiodynamische Reaktivierungsmethode)

Prüflösung : 1-2 molare Schwefelsäure
Probenform : beliebig
Verfahren : Die EPR-Methode beruht auf dem Prinzip der Reaktivierung des passiven Zustandes. Zuerst wird die bis zur vollständigen Passivierung notwendige Ladungsmenge c_p , dann die zur Reaktivierung benötigte Ladungsmenge c_a gemessen. Der Ausdruck $(c_a/c_p) \times 100\%$ ist ein Maß für die IK-Anfälligkeit des Werkstoffes. Wenn c_a/c_p groß ist, dann ist der Werkstoff IK-anfällig und umgekehrt.

Von den standardisierten elektrochemischen Prüfverfahren scheint der Oxalsäure-Ätztest wegen seiner Potentiallage für die Auswahl WAA-relevanter Werkstoffe am besten geeignet zu sein. Das grobe Beurteilungsraster sowie die Gefahr des Überätzens erweisen ihn aber nur als bedingt einsetzbar.

3 AUFGABENSTELLUNG UND VERSUCHSPLAN

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, durch Anwendung elektrochemischer Meßmethoden die transpassive interkristalline Korrosion verschiedener austenitischer CrNi-Stähle in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung in Säure zu prüfen. Insbesondere soll das Korrosionsverhalten von CrNi-Stählen des Typs Werkstoff Nr. 1.4306 und 1.4361 in siedender, 65 %-iger Salpetersäure sowie der Einfluß oxidierender Korrosionsprodukte und deren Auswirkungen auf den transpassiven Kornzerfall untersucht und die gewonnen Erkenntnisse für den praktischen Einsatz in der Qualitätssicherung bewertet werden.

Aufgabeneinteilung:

- a) Werkstoffauswahl und -charakterisierung
- b) Klassifizierung der Werkstoffe in Schwefelsäure
- c) Ermittlung der Korrosionsgrenzdaten in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration und Temperatur; Einfluß oxidierender Metallionen
- d) Elektrochemische Erfassung des Huey-Tests
- e) Simulation der elektrochemisch relevanten Korrosionsdaten des Huey-Tests mit elektrochemische Untersuchungsmethoden im Labormaßstab
- f) Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf den Einsatz in der täglichen Prüfpraxis.
Bewertung der elektrochemischen Meßmethoden zur Bestimmung der IK-Anfälligkeit.
Empfehlungen für die Prüfpraxis.

Der Versuchsplan und die experimentelle Vorgehensweise sind im Organigramm (Bild 14) dargestellt.

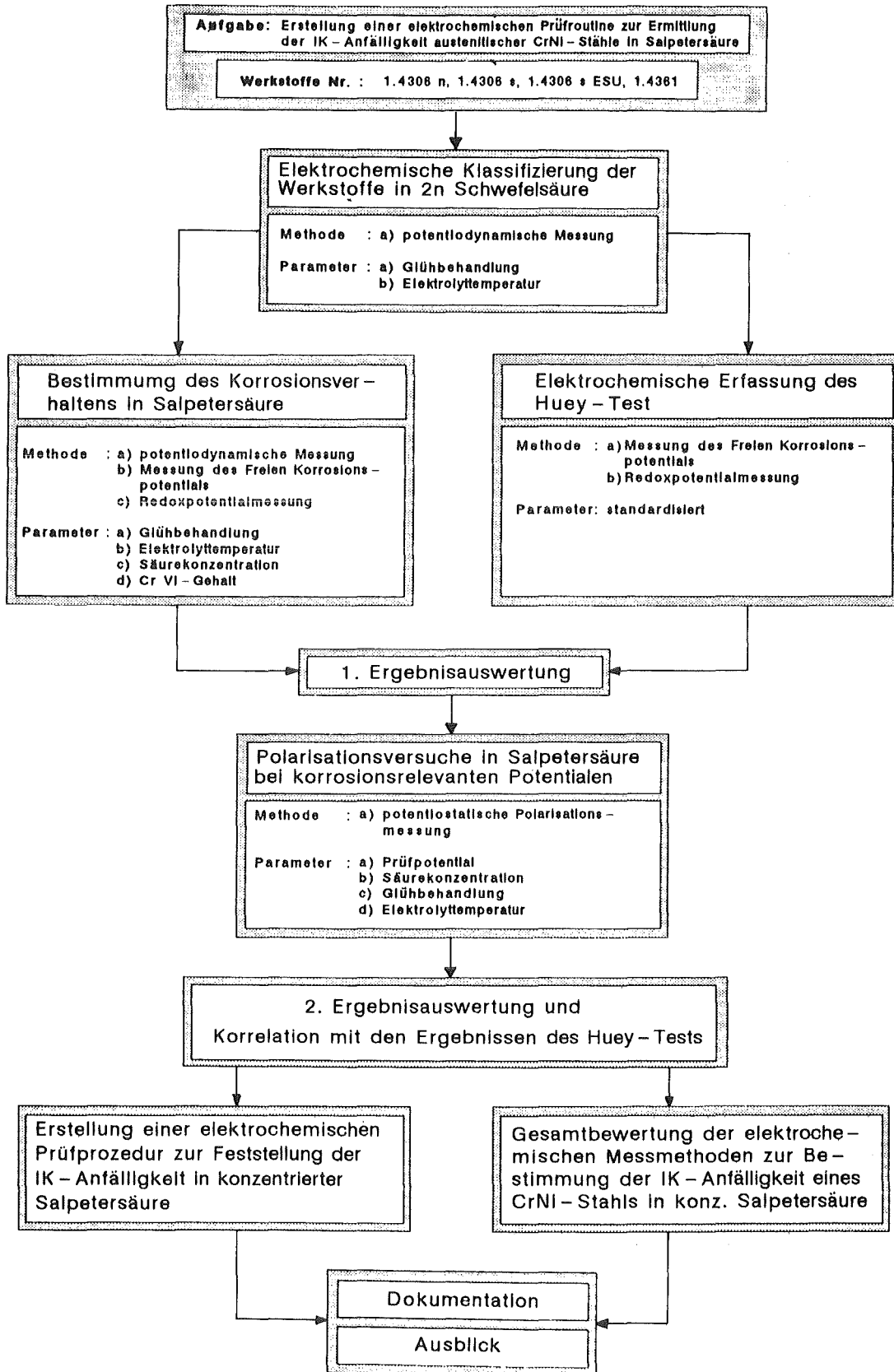


Bild 14: Versuchsplan (Organigramm)

4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

4.1 Versuchsaufbau

4.1.1 Elektrochemische Meßzellen

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden zwei konstruktiv unterschiedliche elektrochemische Meßzellen verwendet, um Messungen sowohl in heißer Schwefelsäure als auch in siedender, 65 %-iger Salpetersäure machen zu können.

Meßzelle 1 (Bild 15) wurde für Messungen in Schwefelsäure bis maximal 100 °C Elektrolyttemperatur eingesetzt.

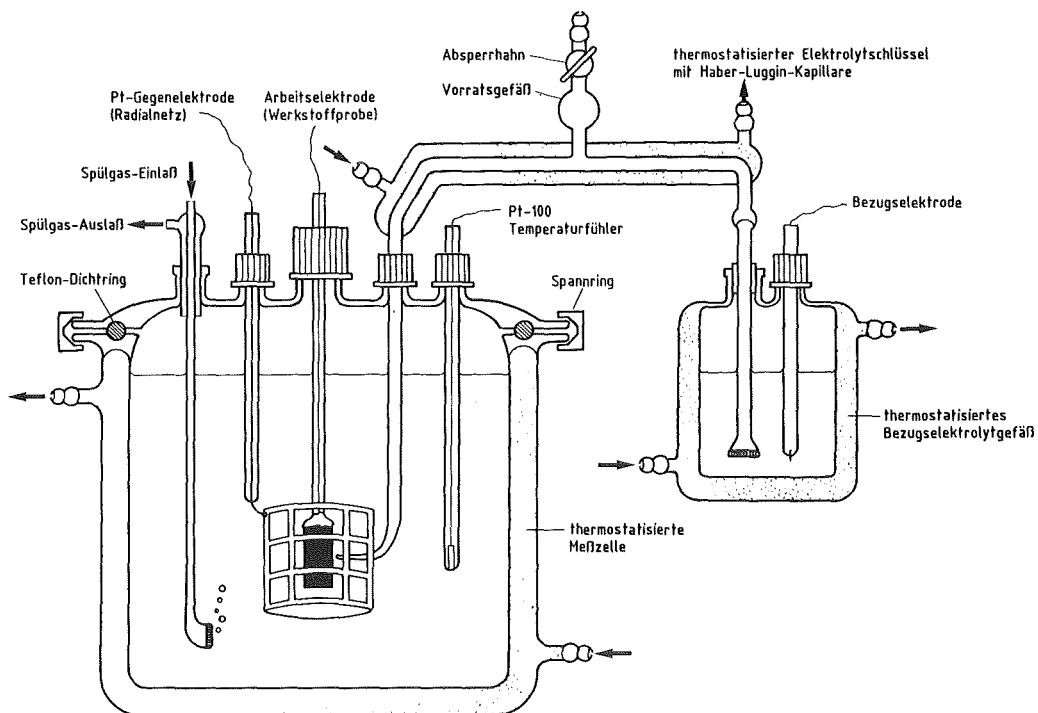


Bild 15: Elektrochemische Meßzelle 1

Die Werkstoffprobe war mit Cu-Draht elektrisch kontaktiert (Quetschverbindung) und mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz am Glasrohr fixiert. Der Zuleitungsdraht war dadurch voll-

ständig vom Medium isoliert. Die Probenabmessungen betragen 15 mm x 20 mm, die exponierte Fläche 5-6 cm². Meßfehler durch überlagerte Spaltkorrosion konnten aufgrund der guten Klebeeigenschaften minimiert werden.

Als Gegenelektrode wurde ein ringförmiges Platinnetz (radial-symmetrische Stromlinienverteilung) verwendet. Der Potentialabgriff erfolgte über eine Haber-Luggin-Kapillare und wurde mit einem Elektrolytschlüssel in das thermostatisierte Bezugselektrolytgefäß (T=25 °C) geleitet. Als Bezugselektrode wurde eine Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode ($E_{BE} = + 648 \text{ mV}_H$) eingesetzt. Die Meßzelle ist doppelwandig ausgelegt und kann wahlweise mit einem Wasser- oder Ölthermostaten beheizt werden. Anschlüsse für Gasspülung, Messung der Temperatur und des pH-Wertes sowie weitere Monitorzugänge sind vorhanden.

Meßzelle 2 (Bild 16a) wurde zur Messung des elektrochemischen Werkstoffverhaltens in heißen, stark oxidierenden Elektrolyten eingesetzt; hierbei mußte insbesondere die Probenhalterung, die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Beheizbarkeit ($T_{\max} = 130 \text{ °C}$)
- Belüftbarkeit
- gekapselter Probenhalter aus Glas mit säurebeständiger Probendichtung; exponierte Fläche ca. 1 cm²
- thermostatisierbare Bezugselektrode

Das Fassungsvermögen der Meßzelle beträgt 1700 ml Lösung. Die Spülgaseinrichtung vermeidet die Anreicherung von Korrosionsprodukten in Probennähe und bewirkt eine homogene Temperaturverteilung. Für Versuche bei höherer Temperatur kann optional ein Heizpilz (Gleichstrom) oder ein Wasser- bzw. Ölthermostat eingesetzt werden. Als Gegenelektrode wurde ein 1.5 cm x 2 cm großes Platinblech mit einem im Glasrohr eingeschmolzenen Zuleitungsdraht und als Bezugselektrode eine thermostatisierte Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode (T= 25 °C) verwendet. Der Messung des Potentials erfolgte mit einer Haber-Luggin-Kapillare, die über einen Elektrolytschlüssel mit der Bezugselektrode verbunden war.

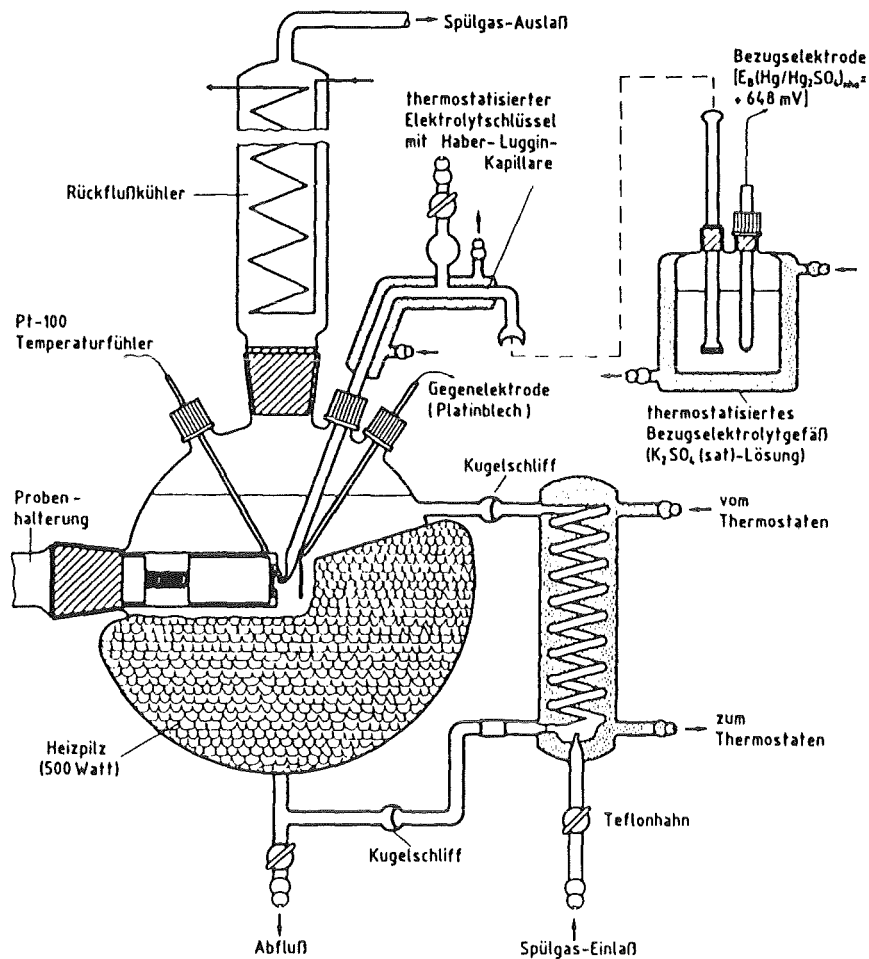


Bild 16a: Elektrochemische Meßzelle 2 für Untersuchungen in heißer, konzentrierter Salpetersäure

Der Probenhalter (Bild 16b), dessen Anschluß Probe / elektrische Zuleitung ohne Verwendung eines Klebers sondern durch eine Flachdichtung aus KALREZ vom Elektrolyten getrennt

wird, erlaubt durch die Anordnung eines mit Federkraft gehaltenen Andruckstempels einen schnellen Probenwechsel. Spaltkorrosion wurde selten beobachtet; die Ursache war meist eine nicht zentrierte Dichtung. In wenigen Fällen traten bei Langzeitversuchen Undichtigkeiten auf, die jedoch schnell erkannt und behoben wurden.

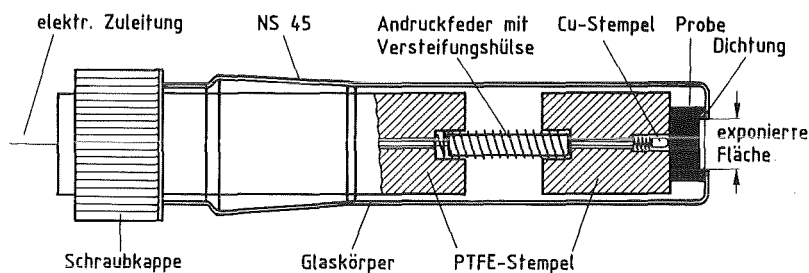


Bild 16b: Probenhalterung für Meßzelle 2

Die Glasapparaturen standen in jeweils einem Faraday'schen Käfig. Die elektrischen Verbindungen zu den externen Kontroll- und Meßgeräten wurden mit abgeschirmten Koaxialkabeln hergestellt.

4.1.2 Elektrochemische Außenschaltung

Bild 17 zeigt das Blockschaltbild des elektrochemischen Meßstandes mit Datenerfassungsanlage. Als Meßgeräte standen zur Verfügung:

Potentiostat 1000 T-B (Jaissle)

Millivoltmeter FET K 10 (Jaissle)

Potential-Galvano-Scan PGS 81 (Wenking)

xy-Schreiber (Kontron)

xt-Schreiber (Siemens)

Datenerfassungsanlage DATA LOGGER 3054 DL (Hewlett Packard)

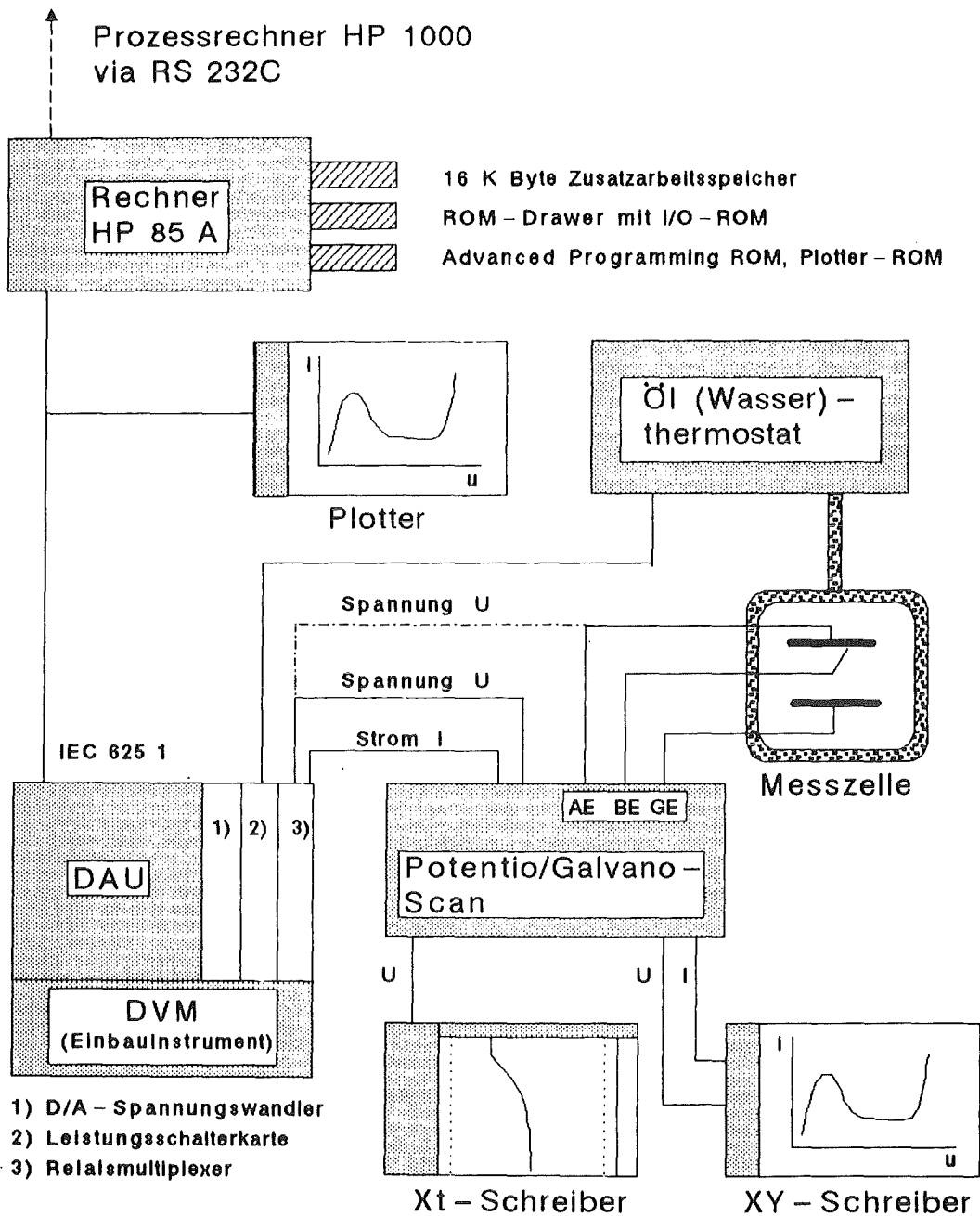


Bild 17: Blockschaltbild des elektrochemischen Meßstandes

4.1.3 Meßwerverfassungsanlage, Programme

Der Versuchsstand ist so konzipiert, daß die Meßdaten digital gespeichert und in einer Großrechenanlage weiterverarbeitet werden können. Das Datenerfassungssystem 3054 DL von HP bietet neben der digitalen Speicherung analoger Signale auf Band im

on line-Betrieb zusätzlich die autarke Bearbeitung der Meßwerte. Die wesentlichen Vorteile des Systems beim Einsatz für Korrosionsuntersuchungen sind:

- simultane Erfassung von bis zu 20 analogen Signalen
- direkte Datenverarbeitung im on line-Betrieb
- graphische Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Konfiguration des Meßsystems besteht aus einem Kleinrechner HP 85 (32 kByte RAM) mit integriertem Monitor, Magnetbandlaufwerk und Thermodrucker. Angeschlossen ist ein fernsteuerbares, mehrkanaliges Digitalvoltmeter, mit dem sowohl analoge Signale gemessen (input) als auch an externe Steuergeräte ausgegeben (output) werden können.

Da keine anwendungsspezifische, käufliche Software vorhanden war, wurden ein für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen geeignetes Meßwerterfassungs- (P 1) und Graphikprogramm (P 2) geschrieben. Beide Programme arbeiten im interaktiven Dialog mit dem Benutzer.

Programmbeschreibung P 1:

Das Programm dient zur Registrierung und Aufbereitung von Meßgröße (z.B. Potential, Strom, Temperatur etc.)-Zeit-Verläufen. Nach Eingabe der versuchsspezifischen Daten, der Meßpunktanzahl N und des Zeitintervalls T für die Kanalabfrage werden die aktivierten Kanäle n-mal im Zeitintervall von T Sekunden ausgelesen und die Meßwerte bearbeitet (automatische Umrechnung auf die Normalwasserstoffelektrode und $\log i$). Die Daten werden blockweise auf Band gespeichert. Die kontinuierliche Überwachung des Meßvorgangs auf dem Monitor ist möglich. Am Versuchsende können die Meßdaten optional auf dem Drucker dokumentiert werden. Die Zahl der angeschlossenen Meßzellen kann bis zu fünf betragen.

Programmbeschreibung P 2:

Das Programm übernimmt die graphische Aufbereitung der abgespeicherten Meßdaten. Nach Eingabe des Filenamens werden die Daten vom Magnetband in den Rechner geladen. Das Programm entscheidet automatisch zwischen $x - (\log t)$ - und $(\log x) - (\log y)$ -Darstellung. Es kann zwischen automatischer und manueller Skalierung und Achsenbeschriftung gewählt werden. Die Darstellung datenspezifischer Bereiche sowie Ausschnittvergrößerung ist möglich, ebenso die Überlagerung mehrerer Kurven für Vergleichszwecke. Die graphische Darstellung kann auf einem Streifenplotter ausgegeben werden.

4.2 Geprüfte Werkstoffe

4.2.1 Tabellarische Übersicht

Die Auswahl der zu prüfenden Werkstoffe erfolgte primär in Anlehnung an die im Kernforschungszentrum Karlsruhe (IMF II) durchgeführten Werkstoffuntersuchungen /101-104/.

Es wurden drei verschiedene Erschmelzungsqualitäten des Werkstoffs DIN W.-Nr. 1.4306 (X2 CrNi 18 9) untersucht (n=Normalqualität, s=Sonder-/Salpetersäurequalität, s ESU=wie s, jedoch sekundärmetallurgisch durch das Elektroschlack-Umschmelzverfahren hergestellt). Die wesentlichen Unterschiede betreffen die Begleitelementgehalte Kohlenstoff, Silizium, Phosphor und Molybdän.

Der Werkstoff DIN W.-Nr. 1.4361 (X2 CrNiSi 18 15) wurde vergleichsweise und stichprobenartig mituntersucht, um den Einfluß des Legierungselementes Si auf das Korrosionsverhalten tendenziell zu beschreiben.

Die untersuchten austenitischen CrNi-Stähle sind kommerziell verfügbare Werkstoffe und wurden als Blechmaterial im betrieblich lösungsgeglühten Zustand bezogen.

Einige technische Daten der Werkstoffe sind in Bild 18 aufgeführt. Die festgestellte chemische Zusammensetzung (Bild 19) erfüllt die nach DIN 17 440 (W.-Nr. 1.4306) bzw. die nach Stahl-Eisen-Liste (1981) (W.-Nr. 1.4361) spezifizierten Anforderungen.

Werkstoff Nr.	Hersteller	Charge-Nr.	Blechdicke (mm)	Korngröße (μm)
1.4306n	Thyssen	681870	5	38
1.4306s	Krupp	296313	5	58
1.4306s ESU	Krupp	010457	10 (2)	63
1.4361	VEW	B57377	5	47

Bild 18: Technische Daten der geprüften Werkstoffe

Werkstoff	Chem. Analyse (Gew.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
1.4306 n	0.024	0.60	1.44	0.025	0.003	18.00	0.17	10.23
1.4306 s	0.015	0.02	1.7	0.022	0.007	19.11	0.02	12.5
1.4306 s (ESU)	0.007	0.02	1.59	0.022	0.005	19.13	-	12.40
1.4361	0.007	4.10	—	0.020	0.001	17.3	0.15	15.5

Entwicklungstendenz : \rightarrow Absenkung: C, Si, P, S, Mo
 \rightarrow Anhebung : Cr, Ni
 \rightarrow spez. Legierungszusatz: Si (3-4 %)

Bild 19: Chemische Zusammensetzung der geprüften Werkstoffe

4.2.2 Probenherstellung

Die Proben wurden aus 2 mm, 5 mm und 10 mm dickem Blech ge-
fräst. Danach wurden sie mit Schleifpapier (Körnung 1000)
überschliffen und im Ultraschallbad mit Äthanol gereinigt. In
den Meßzellen kamen zwei unterschiedliche Probenformen zur An-
wendung, deren Form und Abmessungen Bild 20 zeigt.

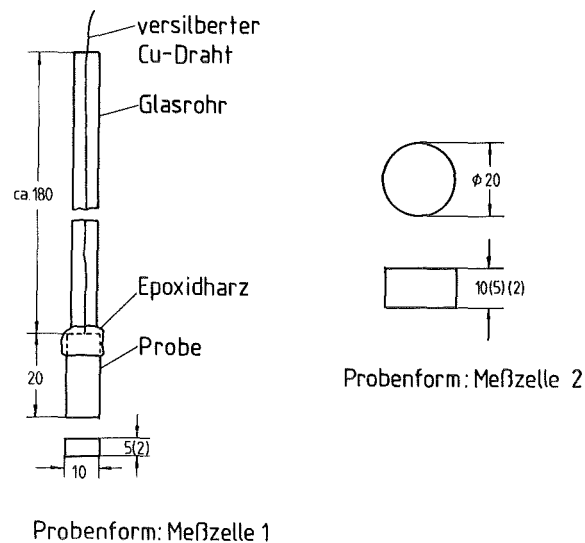


Bild 20: Probenformen und -abmessungen

4.2.3 Glühbehandlung

Die Werkstoffe wurden in vier verschiedenen Glühzuständen (GZ) eingesetzt.

GZ 1: betrieblich lösungsgeglüht (=wie angeliefert)

GZ 2: 1050 °C / 3 min / H₂O

GZ 3: 700 °C / 30 min / H₂O

GZ 4: 700 °C / 3 h / H₂O

Die Auswahl der vier Glühbehandlungen erfolgte anhand der bereits zitierten IK-Untersuchungen /101-104/ und Prüfnormen /11,12,93/. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Werkstoffe im lösungsgeglühten bzw. sensibilisierten Zustand vorlagen.

4.3 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Elektrochemische Korrosionsvorgänge setzen sich aus mindestens einer anodischen und einer kathodischen Teilreaktion zusammen. Beide Reaktionen sind über den Elektronenstrom des metallischen Werkstoffs und den Ionenstrom im Elektrolyten miteinander gekoppelt.

Zur Untersuchung elektrochemischer Korrosionsvorgänge werden üblicherweise Potential- und Strommessungen eingesetzt /105/. Für die Durchführung der Untersuchungen wurden folgende Meßverfahren angewandt:

- a) Messung des Freien Korrosionspotentials
- b) Messung des Redoxpotentials
- c) Potentiodynamische Aufnahme der Summenstromdichte-Potential-Kurve
- d) Potentiostatische Halteversuche

4.4 Metallkundliche Untersuchungsverfahren, Nachuntersuchungen

Für die Auswertung und Beurteilung des bei der elektrochemischen Beanspruchung erfolgten Korrosionsangriffs wurden die Werkstoffproben metallographisch untersucht.

Neben der lichtmikroskopischen Untersuchung der Oberfläche und Querschliffen nach korrosiver Beanspruchung, wurden auch Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Aufgrund der hohen Tiefenschärfe war es möglich, Detailinformationen über die Oberflächenmorphologie der korrodierten Proben zu erhalten.

Zusätzlich wurde nach Versuchsende an ausgewählten Proben die Oberflächenrauigkeit gemessen. Auch wurde die Zusammensetzung des Korrosionsmediums nach Durchführung der potentiostatischen Polarisationsversuche in Schwefelsäure mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Potentiodynamische Messungen

5.1.1 Messungen in 2n Schwefelsäure

Um eine grundlegende Übersicht über das elektrochemische Korrosionsverhalten der zu untersuchenden Werkstoffe zu erhalten, wurden in 2n Schwefelsäure Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen.

Es wurde zunächst geklärt, ob sich der anodische Teilstrom (bzw. Teilstromdichte) in Abhängigkeit vom Glühzustand des Werkstoffs signifikant ändert. Aufgrund der theoretischen Überlegungen zu den auf der Chromverarmungstheorie basierenden Mechanismen der IK sollte im Potentialbereich passive Matrix/aktive Korngrenze eine positive Stromänderung erfolgen. Aus der Sicht technischer Qualitätsprüfung wurde geprüft, ob diese Stromänderung systemspezifisch reproduzierbar und meßtechnisch -bezogen auf die drei Werkstoffe des Typs 1.4306- ausreichend werkstoffdifferenzierend erfaßt werden kann.

Dazu wurden die Werkstoffproben in die bereits auf Versuchstemperatur erwärmte Schwefelsäure getaucht und vor Versuchsbeginn einige Minuten potentiostatisch auf ca. - 220 mV_H vorpolarisiert; der kathodische Strom lag bei 10-30 uA/Probenfläche. Die Schwefelsäure wurde mit Stickstoff gespült. Der Potentialvorschub betrug bei allen Messungen 15 mV/min. Die gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven für die Glühzustände GZ 1/2 sowie GZ 3/4 (Bild 21-24) wurden wegen des jeweils nur wenig unterschiedlichen Verlaufs in einem Bild zusammengefaßt.

5.1.1.1 Werkstoff Nr. 1.4306n

Die Bilder 21a und 21b zeigen den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306n in Abhängigkeit vom Glühzustand bei verschiedenen Säuretemperaturen.

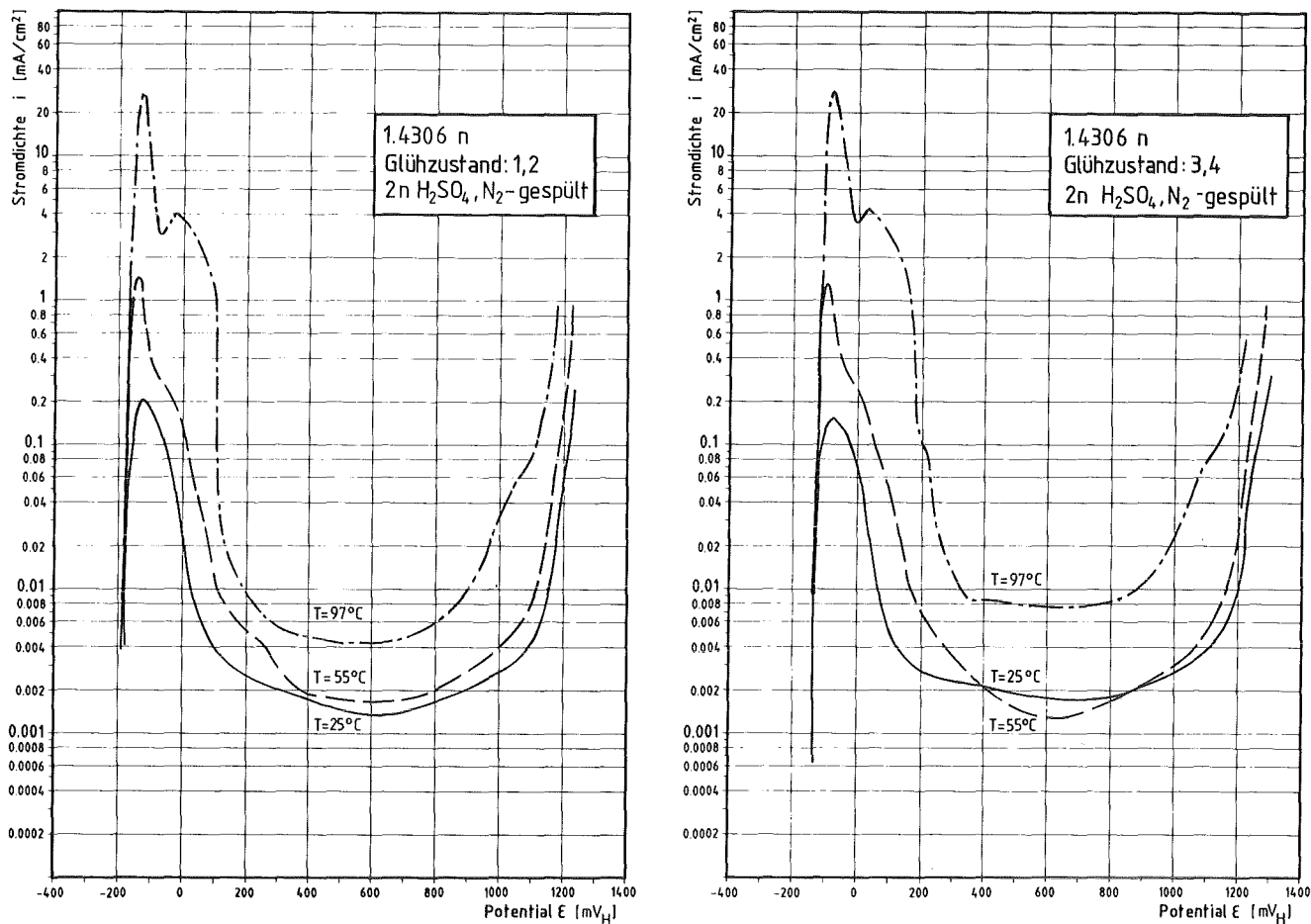


Bild 21: Stomdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306n in 2n H₂SO₄ (21a=GZ 1/2, 21b=GZ 3/4)

Das Ruhepotential E_R ($i_s=0$) liegt temperaturunabhängig für den Anlieferungszustand (GZ 1) und den lösungsgeglühten Zustand (GZ 2) bei -200 mV_H (± 10 mV). Nach dem Sensibilisierungsglühen (GZ 3 und 4) verschiebt sich das Ruhepotential E_R in anodische Richtung auf -150 mV_H. Auffallend ist das Auftreten eines vom Glühzustand unabhängigen, zweiten Stromdichte-Peaks mit steigender Säuretemperatur im Aktivbereich. Erwartungsgemäß nimmt mit steigender Säuretemperatur die Stromdichte über den gesamten Potentialbereich zu; resultierend aus der Verschiebung des Übergangs aktiv-passiv bzw. passiv-transpassiv, nimmt der Bereich der potentialunabhängigen Passivstromdichte mit steigender Säuretemperatur ab.

5.1.1.2 Werkstoff Nr. 1.4306s

Die Bilder 22a und 22b geben den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s in Abhängigkeit vom Glühzustand bei unterschiedlichen Säuretemperaturen wieder.

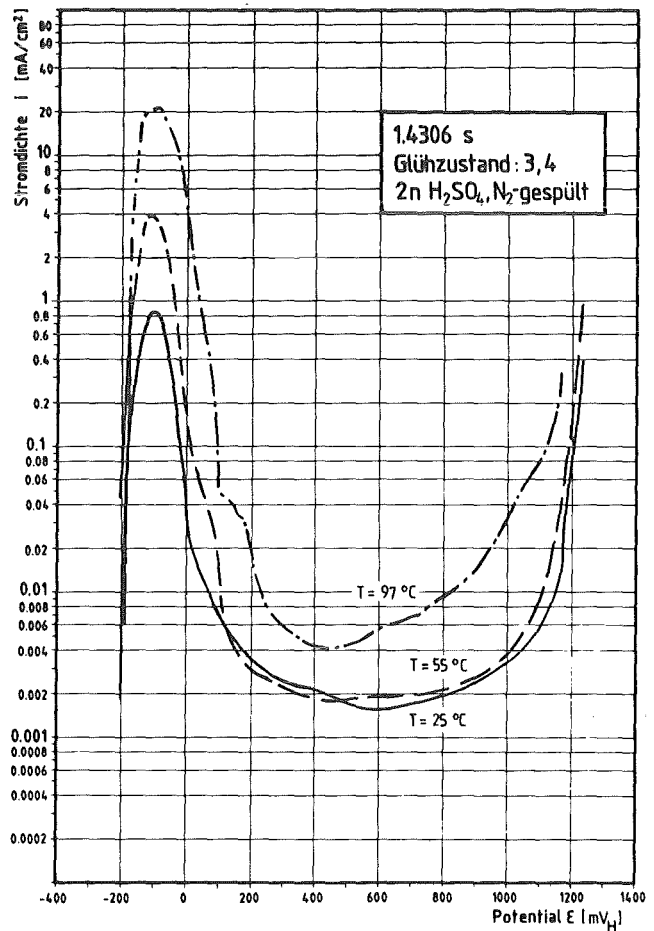
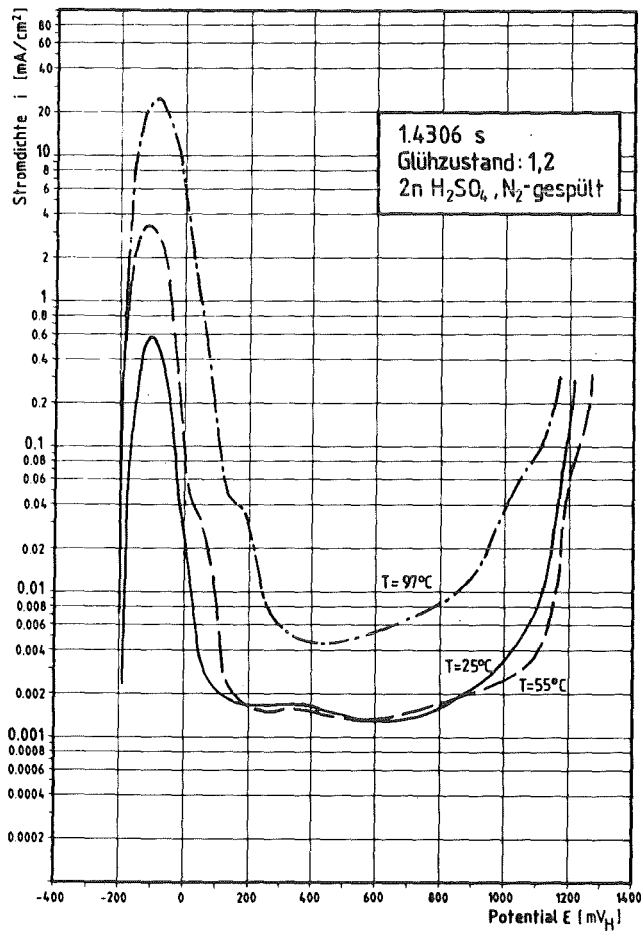


Bild 22: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s in 2n H₂SO₄ (22a=GZ 1/2, 22b=GZ 3/4)

Das Ruhepotential E_R ($i_s=0$) liegt unabhängig vom Glühzustand und der Säuretemperatur bei -200 mV_H ($\pm 10 \text{ mV}$). Im Vergleich zum Werkstoff Nr. 1.4306n ist mit steigender Säuretemperatur ein nur noch im Ansatz auftretender Stromdichte-Peak kurz vor dem Passivbereich zu erkennen.

Der Einfluß der Säuretemperatur auf die Höhe der Stromdichte, die Breite des Passivbereiches und die Potentialbereichsübergänge ist als analog zu dem auf den Werkstoff Nr. 1.4306n anzusehen.

5.1.1.3 Werkstoff Nr. 1.4306s ESU

Der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU in Abhängigkeit vom Glühzustand bei verschiedenen Säuretemperaturen ist in den Bildern 23a und 23b wiedergegeben.

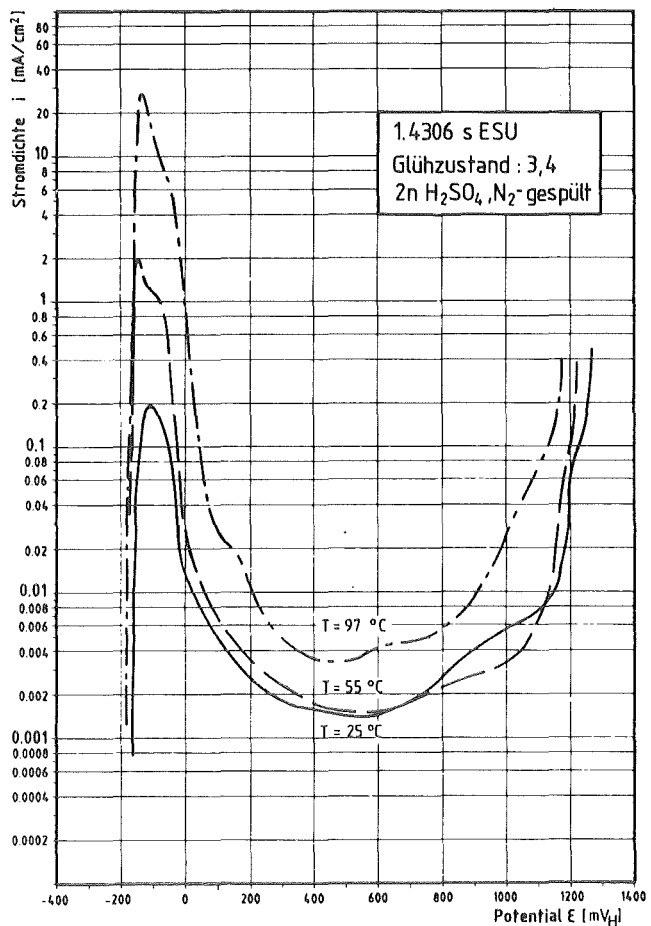
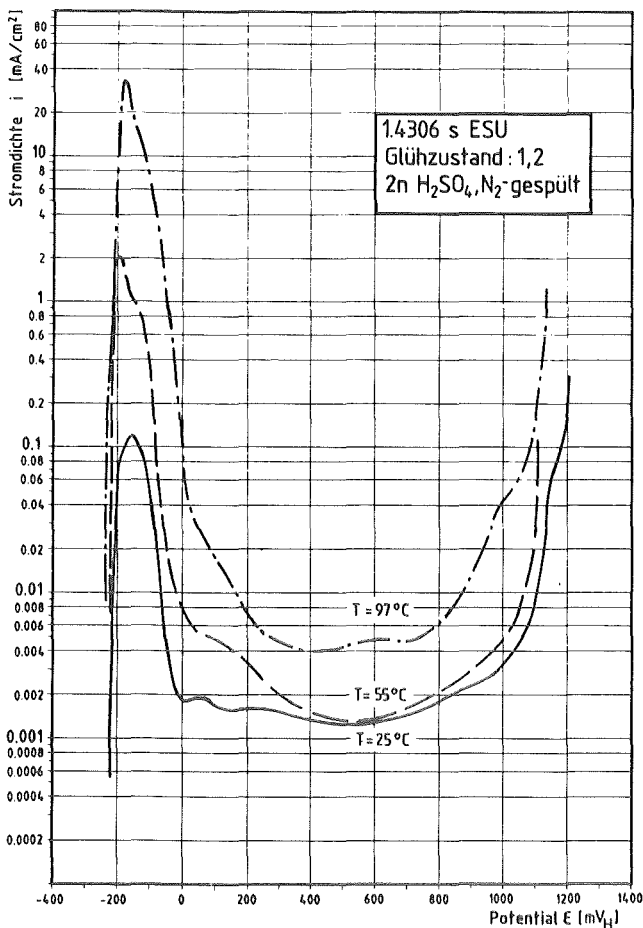


Bild 23: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU in 2n H₂SO₄ (23a=GZ 1/2, 23b=GZ 3/4)

Das Ruhepotential E_R ($i_S=0$) liegt für die Glühzustände GZ 1/2 bei -185 mV_H ($\pm 10 \text{ mV}$) und für die Glühzustände GZ 3/4 bei -210 mV_H ($\pm 10 \text{ mV}$).

Im Vergleich mit den Werkstoffen Nr. 1.4306n und 1.4306s besitzt der Werkstoff Nr. 1.4306s ESU einen relativ schmalen Aktivbereich. Der Aktivbereich zeigt mit steigender Säuretemperatur nur noch andeutungsweise den zweiten Stromdichte-Peak.

Die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Potentialkurve ist qualitativ die gleiche wie die der Werkstoffe Nr. 1.4306n und 1.4306s.

5.1.1.4 Werkstoff Nr. 1.4361

Bild 24a und 24b zeigen die Stromdichte-Potentialkurven des Werkstoffs Nr. 1.4361 in Abhängigkeit vom Glühzustand und der Säuretemperatur.

Mit steigender Säuretemperatur verschiebt sich das Ruhepotential E_R unabhängig vom Glühzustand von -130 mV_H ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) auf -180 mV_H ($55 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $97 \text{ }^\circ\text{C}$). Im Vergleich mit den Werkstoffvarianten des 1.4306 fällt die niedrige kritische passivierende Stromdichte sowie kleine Passivstromdichte bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf.

Dieses Verhalten verschlechtert sich mit steigender Säuretemperatur. Den an den Werkstoffen Nr. 1.4306 im Aktivbereich beobachteten zweiten Stromdichte-Peak zeigt auch der Werkstoff Nr. 1.4361. Ein dritter Stromdichte-Peak ist erkennbar (vor allem bei höherer Temperatur).

Der Temperatureinfluß des Korrosionsmediums auf die Stromdichte-Potential-Kurven ist qualitativ der gleiche, wie bei den anderen Werkstoffen beobachtet.

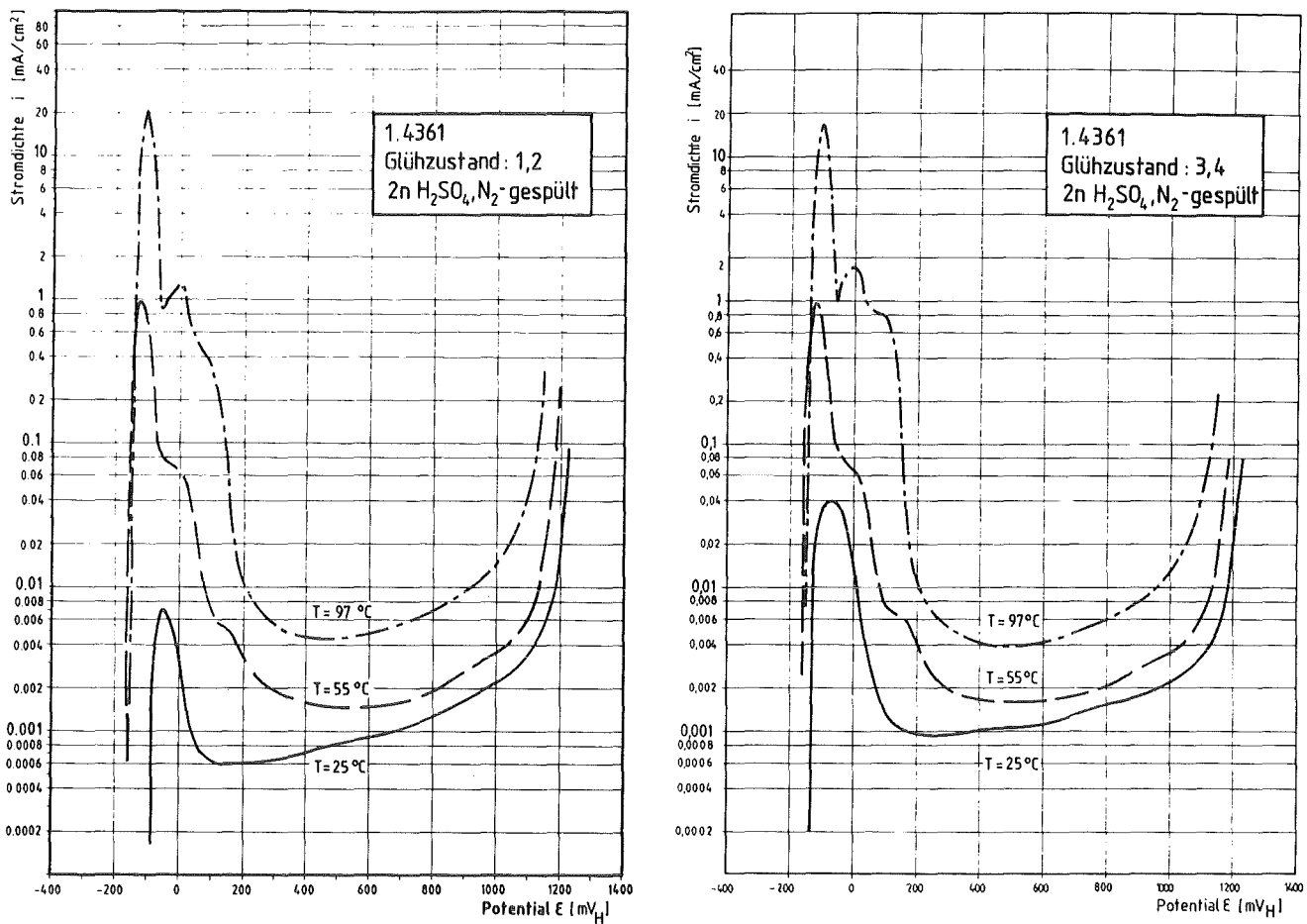
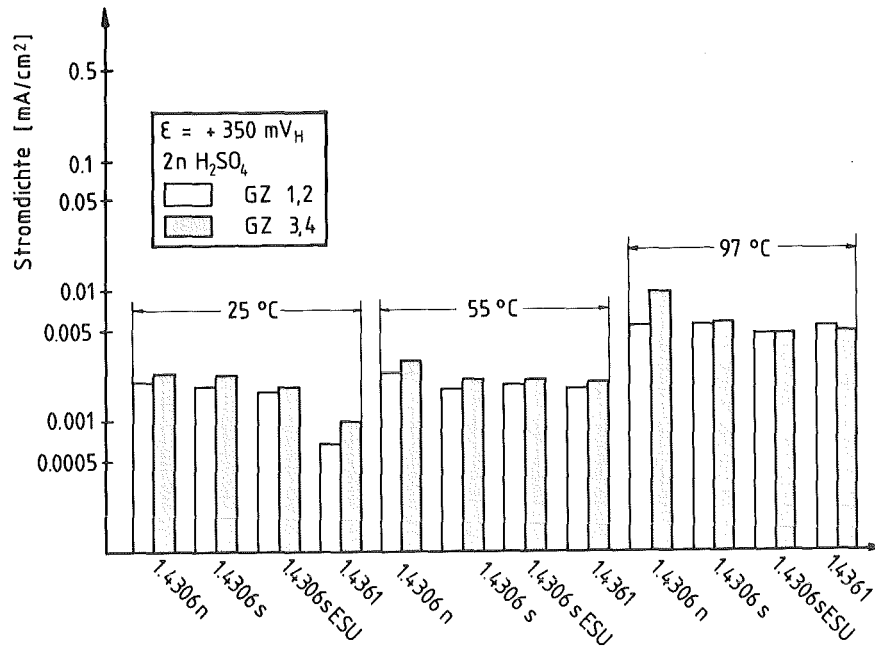


Bild 24: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4361 in 2n H₂SO₄ (24a=GZ 1/2, 24b=GZ 3/4)

5.1.1.5 Bewertung des Stromdichte-Verhaltens in IK-relevanten Potentialbereichen in Abhängigkeit vom Glühzustand

Keine der durchgeführten Glühungen beeinflusst signifikant und in einfach erkennbarer Weise den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven. Für eine aussagefähige Bewertung wurden die Stromdichtewerte entsprechend den drei IK-relevanten Prüfpotentialbereichen (Strauß-, Streicher- und Huey-Test) in Abhängigkeit vom Glühzustand gegeneinander aufgetragen. Mit Ausnahme des Prüfpotentials von +350 mV_H (Bild 25a), ergibt sich weder bei +900 mV_H (Bild 25b) noch bei +1100 mV_H (Bild 25c) ein werkstoffdifferenzierender Meßeffect.

25 a)



25 b)

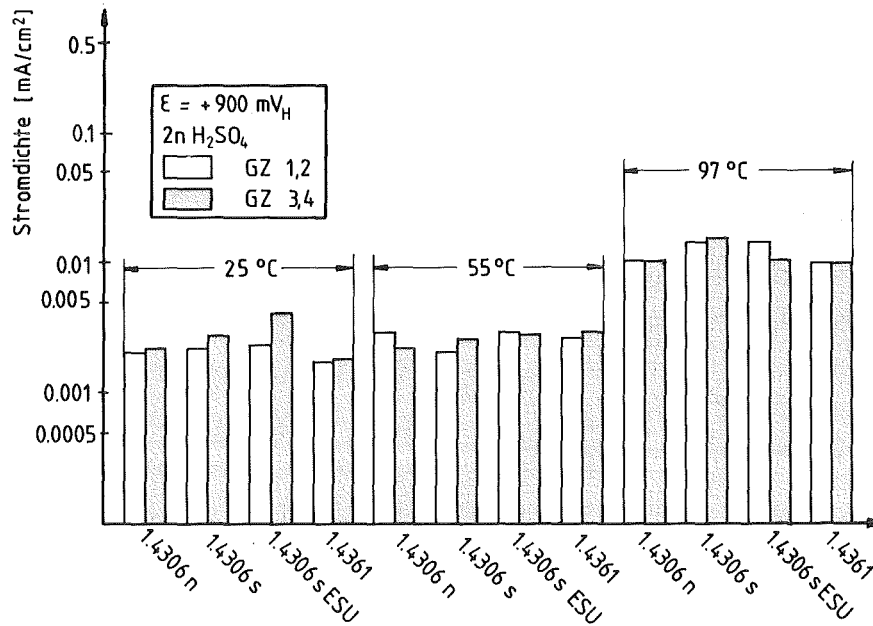


Bild 25a-b: Gegenüberstellung der anodischen Teilstromdichten in Abhängigkeit vom Glühzustand bei verschiedenen IK-relevanten Prüfpotentialen.

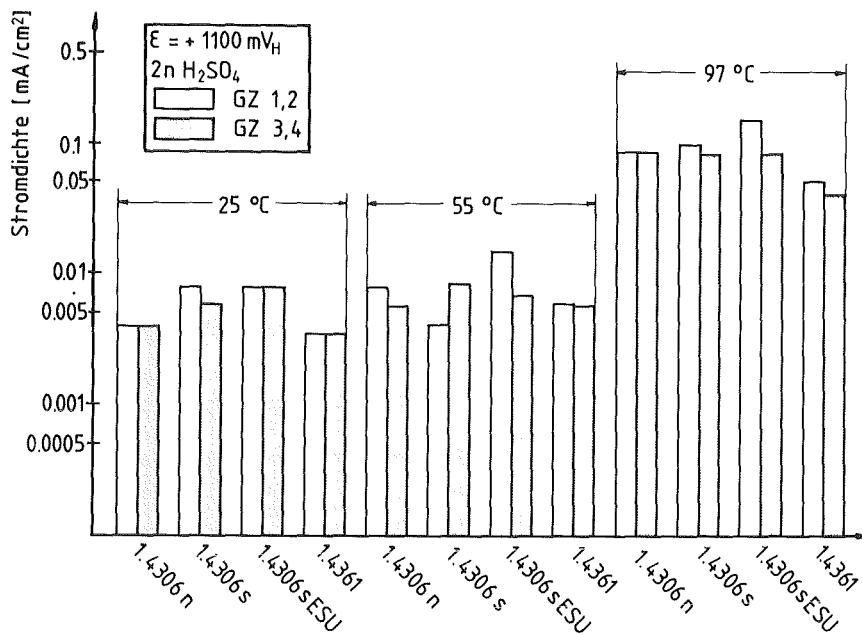


Bild 25c: Anodische Teilstromdichten in Abhängigkeit vom Glühzustand.

Bild 25a zeigt für $+350 \text{ mV}_H$ eine mit zunehmender Qualität der Werkstoffe des Typs Nr. 1.4306 fortschreitende Abnahme der Stromdichtewerte. Dies gilt für alle Säuretemperaturen. Gemäß den Überlegungen zum Mechanismus der durch Chromkarbidausscheidungen begünstigten IK und den Auswirkungen auf die Stromdichte-Potential-Kurve des Werkstoffs, ist damit eine Abnahme der IK-Anfälligkeit feststellbar.

Der Werkstoff Nr. 1.4361 nimmt im Vergleich zu den Proben des Werkstofftyps 1.4306 bei den betrachteten Potentialen und fast allen Säuretemperaturen die kleinsten Stromdichtewerte an.

5.1.2 Messungen in 2n-14.4n Salpetersäure

Zur Einordnung der Lage des Freien Korrosionspotentials in die Stromdichte-Potential-Kurve wurden in 2n, (4n), 8n, (11n) und 14.4n Salpetersäure potentiodynamische Messungen durchgeführt. Die Abstufung der Salpetersäurekonzentration ist repräsentativ für die verfahrenstechnisch typischen Konzentrationsänderungen im PUREX-Prozesses. Die Konzentration beträgt zu Beginn des

Auflösevorgangs 8 mol/l, nach der chemischen Umsetzung mit dem Kernbrennstoff nur noch 2 mol/l. Als prozeßtechnisch maximal mögliche Konzentration wurde 14.4 mol/l verwendet, da dies die Konzentration der azeotropen Säure ist. Die in Klammern gesetzten Konzentrationen wurden nur bedingt zur Auswertung herangezogen, da sie mehr ergänzenden als notwendigen Charakter besitzen.

Die Messungen wurden an den drei Varianten des Werkstofftyps 1.4306 durchgeführt; der Werkstoff Nr. 1.4361 wurde ausschließlich in 14.4n Salpetersäure geprüft.

Nach Einbau der vorbereiteten und im Probenhalter fixierten Proben wurde die vorher auf Versuchstemperatur erwärmte Säure in die Meßzelle eingefüllt und der Spülgaszutritt geöffnet. Zur besseren Reproduzierbarkeit wurden die Proben vor Versuchsbeginn einige Minuten auf einen kathodischen Strom von 10-30 uA/Probenfläche polarisiert. Der Potentialvorschub betrug für alle Versuche 15 mV/min. Für die graphische Auswertung wurden aus den weiter oben erwähnten Gründen nur die Messungen in 2n, 8n, und 14.4n Salpetersäure herangezogen; die Glühzustände GZ 1/2 sowie GZ 3/4 konnten aufgrund nur wenig differenzierbarer Ergebnisse in jeweils ein Diagramm zusammengefaßt werden.

5.1.2.1 Werkstofftyp 1.4306 und Werkstoff Nr. 1.4361

Form und Verlauf der in Salpetersäure gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven (Bild 26-35) weichen von der üblichen, leicht erkennbaren Einteilung in Aktiv-, Passiv- und Transpassivbereich ab. Der Grund wurde bereits in Kapitel 2.4 diskutiert.

Betrachtet man den Einfluß der Säurekonzentration auf die Werkstoffe, so erkennt man eine mit steigender Konzentration (T=const.) zunehmende Verschiebung des Ruhepotentials (Freien Korrosionspotentials) zu positiveren Werten sowie die (nur scheinbare) Einengung des Passivbereichs.

Dieses Verhalten ist unabhängig von der Werkstoffvariante und dem Glühzustand. Die Stromdichte-Potential-Kurven in 2n Salpetersäure zeigen ansatzweise für die Temperaturen 25 °C und 55 °C den Übergang zwischen chromähnlicher Transpassivität und eisen- bzw. nickelähnlicher anodischer Sauerstoffentwicklung (Bild 26).

Die Auswertung der Passivstromdichte wurde nicht vorgenommen, da mit steigender Säurekonzentration und -temperatur die Breite des Passivbereichs schnell abnimmt und der Übergang vom Passiv- in den Transpassivbereich sehr steil erfolgt. Eine Veränderung des Ruhepotentials ($i_s=0$) in Abhängigkeit vom Glühzustand wurde nicht beobachtet.

Werkstoffe Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU

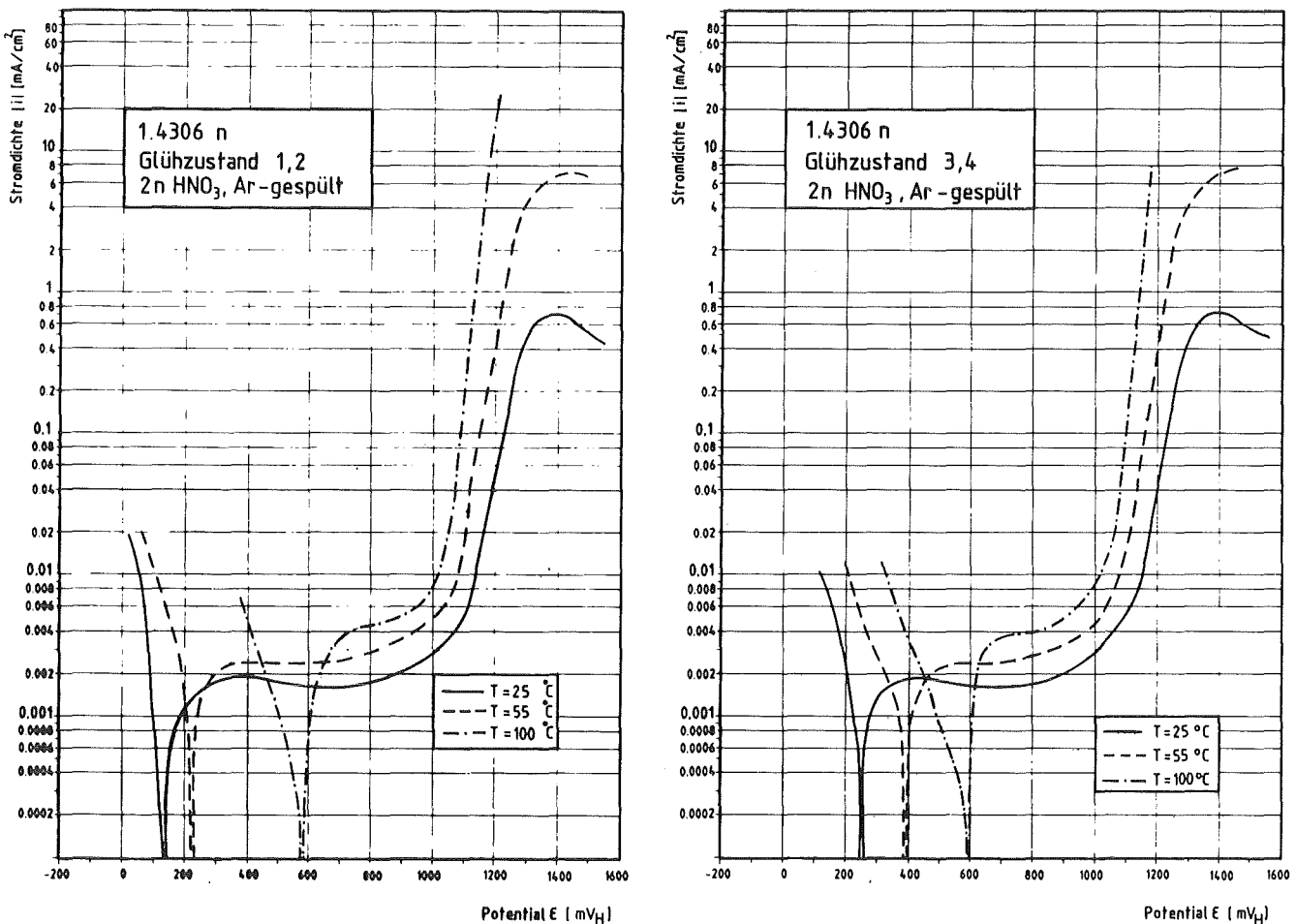


Bild 26: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306n in 2n HNO₃; a=GZ 1/2, b=GZ 3/4

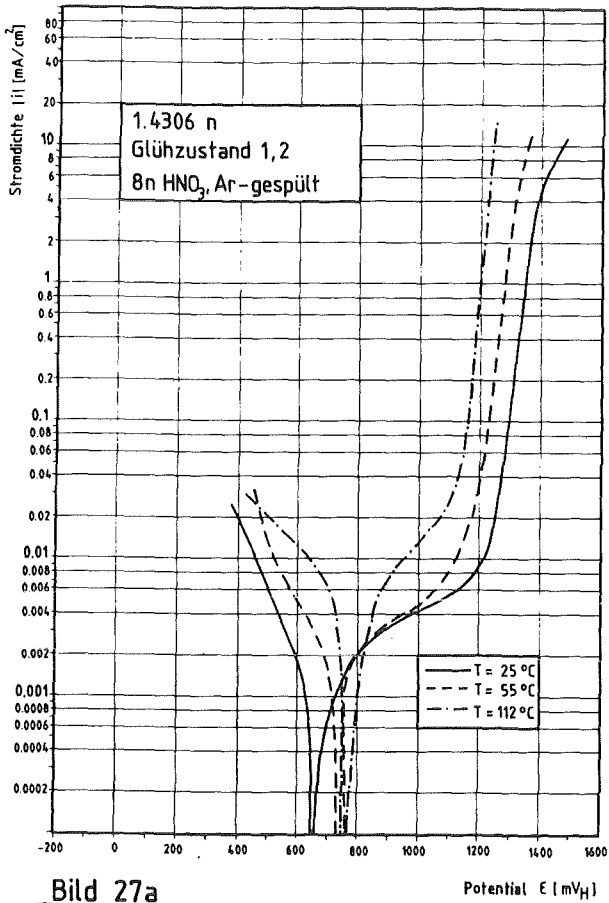


Bild 27a

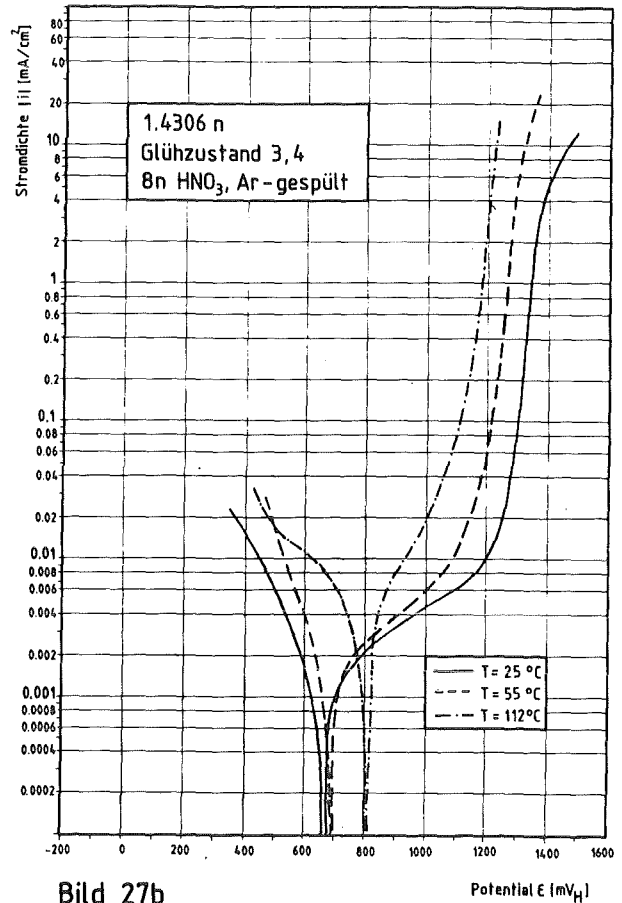


Bild 27b

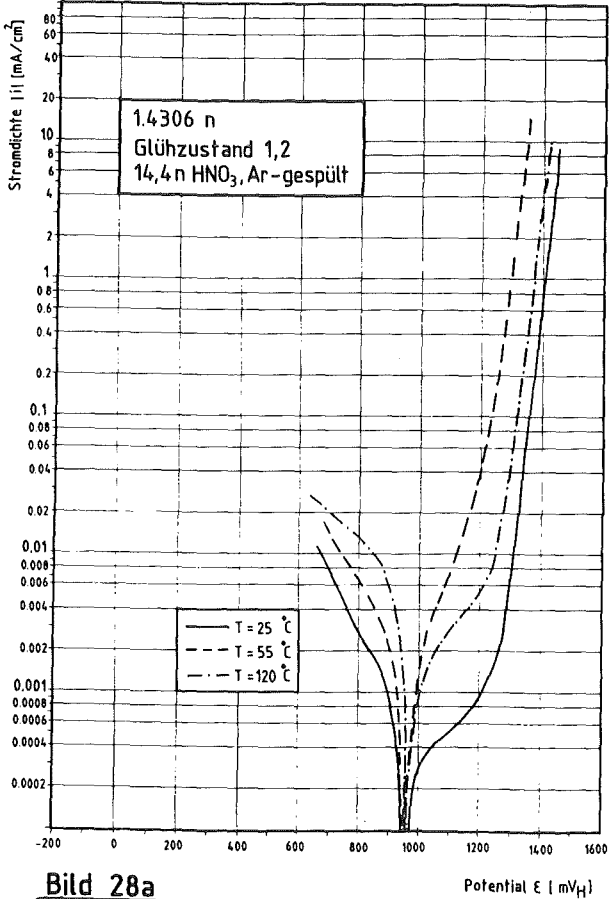


Bild 28a

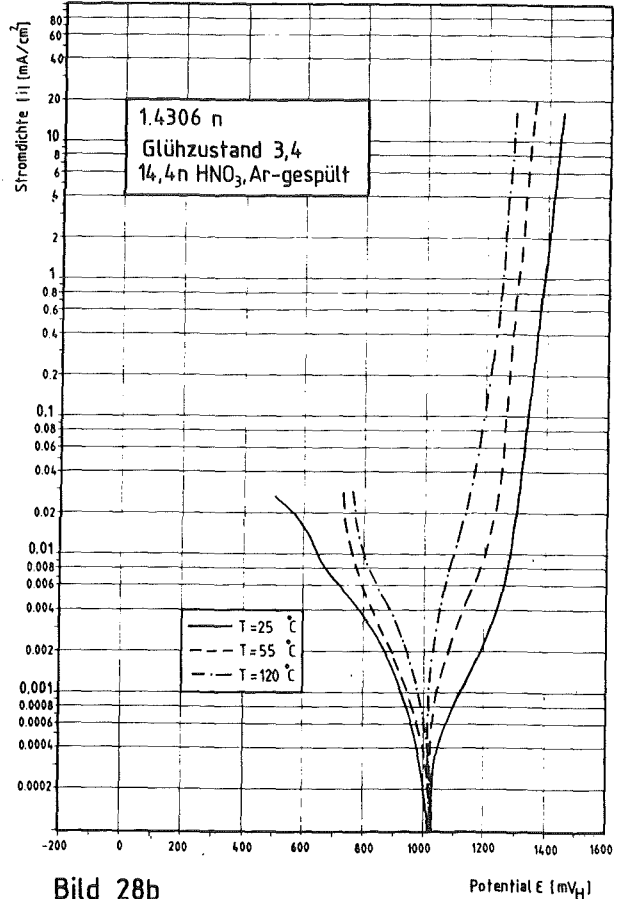


Bild 28b

Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306n in 8n (Bild 27a/b) und 14.4n (Bild 28a/b) HNO₃; a=GZ 1/2, b=GZ 3/4

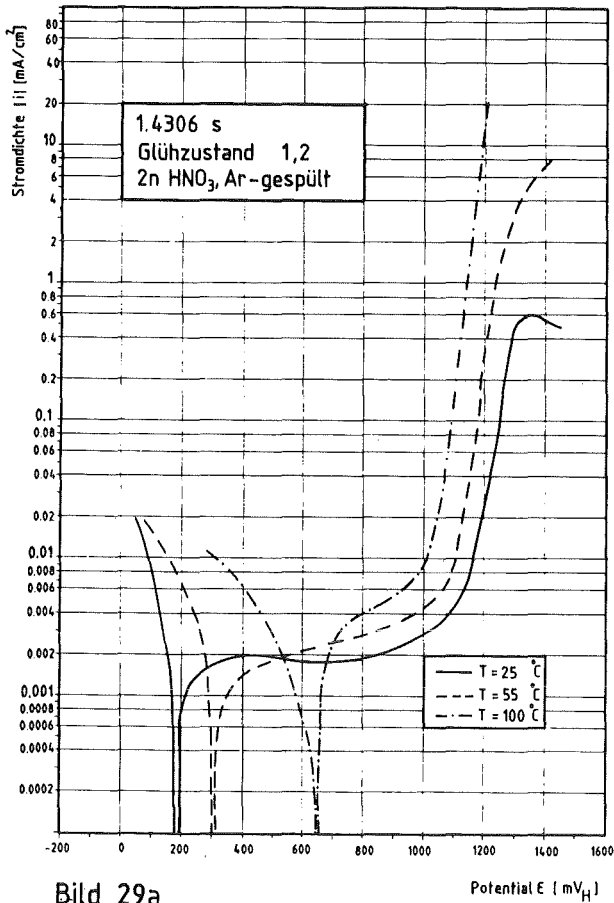


Bild 29a

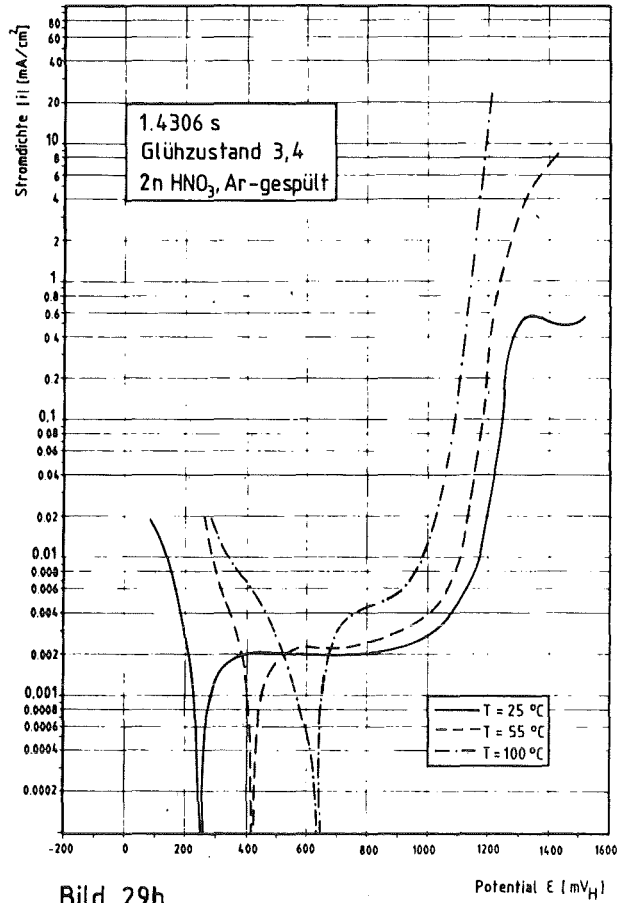


Bild 29b

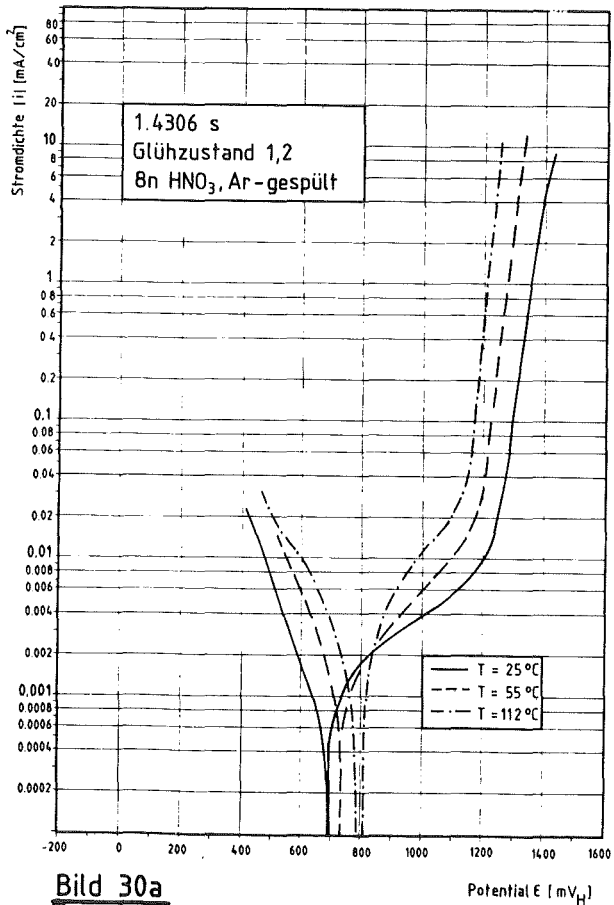


Bild 30a

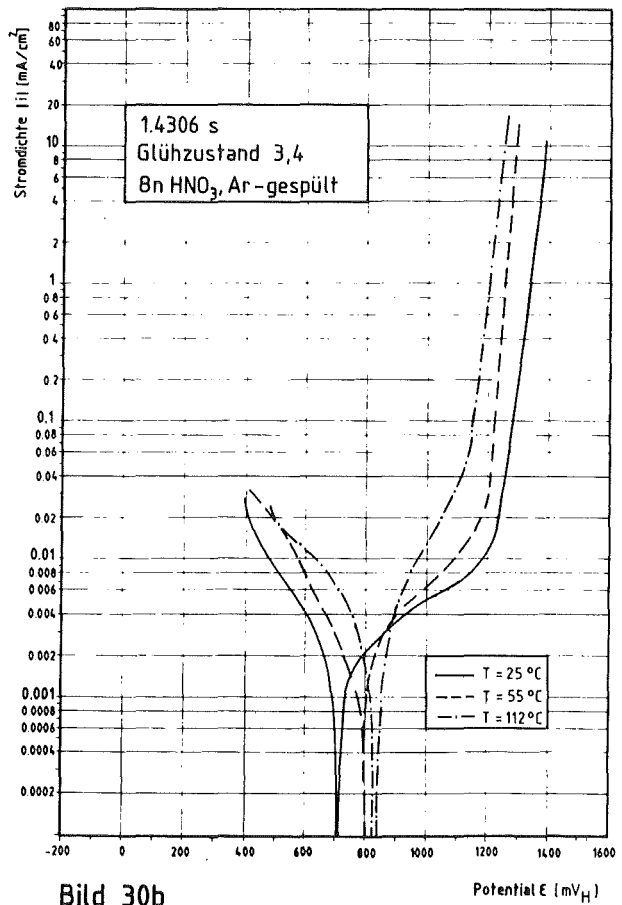


Bild 30b

Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s in 2n (Bild 29a/b) und 8n (Bild 30a/b) HNO₃; a=GZ 1/2, b=GZ 3/4

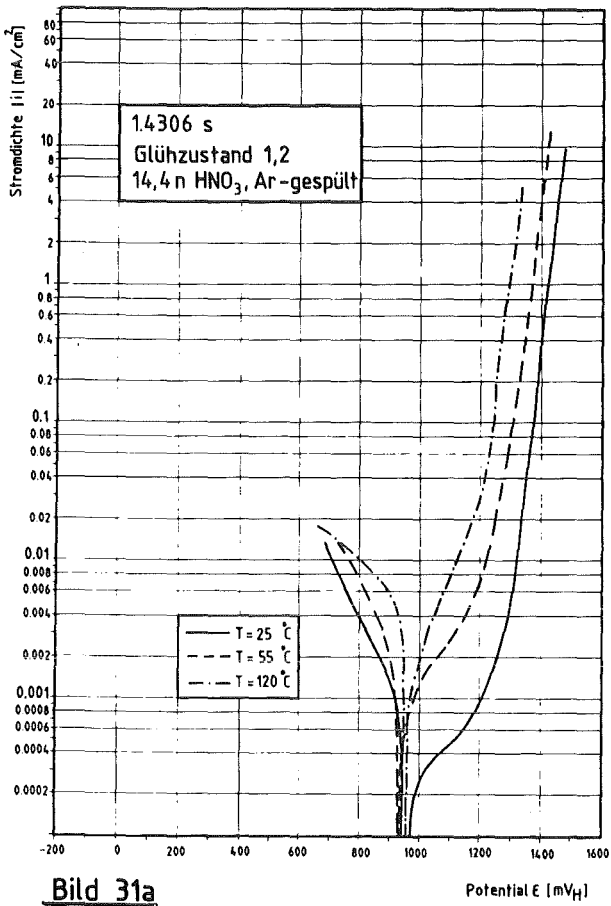


Bild 31a

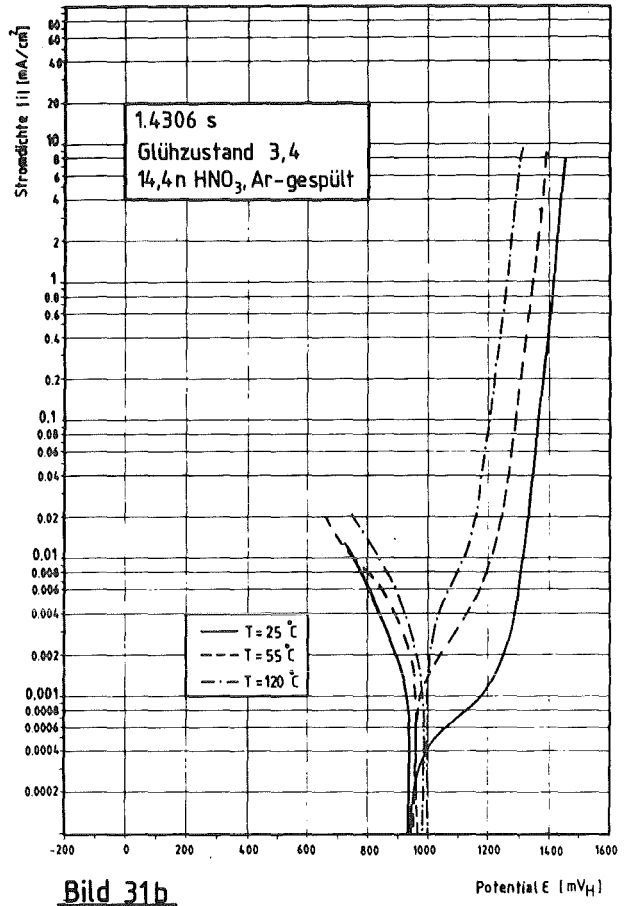


Bild 31b

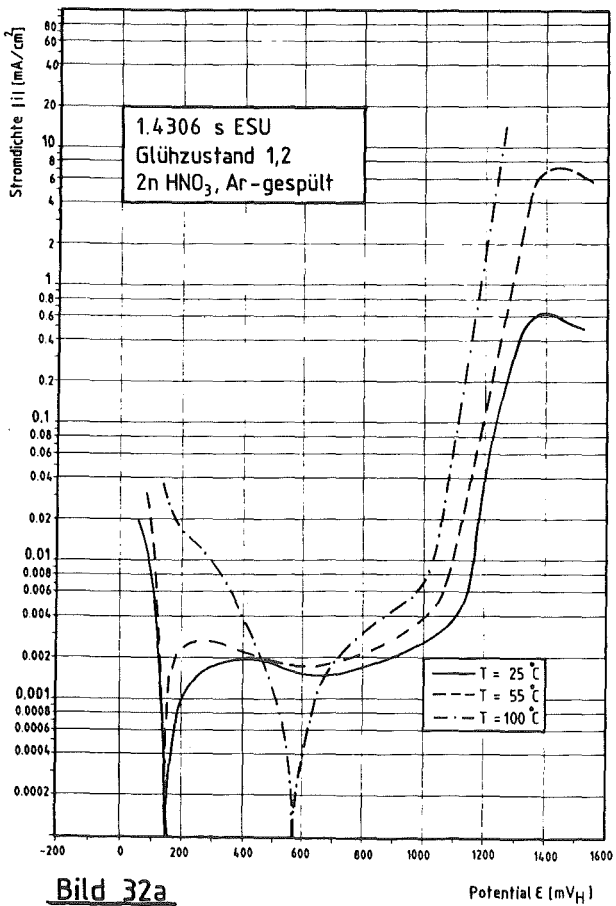


Bild 32a

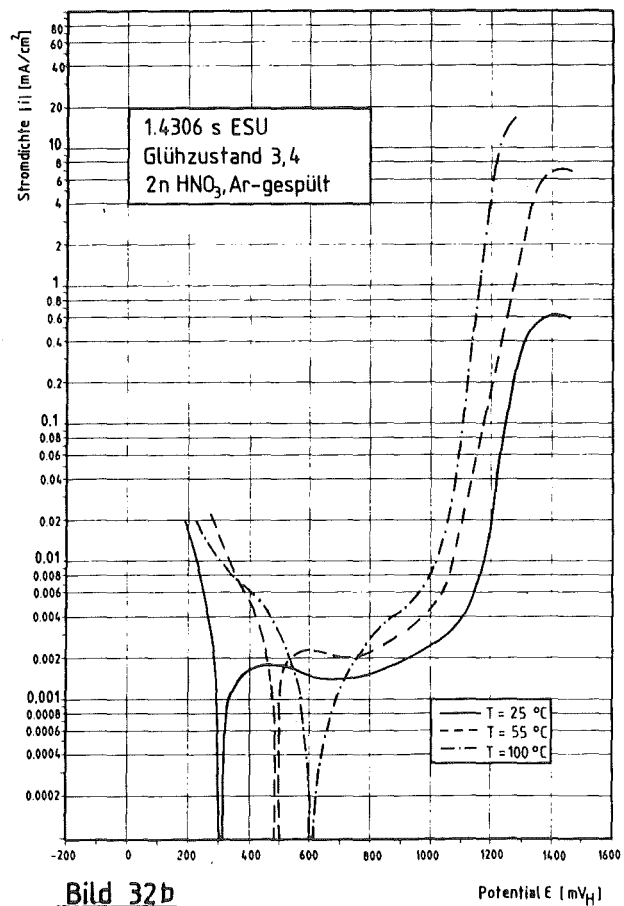
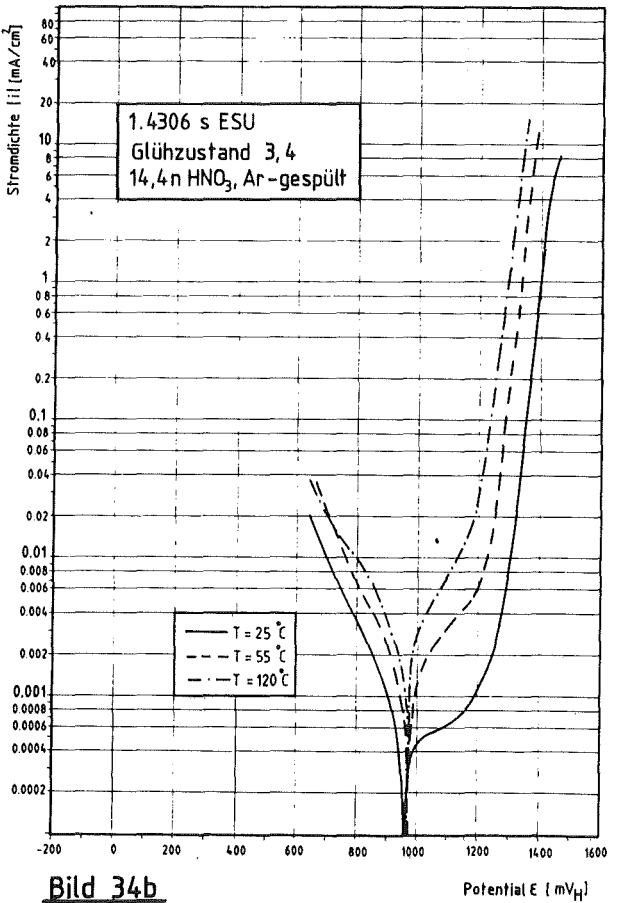
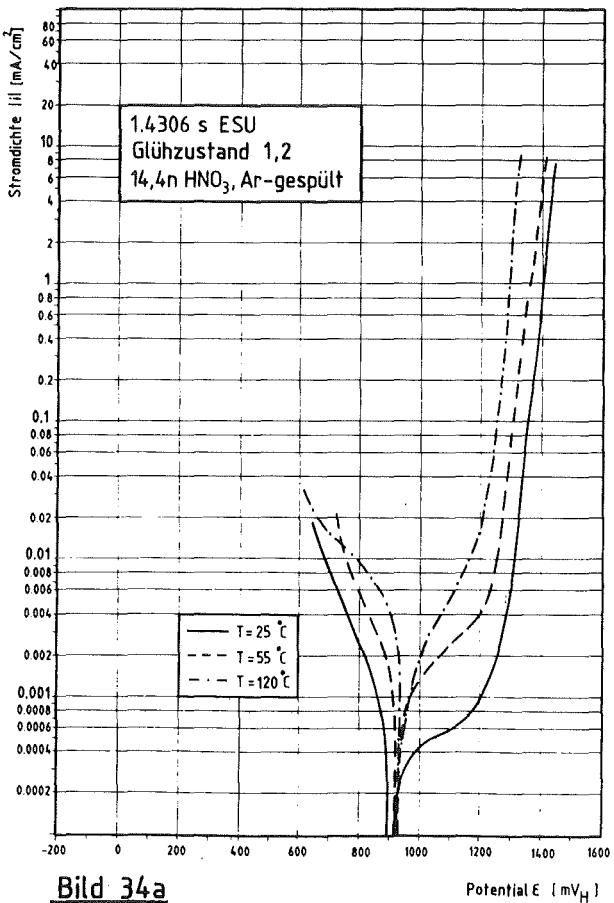
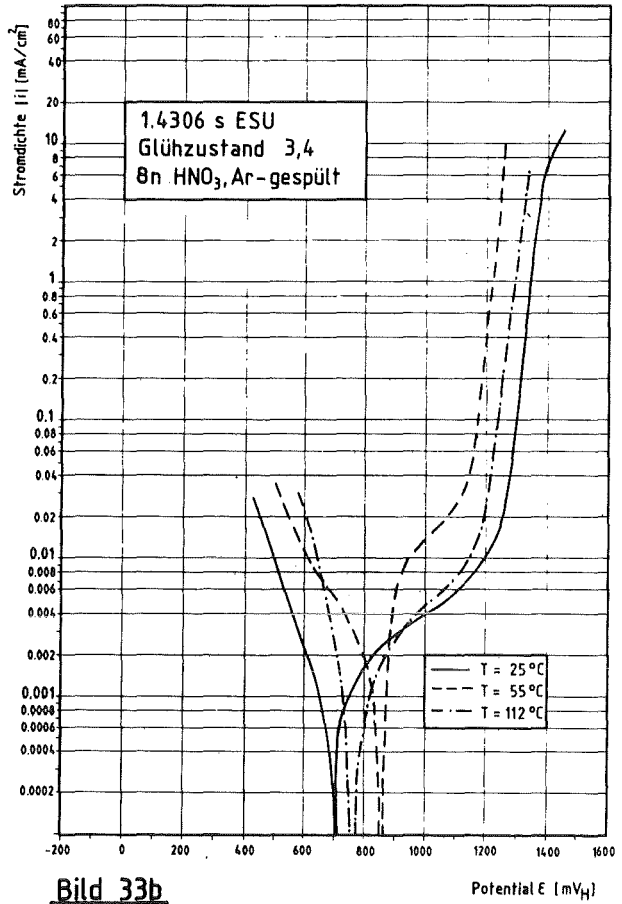
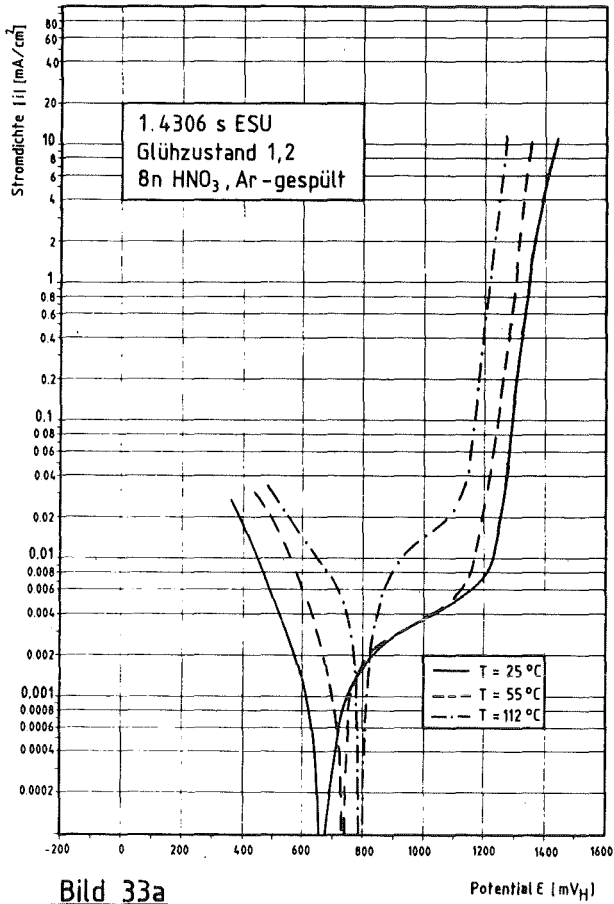


Bild 32b

Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s in 14.4n (Bild 31a/b) und Nr. 1.4306s ESU in 2n (Bild 32a/b) HNO₃; a = GZ 1/2, b = GZ 3/4



Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU in 8n (Bild 33a/b) und 14.4n (Bild 34a/b) HNO₃; a=GZ 1/2, b=GZ 3/4

Werkstoff Nr. 1.4361

Der am Werkstoff Nr. 1.4361 gemessene temperaturabhängige Stromdichte-Potential-Kurvenverlauf (Bild 35) ist dem der Werkstoffe des Typs Nr. 1.4306 in 14.4n Salpetersäure qualitativ ähnlich. Auffallend ist jedoch der im Unterschied zu den Werkstoffen Nr. 1.4306 zu positiveren Potentialwerten verschobene Übergang passiv-transpassiv und der weniger steil ansteigende Stromanstieg im Transpassivbereich.

Eine direkte Beeinflussung des Ruhepotentials ($i_s=0$) durch eine sensibilisierende Glühbehandlung wurde nicht beobachtet.

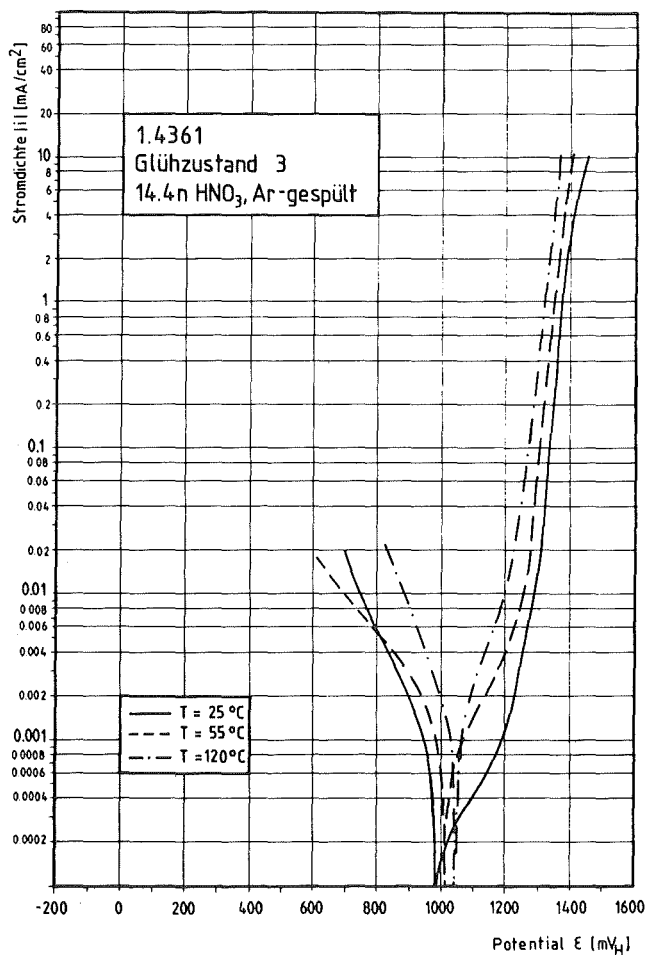
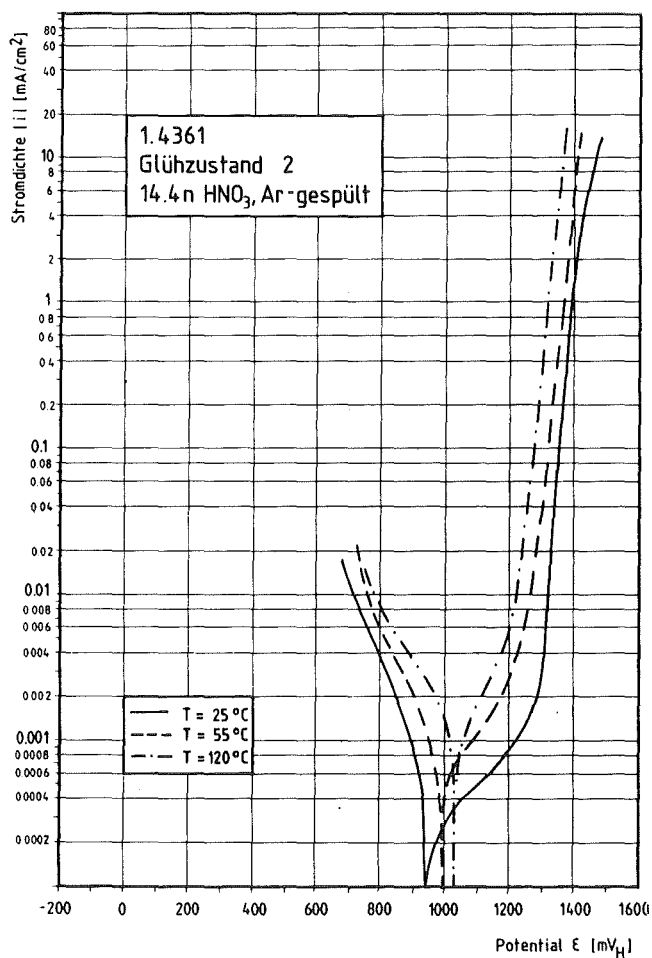


Bild 35: Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4361 in 14.4n HNO_3 ; a=GZ 2, b=GZ 3

5.1.2.2 Bewertung des transpassiven Stromdichte-Verhaltens in Abhängigkeit vom Glühzustand

Ähnlich der Beurteilung der Stromdichte-Potential-Kurven in Schwefelsäure wurde unter Berücksichtigung des Prüfpotentialbereichs des Huey-Tests die Höhe der Stromdichte im Transpassivbereich relativ zum Glühzustand ausgewertet.

Trägt man gegeneinander die Stromdichtewerte der Potentiale $E_1 = +1200 \text{ mV}_H$ und $E_2 = +1250 \text{ mV}_H$ aller untersuchten Werkstoffe in Abhängigkeit vom Glühzustand auf, so ergibt sich mit zunehmender Säurekonzentration und -temperatur eine sowohl von der Glühbehandlung als auch von der Werkstoffzusammensetzung abhängige Qualitätsabstufung in der Reihenfolge Werkstoff Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU.

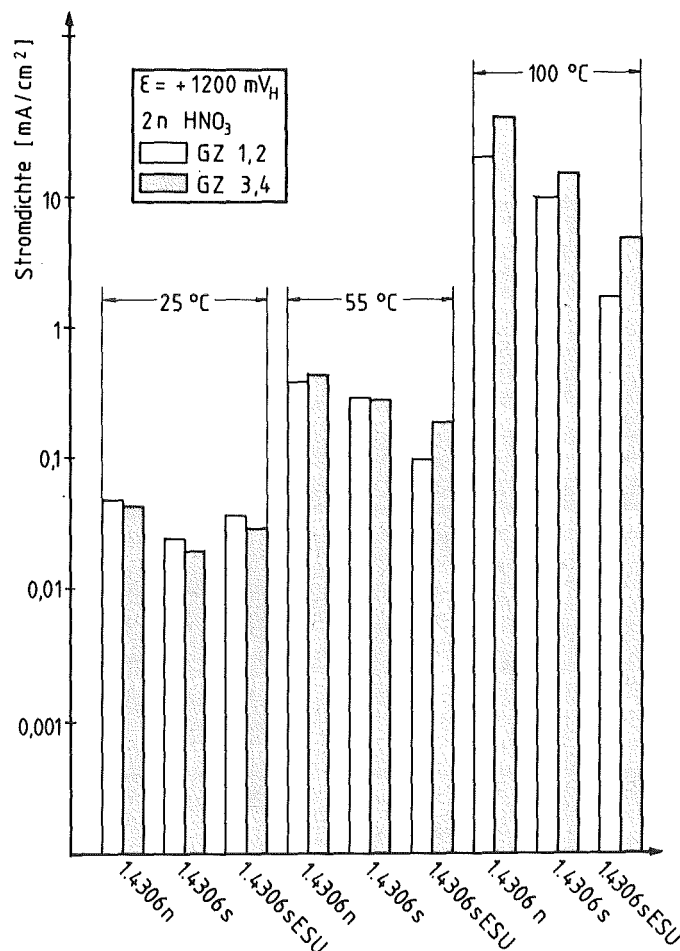


Bild 36: Stromdichte i in Abhängigkeit von Glühzustand und Säuretemperatur

Bild 36 gibt die Stromdichtewerte in 2n HNO₃ wieder. Es wurde nur das Prüfpotential E₁ ausgewertet, da bei E₂ wegen der sehr hohen Stromdichten eine Verwischung der feinen Qualitätsunterschiede erfolgt und dieser Potentialwert als Freies Korrosionspotential keine praxisrelevante Bedeutung hat. Weder bei 25 °C noch bei 55 °C läßt sich ein signifikanter Einfluß der sensibilisierenden Glühbehandlung erkennen. Erst ab 100 °C ist eine klare Stufung sichtbar. Das Verhalten der Stromdichte bei transpassiver Werkstoffbelastung in 8n HNO₃ zeigt Bild 37 a/b.

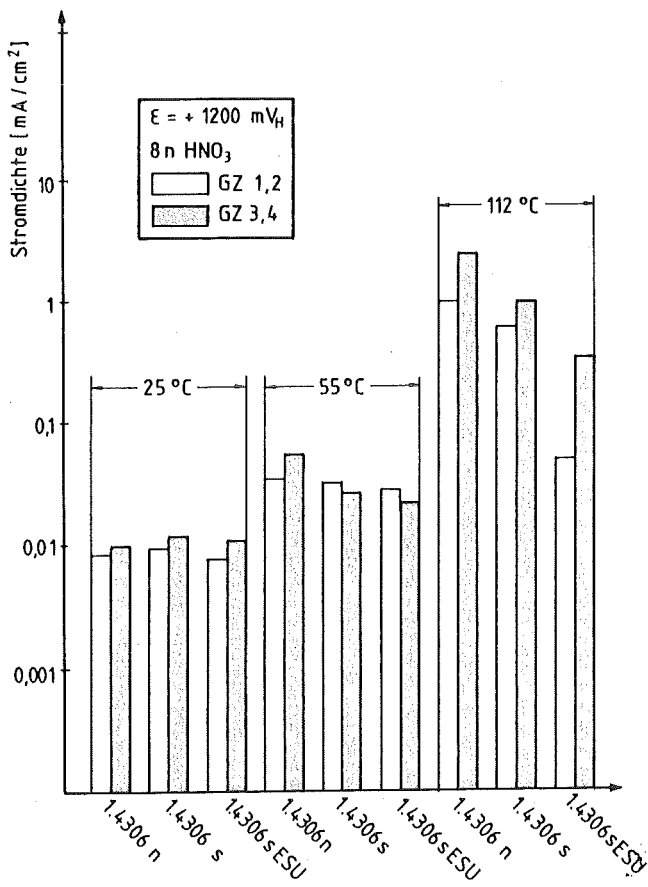


Bild 37a

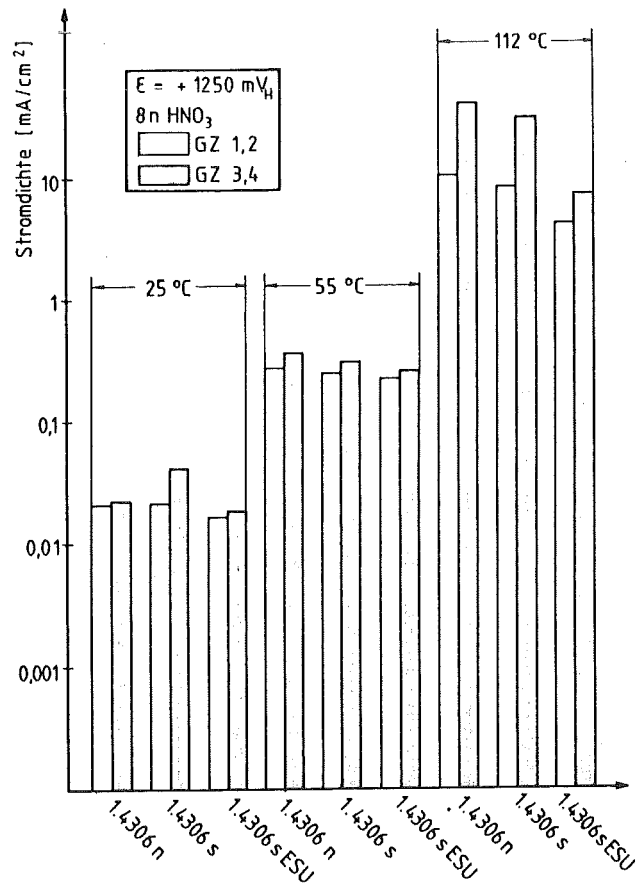


Bild 37b

Stromdichte i in Abhängigkeit von Glühzustand und Säuretemperatur

Ähnlich dem Verhalten in 2n HNO₃ nimmt die Unterscheidbarkeit der transpassiven IK-Anfälligkeit der Stähle sowohl mit steigender Säuretemperatur als auch mit dem Prüfpotential zu. So ist z.B. bei 25 °C keine sinnvolle Qualifizierung möglich, was sich bei 55 °C nur geringfügig ändert, wohingegen bei 120 °C eine deutliche Abstufung erkennbar ist.

Qualitativ die gleiche Aussage liefern die Ergebnisse in 14.4n HNO₃. Während bei niedrigen Säuretemperaturen kaum eine für die praktische Anwendung nutzbare Bewertung des transpassiven IK-Verhaltens erfolgen kann, ist dies bei 120 °C sowohl in Abhängigkeit vom Glühzustand des Werkstoffs als auch von der Erschmelzungsqualität möglich (Bild 38 und 39).

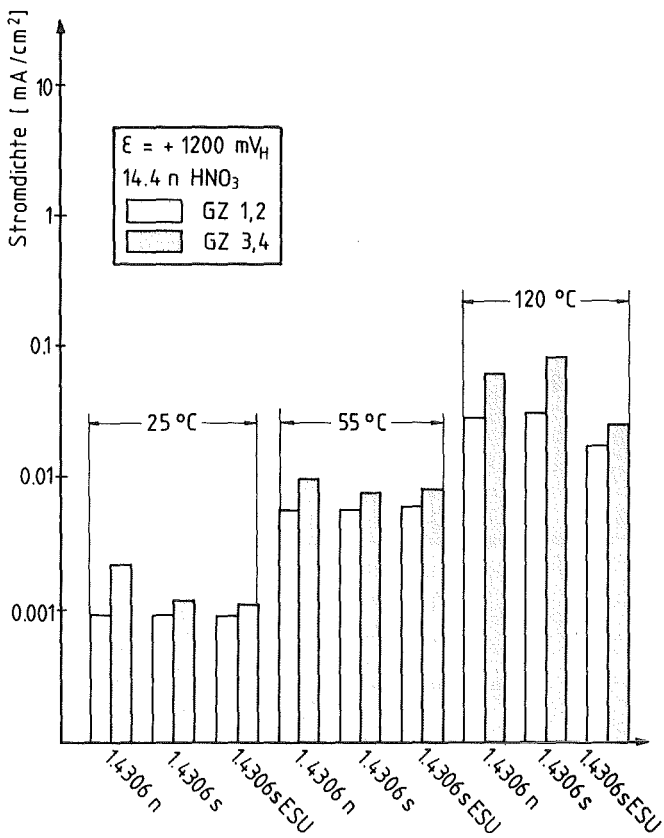


Bild 38

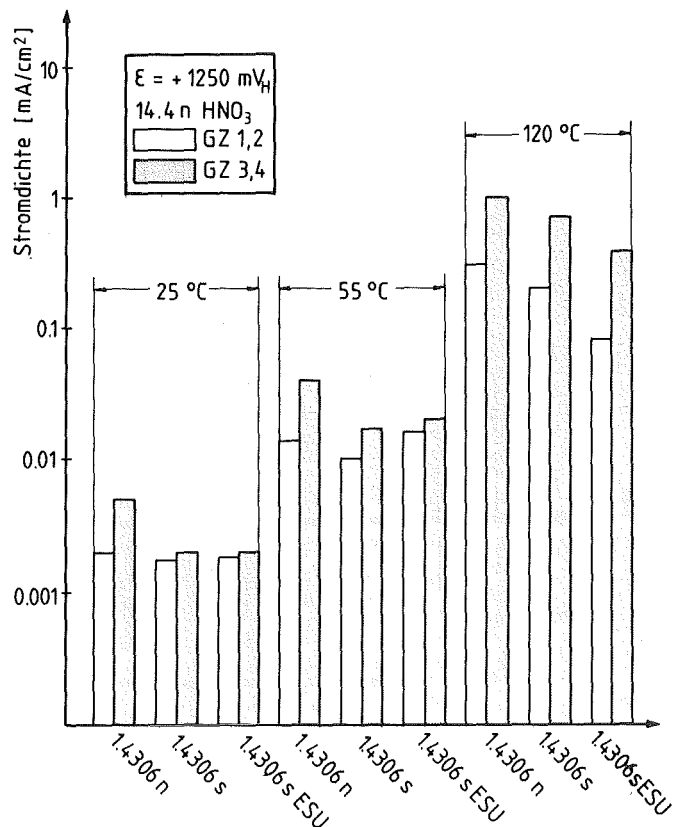


Bild 39

Stromdichte i in Abhängigkeit von Glühzustand und Säuretemperatur

Kennzeichnend ist die bei konstantem Prüfpotential für die Glühzustände 3/4 in fast allen Säurekonzentrationen erhöhte Stromdichte sowie die mit zunehmender Säurekonzentration abnehmenden Stromdichtewerte.

Prinzipiell das gleiche von Temperatur und Glühzustand abhängige Werkstoffverhalten zeigt der Werkstoff Nr. 1.4361 in 14.4n Salpetersäure (Bild 40). Interessant sind die im Vergleich zu den anderen geprüften CrNi-Stählen unter gleichen Versuchsbedingungen minimalen Stromdichtewerte sowie die geringe Beeinflussung der Stromdichte im sensibilisierten Glühzustand.

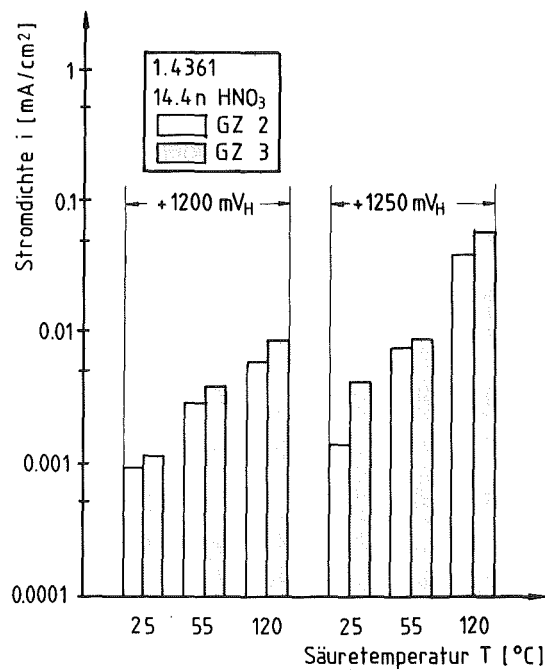


Bild 40: Stromdichte i in Abhängigkeit von Glühzustand und Säuretemperatur

5.2 Messung des Freien Korrosionspotentials in der 1-3. Kochperiode des Huey-Tests

Eine wichtige Information für die Beurteilung des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe im Huey-Test ist der Potential-Zeit Verlauf während der einzelnen Kochperioden. Aus Zeitgründen erfolgte die Potentialregistrierung allerdings nur in den ersten drei Kochperioden, die sich als eine aussagefähige Versuchszeit herausstellten. Die Prüftemperatur betrug nur etwa 120 °C, um ein Sieden der Lösung zu vermeiden. Damit wurde sichergestellt, daß Störungen durch Eindringen von Gasblasen in die Haber-Luggin Kapillare, die sich unmittelbar vor der Werkstoffoberfläche befand, vermieden wurden.

Entsprechend der Prüfprozedur des Huey-Tests wurde die Probe nach jeweils 48 Stunden der Säure entnommen und mit destilliertem Wasser gereinigt.

Gewichtsverlustmessungen wurden aufgrund der zu geringen Gewichtsänderungen nicht durchgeführt.

5.2.1 Werkstofftyp 1.4306

Die Bilder 41 bis 43 geben den Verlauf des Freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit vom Glühzustand wieder.

Bei allen drei Werkstoffvarianten ist ein Potentialanstieg mit zunehmender Versuchszeit und Kochperiodenzahl zu beobachten. Sieht man sich die Potentialverläufe des lösungs- und betrieblich lösungsgeglühten Zustandes an, so zeigt der Werkstoff Nr. 1.4306s ESU (Bild 43a) in der 3. Kochperiode die geringsten Potentialschwankungen. Die Maximalwerte liegen um +1210 mV_H; die des Werkstoffs Nr. 1.4306n betragen ungefähr +1260 mV_H. Wurden die Werkstoffe einer sensibilisierenden Glühbehandlung unterworfen, werden bereits in der 2. Kochperiode Potentialwerte von mehr als 1200 mV_H erreicht (Bild 41b, 42b und 43b). Im Vergleich der Werkstoffe Nr. 1.4306n und 1.4306s ESU zeigt

sich jedoch, daß letzterer im zeitlichen Mittel niedrigere Potentialwerte ($+1220 \text{ mV}_H$) annimmt als der Werkstoff Nr. 1.4306n ($+1250 \text{ mV}_H$).

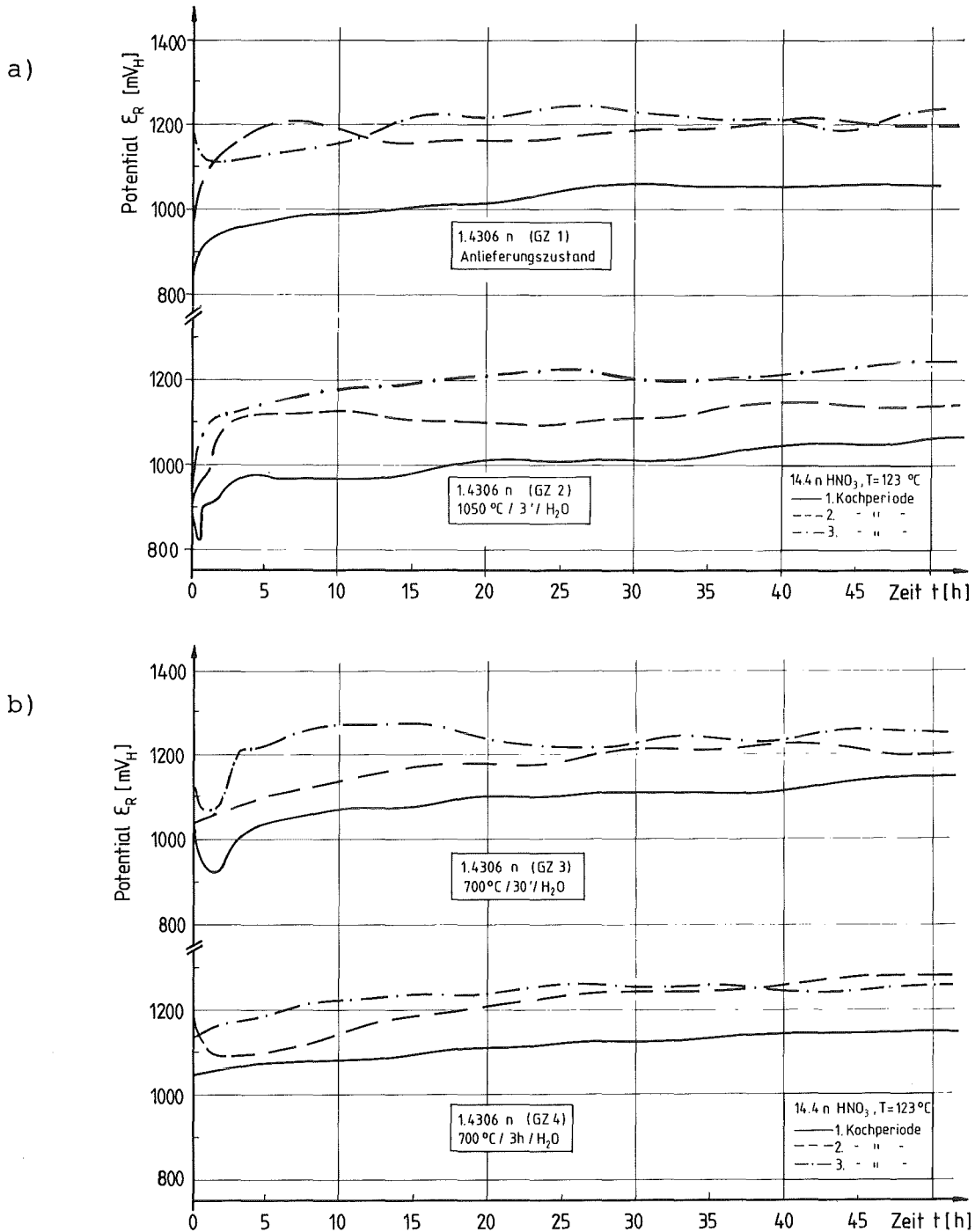


Bild 41: Verlauf des Freien Korrosionspotentials des Werkstoffs Nr. 1.4306n (a=GZ 1/2; b=GZ 3/4)

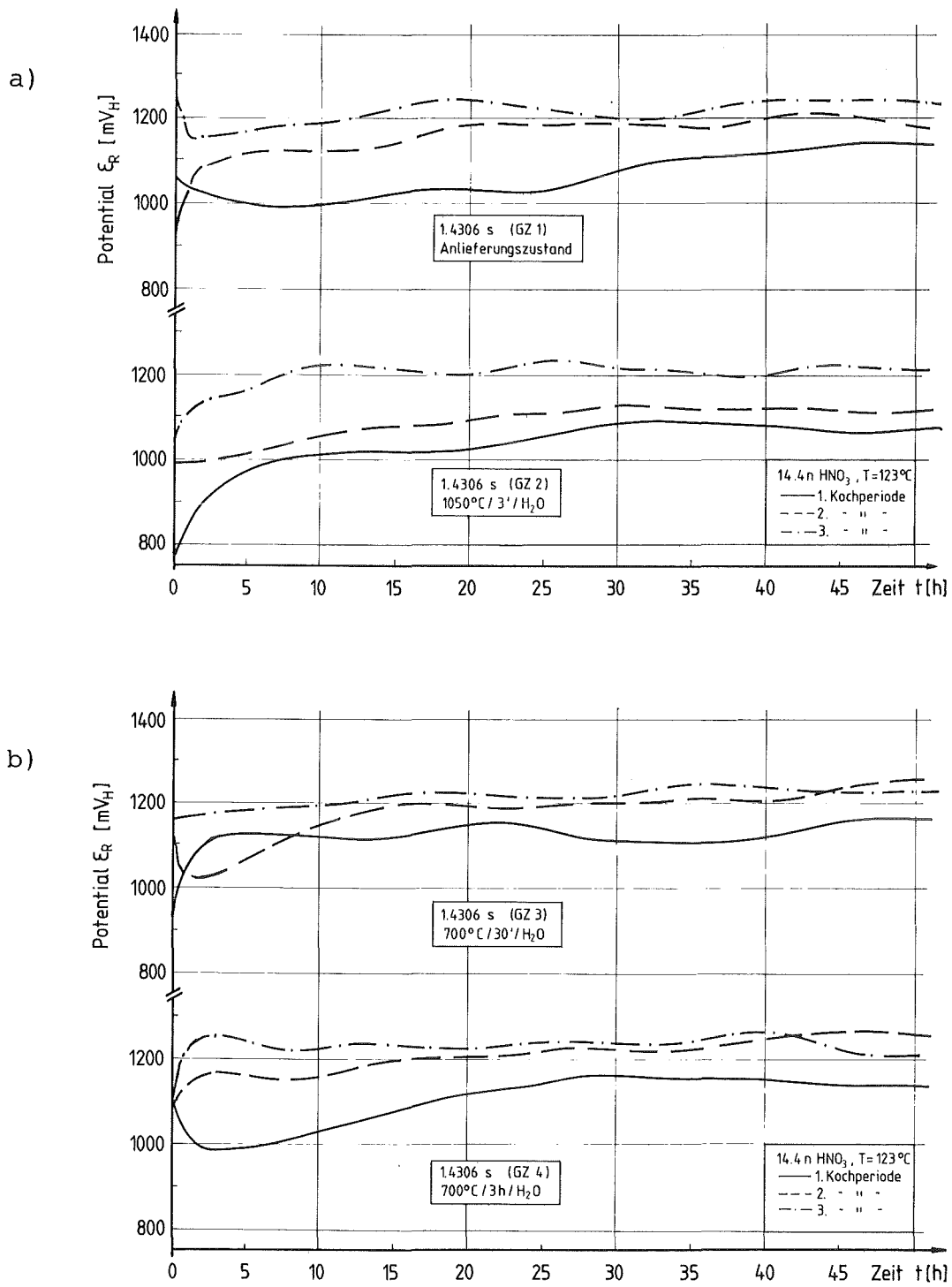


Bild 42: Verlauf des Freien Korrosionspotentials des Werkstoffs Nr. 1.4306s (a=GZ 1/2; b=GZ 3/4)

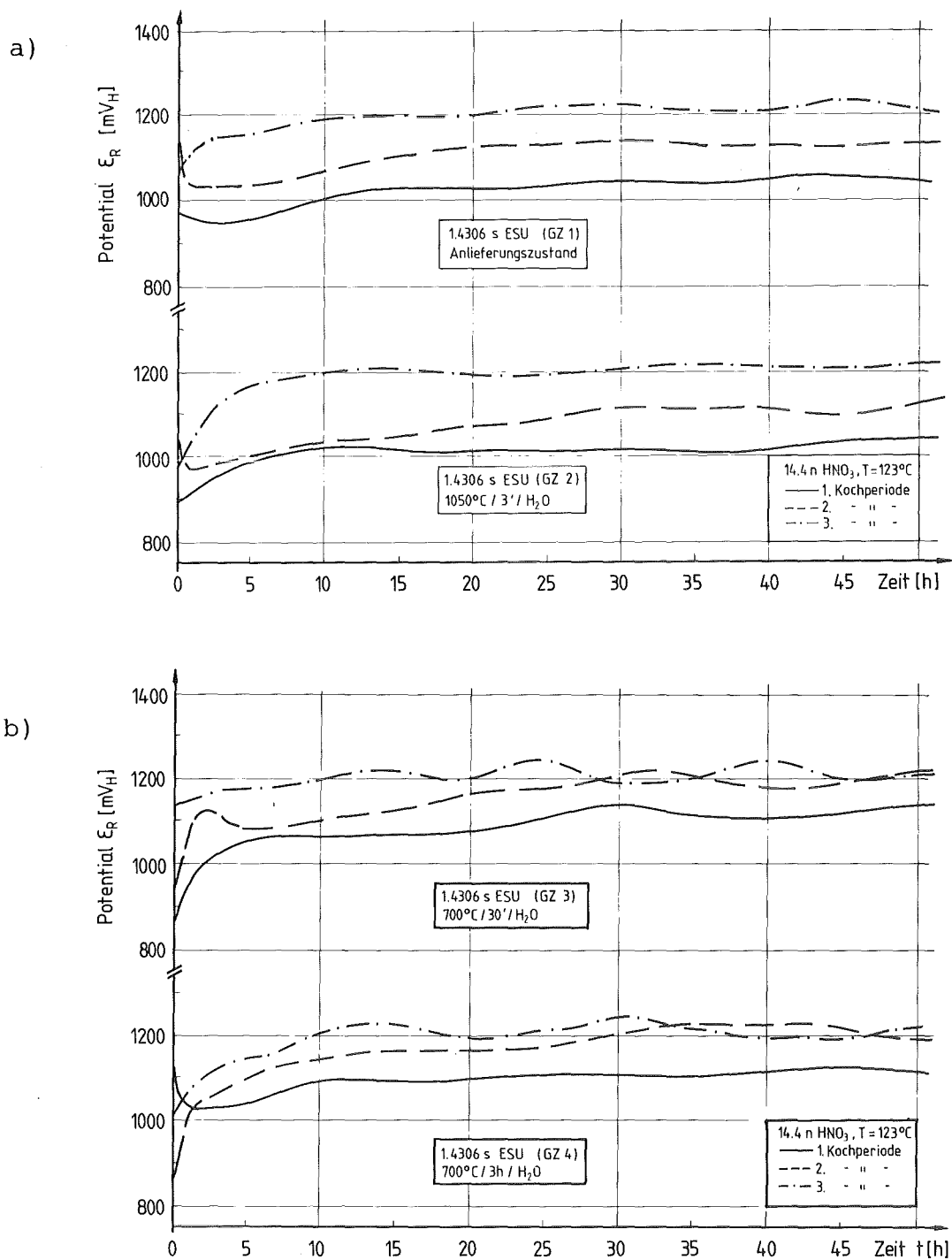


Bild 43: Verlauf des Freien Korrosionspotentials des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU (a=GZ 1/2; b=GZ 3/4)

Erkennbar ist, daß der Potential-Zeit-Verlauf des Werkstoffs Nr. 1.4306n eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Glühzustand aufweist, hingegen der Werkstoff Nr. 1.4306s ESU durch die sensibilisierende Glühbehandlung keine bemerkenswerte Beeinflussung des Potential-Zeit-Verlaufs erfährt.

5.2.2 Werkstoff Nr. 1.4361

Der Verlauf des Freien Korrosionspotentials (Bild 44) zeigt keine ausgeprägte Zunahme des Potentialwertes mit steigender Anzahl der Kochperioden. Nach relativ kurzer Zeit stellt sich ein Wert von $E_R \leq +1200 \text{ mV}_H$ ein. Es treten kaum Potentialschwankungen auf; ebensowenig ist eine Beeinflussung des Potential-Zeit-Verlaufs durch die sensibilisierende Glühbehandlung zu beobachten.

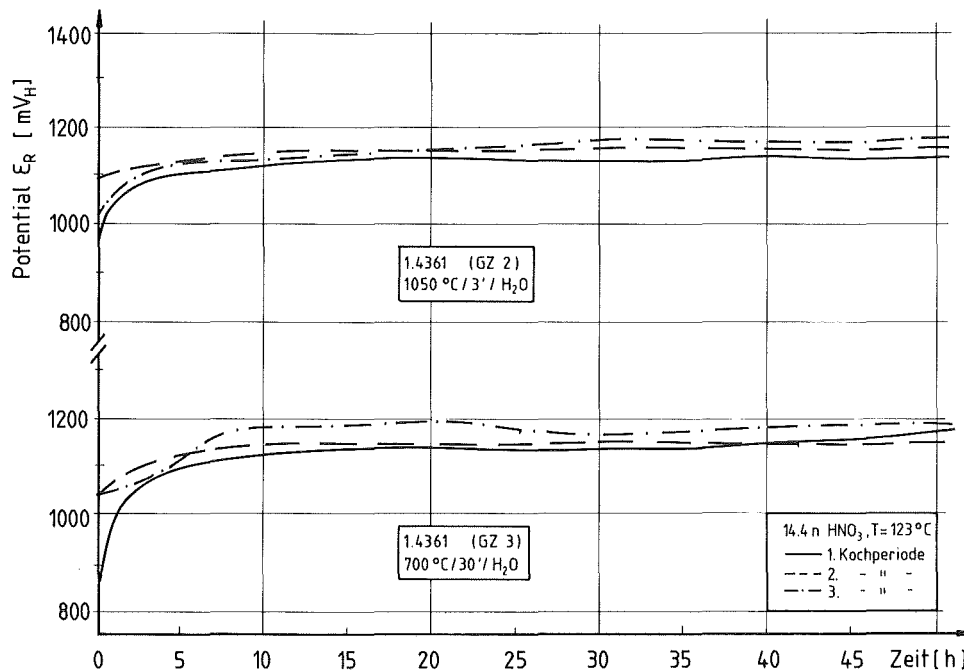


Bild 44: Verlauf des Freien Korrosionspotentials des Werkstoffs Nr. 1.4361 (GZ 2/3)

5.3 Messung des Freien Korrosionspotentials in 2n-14.4n Salpetersäure (25 °C bis 120 °C)

Um den Einfluß von Säurekonzentrationsänderungen auf die Lage des Freien Korrosionspotentials der lösungsgeglühten (GZ 2) und sensibilisierungsgeglühten (GZ 3) Werkstoffe zu erfassen, wurde das Freie Korrosionspotential der Werkstoffe in 2n, 4n, 8n, 11n und 14.4n Salpetersäure über einen Zeitraum von 28h registriert. Die Messungen erfolgten in Salpetersäure mit und ohne CrVI-Zusätze. Um einen Bezug der Freien Korrosionspotentiale auf die Stromdichte-Potential-Kurve vornehmen zu können, wurde in der graphischen Darstellung das Durchbruchpotential E_p/t_p des Übergangs passiv-transpassiv mit eingezeichnet. Ermittelt wurde E_p/t_p durch Anlegen einer Tangente an die Stromdichte-Potential-Kurve im Transpassivbereich.

5.3.1 Reine Salpetersäure

5.3.1.1 Werkstofftyp 1.4306

Eine meßtechnisch erfaßbare Änderung des Freien Korrosionspotentials E_R in Abhängigkeit vom Glühzustand wurde bei keinem der untersuchten Werkstoffe beobachtet. Es besteht auch kein Unterschied in der Potentiallage des Freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit von der Werkstoffvariante, was für die Praxis bedeutet, daß sich unberührt von den Nuancen in der Werkstoffzusammensetzung immer ein Potentialwert im vorgegebenen Streuband einstellt. Die Messungen ergaben, daß mit zunehmender Säurekonzentration die Streubreite des Freien Korrosionspotentials abnimmt. In Bild 45 ist eine starke Streuung der Potentialwerte in 2n Salpetersäure zu sehen. Die Streubreite nimmt in 4n (Bild 46) und 8n (Bild 47) Salpetersäure etwas ab, während sich E_R mit zunehmender Säurekonzentration und -temperatur zu positiveren Werten bewegt.

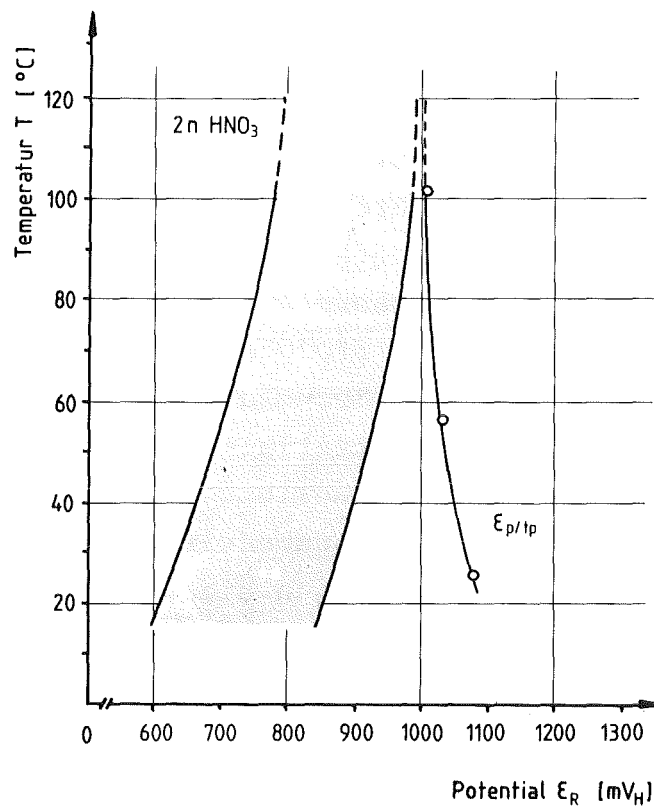


Bild 45: Freies Korrosionspotential E_R der Werkstoffe Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU (GZ 2/3) in 2n Salpetersäure

In 11n und 14.4n Salpetersäure (Bild 48) ist eine Temperaturabhängigkeit des Freien Korrosionspotentials praktisch nicht mehr vorhanden. Wie den Stromdichte-Potential-Kurven zu entnehmen ist, greift offenbar der Temperatureinfluß auf die Verschiebung des Überganges passiv-transpassiv wesentlich stärker in den Korrosionsvorgang ein. Es kommt deshalb mit steigender Säuretemperatur zu einer Annäherung des Durchbruchpotentials E_p/t_p und des Freien Korrosionspotentials E_R .

Besonders für die Praxis ist dieser Grenzfall von eminenter Bedeutung, da nach der Potentialeinstellung im Transpassivbereich der Werkstoff in hohem Maße kornzerfallsgefährdet ist. Die Ergebnisse zeigen, daß mit steigender Säurekonzentration

durch die erhöhte Oxidationswirkung der Salpetersäure das Freie Korrosionspotential edler wird, unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses sich aber ein kritischer Potentialwert einstellen und je nach Werkstoffanfälligkeit transpassiven interkristallinen Kornzerfall verursachen kann.

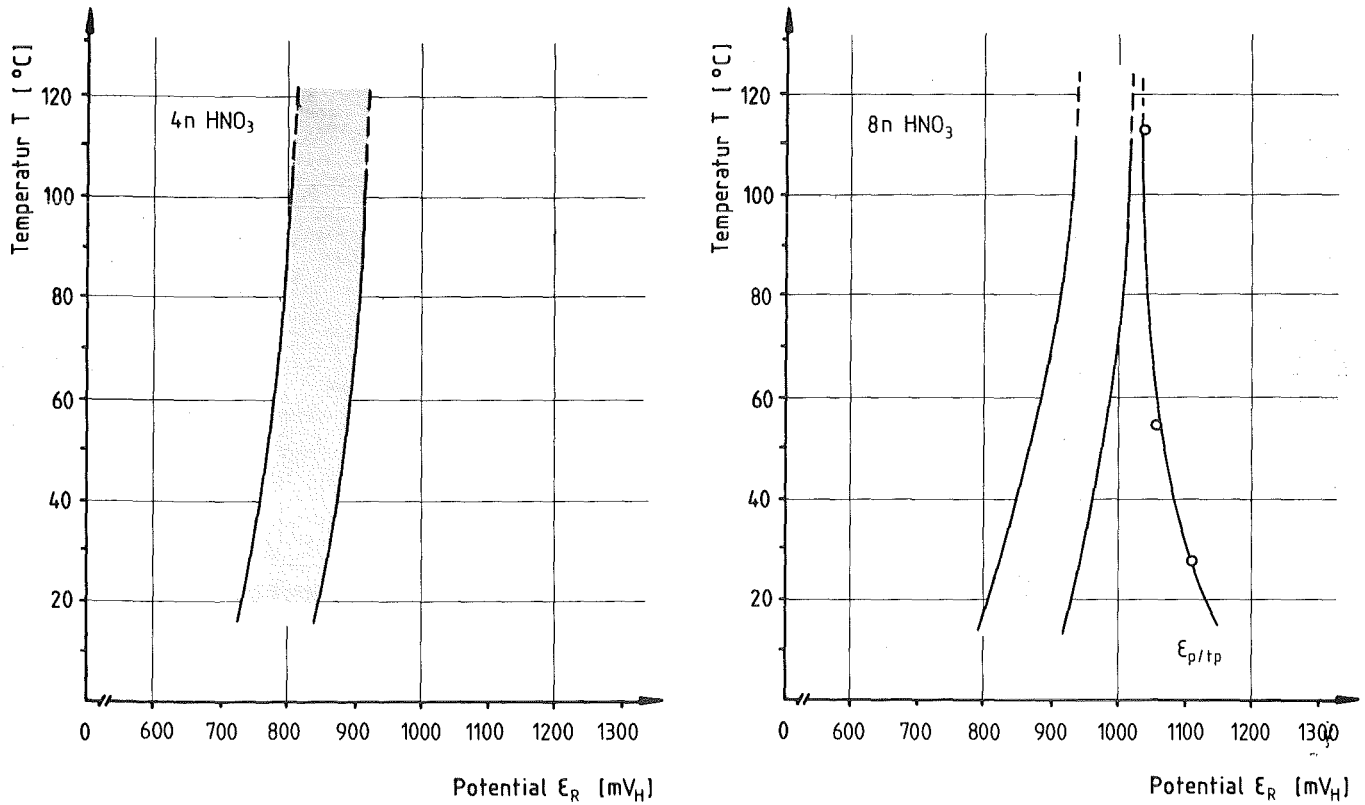


Bild 46/47: Freies Korrosionspotential E_R der Werkstoffe Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU (GZ 2/3) in 4n und 8n Salpetersäure

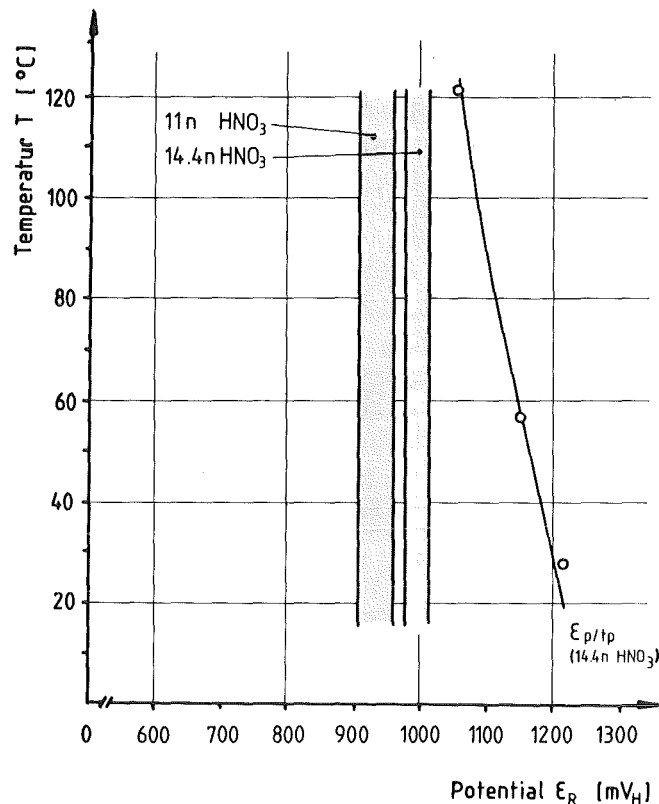


Bild 48: Freies Korrosionspotential E_R der Werkstoffe Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU (GZ 2/3) in 11n und 14.4n Salpetersäure

5.3.1.2 Werkstoff Nr. 1.4361

Die Messung des Freien Korrosionspotentials E_R am Werkstoff Nr. 1.4361 erfolgte in 14.4n Salpetersäure. Der Werkstoff wurde im lösungsgeglühten (GZ 2) und sensibilisierten (GZ 3) Zustand geprüft. Ähnlich den Werkstoffvarianten des 1.4306 ist in 14.4n Salpetersäure das Freie Korrosionspotential nahezu unabhängig von der Säuretemperatur und dem Glühzustand des Werkstoffs (Bild 49). Das Streuband der Potentialwerte weist die vergleichsweise kleinste Breite auf; ebenso ist ein deutlicher Abstand zwischen den Werten des Freien Korrosionspotentials E_R und dem temperaturabhängigen Durchbruchpotential $E_{p/tp}$ zu erkennen. Erst bei höherer Säuretemperatur kommt es zu einer merklichen Annäherung beider Potentialwerte.

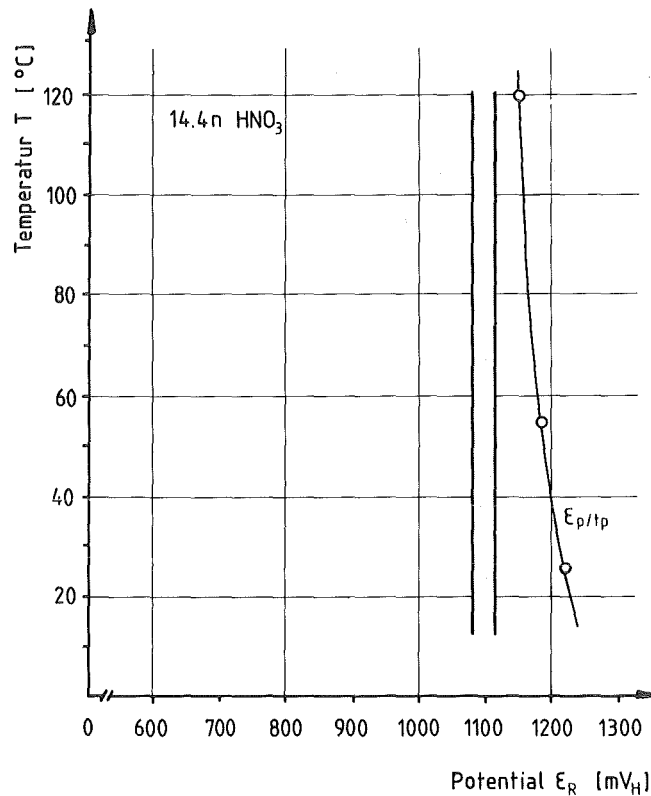


Bild 49: Freies Korrosionspotential E_R des Werkstoffs Nr. 1.4361 (GZ 2/3) in 14.4n Salpetersäure

5.3.2 Salpetersäure mit CrVI-Zusätzen

Um den Einfluß oxidierender Korrosionsprodukte auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe des Typs 1.4306 untersuchen zu können, wurde die Säure mit definierten CrVI-Zusätzen geimpft. Die zugefügte Menge betrug jeweils nur wenige Milliliter, um die vorgegebene Säurekonzentration nicht zu verändern. Der eingestellte CrVI-Gehalt variierte zwischen 50, 100, 200 und 1000 mg/l, die Konzentration der Salpetersäure betrug 2n, 8n und 14.4n. Da sich ein übereinstimmender Meßeffect für alle geprüften Varianten des Werkstoffs Nr. 1.4306 ergab, wurden die Ergebnisse über die Veränderungen des Freien Korrosionspotentials graphisch zusammengefaßt. Die Auswertung des Poten-

tialverlaufs ergab, daß der gemessene Anstieg des Freien Korrosionspotentials nach dem Impfen mit CrVI-Ionen mit steigender Säurekonzentration dem Betrage nach kleiner wird. Bild 50 zeigt den Potentialverlauf über 30 Stunden in 2n, 8n und 14.4n Salpetersäure (T=100 °C) nach dem Impfen und Einstellen des CrVI-Gehaltes auf 100 mg/l. Für die anderen untersuchten CrVI-Gehalte wurde ein qualitativ ähnlicher Potentialverlauf gefunden.

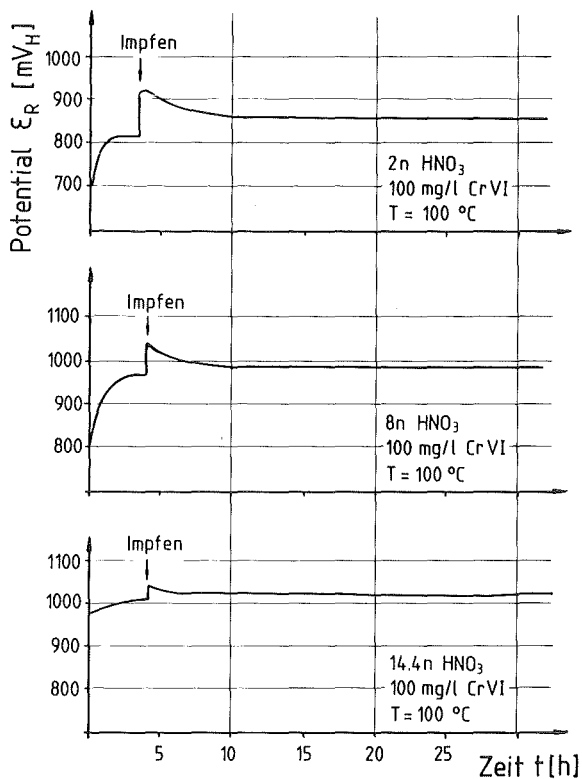


Bild 50: Zeitlicher Verlauf von E_R nach dem Impfen mit CrVI-Ionen in 2n, 8n und 14.4n HNO₃

Vergleicht man die Potentialwerte nach ca. 30h Versuchszeit mit den Potentialwerten vor dem Impfen, so beträgt die Differenz ($\Delta E = E_{\text{Ende}} - E_{\text{Anfang}}$) beider Werte in 2n Säure +45 mV, in 8n Säure +31 mV und 14.4n Säure +13 mV. Die Potentialanstiegsdifferenz ($\Delta E = E_{\text{max}} - E_{\text{Anfang}}$) beträgt in 2n Säure +113 mV, in 8n Säure +79 mV und in 14.4n Säure +55 mV. Der in 2n Salpetersäure nach dem Impfen mit CrVI-Ionen gemessene hohe Potentialanstieg und das anschließend schnelle Ab-

sinken des erreichten Maximalwertes ist in ähnlicher, aber verminderter Form in 8n und 14.4n Salpetersäure zu beobachten. Gegenüber den Messungen des Freien Korrosionspotentials E_R in CrVI-freier 2n und 8n Salpetersäure nimmt im untersuchten Temperaturbereich in CrVI-haltiger Salpetersäure die Streubandbreite etwas ab. In 11n und 14.4n Salpetersäure bleibt sie vom CrVI-Zusatz fast unbeeinflusst.

Bild 51 zeigt für den untersuchten Temperaturbereich in einer tabellarischen Übersicht die mittlere Potentialverschiebung des Freien Korrosionspotentials E_R ($\Delta E = E_{\text{Ende}} - E_{\text{Anfang}}$) in Abhängigkeit vom CrVI-Gehalt der Säure. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je fünf Versuchen. Es ist erkennbar, daß mit abnehmender Säurekonzentration die Potentialverschiebung zunimmt. Auffallend ist, daß in 2n HNO_3 zwischen den CrVI-Konzentrationen von 50 mg/l und 100 mg/l sowie von 200 mg/l und 1000 mg/l nur wenige Millivolt Unterschied bestehen, aber zwischen 100 mg/l und 200 mg/l ein deutlicher Sprung zu beobachten ist.

CrVI-Gehalt mg/l	Salpetersäurekonzentration		
	2n	8n	14.4n
50	38mV	27mV	8mV
100	40mV	28mV	18mV
200	70mV	33mV	27mV
1000	78mV	36mV	30mV

Bild 51: Mittlere Potentialverschiebung des Freien Korrosionspotentials E_R in CrVI-haltiger HNO_3 im Vergleich zu CrVI-freier HNO_3

5.4 Redoxpotentialmessungen in Salpetersäure

Zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen dem Freien Korrosionspotential und dem Redoxpotential des Korrosionsmediums wurde der Verlauf des Redoxpotentials der reinen und CrVI-haltigen Salpetersäure über mehrere Stunden aufgezeichnet. Die Redoxpotentialmessungen erfolgten an einer Platinelektrode.

5.4.1 Redoxpotentialmessung in reiner Salpetersäure

Bild 52 zeigt den Verlauf des Redoxpotentials E_{red} in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und -temperatur. Das Redoxpotential verschiebt sich mit steigender Säurekonzentration und -temperatur zu positiveren Werten. Im Gegensatz zum Freien Korrosionspotential wird ein stabiler Endwert bereits nach wenigen Minuten erreicht, der im wesentlichen über die gesamte

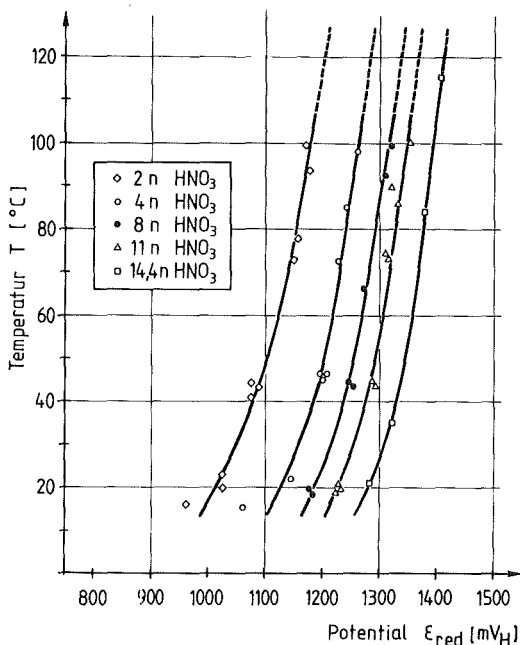


Bild 52: Redoxpotential E_{red} in 2n, 4n, 8n, 11n und 14.4n HNO₃ als Funktion der Temperatur

Versuchsdauer von 30h konstant bleibt. Wegen der guten Reproduzierbarkeit konnte diese Messgröße als Monitor für Säurekonzentrationsänderungen bei temperaturkonstanten Langzeitversuchen eingesetzt werden. Es wurde keine elektrochemisch meßbare Korrelation zwischen dem Redoxpotential der Salpetersäure und dem in Abhängigkeit vom Glühzustand gemessenen Freien Korrosionspotential festgestellt.

5.4.2 Redoxpotentialmessung in CrVI-haltiger Salpetersäure

Die Änderung des Redoxpotentials nach dem Impfen mit CrVI-Ionen wurde simultan zum Verlauf des Freien Korrosionspotentials aufgezeichnet (Bild 53). Zunächst erfolgt unmittelbar

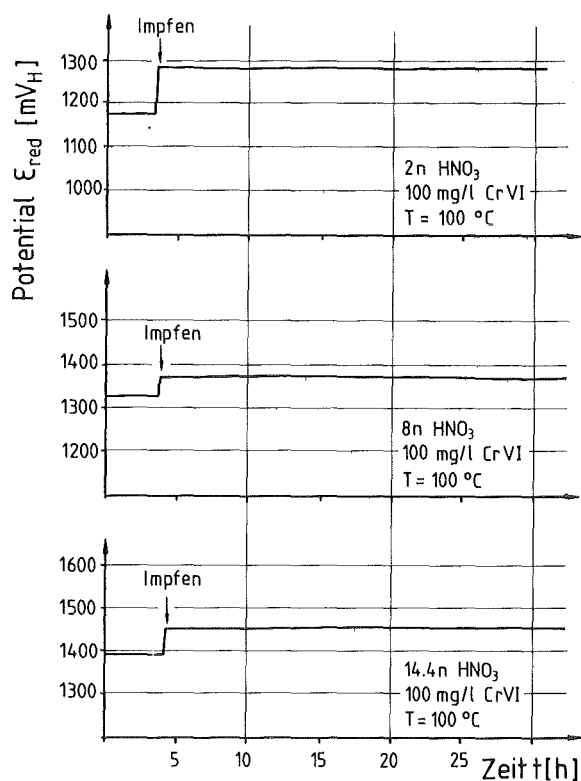


Bild 53: Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials E_{red} in 2n, 8n und 14.4n HNO₃ nach dem Impfen mit CrVI-Ionen

nach Zugabe der CrVI-Ionen ein schneller und steiler Anstieg des Redoxpotentials. Nach kurzem Überschwingen stellt sich innerhalb weniger Minuten ein Potentialwert ein, der unabhängig vom Verlauf des Freien Korrosionspotentials ist und über die gesamte Versuchsdauer konstant bleibt (vgl. Bild 50).

Die Bilder 54a-c geben das Verhalten des Redoxpotentials in Abhängigkeit vom CrVI-Gehalt und der Säuretemperatur in 2n, 8n und 14.4n Salpetersäure wieder. Es läßt sich zeigen, daß die CrVI-Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials mit steigender Salpetersäurekonzentration und -temperatur abnimmt. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen reicht jedoch selbst in 14.4n Salpetersäure noch aus, um anhand des Redoxpotentialwertes eine präzise Aussage über die Säuretemperatur, den CrVI-Gehalt und gegebenenfalls über die Säurekonzentration zu machen und diese für Monitorzwecke zu verwenden.

Es wurde-wie bei den Messungen in CrVI-freier Salpetersäure-kein elektrochemisch meßbarer Zusammenhang zwischen der Lage des Redoxpotential der CrVI-haltigen Salpetersäure und der des Freien Korrosionspotentials des Werkstoffs in Abhängigkeit vom Glühzustand gefunden.

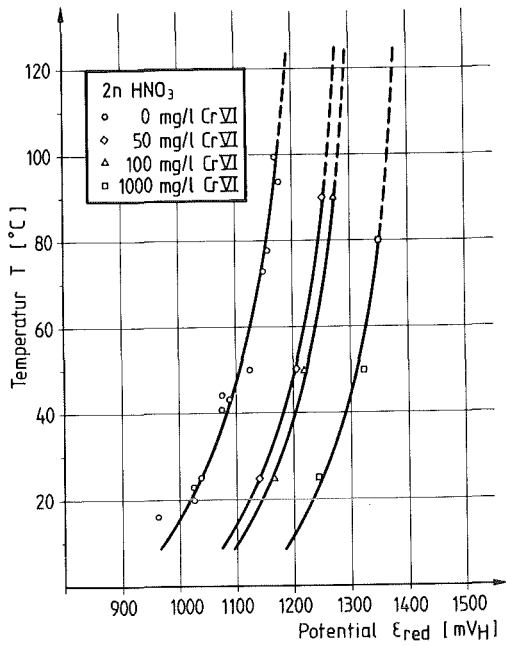


Bild 54a

Bild 54a-c:
Redoxpotential E_{red} in Abhängigkeit vom $Cr(VI)$ -Gehalt und der Säuretemperatur

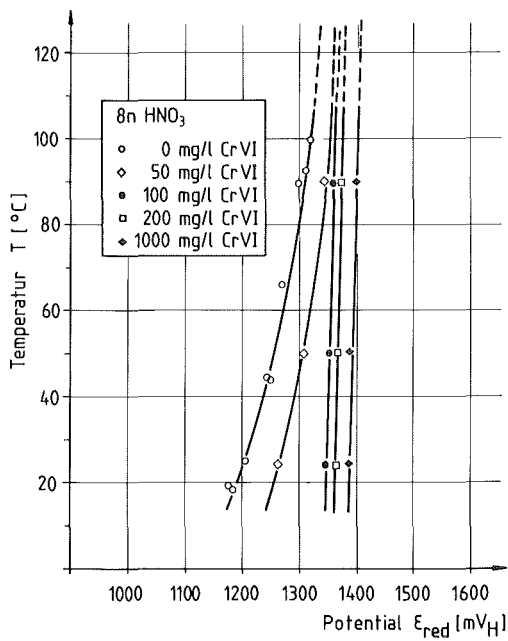


Bild 54b

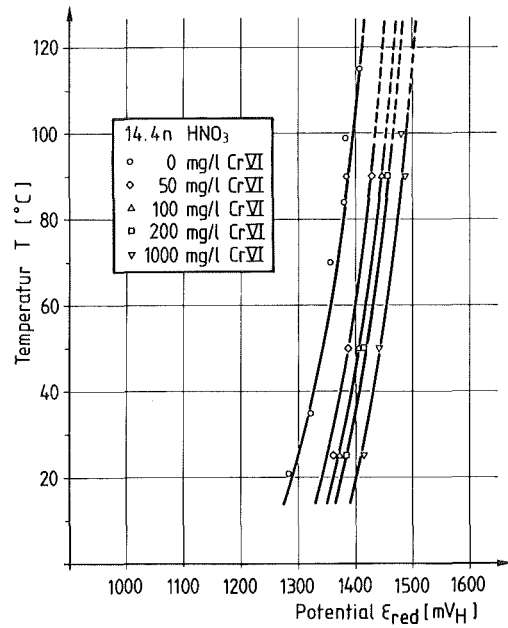


Bild 54c

5.5 Potentiostatische Polarisationsmessungen in Salpetersäure

Sollte der transpassive Kornzerfall, wie bereits angedeutet, tatsächlich nicht ausschließlich vom Sensibilisierungsgrad, d.h. von der Größe, der Verteilung und Ausscheidungsichte der Chromkarbide abhängen, so müßte durch geeignete Wahl und Anwendung eines experimentell zu bestimmenden Prüfpotentials eine zumindest qualitative Unterscheidung und Bewertung der Werkstoffe hinsichtlich der IK- Anfälligkeit möglich sein. Das Prüfpotential und die Versuchsdauer müssen so gewählt sein, daß einerseits eine korrosive transpassive Überbeanspruchung des Werkstoffs vermieden wird, andererseits die Intensität des Korrosionsangriffs ausreichend groß ist, um innerhalb einer akzeptablen Versuchsdauer eine sichere Bewertung der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Auswertung der bisherigen Untersuchungsergebnisse, vor allem der Verlauf des Freien Korrosionspotentials in der 1. bis 3. Kochperiode des Huey-Tests und die Stromdichte-Potential-Kurven in Salpetersäure zeigen, daß es einen kritischen Potentialwert im Transpassivbereich der Stromdichte-Potential-Kurve gibt, bei dessen Erreichen bzw. Überschreiten das spezifische Auftreten der transpassiven interkristallinen Korrosion beobachtet werden kann. Der kritische Potentialbereich liegt für die geprüften Werkstoffe zwischen +1200 mV_H und +1240 mV_H. Es wurde ebenso festgestellt, daß die Verweildauer im kritischen Potentialbereich einen wesentlichen Einfluß auf die Intensität des transpassiven Korrosionsangriffs besitzt.

Die weiterführenden Untersuchungen wurden deshalb bei einem Prüfpotentialwert von +1250 mV_H (Polarisationsdauer 1h) durchgeführt. Dieser Potentialwert, der offensichtlich den praxisnahen Grenzfall für die untersuchten Werkstoffe darstellt, ergab sich überwiegend aus den Messungen des Freien Korrosionspotentials im Huey-Test.

Zur Prüfung der praktischen Anwendbarkeit wurden potentiostatische Polarisationsmessungen in Salpetersäure verschiedener Konzentration und Temperatur an lösungsgeglühten (GZ 1/2) und sensibilisierungsgeglühten (GZ 3) Proben der Werkstoffe des Typs 1.4306 und mit Einschränkungen in der Parametervariation am Werkstoff Nr. 1.4361 durchgeführt. Die Säurekonzentration wurde für den Werkstofftyp 1.4306 wie folgt variiert: 2n (100 °C), 4n (105 °C), 8n (112 °C) und 14.4n (120 °C). Zu Kontrollzwecken wurde das Prüfpotential in 50 mV-Schritten reduziert und der Einfluß auf das Korrosionsverhalten der geprüften Werkstoffe dokumentiert.

Ziel dieser Versuche war es, zu prüfen, ob die Intensität des IK-Angriffs nicht ausschließlich von einer vorangegangenen sensibilisierenden Glühbehandlung, sondern bei transpassiver Beanspruchung von anderen Faktoren, wie z.B. dem Reinheitsgrad oder dem Verformungszustand des Werkstoffs, bestimmt wird. Die Werkstoffproben wurden -wie oben beschrieben- in die elektrochemische Meßzelle eingesetzt, die vorgewärmte Säure eingefüllt und danach der Versuch gestartet. Die Polarisationsdauer betrug für alle Versuche jeweils eine Stunde.

Die Klassifizierung der IK-Anfälligkeit geschah durch lichtmikroskopische Bestimmung der Intensität des Oberflächenangriffs, Messung der Rauhtiefe, Auswertung metallographischer Querschliffe und Bewertung des resultierenden Korrosionsstromes. Zu letzterem ist anzumerken, daß sich die Bezeichnung 'Korrosionsstrom' nicht ausschließlich auf die anodische Teilstromdichte-Potential-Kurve der Metallauflösung bezieht, da noch weitere anodische und auch kathodische Teilreaktionen ablaufen, und es sich somit um einen gemessenen anodischen Summenstrom handelt. Ergänzend wurde die Rasterelektronenmikroskopie hinzugezogen.

5.5.1 Werkstofftyp 1.4306

5.5.1.1 IK-Angriff bei verschiedenen Prüfpotentialen

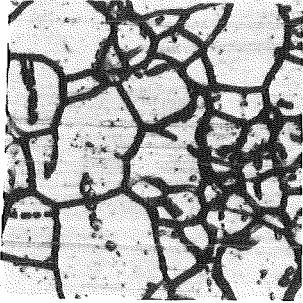
Die folgenden Bilder zeigen lichtmikroskopische Oberflächen-
aufnahmen der geglühten Werkstoffe nach Polarisierung (1h) bei
+1100 mV_H, +1150 mV_H, +1200 mV_H und +1250 mV_H in 2n (Bild 55),
8n (Bild 56) und 14.4n (Bild 57 und 58) Salpetersäure.

Sofort fällt die Tatsache auf, daß sich der IK-Angriff nicht
auf die sensibilisierungsgeglühten (GZ 3) Proben beschränkt,
sondern gleichermaßen die lösungsgeglühten (GZ 1/2) Proben
betrifft. Vergleicht man die Intensität des Oberflächenan-
griffs der Werkstoffvarianten des 1.4306 in Abhängigkeit vom
Glühzustand, so ergibt sich nach einer sensibilisierenden
Glühbehandlung bei allen Säurekonzentrationen für den Werk-
stoff Nr. 1.4306s ESU eine sehr geringe, für den Werkstoff Nr.
1.4306s eine mittlere und für den Werkstoff Nr. 1.4306n eine
beträchtliche Erhöhung der Intensität des IK-Oberflächenan-
griffs. Bleibt das Prüfpotential konstant, verstärkt sich mit
abnehmender Säurekonzentration der Oberflächenangriff.

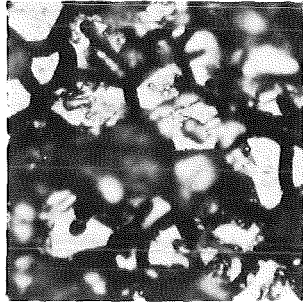
Wie zu erkennen ist, ergibt sich noch für einen Potentialwert
von +1200 mV_H in 14.4n HNO₃ eine qualitative Abstufung der IK-
Anfälligkeit des Werkstofftyps 1.4306. Allerdings ist für
diesen Potentialwert eine qualifizierende Bewertung des trans-
passiven Korrosionsverhaltens nur mit Einschränkung möglich.
So scheint z.B. für den Werkstoff Nr. 1.4306s ESU kein trans-
passiver Korngrenzenangriff im lösungsgeglühten Zustand mög-
lich zu sein. Dadurch wird eine hohe IK-Beständigkeit vorge-
täuscht, da die in der Praxis vorkommende maximale Korrosions-
beanspruchung nicht erreicht wurde.

Glühzustand 2

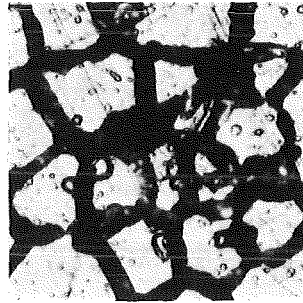
Glühzustand 3



+ 1200 mV_H



+ 1250 mV_H

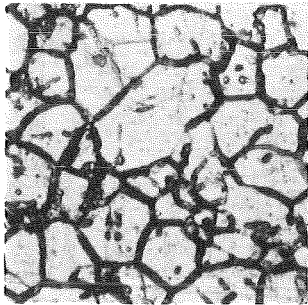


+ 1200 mV_H

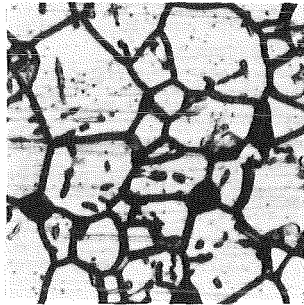


+ 1250 mV_H

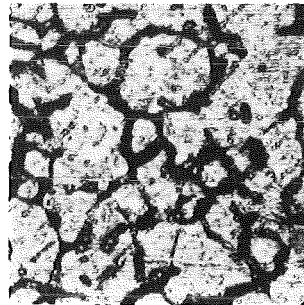
Werkstoff - Nr. 1.4306 n



+ 1200 mV_H



+ 1250 mV_H

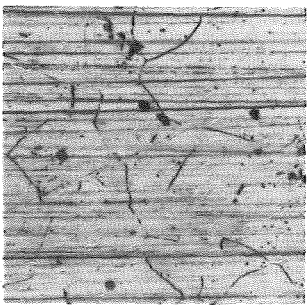


+ 1200 mV_H

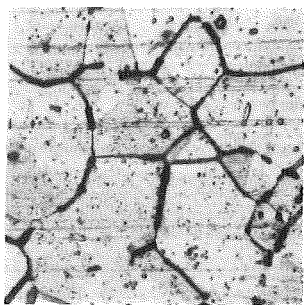


+ 1250 mV_H

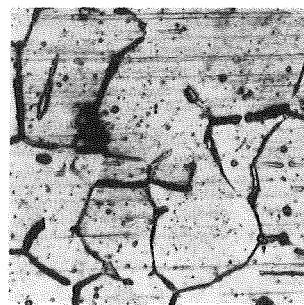
Werkstoff - Nr. 1.4306 s



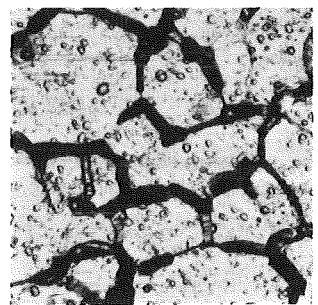
+ 1200 mV_H



+ 1250 mV_H



+ 1200 mV_H



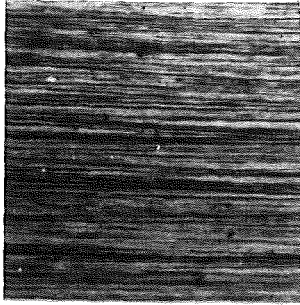
+ 1250 mV_H

Werkstoff - Nr. 1.4306 s ESU

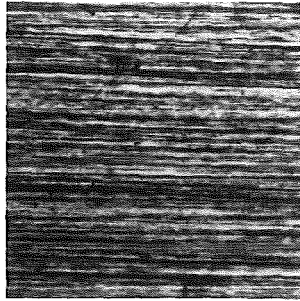
50 μm

Bild 55: Lichtmikroskopische Oberflächenaufnahmen nach potentiostatischer Polarisation (1h) in 2n HNO₃

Glühzustand 2



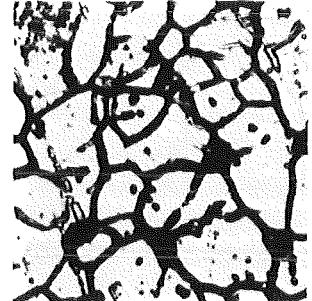
+ 1100 mV_H



+ 1150 mV_H

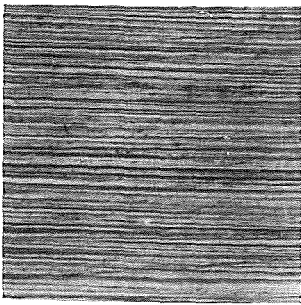


+ 1200 mV_H

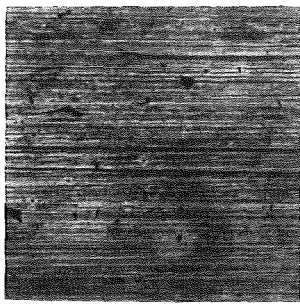


+ 1250 mV_H

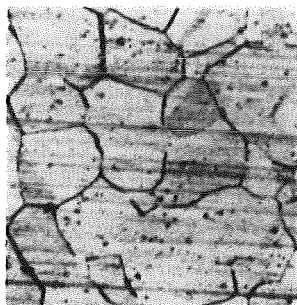
Werkstoff - Nr. 1.4306 n



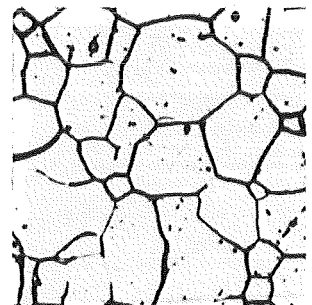
+ 1100 mV_H



+ 1150 mV_H

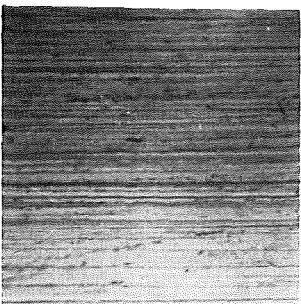


+ 1200 mV_H

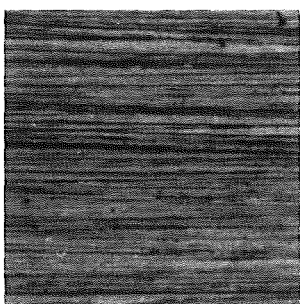


+ 1250 mV_H

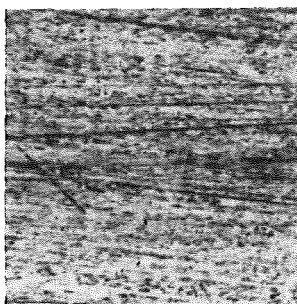
Werkstoff - Nr. 1.4306 s



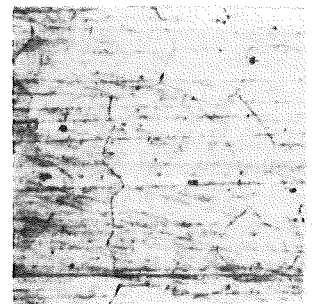
+ 1100 mV_H



+ 1150 mV_H



+ 1200 mV_H



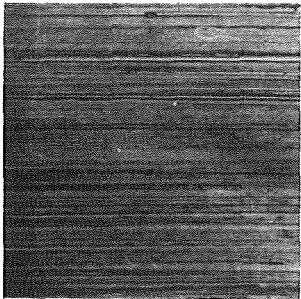
+ 1250 mV_H

Werkstoff - Nr. 1.4306 s ESU

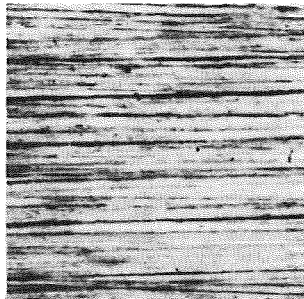
— 50 μm

Bild 57: Lichtmikroskopische Oberflächenaufnahmen nach potentiostatischer Polarisation (1h) in 14.4n HNO₃

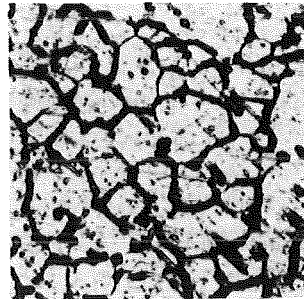
Glühzustand 3



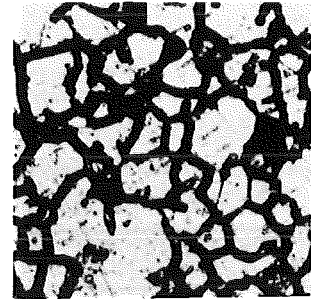
+ 1100 mV_H



+ 1150 mV_H



+ 1200 mV_H

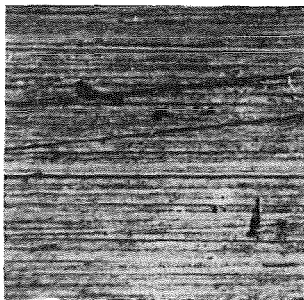


+ 1250 mV_H

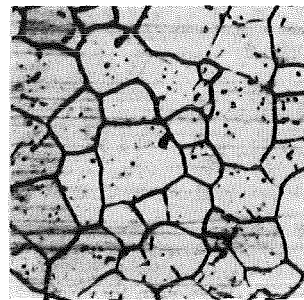
Werkstoff - Nr. 1.4306 n



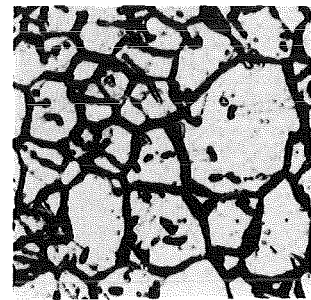
+ 1100 mV_H



+ 1150 mV_H

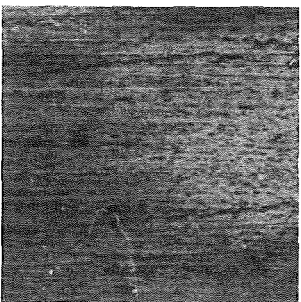


+ 1200 mV_H

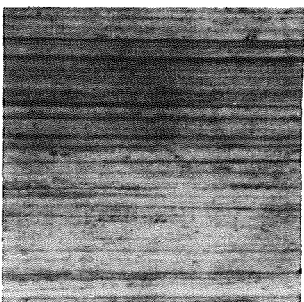


+ 1250 mV_H

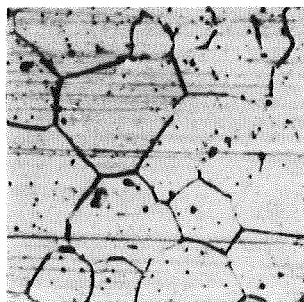
Werkstoff - Nr. 1.4306 s



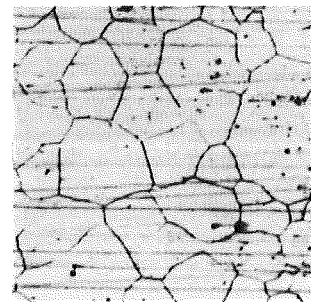
+ 1100 mV_H



+ 1150 mV_H



+ 1200 mV_H



+ 1250 mV_H

Werkstoff - Nr. 1.4306 s ESU

— 50 μm

Bild 58: Lichtmikroskopische Oberflächenaufnahmen nach potentiostatischer Polarisation (1h) in 14.4n HNO₃

5.5.1.2 Metallographische Untersuchung

Für die metallographische Auswertung des interkristallinen Korrosionsangriffs wurde von jeder Probe ein Querschliff angefertigt. Von besonderem Interesse war das Korrosionsverhalten in 14.4n Salpetersäure, da diese Konzentration der Prüflösung des Huey-Tests entspricht.

Die Querschliffe wurden nur schwach in einem speziellen VA-Ätzmittel geätzt, da andernfalls nach längerer Ätzdauer durch eine immer wieder auftretende ungleichmäßige Oberflächenätzung (Rand/Grundmaterial) Probleme bei der Fokussierung im Lichtmikroskop auftraten. Die Vergrößerung wurde 100-fach gewählt, um einen repräsentativen Bereich zu erfassen.

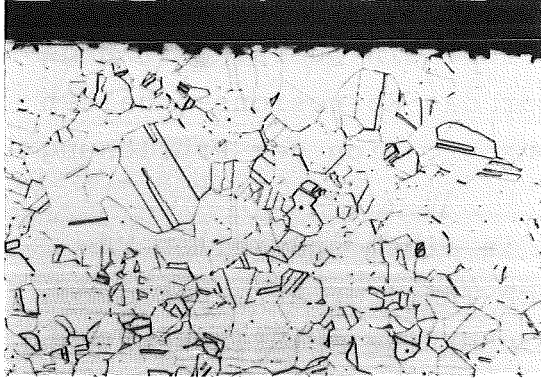
Die metallographischen Querschliffe (Bild 59) zeigen in Gegenüberstellung der beiden untersuchten Glühzustände 2 und 3 die Intensität des Korrosionsangriffs der im transpassiven Potentialbereich polarisierten Werkstoffe in 120 °C heißer 14.4n Salpetersäure.

Für beide Glühzustände nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt bzw. abnehmender Erschmelzungsqualität die Intensität des IK-Angriffs zu. In gleichem Maße vermindert sich die differenzierende Bewertung über die IK-Anfälligkeit in Abhängigkeit vom Glühzustand.

Ein weiteres Ergebnis war eine mit abnehmender Säurekonzentration und konstantem Prüfpotential zunehmende Verstärkung des IK-Angriffs. Wegen der korrosiven Überbeanspruchung war unter diesen Bedingungen eine effektive Werkstoffdifferenzierung kaum mehr möglich.

Bild 60 zeigt Querschliffaufnahmen der bei +1250 mV_H in 14.4n Salpetersäure (T=123 °C) polarisierten, betrieblich lösungsgelühten Proben. Je nach Werkstoffqualität sind einzelne Körner massiv untergraben oder aus dem Gefügeverband herausgelöst (a), weist die Oberfläche einen offenflankigen, tief eindringenden Korrosionsangriff auf (b) oder ist ein scharfkantiger, keilförmiger Angriff längs der Korngrenzen erkennbar (c).

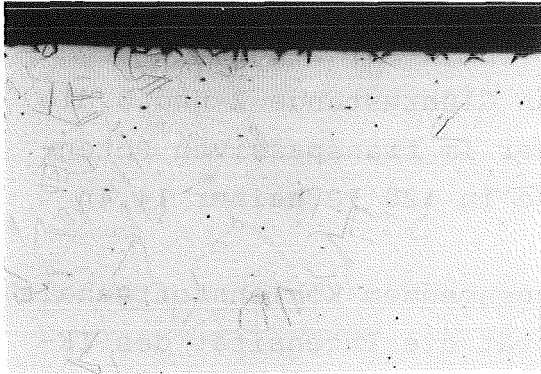
Glühzustand 2



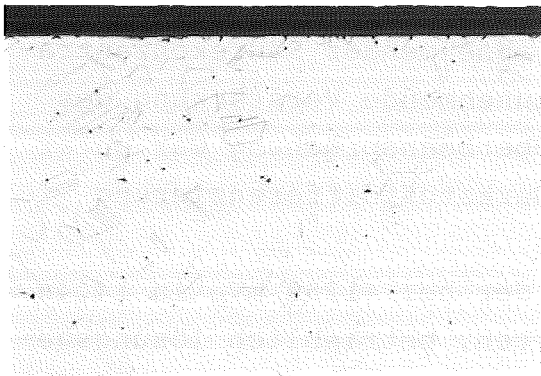
Glühzustand 3



Werkstoff - Nr. 1.4306 n



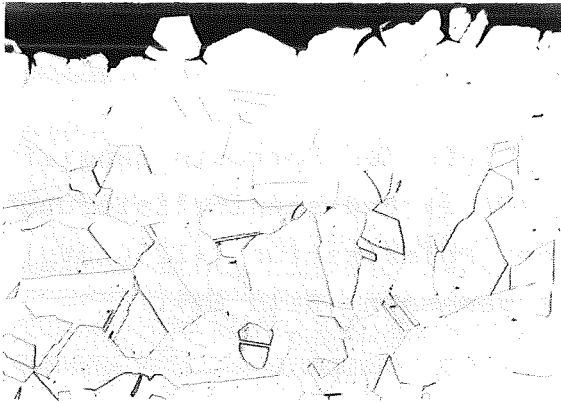
Werkstoff - Nr. 1.4306 s



Werkstoff - Nr. 1.4306 s ESU

— 100 μm

Bild 59: Metallographischer Querschliff nach potentiostatischer Polarisation (1h, +1250 mV_H, 14.4n HNO₃, 120 °C)



a)

Werkstoff -
Nr. 1.4306 n

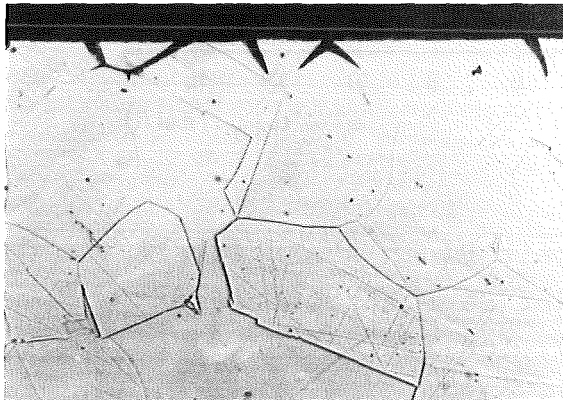
→ 50 μm



b)

Werkstoff -
Nr. 1.4306 s

→ 50 μm



c)

Werkstoff -
Nr. 1.4306 s ESU

→ 40 μm

Bild 60: Metallographischer Querschliff nach potentiostatischer Polarisation (Glühzustand 1),
(1h, +1250 mV_H, 14.4n HNO₃, 120 °C)

Die Bewertung der IK-Beständigkeit anhand metallographischer Schliffbilder ergibt eine Abstufung in der qualitätszunehmenden Reihenfolge 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU.

5.5.1.3 Rauhtiefe-Messung

Um eine Information über die Tiefe des Korrosionsangriffs zu erhalten, wurde an lösungs- (GZ 2) und sensibilisierungsgelöhten (GZ 3) Proben nach der Polarisation (+1250 mV_H) in Salpetersäure, die Rauhtiefe gemessen (Bild 61).

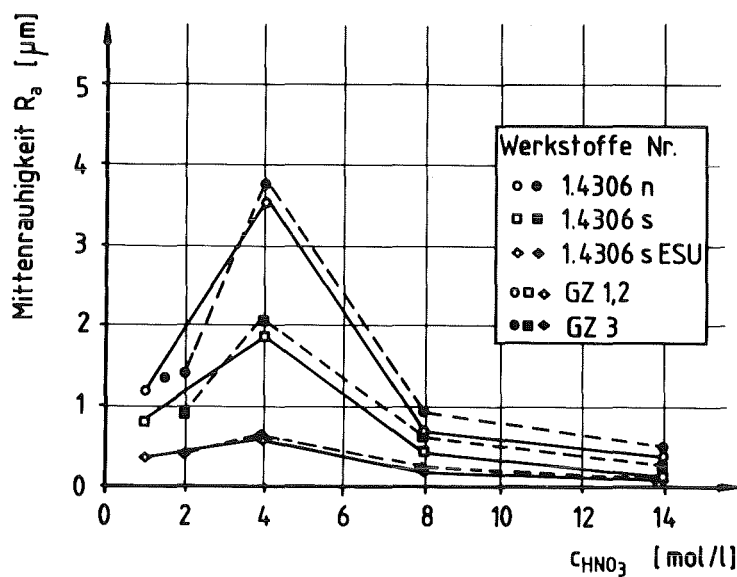


Bild 61: Mittenrauhigkeit R_a in Abhängigkeit vom Glühzustand und der Säurekonzentration (1h, +1250 mV, 100-120 °C)

Auffallend ist, daß für beide Glühzustände in 4n Salpetersäure ein Maximum der Mittenrauhigkeit R_a (= Mittelwert der Rauhtiefe) auftritt. Die Zunahme der Mittenrauhigkeit R_a mit abnehmender Erschmelzungsqualität des Werkstoffs sowie nach sensibilisierender Glühbehandlung bestätigen die IK-spezifische Qualitätsstufung der Werkstoffe des Typs 1.4306. So ist nur ein sehr geringer Einfluß der sensibilisierenden Glühbehandlung auf die Rauhtiefe bzw. Mittenrauhigkeit R_a für den Werkstoff Nr. 1.4306s ESU gegeben. Er nimmt für den Werkstoff Nr. 1.4306s zu und ist für den Werkstoff Nr. 1.4306n deutlich erkennbar.

5.5.1.4 Auswertung des Stromdichte-Verlaufs während der Polarisierung

Eine weitere Informationsquelle zur Beurteilung des transpassiven Korrosionsverhaltens ist der Stromdichte-Zeit-Verlauf bei konstantem Prüfpotential. Dabei ist zu beachten, daß der registrierte Strom der Summenstrom des untersuchten Korrosionssystems ist und nicht dem absoluten Korrosionsstrom der anodischen Metallauflösung entspricht. Die exakte Umrechnung des Stromes mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes in Gewichtsverluste oder in definierte Gewichtsanteile der Legierungselemente ist deswegen nicht ohne genaue quantitative Kenntnis aller ablaufenden elektrochemischen Reaktionen möglich.

Die Verwendung der Stromdichtedaten zur Abschätzung der IK-Anfälligkeit ist dennoch sinnvoll, da man durch die konservative Annahme, daß der gemessene Summenstrom gleich 100% des Korrosionsstromes beträgt (real etwa 60%), sich für Korrosionsbetrachtungen auf der sicheren Seite befindet.

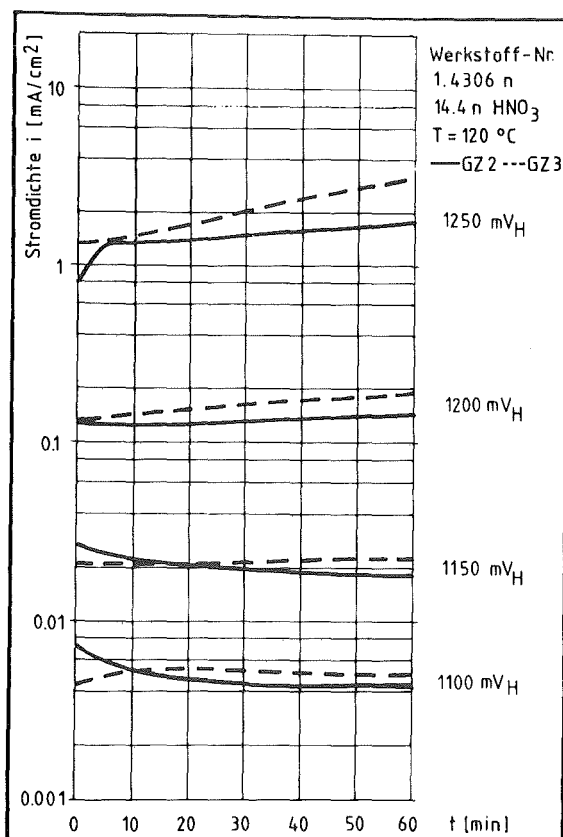


Bild 62: Stromdichte-Zeit-Verlauf bei potentiostatischer Polarisierung in 14.4n Salpetersäure

Vergleicht man die Stromdichte-Zeit-Verläufe der drei Werkstoffvarianten miteinander, so ergibt sich für die Werkstoffe Nr. 1.4306n (Bild 62) und 1.4306s (Bild 63) ein mit dem Prüfpotential stetig ansteigender Verlauf.

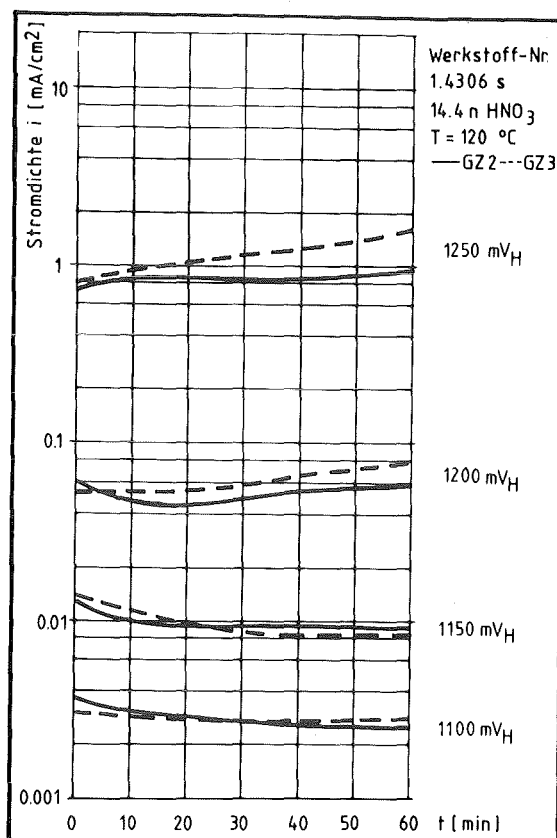


Bild 63: Stromdichte-Zeit Verlauf bei potentiostatischer Polarisation in 14.4n Salpetersäure

Das Stromdichte-Zeit-Verhalten wird vom Glühzustand des Materials bestimmt. So nehmen zeitbezogen die absoluten Stromdichten nach einer vorangegangenen Sensibilisierungsglühung schneller zu. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt, wenn das Prüfpotential größer bzw. gleich +1200 mV_H ist. Unterhalb dieses Wertes ist eine geringe Beeinflussung der Stromdichte erkennbar, die aber nicht mehr unbedingt für die Glühbehandlung spezifisch ist. Das heißt: In diesem Potentialbereich wird das Korrosionsverhalten nicht durch die transpassive IK-Anfälligkeit, sondern von der allgemeinen Korrosionsbeständigkeit im Passivbereich bestimmt.

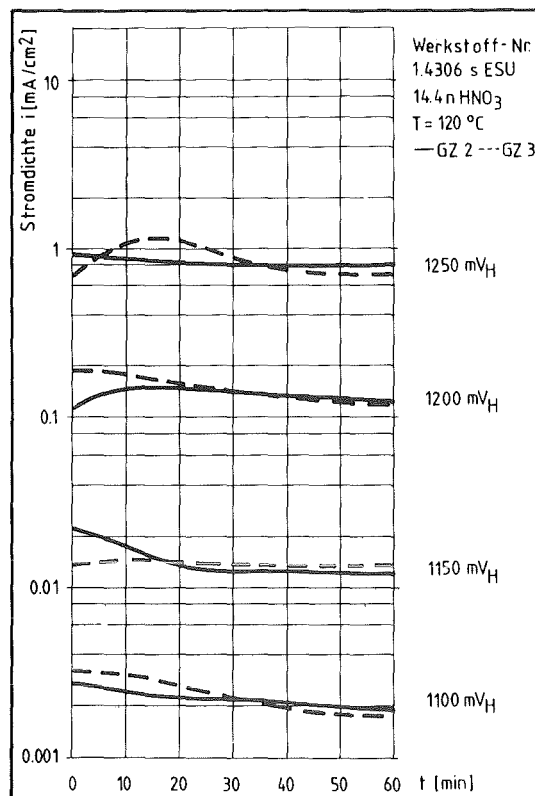


Bild 64: Stromdichte-Zeit Verlauf bei potentiostatischer Polarisation in 14.4n Salpetersäure

Im Gegensatz dazu zeigt der Werkstoff Nr. 1.4306s ESU bei allen Prüfpotentialen für beide Glühzustände keinen über die Versuchszeit ansteigenden Stromdichteverlauf (Bild 64). Zeitweise liegen die Stromwerte des sensibilisierten Werkstoffzustandes (GZ 3) sogar niedriger als die des lösungsgeglühten (GZ 2). Eine eindeutige Beeinflussung des Stromdichte-Zeit Verlaufs in Abhängigkeit vom Glühzustand wurde nicht festgestellt.

Für die Höhe der absoluten Stromdichtewerte der untersuchten Werkstoffvarianten ergibt sich, daß mit zunehmendem Reinheitsgrad die Ströme über die gesamte Versuchszeit geringer werden.

5.5.2 Werkstoff Nr. 1.4361

Die potentiostatischen Polarisationsversuche am Werkstoff Nr. 1.4361 (GZ 2 und GZ 3) wurden ausschließlich in 14.4n Salpetersäure ($T=120\text{ °C}$) durchgeführt. Das Prüfpotential betrug $+1250\text{ mV}_H$. Die Versuchszeit variierte zwischen 1h, 2h und 3h. Wie in Bild 66 zu sehen ist, zeigt der Werkstoff Nr. 1.4361 im lösungsgeglühten Zustand (GZ 2) selbst nach 3-stündiger Polarisation kaum Anzeichen eines transpassiven IK-Angriffs. Im sensibilisierten Zustand (GZ 3) ist ein schwacher transpassiver, interkristalliner Korngrenzenangriff erkennbar, der mit zunehmender Versuchszeit nur unwesentlich intensiviert wird. Entsprechend gering ist auch die Tiefe des IK-Angriffs im metallographischen Querschliff. Bei den 1- und 2-stündigen Polarisationsversuchen wurde im metallographischen Querschliff so gut wie kein IK-Angriff nachgewiesen.

Der Werkstoff Nr. 1.4361 zeigt in Gegenüberstellung mit den Werkstoffvarianten Nr. 1.4306 das weitaus beste transpassive Korrosionsverhalten in Salpetersäure.

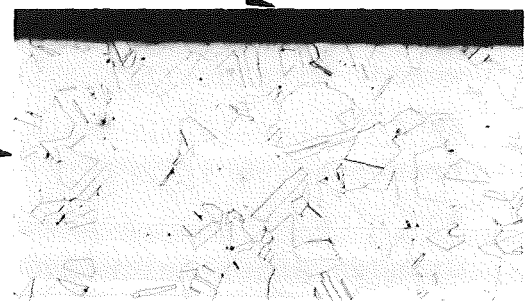
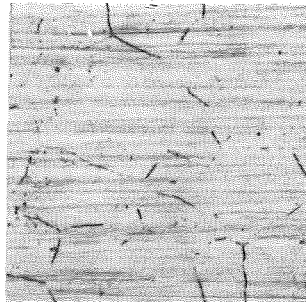
Vergleicht man die Stromdichten der untersuchten Werkstoffe am Ende des Versuchs -nach 1-stündiger Polarisation- (Bild 65), so weist der Werkstoff Nr. 1.4361 für beide Glühzustände die kleinsten Werte auf.

Werkstoff Nr.	1.4306n	1.4306s	1.4306s ESU	1.4361
GZ 2 (mA/cm ²)	1.8	0.95	0.81	0.43
GZ 3 (mA/cm ²)	3.2	1.7	0.75	0.47

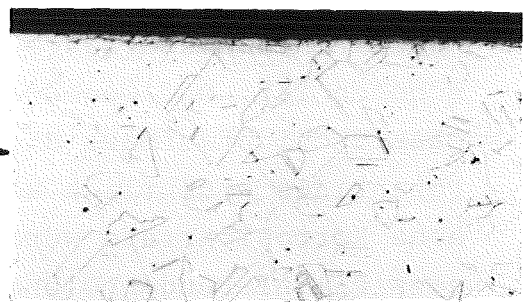
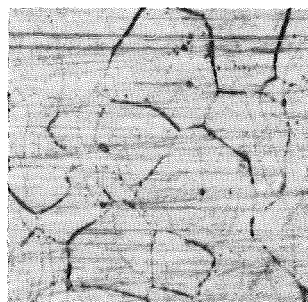
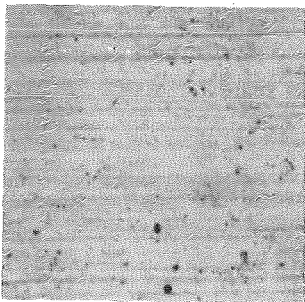
Bild 65: Stromdichte nach 1-stündiger Polarisation in 14.4n Salpetersäure ($T=120\text{ °C}$)

Glühzustand 2

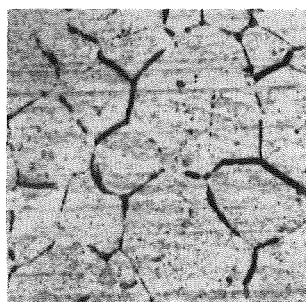
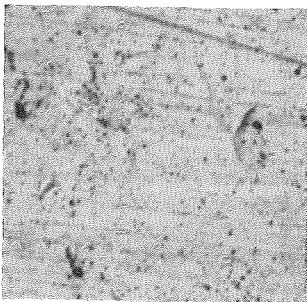
Glühzustand 3



Polarisationsdauer 1h



Polarisationsdauer 2h



Polarisationsdauer 3h

50 μm

Bild 66: Gegenüberstellung von Oberflächenaufnahmen und metallographischen Querschliffen zum Vergleich des IK-Angriffs auf den Werkstoff Nr. 1.4361 nach 1-, 2- und 3-stündiger potentiostatischer Polarisation in 14.4n HNO₃ (+1250 mV_H, T= 120 °C)

5.6 Potentiostatische Messungen in 2n Schwefelsäure

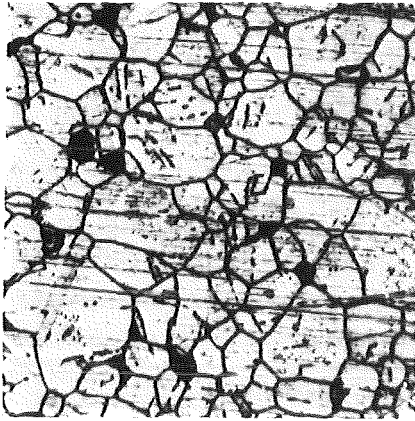
Wie für den Korrosionselektrolyten Salpetersäure nachgewiesen wurde, wird der transpassive Kornzerfall eindeutig vom wirksamen Korrosionspotential bestimmt. Das bedeutet, daß die transpassive interkristalline Korrosion a priori unabhängig vom einwirkenden Korrosionsmilieu ist. Nicht zuletzt aus Gründen einer leichteren Handhabung der Prüflösungen wurden potentiostatische Polarisationsversuche in 2n Schwefelsäure ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) bei einem Prüfpotential von $+1200 \text{ mV}_H$ durchgeführt. Die Verminderung des Prüfpotentials um 50 mV (statt $+1250 \text{ mV}_H$ in $14.4n \text{ HNO}_3$) ist notwendig, da der Übergang passiv-transpassiv in Schwefelsäure zu niedrigeren Potentialwerten verschoben ist, und wegen des im Transpassivbereich veränderten Passivschichtaufbaus die absolute Stromhöhe als Funktion des Potentials wesentlich schneller zunimmt. Die resultierende hohe Korrosionsrate würde den IK-spezifischen Einfluß der sensibilisierenden Glühbehandlung verwischen.

Die Polarisationsdauer betrug jeweils eine Stunde. Untersucht wurden die beiden Glühzustände GZ 2 und GZ 3. Bei einigen ausgewählten Versuchen wurde nach Versuchsende die chemische Zusammensetzung des Korrosionselektrolyten bestimmt.

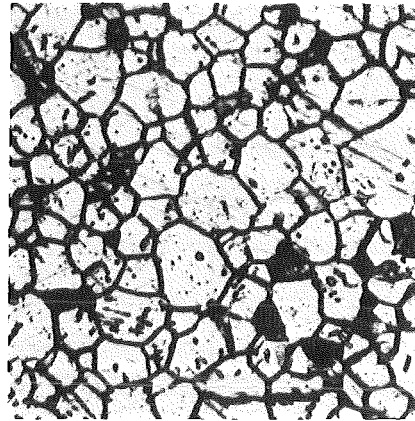
5.6.1 Werkstofftyp 1.4306

Die potentiostatischen Polarisationsversuche ergeben für die drei untersuchten Werkstoffe die gleiche Qualitätsabstufung wie in $14.4n$ Salpetersäure (Bild 67). Der Unterschied zwischen den beiden Glühzuständen tritt jedoch nicht mehr so ausgeprägt hervor. Trotz der höheren Intensität des Oberflächenangriffs ist aber eine gute, qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Salpetersäure erkennbar.

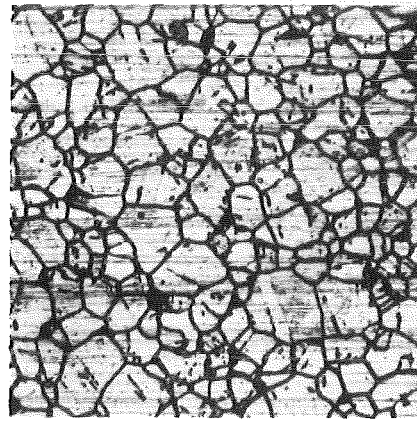
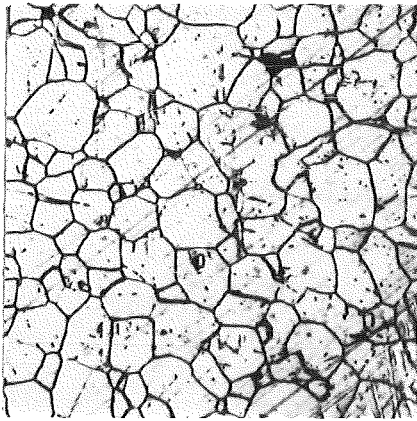
Glühzustand 2



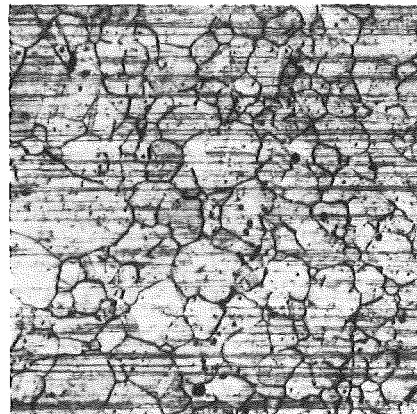
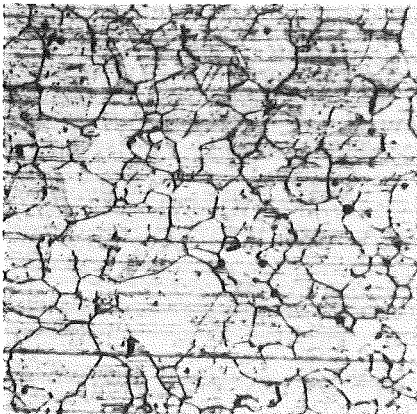
Glühzustand 3



Werkstoff - Nr. 1.4306 n



Werkstoff - Nr. 1.4306 s



Werkstoff - Nr. 1.4306 s ESU

50 μm
└───┘

Bild 67: Lichtmikroskopische Oberflächenaufnahmen nach potentiostatischer Polarisation (1h) in 2n Schwefelsäure (1h, +1200 mV_H, T= 60 °C)

Weniger relevant für die praktische IK-Prüfung sind die Informationen der Stromdichte-Zeit-Verläufe (Bild 68), da die Stromwerte in Schwefelsäure (+1200 mV_H) bis um den Faktor 10 größer sind als die in 14.4n Salpetersäure bei +1250 mV_H.

Werkstoff Nr.	1.4306n	1.4306s	1.4306s ESU
GZ 2 (mA/cm ²)	5.2	5.1	4.2
GZ 3 (mA/cm ²)	5.6	5.25	4.1

Bild 68: Stromdichte i nach 1-stündiger Polarisation bei +1200 mV_H in 2n Schwefelsäure (T= 60 °C)

5.6.2 Chemische Analyse der Korrosionsprodukte

Da sowohl bei den Polarisationsmessungen in Salpetersäure als auch in Schwefelsäure je nach Versuchszeit eine unterschiedlich gelbe bis braunorange Oberflächen- und/oder Korrosions-elektrolytveränderung zu beobachten war, wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse jeweils nach Ablauf von 8h die chemische Zusammensetzung (begrenzt auf Fe, Ni und Cr) des Korrosionsmediums während insgesamt 24h in 60 °C heißer Schwefelsäure bestimmt. Für die Beurteilung des Korrosionsverhaltens ist die Beantwortung der Frage interessant, inwieweit im Transpassivbereich durch die zu erwartende bevorzugte Chromauflösung (als Dichromat bzw. Chromat) eine Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit auftritt, d.h., ob sich die korrosionspotentialbestimmende, kathodische Teilreaktion(-en) signifikant ändert und dadurch das Freie Korrosionspotential verschoben wird. Die Bestimmung der absoluten CrIII- und CrVI-Gehalte wurde nicht durchgeführt. Die Auswertung erfolgte in relativer Weise. Die Lösungsgehalte (ug/ml) wurden auf Gewichtsprozent umgerechnet und dann verglichen. Als Referenz diente die Werkstoffzusammensetzung des Anlieferungszustandes (Bild 69a).

Werkstoff Nr.	Fe	Cr	Ni
1.4306n	71.8	18.0	10.23
1.4306s	68.4	19.11	12.5
1.4306s ESU	68.5	19.13	12.4

Bild 69a: Werkstoffzusammensetzung (Gew.-%), beschränkt auf die wesentlichen Legierungselemente Fe, Cr und Ni

Die Ergebnisse (69 b-d) zeigen, daß anfangs in der Lösung Cr-Mangel vorliegt, danach erfolgt die Korrosion analog der Stahlzusammensetzung. Ähnliches wurde von Marx /142/ beobachtet. Für die lösungsgeglühten Proben ergibt sich eine geringere Erhöhung der Cr-Gehalte in der Lösung.

Zeit (h)	Glühzustand 2			Glühzustand 3			b)
	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	
8	79.1	16.9	10.1	80.0	12.3	7.7	
16	77.1	16.4	6.5	76.2	13.9	9.8	
24	73.6	17.7	8.7	72.6	17.1	10.3	

Zeit (h)	Glühzustand 2			Glühzustand 3			c)
	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	
8	79.0	16.7	9.8	79.1	12.3	8.0	
16	72.3	17.2	8.8	72.0	16.9	10.3	

Zeit (h)	Glühzustand 2			Glühzustand 3			d)
	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	
8	71.7	16.4	12.2	76.2	11.1	12.6	
16	-	-	-	75.0	15.0	10.0	
24	70.6	16.7	12.6	73.0	15.9	11.1	

Bild 69 b-d: Lösungsgehalte (Gew.-%) nach potentiostatischer Polarisation in 2n Schwefelsäure, T= 60 °C
(b= 1.4306n, c= 1.4306s, d= 1.4306s ESU)

5.6 Potentiodynamische Messungen in chloridhaltiger Schwefelsäure

Bei einigen Versuchen wurde zur Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven chloridhaltige Schwefelsäure verwendet. Dabei zeigte sich im Bereich des Lochkorrosionspotentials (+250 mV_H) eine vom Glühzustand abhängige Stromdichteänderung.

Zur Überprüfung der praktischen Verwertbarkeit dieses Messeffekts wurden potentiodynamische Polarisationsmessungen in 2n Schwefelsäure (T=60 °C) mit einem definiertem Chloridgehalt von $c_{\text{NaCl}} = 10^{-3}$ mol/l durchgeführt.

Für den Werkstoff Nr. 1.4306n ist eine deutliche Erhöhung der Lochkorrosionsstromdichte nach einer sensibilisierenden Glühbehandlung zu beobachten (Bild 70).

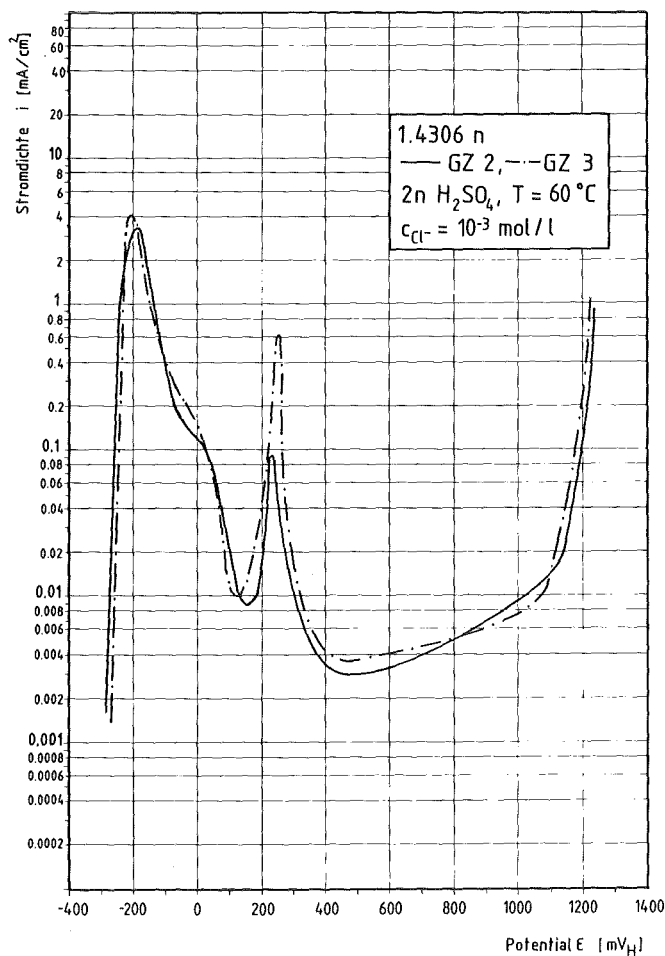


Bild 70: Summenstromdichte-Potential-Kurve in NaCl-haltiger Schwefelsäure in Abhängigkeit vom Glühzustand

Der Werkstoff Nr. 1.4306s zeigt nicht dieses ausgeprägte Verhalten, ein geringer Anstieg der Stromdichte am Lochkorrosionspotential ist aber noch erkennbar (Bild 71). Praktisch keinen Unterschied weisen die Stromdichte-Potential-Kurven des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU auf (Bild 72). Die Beeinflussung der Lochkorrosionsanfälligkeit durch eine Sensibilisierungsglühung ist bei diesem Werkstoff am geringsten.

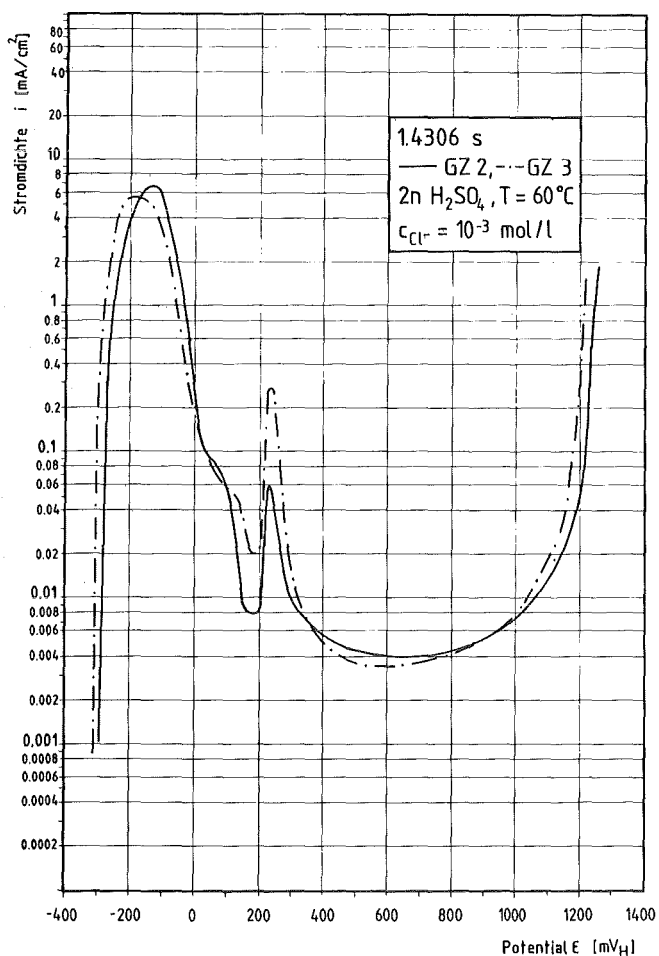


Bild 71

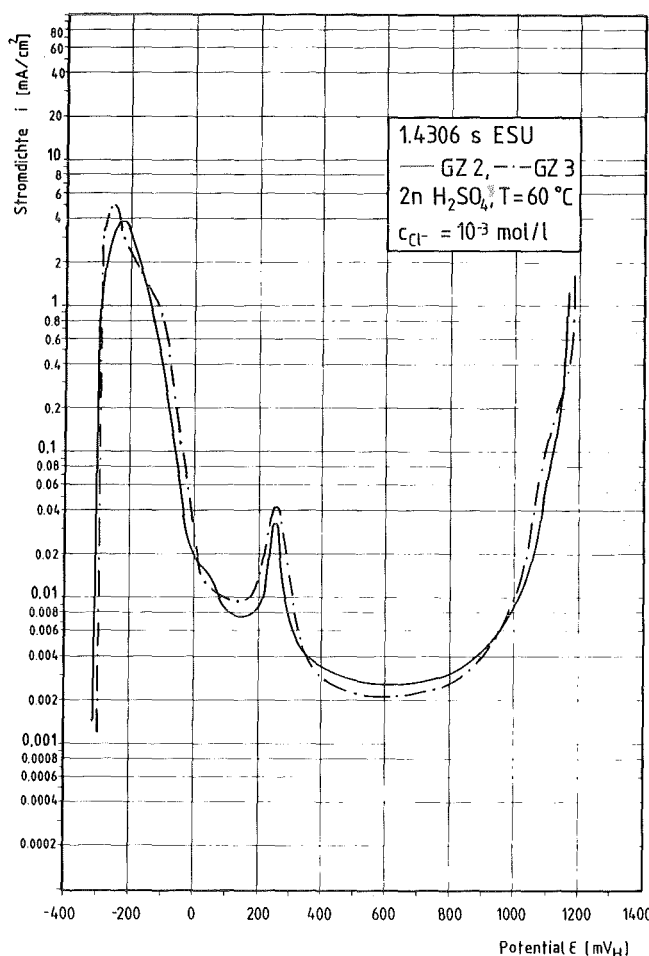


Bild 72

Summenstromdichte-Potential-Kurve in NaCl-haltiger Schwefelsäure in Abhängigkeit vom Glühzustand

In einem Übersichtsdiagramm (Bild 73) sind die maximalen Lochkorrosionsstromdichten $i_{LF,max}$ in Abhängigkeit vom Glühzustand aufgetragen. Trotz der relativ großen Streuung der $i_{LF,max}$ -Werte ist eine Qualifizierung in der Reihe der Erschmelzungsgüte möglich. Diese Qualitätsabstufung deckt sich mit der IK-Anfälligkeit der untersuchten Werkstoffe.

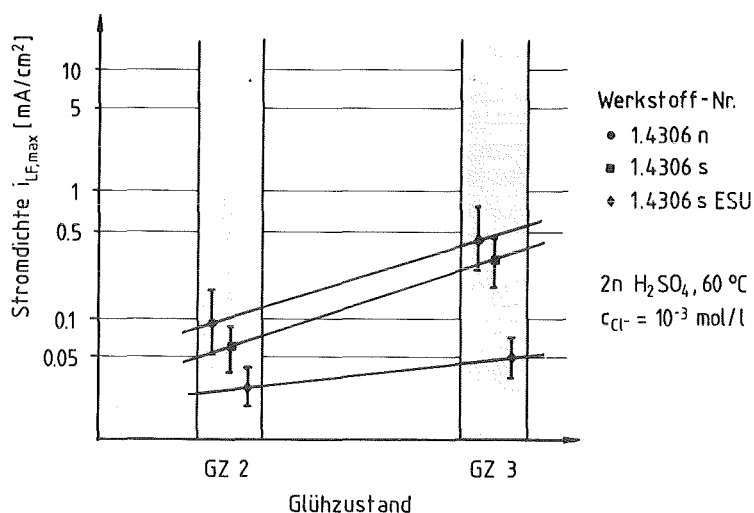
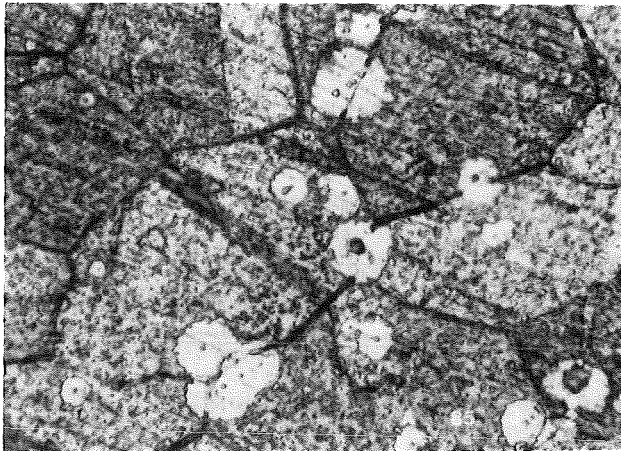


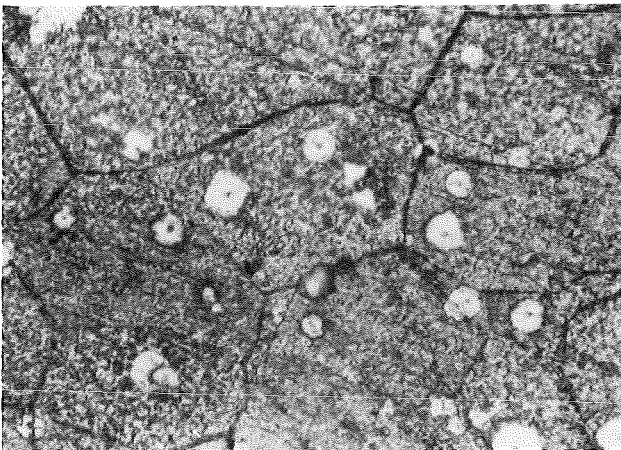
Bild 73: Maximalwert des Lochkorrosionsstroms in Abhängigkeit vom Glühzustand

Der Oberflächenangriff durch Lochkorrosion wurde nicht im Detail zur Auswertung herangezogen, da die Anzahl der durchgeführten Versuche statistisch noch unzureichend abgesicherte Ergebnisse lieferte.

Es kann aber festgestellt werden, daß die Lochkorrosion am sensibilisierten Material bevorzugt im Korngrenzenbereich oder auf der Korngrenze selbst auftrat (Bild 74). Die sichtbare Korngrenzenätzung erfolgte zwangsläufig durch die kurze Verweilzeit im transpassiven Potentialbereich beim Aufnehmen der Summenstromdichte-Potential-Kurve.



a)
Glühzustand 3



b)
Glühzustand 1

← 20 μm

Werkstoff-Nr. 1.4306n

2n H₂SO₄, 60 °C, c_{Cl⁻} = 10⁻³ mol/l

a) Lochkorrosion im chromverarmten
Bereich längs der Korngrenzen

b) Lochkorrosion im Korninnern,
weniger längs der Korngrenzen

Bild 74: Lochkorrosion nach potentiodynamischer Belastung
(dE/dt=7.5 mV/min) in Abhängigkeit vom Sensibi-
lisierungsgrad

6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der Diskussion der Ergebnisse sei vorangestellt, daß umfangreiche Korrosionsuntersuchungen über die IK-Anfälligkeit der geprüften Werkstoffe mittels des Huey-Tests (modifizierte Form über 15x48h) im Kernforschungszentrum Karlsruhe am IMF II durchgeführt wurden /101-104/. Es ergab sich eine Stufung der IK-Beständigkeit der Werkstoffe in der absteigenden Reihenfolge Werkstoff Nr. 1.4361, Werkstoff Nr. 1.4306s ESU, Werkstoff Nr. 1.4306s und Werkstoff Nr. 1.4306n. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen konnten daher quasi als Referenzdaten zur Überprüfung der Aussagekraft der elektrochemischen Ergebnisse herangezogen werden.

6.1 Messungen in 2n Schwefelsäure

Sowohl der Verlauf der Summenstromdichte-Potential-Kurven der geprüften Werkstoffe als auch die Potentialbereichsübergänge aktiv-passiv und passiv-transpassiv verändern sich mit der Säuretemperatur. Dieses Verhalten läßt sich relativ leicht verstehen, da es sich bei den ablaufenden anodischen und kathodischen Teilreaktionen um thermisch aktivierte, chemische Vorgänge mit einem elektrischen Anteil handelt. Ausgehend von den Überlegungen der (elektro-)chemischen Thermodynamik der Korrosion (i.e. der Temperaturabhängigkeit von Transportprozessen einerseits, der des elektrochemischen Potentials andererseits) /22,26,25,106,107/ ergibt sich konsequenterweise eine Stromdichteerhöhung und Verschiebung der Potentialbereiche mit steigender Säuretemperatur.

Vergleicht man die Breite des Aktivbereichs der jeweiligen Stromdichte-Potential-Kurven der drei untersuchten Werkstoffe des Typs Nr. 1.4306 und Werkstoff Nr. 1.4361, so weist der Werkstoff Nr. 1.4306s ESU (Bild 23) den schmalsten Aktivbereich auf. Die übrigen Kenngrößen, wie die Passivstromdichte oder die Lage des Aktiv- bzw. Passivbereiches, zeigen nur geringe Unterschiede. Da die Varianten des Werkstoffs Nr. 1.4306

sich im wesentlichen nur im Gehalt an Kohlenstoff und Begleit-
elementen (vorwiegend Si u.a.m) unterscheiden, ist das gute
Korrosionsverhalten des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU auf die be-
sondere Erschmelzungsart und die damit verbundene Verunreini-
gungsminderung (Reinheitsverbesserung) zurückzuführen. Eine
Ausnahme bildet der Werkstoff Nr. 1.4361, der über den gesam-
ten Potentialbereich in beiden Glühzuständen (GZ 2 und 3)
deutlich niedrigere Stromdichten aufweist. Die korrosions-
schützende Wirkung des Legierungselements Silizium wird in
Kapitel 6.3 ausführlich beschrieben.

Die primäre Absicht der Stromdichte-Potential-Messungen in
Schwefelsäure war, zu prüfen, ob eine brauchbare Information
über die IK-Anfälligkeit unterschiedlich geglühter Werkstoffe
sowohl im Potentialbereich aktive Korngrenze/passive Matrix
als auch im Transpassivbereich zu erhalten ist. Die Auswertung
der Stromdichte-Potential-Kurven (Bild 25a-c) auf der Grund-
lage IK-relevanter Potentialwerte (Strauß-Test: +350 mV_H;
Streicher-Test: +900 mV_H, Huey-Test: +1100 mV_H) zeigte, daß
lediglich bei +350 mV_H (Bild 25a) eine von der Werkstoffzusam-
mensetzung und vom Glühzustand abhängige IK-spezifische Quali-
tätsabstufung, die über alle drei Versuchstemperaturen beibe-
halten wird, möglich war. Die Stromdichten bei +900 mV_H und
+1100 mV_H (Bild 25b,c) ergeben für alle Versuchstemperaturen
keinen konsequenten Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung
und dem Glühzustand der Werkstoffe. Die Erklärung für dieses
Verhalten liegt darin, daß die bei Potentialen um +350 mV_H
durch eine potentiell vorhandene Chromverarmung längs der
Korngrenzen reduzierte Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs
wegen des starken Gegensatzes von aktivem Korngrenzensaum und
passiver Matrix am stärksten beeinträchtigt wird. Verstärkt
wird die Intensität des Korrosionsangriffs durch die ver-
gleichsweise lange Verweildauer des Werkstoffs im IK-kriti-
schen Potentialbereich. Betrachtet man die Stromwerte im
Potentialbereich um +1100 mV_H, so ist die unzureichende Aus-
sagekraft einerseits auf die relativ kurze Verweildauer (man
befindet sich im Steilanstieg des Transpassivbereiches) zu-

rückzuführen, andererseits darauf, daß der die transpassive, interkristalline Korrosion auslösende kritische Potentialwert noch nicht erreicht wurde. Die Intensität des transpassiven Korrosionsangriffs wird in diesem Fall von der Zahl der zufällig vorhandenen Werkstoffoberflächenfehler bestimmt. Eine verwertbare Information über die IK-Anfälligkeit kann dann, wenn überhaupt, erst nach längerer Versuchszeit im IK-kritischen Potentialbereich erhalten werden.

Die geringe Abhängigkeit der IK-Anfälligkeit beim Potentialwert $+900 \text{ mV}_H$ ist darauf zurückzuführen, daß sich sowohl die Matrix als auch die potentiell sensibilisierten Korngrenzenbereiche passiv verhalten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch die Aufnahme von Summenstromdichte-Potential-Kurven in Schwefelsäure im Prüfpotentialbereich des Strauß-Test ($+350 \text{ mV}_H$) die IK-Anfälligkeit unterschiedlich zusammengesetzter Werkstoffe hinreichend genau eingestuft werden kann. Allerdings ist eine Aussage über das transpassive interkristalline Korrosionsverhalten wegen der relativ kurzen Expositionszeit kaum möglich.

In der Gesamtbewertung besitzt der Werkstoff Nr. 1.4361, gefolgt vom Werkstoff Nr. 1.4306s ESU, in beiden Glühzustandsgruppen (GZ 1/2 und GZ 3/4) die niedrigsten Stromdichten und damit die vergleichsweise beste IK-Beständigkeit.

6.2 Einfluß der Konzentration, der Temperatur und des CrVI-Gehaltes von Salpetersäure auf die IK-Beständigkeit austenitischer CrNi-Stähle

Zur Bestimmung des Korrosionsverhaltens der untersuchten Stähle wurden in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration und Temperatur Summenstromdichte-Potential-Kurven aufgenommen und der Verlauf des Freien Korrosionspotentials aufgezeichnet.

Stromdichte-Potential-Kurven:

Die Eckwerte (E_R , i_p , E_D) der Summenstromdichte-Potential-Kurven zeigen die mit der Säurekonzentration zunehmende Oxidationswirkung der Salpetersäure. Während in 2n Salpetersäure aufgrund des quantitativ geringen Stromanteils der kathodischen Teilreaktion (vgl. Bild 5) der Summenstromnulldurchgang ($i_s=0$) bei relativ niedrigen Ruhepotentialwerten stattfindet, wird dieser in 14.4n Salpetersäure wegen des erhöhten kathodischen Stromanteils der Nitrat/Nitrit-Redoxreaktion zu positiveren Werten verschoben. Ein Vergleich der Ruhepotentialwerte mit den gemessenen Freien Korrosionspotentialen (Bild 45-48) ergibt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die teilweise auftretenden Differenzen sind in der Verwendung der beiden unterschiedlichen Meßmethoden begründet. Im ersten Fall wird das Potential statisch ermittelt, wobei die Annäherung an das Gleichgewichts-Potentialeinstellung groß ist, im zweiten Fall erfolgt die Ermittlung des Ruhepotentials potentiodynamisch. Trotz einer relativ kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeit wird sich hierbei praktisch nie ein realer Gleichgewichtszustand an der Werkstoffprobe einstellen, was letztendlich immer zu einer Gleichgewichts-Potentialverfälschung führt.

Die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Potential-Kurven entspricht qualitativ dem Werkstoffverhalten in 2n Schwefelsäure und wird überwiegend von den thermisch aktivierbaren Korrosionsreaktionen bestimmt. Typisch für Stromdichte-Potential-Kurven in Salpetersäure sind die relativ niedrige Passivstromdichte i_p und der breite Passivbereich. Dieses Verhalten läßt sich durch den veränderten Passivschichtaufbau, der in Salpetersäure wesentlich kompakter und homogener ist als in Schwefelsäure erklären. Da mit dem Potential die Dicke der Passivschicht zunimmt /108,109/, erfährt die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs zusätzlich eine stabilisierende Wirkung.

Die Auswertung der Stromdichte-Potential-Kurven bei definierten transpassiven Potentialen ergab eine sehr gute Werkstoffdifferenzierung sowohl in Abhängigkeit von der Erschmelzungsqualität als auch vom Glühzustand. Insbesondere nimmt die Aussagefähigkeit aufgrund der erhöhten selektiven Korrosionsrate bei hohen Säuretemperaturen ($T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$) und hohen anodischen Potentialen ($E > +1150 \text{ mV}_H$) zu. Korrosionsuntersuchungen an anderen Stählen bestätigen das Werkstoffverhalten im Transpassivbereich /125/.

Um bis zu zwei Zehnerpotenzen kleiner sind die Stromdichtewerte des Werkstoffs Nr. 1.4361 verglichen mit dem Werkstofftyp 1.4306 (vgl. Bild 40). Auch ist die Beeinflussung der Höhe der Stromdichtewerte durch eine sensibilisierende Glühbehandlung geringer. Dieses Werkstoffverhalten läßt sich auf die Wirkung des Legierungselements Silizium zurückführen.

Messung des Freien Korrosionspotentials:

Die Messungen zeigen eine mit sinkender Salpetersäurekonzentration zunehmende Steubreite des Freien Korrosionspotentials. Ursache dafür ist das gerade im Konzentrationsbereich 1-3n vorherrschende Konkurrenzverhalten der Redoxeigenschaften und des Säurecharakters der Salpetersäure /110/. Je nach Art und Menge des verwendeten Spülgases wird das Korrosionssystem sowohl elektrochemisch (Anzahl der ablaufenden kathodischen Teilreaktionen) wie auch kinetisch (verkehrte Rührabhängigkeit der Salpetersäurereduktion) verändert und damit die Lage des Freien Korrosionspotentials beeinflußt. Um die Übertragbarkeit der Laborversuche auf die in der Praxis vorkommenden Korrosionsreaktionen zu gewährleisten, wurde bei der Durchführung der Versuche von einer Spülung mit NO abgesehen und mit Argon bzw. synthetischer Luft gespült. Die dadurch bewirkte Veränderung der elektrochemischen Reaktionen kann aber, da die NO-Begasung zur Einstellung definierter Gleichgewichtsreaktionen der N_2 -Reaktionsprodukte dient /111/, den Streubereich der Potentialwerte erhöhen /112/.

Die praktisch nicht mehr vorhandene Temperaturabhängigkeit des Freien Korrosionspotentials und der relativ schmale Streubereich in 14.4n Salpetersäure sind Folgen der quantitativ dominierenden, potentialbestimmenden kathodischen Teilreaktion der Salpetersäurereduktion und auf das Vorhandensein einer (zusätzlich) gut schützenden Passivschicht zurückzuführen.

Das Ausbleiben der werkstoffspezifischen Abhängigkeit des Freien Korrosionspotentials vom Glühzustand ist wegen der -absolut betrachtet- nur geringen Unterschiede in der Werkstoffzusammensetzung leicht zu verstehen. Dies ändert sich, wenn die Werkstoffe über längere Zeit transpassiv belastet werden, da dann andere Faktoren die Korrosionsbeständigkeit bestimmen.

Potentialverlauf während des Huey-Tests

Die Verläufe des Freien Korrosionspotentials in der ersten bis dritten Kochperiode des Huey-Tests korrelieren mit den bislang gemachten Aussagen.

Die Verschiebung des Freien Korrosionspotentials nach einer sensibilisierenden Glühbehandlung (beobachtet über einen längeren Versuchszeitraum) zu positiveren Potentialwerten bestätigt einerseits die negative Wirkung vorhandener Chromkarbidausscheidungen auf die transpassive IK, andererseits wird unter Berücksichtigung der untersuchten Glühzustände deutlich der positive Einfluß der Erschmelzungsqualität bzw. des Legierungselements Silizium aufgezeigt.

Messungen in CrVI-haltiger Salpetersäure

In Abhängigkeit von der Konzentration der CrVI-Ionen verschiebt sich das Freie Korrosionspotential in anodische Richtung. Die Potentialverschiebung ist am größten in 2n HNO₃, am geringsten in 14.4n HNO₃ (vgl. Bild 51). Das Verhalten ist

zunächst überraschend, da in zahlreichen Arbeiten /37-45/ die Intensivierung (z.B. CrVI-Zugaben zur Huey-Testlösung) des Korrosionsangriffs beschrieben ist. Dazu ist anzumerken, daß sich geringe Potentialverschiebungen wesentlich gravierender im Steilanstieg des Transpassivbereichs als im Passivbereich der Stromdichte-Potential-Kurve auswirken und das Korrosionsverhalten daher stark beeinflussen.

Für die konzentrationsabhängige Potentialverschiebung unter Berücksichtigung der relativ kurzen Versuchszeit sowie der Säuretemperatur von 100 °C gibt es folgende Erklärung:

In 2n HNO₃ ist der relative Beitrag der CrVI/III-Reaktion zum (relativ geringen) kathodischen Teilstrom der Salpetersäure-reduktion größer als in 14.4n HNO₃ und daher wird auch der ruhepotentialbestimmende kathodische Teilstrom stärker verändert. In 14.4n HNO₃ hingegen ist der kathodische Teilstrom der Nitrat/Nitrit-Redoxreaktion bereits so groß, daß der zusätzliche Anteil der CrVI/III-Redoxreaktion kaum eine größere Änderung des kathodischen Gesamtstroms bewirkt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Verschiebung des Freien Korrosionspotentials ab einem bestimmten CrVI-Gehalt der Lösung (> 200 mg/l) nur noch gering ist und umgekehrt, mit abnehmender Säurekonzentration (= zunehmendem Säurecharakter), der additive Beitrag der CrVI/III-Redoxreaktion zum kathodischen Teilstrom die Einstellung des Freien Korrosionspotentials stärker beeinflusst.

Für die praktische Übertragbarkeit und Auswertung der Ergebnisse aus den Laborversuchen muß berücksichtigt werden, daß im Laborversuch die CrVI-Ionen aus dem Elektrolyten an die Werkstoffoberfläche gebracht werden, in der Praxis aber chromreiche Randbereiche der Passivschicht (oder Chromlegierungsanteile) in Lösung gehen.

Die schnelle und sehr gut reproduzierbare Einstellung des Redoxpotentials der Salpetersäure an der Platinelektrode liefert eine Information über die Oxidationsstärke des Korrosionselektrolyten, bedingt aber aus werkstoffspezifischen und elektrochemischen Gründen (veränderte Depolarisationsfähigkeit des Werkstoffs) nicht zwangsweise eine hohe Korrosionsrate.

6.3 Korrelation der potentiostatischen Messungen mit den Ergebnissen des Huey-Tests

Die Ergebnisse und Aussagen der vorhergehenden Versuche waren die Grundlage für Polarisationsversuche bei definierten Potentialen in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration. Es konnte halbquantitativ das chemische Korrosionsverhalten der untersuchten austenitischen CrNi-Stähle im Huey-Test elektrochemisch simuliert werden. Sowohl das Aussehen des Korrosionsangriffs als auch die ermittelte Werkstoffabstufung stimmen mit den Ergebnissen des Huey-Tests /101-104/ gut überein.

Wie die Untersuchungen zeigten, hängt das Auftreten der IK eines Werkstoffs nicht unbedingt mit dem Vorhandensein chromreicher Karbidausscheidungen längs der Korngrenzen zusammen. Die IK tritt vielmehr in bestimmten Potentialbereichen auf und kann insbesondere im Transpassivbereich verschiedene gefüge- und legierungsbedingte Ursachen haben. Für Einsatzmaterialien in konzentrierten, salpetersauren Prozeßlösungen ist in erster Linie das Korrosionsverhalten im Transpassivbereich der Stromdichte-Potential-Kurve des Werkstoffs von Bedeutung.

Vergleicht man die Varianten des Werkstoffs Nr. 1.4306 gegen einander, so läßt sich das IK-spezifische Werkstoffverhalten anhand der Werkstoffzusammensetzung und des Gefüges sowohl für den lösungs- wie auch sensibilisierungsgeglühten Zustand verstehen und erklären:

In der Regel besitzen lösungsgeglühte (austenitische) CrNi-Stähle ein einphasiges, rein austenitisches Gefüge. Dies wird dadurch erreicht, daß der Werkstoff oberhalb des Temperaturbereiches der Karbidausscheidung geglüht und abgeschreckt wird. Erst die nachträgliche Glühbehandlung in einem kritischen Temperaturbereich führt zur Karbidbildung.

Für das Auftreten der transpassiven IK gibt es folgende Theorien (s.a.S.27ff):

- 1) Korngrenzen sind energiereiche Bereiche und werden daher bevorzugt angegriffen /38,39,114,113/
- 2) die Begleitelemente segregieren bevorzugt an Korngrenzen; die Folge ist eine Potentialdifferenz zwischen der Korngrenze (Anode) und der Matrix (Kathode) /115-121/
- 3) Kombination von 1) und 2)

Einflußreiche Größen in beiden Theorien sind /122/:

- 1) Werkstoffzusammensetzung
- 2) Glühzustand
- 3) Verformungszustand (wurde konstant gehalten)
- 4) Korngröße (wurde quasi konstant gehalten)

ad 1)

Im wesentlichen bestimmt die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs das Korrosionsverhalten. Die Legierungselemente können darauf in unterschiedlicher Weise einwirken (S.29ff). Für die transpassive Korrosion austenitischer CrNi-Stähle sind neben den hauptsächlichsten Legierungselementen-auch die Begleitelemente (vor allem C, Si, S und P) von großer Bedeutung für die transpassive IK-Beständigkeit /123,135-138/.

Si-Gehalte von $0.1 < \text{Si} < 2$ Gew.-% und Phosphorgehalte von $\text{P} > 0.01$ Gew.-% (> 100 ppm) fördern die transpassive Auflösung /123,124/. Für Phosphor wurde nachgewiesen, daß er sich in fester Lösung an der Korngrenze anreichert und dort die anodische Metallauflösung im Transpassivbereich in saurer Lösung stimuliert /126/. Im speziellen Fall des Siliziums läßt sich ein ähnlicher, jedoch zweifacher Effekt auf die transpassive IK annehmen. In sehr geringen Gehalten (< 1000 ppm) ist kein Einfluß feststellbar, bei mittleren Gehalten (1000-20000 ppm) fördert Silizium zunächst die IK-Anfälligkeit bis zu einem Maximum (≥ 0.8 Gew.-%) um ab 3.5-4 Gew.-% die IK-Anfälligkeit fast vollständig zu unterdrücken.

Eine Bestätigung dieses Sachverhalts erfolgte durch Untersuchungen an hochreinen Stählen bei hohen anodischen Potentialen, wobei in diesem Fall keine oder nur eine sehr geringe IK-Anfälligkeit beobachtet wurde /127-130/.

Bezieht man diese Aussagen auf die untersuchten Varianten des Werkstoffs Nr. 1.4306, so ergibt sich, daß der Werkstoff Nr. 1.4306n mit 0.60 Gew.-% Si deutlich mehr Silizium enthält und daher eine geringere Ik-Beständigkeit aufweist als die Werkstoffe Nr. 1.4306s und 1.4306s ESU (beide 0.02 Gew.-% Si bzw. 0.022 Gew.-% P). Der Grund für die mittlere Stellung des Werkstoffs Nr. 1.4306s liegt offensichtlich im Kohlenstoffgehalt, der mit 0.015 Gew.-% zwar kleiner als der des Werkstoffs Nr. 1.4306n ist, aber mehr als das zweifache des Werkstoffs Nr. 1.4306s ESU beträgt und deshalb die Karbidbildung fördert.

ad 2)

Die Beeinflussung der IK-Anfälligkeit durch eine sensibilisierende Glühbehandlung und der Ausscheidung chromreicher Karbide des Typs $M_{23}C_6$ bzw. M_7C_3 ist ausreichend bekannt und beschrieben (vgl. Kapitel 2.5.2). Das korrosionschemische Verhalten in Abhängigkeit vom Chromgehalt der Legierung ist ebenfalls in Kapitel 2.5.2 ausführlich dargelegt.

Berücksichtigt man nun den Kohlenstoffgehalt der Varianten des Werkstoffs Nr. 1.4306, so läßt sich auf eine vermehrte Karbidbildung (unabhängig vom Si- und P-Gehalt) während der Sensibilisierungsglühung im Werkstoff Nr. 1.4306n und Werkstoff Nr. 1.4306s schließen.

Auf die Möglichkeit eines verstärkten transpassiven IK-Angriffs durch δ -Phasenbildung (je nach Ni- und Mo-Gehalt der Legierung entstehen Cr- oder Mo-reiche intermetallische Verbindungen), deren Ausscheidung mit sinkendem Kohlenstoffgehalt erleichtert wird, sei hingewiesen (1.4306n: 0.17 Gew.-% Mo; 1.4306s: 0.02 Gew.-% Mo) /131/. Die akkumulative Wirkung der beiden zuletzt besprochenen Parametergrößen 1) und 2) ergibt sich aus der Tatsache, daß jede Ausscheidung prinzipiell auch

mit einer Gitterstörung verbunden ist (Verzerrungsenergie) und deshalb einen energiereichen Gefügebereich darstellt.

Die zuweilen auftretende blau bis bräunliche Oberflächenfärbung, die auch im Huey-Test beobachtet wird, wurde anhand von Literaturhinweisen eindeutig als ein Eisen-Chrom-Spinell-Belag ($\text{FeO} * \text{Cr}_2\text{O}_3$) identifiziert /132/.

Das ausgezeichnete transpassive Korrosionsverhalten des Werkstoffs Nr. 1.4361 ist auf den hohen Si-Gehalt zurückzuführen. ESCA-Oberflächenuntersuchungen /140/ über die Zusammensetzung und Dicke der Passivschicht auf austenitischen Stählen nach Salpetersäurebeanspruchung zeigten, daß die äußere Schicht aus SiO_2 besteht, darunter befindet sich eine chromreiche Oxidschicht. Nickel ist am Passivschichtaufbau nicht beteiligt. In der metallischen Matrix unterhalb der Passivschicht wurde ebenfalls eine Chromanreicherung gefunden. Über die Schutzwirkung des Siliziums als Legierungselement gibt es verschiedene Vorstellungen:

- 1) Die Depolarisationsfähigkeit der kathodischen Teilreaktion wird aufgrund einer sich ausbildenden SiO_2 -reichen Passivschicht vermindert (1-4 Gew.-% Si); kleine Si-Gehalte hingegen verursachen durch galvanische Korrosion einen interkristallinen Angriff /121/.
- 2) Andere Überlegungen /133/ gehen davon aus, daß mittlere Si-Gehalte (1-2 Gew.-%) zwar eine SiO_2 -reiche Passivschicht bilden können, die aber an den Korngrenzen unzureichend ausgebildet ist; dies erfolgt erst ab einem Legierungsgehalt von etwa 4 Gew.-% Si.
- 3) Desestret /113/ erklärt die unterschiedliche IK-Anfälligkeit durch die vom Si-Gehalt abhängige Korngrenzenenergie (Entstehung eines chemischen Konzentrationsgradienten zwischen Korngrenze und Matrix).

- 4) Vermilyea et al. /134/ machen den Anstieg der Leitfähigkeit des Passivfilms durch den Einbau von Si-Atomen für das verbesserte transpassive Korrosionsverhalten verantwortlich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei den geprüften Werkstoffen primär die Begleitelementgehalte, und hier besonders der Si- und P-Gehalt, und erst an zweiter Stelle der Glühzustand (dann überwiegend abhängig vom Kohlenstoffgehalt) der Werkstoffe die für die Praxis wichtigen Bestimmungsgrößen der transpassiven Korrosion in konzentrierter HNO_3 sind. Der mit 4.1 Gew.-% Si legierte Werkstoff Nr. 1.4361 zeigte von allen untersuchten Werkstoffen unabhängig vom Glühzustand das beste Verhalten. Eine eventuell dennoch vorhandene verminderte Korrosionsbeständigkeit durch sensibilisierte Gefügebereiche kann durch eine SiO_2 -reiche Passivschicht kompensiert werden.

6.4 Polarisationsmessungen in chloridhaltiger Schwefelsäure

Die Versuche in chloridhaltiger, 2n Schwefelsäure ergaben die gleiche, wenn auch weniger differenzierende Qualitätsabstufung der untersuchten Werkstoffe Nr. 1.4306.

Die Überlegung zur Anwendung der Lochkorrosionsempfindlichkeit der Werkstoffe als Informationsquelle über die IK-Anfälligkeit beruht auf zwei Tatsachen. Zum einen nimmt die Lochkorrosionsempfindlichkeit mit steigendem Chromlegierungsgehalt ab, zum anderen entwickeln sich in nichtrostenden Stählen mit inhomogener Struktur Lochfraßstellen schneller. Die verstärkte Lochkorrosionsneigung sensibilisierter austenitischer Stähle wurde in Versuchen bestätigt /106/.

Im konkreten Fall der Prüfung der IK-Anfälligkeit durch die Aufnahme potentiokinetischer Stromdichte-Potential-Kurven bedeutet dies folgendes:

- der Werkstoff bildet in erster Linie in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt während einer zeitlich definierten sensibilisierenden Glühbehandlung eine bestimmte Menge an Chromkarbidausscheidungen längs der Korngrenzen.
- wird im Anschluß daran die Lochkorrosionsempfindlichkeit im chloridhaltigen Medium potentiokinetisch bestimmt, treten wegen des verminderten Chromgehaltes im Bereich der Chromkarbidausscheidungen Löcher bevorzugt auf /139/ und der makroskopisch meßbare Lochkorrosionsstrom wird größer. Der Effekt wird verstärkt, da durch die Ausscheidungen inhomogene Gefügebereiche entstanden sind, die allgemein eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion besitzen.

Vergleicht man nun Werkstoffe ähnlicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Glühbehandlung miteinander, ergeben sich die in Bild 73 am Beispiel des Werkstofftyps-Nr. 1.4306 aufgeführten Zusammenhänge: mit zunehmender Lochkorrosionsanfälligkeit erhöht sich die (flächenintegrale) Lochkorrosionsstromdichte, d.h., die Chromkarbidausscheidungsrate muß groß gewesen sein bzw. die auf der Chromverarmungstheorie beruhende IK im Potentialbereich aktiv-passiv wird hoch sein. Die Änderung des Angriffsortes bei einem sensibilisierten Werkstoff, nämlich weg von der Matrix und hin zur Korngrenze ist in der lichtmikroskopischen Oberflächenaufnahme in Bild 74 zu sehen.

Zusätzlich zur maximalen Stromdichte können die Lochdichte und Lochtiefe eine Information über die IK-Anfälligkeit geben. Für die Bestimmung der IK-Beständigkeit in Salpetersäure ist diese Untersuchungsmethode weniger relevant, da sie überwiegend die Korrosionsbeanspruchung im Potentialbereich aktiv-passiv voraussetzt. Darüberhinaus müßte die Versuchführung hinsichtlich Temperatur und Potentialvorschub weiter optimiert werden, um die Streubreite der i_{\max} -Werte zu verkleinern.

6.5 Praktischer Wert und mögliche Nutzung der Ergebnisse zu Prüfzwecken, Ausblick

Die Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich ihrer Verwendung und Nutzung in der täglichen Prüfpraxis auf transpassive interkristalline Korrosion austenitischer CrNi-Stähle erfolgt vor dem Hintergrund der Aufgabenstellung.

Es sollte zunächst geklärt werden, welche elektrochemischen Prüfverfahren geeignet sind, die Korrosionsbeständigkeit austenitischer CrNi-Stähle bei hohen anodischen Potentialen in stark oxidierenden Lösungen zu bestimmen, um dann unter Bezug auf das genormte chemische Huey-Prüfverfahren eine elektrochemische Prüfprozedur zu entwickeln, die es erlaubt, die transpassive IK-Beständigkeit von Werkstoffen, die sich nur gering in der Werkstoffzusammensetzung unterscheiden, schnell zu bestimmen.

Zuerst wurde in Vorversuchen ein geeignetes Prüfpotential als der im Huey-Test IK-aktive Potentialwert ermittelt. Sodann erfolgte die Simulation potentiostatisch bei einem Prüfpotential von $+1250 \text{ mV}_H$.

Das für die Praxis wichtigste Ergebnis der Arbeit ist die in relativ kurzer Versuchszeit reproduzierbar durchzuführende Simulation des Huey-Tests unter äquivalenten, aber potentialkontrollierten Prüfbedingungen zur Ermittlung der transpassiven IK-Anfälligkeit des Werkstoffs Nr. 1.4306. Die Versuchsparameter konnten werkstoffseitig (Zusammensetzung, Glühbehandlung, Oberflächenzustand) und elektrolytseitig (Säurekonzentration, -temperatur) in Grenzen verändert werden, ohne die Aussagekraft signifikant zu beeinflussen.

Bei entsprechender Vorgehensweise liefert die potentiostatische Polarisationsmethode aussagekräftige Ergebnisse über die IK-Anfälligkeit austenitischer CrNi-Stähle. Neben den rein elektrochemischen Meßgrößen kann der Gewichtsverlust, die Tiefe des IK-Angriffs sowie die Auflösung einzelner Legierungselemente durch Nachuntersuchungen bestimmt werden.

Summenstromdichte-Potential-Kurven sowohl in Schwefelsäure als auch in Salpetersäure liefern nur bei hoher Konzentration und Temperatur hinreichend aussagefähige Informationen über das transpassive Korrosionsverhalten. Die arbeitsintensive Auswertung und die Möglichkeit einer nachträglichen vergleichenden metallographischen Beurteilung lassen die Anwendung weniger praktikabel erscheinen.

Der unter bestimmten Voraussetzungen mögliche Ersatz der heißen, konzentrierten Salpetersäure durch 60 °C warme Schwefelsäure als Prüfmedium ist unter Beibehaltung einer im Prinzip gleichwertigen Aussage (vgl. Bild 67) mit Einschränkung möglich.

Der Einfluß von CrVI-Ionen auf die Verstärkung des transpassiven Korngrenzenangriffs ergab nicht die erwartete Änderung des Freien Korrosionspotentials um Größenordnungen, obgleich die Intensivierung faktisch gegeben ist. Eine Fortführung der Arbeiten in dieser Hinsicht wäre sinnvoll und wünschenswert. Als interessantes Teilergebnis dieser Messungen ist die schnelle und sehr gut reproduzierbare Redoxpotentialeinstellung in CrVI-haltiger und CrVI-freier Salpetersäure zu erwähnen. Im Gegensatz dazu, erfolgt die veränderte stabile Einstellung des Freien Korrosionspotential in CrVI-Ionen haltiger, konzentrierter Salpetersäure wesentlich langsamer und ist betragsmäßig klein. Dieses Verhalten sollte bei Anwendung des mit CrVI-Ionen modifizierten Huey-Tests beachtet werden.

Ein weiteres für die Praxis durchaus interessantes, wenn auch reproduziertes Ergebnis zeigt sich in der Gegenüberstellung des Si-legierten Werkstoffs Nr. 1.4361 und den Werkstoffen des Typs Nr. 1.4306. In sämtlichen durchgeführten Untersuchungen wies der Werkstoff Nr. 1.4361 die besten Korrosionsergebnisse auf. Dies betrifft sowohl die Stromdichte-Potential-Kurven wie auch die potentiostatischen Polarisationsmessungen. Es konnte damit ein optimierender Effekt des Legierungselements Silizium auf das transpassive Korrosionsverhalten bestätigt werden.

Die etwas unkonventionelle Art der Ermittlung der IK-Beständigkeit durch potentiodynamische Bestimmung des Lochkorrosionspotentials stellt eine, bezogen auf den Potentialeinsatzbereich der Werkstoffe in oxidierenden Medien, weniger praxisrelevante Prüfroutine dar, die aber durchaus geeignet erscheint, z.B. Ergebnisse des Strauß-Tests elektrochemisch schnell zu überprüfen oder zu präzisieren.

Letztendlich wurde festgestellt, daß die Luftsauerstoffspülung der siedenden, konzentrierten Salpetersäure keinen meßbaren Einfluß auf das Korrosionsverhalten der untersuchten Werkstoffe ausübt. Das ist verständlich, da die Sauerstofflöslichkeit mit steigender Säuretemperatur und -konzentration stark abnimmt und deshalb die kathodische Teilreaktion der Salpetersäurereduktion die Lage des Freien Korrosionspotentials bestimmt.

Ausblick

Die durchgeführten Korrosionsuntersuchungen konnten natürlich nur einen Teil des umfassenden Gebietes der Salpetersäurekorrosions austenitischer CrNi-Stähle behandeln. Obwohl viele Fragen durch die Ergebnisse dieser Arbeit geklärt wurden, stehen weitere, wissenschaftlich und technisch interessante Fragen über die IK austenitischer CrNi-Stähle zur Klärung an. Beispiele dafür sind:

- Optimierung der potentiostatischen Prüfroutine hinsichtlich der quantitativen Auswertung des Korrosionsangriffs
- Prüfung der Übertragbarkeit der Meßroutine auf andere Stähle
- Polarisationswiderstandsmessungen zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit in siedender Salpetersäure
- Strömungseinfluß der Salpetersäure
- Berücksichtigung weiterer Werkstoffparameter (z.B. Verformung)

7 ZUSAMMENFASSUNG

Austenitische CrNi-Stähle für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen müssen aufgrund der hohen mechanischen, thermischen und überwiegend korrosiven Werkstoffbeanspruchung eine hohe Materialgüte besitzen.

Die typische Verhaltensweise dieser Stähle ist durch die bei hohen anodischen Potentialen in stark oxidierenden Lösungen auftretende transpassive interkristalline Korrosion und den in diesem Potentialbereich durch oxidierende Korrosionsprodukte stimulierten Korngrenzenangriff gekennzeichnet. Aus Gründen der Qualitätssicherung werden die im salpetersauren PUREX-Prozeßmilieu eingesetzten Werkstoffe daher umfangreichen Korrosionstests unterworfen.

Unter Verwendung elektrochemischer Meßverfahren wurde an den austenitischen CrNi-Stählen Werkstoff Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU sowie 1.4361 das Korrosionsverhalten in Salpetersäure in Abhängigkeit von der Werkstoffzusammensetzung, dem Glühzustand, der Säureart, der Säuretemperatur und -konzentration und dem CrVI-Gehalt der Salpetersäure qualitativ und quantitativ erfaßt. Es wurde versucht, aus den Ergebnissen eine im Vergleich zu dem nach ASTM und Euronorm standardisierten Huey-Test zeitraffende, weitgehend gleichwertige Prüfroutine zu entwickeln.

Die vorgestellte Prüfroutine, die anodische Polarisation bei +1250 mV_H, ermöglicht bereits nach kurzer Zeit (ca. 1h) eine Aussage mit Vergleichswert über die IK-Anfälligkeit einer Gruppe ähnlich zusammengesetzter austenitischer Stähle. Dieses Zeitersparnis wird dadurch erreicht, daß das im Huey-Test relativ zur gesamten Prüfdauer immer nur kurzzeitig wirksame IK-aktive Prüfpotential zeitlich gerafft dem Werkstoff unter potentiostatischer Kontrolle kontinuierlich aufgeprägt wird. Das Arbeitsprinzip besteht demnach in einer elektrochemischen Simulation der tatsächlich IK-auslösenden Freien Korrosionspotentiallage. Die Auswertung des Oberflächen- und Gefügeangriffs erfolgt unter Einbeziehung der gemessenen elektrochemischen, metallographischen und gravimetrischen Daten.

Die Prüfroutine bietet eine Alternative -zumindest zum Zweck einer Vorauswahl- zum Standard Huey-Test mit äquivalenten, belastbaren Ergebnissen, jedoch mit stark reduziertem Zeit- und Arbeitsaufwand.

Die Prüfung der transpassiven IK-Beständigkeit der untersuchten Werkstoffe ergab eine in der Reihenfolge Werkstoff Nr. 1.4306n, 1.4306s und 1.4306s ESU zunehmende Korrosionsbeständigkeit. Der Werkstoff Nr. 1.4361 (legiert mit 4.2 Gew.-% Si) zeigt unter fast allen Korrosionsbedingungen, insbesondere in siedender 65 %-iger Salpetersäure, das beste Korrosionsverhalten.

Die-außer der potentiostatischen Polarisation-angewandten elektrochemischen Prüfroutinen zur Ermittlung der transpassiven IK-Beständigkeit eignen sich wegen der nicht praxisgerechten Versuchsführung weniger für die tägliche Prüfpraxis. Ein Vergleich der chemischen und elektrochemischen IK-Prüfverfahren hinsichtlich eines routinemäßigen Prüfeinsatzes zeigt, daß die elektrochemischen Prüfverfahren zwar nach wie vor die nach dem Prinzip des chemischen Potentiostaten arbeitenden Verfahren noch nicht verdrängen, aber durchaus in Konkurrenz mit ihnen treten können. Die Gründe mögen einerseits in der einfachen Handhabung der Standard-Prüfprozedur im Huey-Test, andererseits im app. Aufwand des el. chem. Versuchsstands liegen. Aber gerade die flexible Gestaltung der elektrochemischen Korrosionsparameter und die zunehmende Quantifizierbarkeit der Meßergebnisse, z.B. durch radiochemisch kontrollierte Abtragsmessungen /144/ lassen auf einen verstärkten zukünftigen Einsatz in der industriellen Prüfpraxis schließen und hoffen.

8. Danksagung

Herr Prof. Dr. rer. nat. S. Leistikow, Institut für Material- und Festkörperforschung II, hat die Durchführung dieser Arbeit vorbildlich betreut. Seine fachkundige Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herr o.Prof. Dr. Ing. Kh. G. Schmitt-Thomas, Lehrstuhl für Metallurgie und Metallkunde der Technischen Universität München, hat mit wertvollen Anregungen und Gesprächen sowie mit einer vorbildlichen wissenschaftlichen Beratung die Arbeit begleitet.

Auch sei die Unterstützung der Arbeit durch die Mitarbeiter der beiden genannten Institute dankbar anerkannt.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Keller, C.: GIT Fachz. Lab. 4 (1985) 284
- /2/ Baumgärtel, G.; Fischer, U.; Küsters, H.:
atomwirtschaft 449 (1984)
- /3/ Münch, E.:
"Tatsachen über Kernenergie"
Verlag W.Girardet, Essen (1983)
- /4/ Baumgärtel, G.; Huppert, K.L.; Merz, E.:
"Brennstoff aus der Asche"
Verlag W.Girardet, Essen (1984)
- /5/ Koch, G.:
"Kernbrennstoffkreislauf"
Band II, A.Hüthig Verlag, Heidelberg (1978)
- /6/ Finsterwalder, L.; Klonk, H.: WAK-Bericht Nr. 297 (1981)
- /7/ Wilding, M.W.; Paige, B.E.:
"Survey on corrosion of metals and alloys in solutions
containing nitric acid"
ERUAEC, EY-76-C-07-1540, (Dec. 1976)
- /8/ Aylward, J.R.; Whitener, E.M.:
Electrolytic Dissolution of Nuclear Fuels (Part III)
"Stainless Steel (304) in Nitrate Solutions"
IDO-14584 (1962)
- /9/ Shaw, R.D.; Elliot, D.:
"Stainless Steel in UK Nuclear Fuel Reprocessing Plants"
Stainless-Steel - Conference in Göteborg (Schweden),
Cholmers University
- /10/ Brunet, S.; Coriou, H.; Grall, L.; Mahien, C.;
Pelras, M.; Sanatine, O.:
Mem. Sci. Rev. Met., LXVII, No. 12 (1970) 78
- /11/ ASTM-Standards A 262-77a (1977)
- /12/ Euronorm 121-72 (1972)
- /13/ Herrmann, B.: KfK-Bericht Nr. 3673 (1984)
- /14/ Schüller, W.: atomwirtschaft 438 (1984)
- /15/ Bjalobzeskij, A.V.:
"Korrosion durch radioaktive Strahlung"
Akademie-Verlag, Berlin (1971)

- /16/ Wiedersich, H.: radiation effects , 12 (1972) 111
- /17/ Stobbs, J.J.; Swallow, A.J.:
Metallurgical Reviews, 7 (1962) 95
- /18/ Gerasimov, V.V., Aleksandrova, V.N.:
Atomnaya Energiya, 10 (1961) 161
- /19/ Fujita, N.; Akiyama, M.; Tamura, T.:
Corrosion (NACE), 37 (1981) 335
- /20/ Herbsleb, G.: VDI-Z., 123 (1981) 505
- /21/ Horn, E.-M.; Kügler, A.:
Z. Werkstofftechnik 8 (1977) 362
- /22/ Kaesche, H.:
"Die Korrosion der Metalle"
Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- /23/ Evans, U.R.:
"The Corrosion and Oxidation of Metals"
Edward Arnold Ltd., London (1961)
- /24/ Rahmel, A.; Schwenk, W.:
"Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen"
Verlag Chemie; Weinheim, New York (1977)
- /25/ Hamann, C.H.; Vielstich, W.:
"Elektrochemie I" (taschentext 41)
"Elektrochemie II" (taschentext 42)
Verlag Chemie; Weinheim, New York (1974)
- /26/ Vetter, K.J.:
"Elektrochemische Kinetik"
Springer-Verlag; Berlin, Göttingen, Heidelberg (1961)
- /27/ Bode, H.: Z. Anorg. u. Allg. Chem. 195 (1931) 201
- /28/ Abel, E.; Schmid, H.: Z. Physik. Chem. 132 (1928) 55
und Z. Physik. Chem. 134 (1928) 279
- /29/ Abel, E.; Schmid, H.; Babad, S.:
Z. Physik. Chem. 136 (1928) 135
Z. Physik. Chem. 136 (1928) 419
- /30/ Abel, E.; Schmid, H.; Rainer, E:
Z. Physik. Chem. 148 (1930) 337
- /31/ Schmid, G.; Lobeck, M.A.:
Ber. d. Bunsenges. f. Physik. Chem. 73 (1969) 189
Ber. d. Bunsenges. f. Physik. Chem. 74 (1970) 1035

- /32/ Schmid, G.:
Ber. d. Bunsenges. f. Physik. Chem. 63 (1959) 1183
Ber. d. Bunsenges. f. Physik. Chem. 65 (1961) 531
Schmid, G.; Delfs, J.:
Ber. d. Bunsenges. f. Physik. Chem. 63 (1959) 1192
Schmid, G.; Krickel, G.:
Ber. d. Bunsenges. f. Physik. Chem. 68 (1964) 677
- /33/ Rhodin, T.N.: Corrosion (NACE) 12 (1956) 123t, 465t
- /34/ Prazak, M.; Prazak, V.; Cihal, V.:
Z. Elektrochem. 62 (1958) 739
- /35/ Mirolubow, J.N.; Rasigrajew, W.P.:
Zashchita Metallow, Vol.2, No.6 (1966) 646
- /36/ Pourbaix, M.:
"Atlas D'Equilibres Electrochimiques"
G.V., Paris (1963) 256ff
- /37/ Gatos, H.C.: Corrosion (NACE) 12 (1956) 322t
- /38/ Coriou, H.; Hure, J.; Plante, G.:
Electrochim. Acta 5 (1961) 105
- /39/ Maness, R.F.: General Electric, HW-72076 (1962)
- /40/ Streicher, M.A.: Electrochem. Soc. 106 (1959) 161
- /41/ Coriou, H.; Desestret, A.; Grall, L.; Hochmann, J.:
Compt. Rend., 254 (1962) 4467
- /42/ Coriou, H.; Desestret, A.; Grall, L.; Hochmann, J.:
Rev. Metall., REMEA, 61 (1964) 177
- /43/ Mansfeld, F.; Kenkel, J.V.; Harker, A.B.:
"Passivation of Stainless Steel in Nitric Acid
Containing Sodium Dichromate Additions"
Science Center Rockwell International (1976) 752
- /44/ Henthorne, M.:
"Intergranular Corrosion of Iron and Nickel-Base Alloys"
ASTM Special Technical Publication 516 (1971) 66
- /45/ Kurtepov, M.M.:
Atomnaya Energiya, Vol.19 No.2 (1965) 153
- /46/ Armijo, J.S.: Corrosion 24 (1968) 24
- /47/ Armijo, J.S.; Wilde, B.E.: Corr. Science 8 (1968) 649
- /48/ Horn, E.-M.; Kilian, R.; Schoeller, K.:
Z. Werkstofftech. 13 (1982) 274

- /49/ Desestret, A.; Epelboin, I.; Froment, I.; Guiraldeno, P.:
Corr. Sci. 8 (1968) 225
- /50/ Horn, E.-M.:
"Development, Properties, Processing and Applications of
High Silicon Steel Grade X 2 CrNiSi 18 15"
6th European Congress Metallic Corrosion, London (1977)
- /51/ Leckie, H.P.; Uhlig, H.H.:
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1262
- /52/ Schulze, M.; Schwenk, W.: Werkst. Korr. 31 (1980) 611
- /53/ Vetter, K.J.; Strehblow, H.-H.:
Z. Physik. Chem. 74 (1970) 449 und 1024
- /54/ Joshi, A.; Stein, D.F.:
Corrosion (NACE), Vol.28 No.9 (1972) 321
- /55/ Gräfen, H.; Horn, E.-M.; Gramberg, U.:
"Korrosion", Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie,
Band 15 (1978)
- /56/ Strauss, B.; Schottky, H.; Hinnüber J.:
Z. Anorg. Allgem. Chem. 188 (1930) 309
- /57/ Huey, W.R.: Trans. ASST 18 (1930) 1126
- /58/ Schüller, H.-J.; Schwaab, P.; Schwenk, W.:
Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) 853
- /59/ Ternes, H.; Schwenk, W.:
Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965) 99
- /60/ Tedmon, C.S.; Vermilya, F.; Rosolowski, J.-H.:
J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 192
- /61/ Bäuml, A.: Werkst. Korr. 18 (1967) 289
- /62/ Herbsleb, G.; Schwenk, W.:
Werkst. Korr. 19 (1968) 103
- /63/ Heumann, T.; Rockel, M.:
Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971) 111
- /64/ Herbsleb, G.: Werkst. Korr. 19 (1968) 204, 406
- /65/ Herbsleb, G.; Schwaab, P.:
Werkst. Korr. 19 (1968) 484
- /66/ Herbsleb, G.: Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970) 875
- /67/ Scully, J.C.:
"The Fundamentals of Corrosion"; Pergamon, Oxford (1975)

- /68/ Uhlig, H.H.:
"Corrosion and Corrosion Control"
Wiley, New York (1963)
- /69/ Cihal, V.:
"Intergranular Corrosion of Steels and Alloys"
ELSEVIER; Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984)
- /70/ Bäumel, A.; Bühler, A.; Schüller, H.J.; Schwaab, P.;
Schwenk, W.: Corr. Sci. 4 (1964) 89
- /71/ Grützner, G.: Arch. eisenhüttenwes. 44 (1973) 189
- /72/ Becket, F.M.:
Trans. Amer. Inst. Min. (metall.) Engrs. 131 (1938) 15
- /73/ Kuzyukov et al.: Zash. Met., 18 No.3 (1982) 413
- /74/ Stickler, R.; Vinckier, A.:
Trans. Amer. Soc. Metals 54 (1961) 362
- /75/ Stickler, R.; Vinckier, A.:
Corr. Sci. 3 (1963) 1
- /76/ Lennartz, G.: VDI-Bericht Nr. 235 (1975) 169
- /77/ Bungardt, K. et al.: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) 193
- /78/ Brauns, E.; Pier, G.: Stahl u. Eisen 75 (1955) 579
- /79/ Osozawa, K.; Engell, H.-J.: Corr. Sci. 6 (1966) 389
- /80/ Desestret, A. et al.: Mat. Tech. Special No.9 (1977) 621
- /81/ Houdremont, E.; Schafmeister, P.:
Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1933) 187
- /82/ Bäumel, A.: Stahl u. Eisen 84 (1964) 798
- /83/ Streicher, M.A.: Werkst. Korr. 10 (1954) 363
Brown, M.H.: Corrosion Vol.30 No.1 (1974) 137
- /84/ Rocha, H.J.: Stahl u. Eisen 70 (1950) 608
- /85/ Weingerl, H.; Kriszt, K.; Zitter, H.:
Werkst. Korr. 30 (1979) 804
- /86/ Streicher, M.A.; Azar, P.M.:
Corrosion (NACE) Vol.40 No.11 (1974) 584
- /87/ Edeleanu, C.: J. Iron and Steel Inst. 185 (1957) 482
- /88/ Prazak, M.: Werkst. Korr. 9 (1958) 517
- /89/ Streicher, M.A.: ASTM-Bulletin (TP 95), (1958) 77,
DIN 50914
- /90/ Monypenny, J.H.G.:
Stainless Iron and Steel, Vol.1 (1951) 99

- /91/ ISO (DIS 3651), s.a. /11/ /12/ /57/
/92/ Beck, F.H.; Greene, N.D.; Fontana, M.G.:
ASTM-Bulletin (TP 30), No.195 (94) 68
/93/ DIN 50921, Okt. 1984
/94/ Stahl-Eisen-Prüfblatt 1870, Juni 1979
/95/ Lee, J.B.: Corrosion (NACE) Vol.37 No.8 (1981) 437
/96/ Streicher, M.A.: ASTM-Bulletin Nr.187 (1953) 35
/97/ Ellinger, G.A.:
Transact. ASTM (March 1936) 26
/98/ Purra, T.:
"The Reliability of the EPR"
Techn. Research Centre of Finland, Report 64 (1980)
/99/ Greene, N.D.: Corrosion (NACE) Vol.18 (1962) 137t
/100/ Cihal, V.; Fůrychova, J.; Kubelka, J.:
Werkst. Korr. 27 (1976) 782
/101/ Leistikow, S.:
unveröffentlicht
/102/ Leistikow, S.:
unveröffentlicht
/103/ Leistikow, S.; Kraft, R.; Pott, E.:
KfK-Bericht Nr. 3609 (1983)
/104/ Leistikow, S.; Kraft, R.; Pott, E.:
KfK-Bericht Nr. 3802 (1984)
/105/ Heitz, E.; Henkhaus, R.; Rahmel, A.:
"Korrosionskunde im Experiment"
Verlag Chemie, Weinheim (1983)
/106/ Uhlig, H.H:
"Korrosion und Korrosionsschutz"
Akademie Verlag, Berlin (1975)
/107/ Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.:
"Modern Electrochemistry"
Vol.1 u.2, Plenum Press, New York (1979)
/108/ in /22/, S.185
/109/ Franck, U.F.; Weil, K.:
Z. Elektrochem., Vol.56, Nr.8 (1952) 814

- /110/ Evans, U.R.:
"Einführung in die Korrosion der Metalle"
Verlag Chemie, Weinheim (1965), S.65f
- /111/ Bard, J.B.:
"Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements"
Marcel Dekker, Inc.; New York, Basel (1978)
(Plieth, W.J.: Chapter VIII-5, "Nitrogen")
- /112/ Henrich, E.: private Mitteilung
- /113/ Camus, A.; Desestret, A.; Froment, M.; Guiraldenq, P.:
Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences
CRSAA, Paris, Vol.265 (1967) 425
- /114/ Epelboin, I. et al.:
Corr. Sci., Vol.8 (1968) 225
- /115/ Aust, K.T.; Armijo, J.S.; Westbrook, J.H.:
Transact., ASTM, Vol.59 (1966) 544
- /116/ Aust, K.T.; Armijo, J.S.; Westbrook, J.H.; Koch, E.F.:
Transact., ASTM, Vol.60 (1967) 360
- /117/ Aust, K.T.; Armijo, J.S.; Westbrook, J.H.; Koch, E.F.:
Transact., ASTM, Vol.61 (1968) 270
- /118/ Aust, K.T.: Transact., ASTM, Vol.245 (1969) 2117
- /119/ Armijo, J.S.: Corrosion, Vol.21 (1965) 235
- /120/ Armijo, J.S.: Corrosion, Vol.24 (1968) 24
- /121/ vgl. Lit. in /47/
- /122/ Armijo, J.S.:
"IGC of nonsensitized austenitic stainless steel"
General Electric, APED, San Jose, Cal.
APED-4670, Jan. (1965)
- /123/ Demo, J.: Corrosion, Vol.27 (1971) 531
- /124/ Herbsleb, G.:
"Der Einfluß von Legierungselementen auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle"
Mannesmann Forschungsinstitut GmbH, Duisburg
- /125/ Herbsleb, G.; Schwenk, W.:
Corr. Sci., 7 (1967) 501
- /126/ Lennartz, G.: VDI-Berichte Nr. 235 (1975) 169
- /127/ Briant, C.L.: Corrosion (NACE), Vol.38 No.4 (1982) 230

- /128/ Briant, C.L.; Mulford, R.A.; Hall, E.L.:
Corrosion (NACE), Vol.38 No.9 (1982) 468
- /129/ Briant, C.L.; Mulford, R.A.; Hall, E.L.:
Corrosion (NACE), Vol.39 No.4 (1983) 132
- /130/ Chaudron, G.: EURAEC-976, Quarterly Report No.6 (1963)
- /131/ Zingules, A.; Quartarone, G.; Moretti, G.:
Corrosion (NACE), Vol.41 No.3 (1985) 136
- /132/ vgl. Lit. in /75/
- /133/ Scharfstein, L.R.: ASTM STP 418 (1967) 90
- /134/ Vermilyea, P.A.; Tedmon, C.S.:
Transactions, MTGTBF, Vol.1 (1970) 1076
- /135/ Kolotyркиn et al. :
Protection of Metals, Vol.11 (1975) 675
- /136/ Joshi, A.; Stein D.F.:
Corrosion (NACE), Vol.28 No.9 (1972) 321
- /137/ Lumsden, J.B.; Stocker, P.J.:
Corrosion (NACE), Vol.37 No.1 (1981) 60
- /138/ Briant, C.L.: Corrosion (NACE), Vol.36 No.9 (1980) 497
- /139/ Sidorkina, Y.S.; Bekoeva, G.P.; Zinchenko, N.G.:
Zashchita Metallov, Vol.19, No.3 (1983) 496
(engl. Übersetzung in Protection of Metals (1984))
- /140/ Gräfen, H.; Horn, E.-M.; Diekmann, H.; Holm, R.; Storp, S.:
Z. Werkstofftech., 9 (1978) 37
- /141/ Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875/61 bzw. DIN 50 921 (1984)
- /142/ Marx, H. (private Mitteilung)
- /143/ DIN 17 441, S.12
- /144/ Droste, R.:
Diss. FU Berlin, Fachbereich Chemie 1987