

Analyse der Schädigungsmechanismen bei der Korrosion von nichtrostenden Stählen in wässrigen Elektrolyten

S. Kiremit, M. Klöcker, T. Kordisch

Fachhochschule Bielefeld, Bielefelder Institut für Angewandte Materialforschung

sinan.kiremit@fh-bielefeld.de

A. Hütten

Universität Bielefeld, Fakultät für Physik, Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen

huetten@physik.uni-bielefeld.de

Abstract

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von chlorid- und wasserstoffperoxidhaltigen Elektrolyten auf das Korrosionsverhalten der drei nichtrostenden Stähle 1.4510, 1.4016 und 1.4301. Dazu wird mithilfe von potentiodynamischen Polarisationsmessungen das Korrosionsverhalten betrachtet und das Schädigungsbild nach den Versuchen mittels Licht-, Rasterelektronen- und Laserscanningmikroskopie analysiert. Anhand der aus den Polarisationsmessungen abgeleiteten Potentialdifferenzen zeigt sich eine zunehmende Korrosionsneigung bei steigenden Chloridkonzentration. Unter den untersuchten Bedingungen erweist sich der austenitische Stahl (1.4301) korrosionsbeständiger gegenüber Lochkorrosion als die ferritischen Stähle (1.4016, 1.4510). Weiterhin kann durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid eine starke Zunahme der Korrosionsneigung festgestellt werden, wobei sich der ferritische Stahl (1.4510) korrosionsbeständiger als der (1.4016) darstellt. Die mikroskopischen Untersuchungen geben erste Hinweise darauf, dass die verschiedenen Ausscheidungen in den nichtrostenden Stählen einen wichtigen Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die Schädigungsmechanismen haben. Die im Lochgrund gefundenen Ausscheidungen stellen mögliche Keime für eine weitere Lochkorrosion dar. Der ferritische Stahl (1.4016) besitzt dabei eine hohe Anzahl von Chromcarbiden und weist zudem eine hohe Anzahl von Korrosionslöchern auf. Allgemein unterscheiden sich die Korrosionsschädigungen der Stähle bezogen auf die Lochanzahl und -größe stark voneinander. Die geringste Korrosionsschädigung ist am 1.4301 zu beobachten, da dieser nur eine geringe Lochanzahl und kleine Löcher aufweist.

1 Einleitung

Die Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Stählen, die mind. 10,5 Gew.-% Chrom und höchstens 1,2 Gew.-% Kohlenstoff enthalten, resultiert aus einer passivierenden Chromoxidschicht, die sich auf der Oberfläche des Werkstoffs ausbildet [1]. Wichtige Vertreter nichtrostender Stähle sind ferritische Chrom (Cr)-Stähle sowie austenitische Chrom-Nickel (Cr-Ni)-Stähle. Trotz ihrer hervorragenden Korrosionsbeständigkeit kann in aggressiven Umgebungen und insbesondere in Elektrolyten, in denen Chloridionen und Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxid) vorhanden sind, eine chloridinduzierte lokale Zerstörung der Passivschicht eintreten, die zu einer Schädigung des Grundwerkstoffs führen kann [2].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Korrosionsverhaltens nichtrostender Stähle in wässrigen Chlorid- und Wasserstoffperoxidlösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen. Neben der experimentellen Bestimmung der Stromdichte-Potentialkurven sollen die relevanten Schädigungsmechanismen bei den verschiedenen Versuchsbedingungen analysiert werden. Dazu werden ein austenitischer nichtrostender Stahl (1.4301) und zwei ferritische nichtrostende Stähle (1.4016, 1.4510) betrachtet.

2 Experimentelle Details

Zur Bewertung des Korrosionsverhaltens der Stähle werden elektrochemische Polarisationsmessungen durchgeführt, mit denen die grundlegenden Einflüsse der unterschiedlichen Chlorid- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen auf das Korrosionsverhalten untersucht werden. Zusätzlich werden die Proben nach den Versuchen mittels Licht-, Rasterelektronen (REM)- und Laserscanningmikroskop (LSM) in Hinblick auf die Anzahl und die Morphologie der entstehenden Löcher analysiert.

2.1 *Verwendete Werkstoffe und Probenvorbereitung*

Aufgrund der unterschiedlichen Legierungskonzepte der beiden ferritischen Stähle 1.4510 (X3CrTi17) und 1.4016 (X6Cr17) sowie des austenitischen Stahls 1.4301 (X5CrNi18-10) ergeben sich neben der unterschiedlichen Gitterstruktur auch verschiedene Ausscheidungen, die einen Einfluss auf das lokale Korrosionsverhalten haben können. Die Gefüge der untersuchten nichtrostenden Stähle sind mit ihren jeweiligen Ausscheidungen in *Abb. 1* dargestellt. Der 1.4510 weist ein ferritisches Gefüge mit Ausscheidungen in Form von Titancarbid- und/oder Titanitriden auf. Der 1.4016 ist durch sein ferritisches Gefüge und den auftretenden Chromcarbiden gekennzeichnet. Der 1.4301 besitzt ein austenitisches Gefüge und weist zeilenförmige Mangansulfid-Ausscheidungen auf. Die Korngrößen der Werkstoffe liegen im Bereich von 8–25 μm . Um

eine mögliche Verformung und Gefügeänderung zu minimieren, werden Rundproben mit einem Durchmesser von 20 mm mithilfe des Wasserstrahlscheidens aus 0,5 mm dünnen Blechen für die Polarisationsmessungen hergestellt. Anschließend werden die Proben mit Siliciumcarbid bis zu einer Körnung von P4000 (entspricht 6,4 μm Körnung) geschliffen und bei einer relativen Luftfeuchte von 40–50 % für mind. 72 h an Umgebungsluft vor den Versuchen ausgelagert, wodurch eine gleichmäßige Ausbildung der Passivschicht ermöglicht werden soll [3].

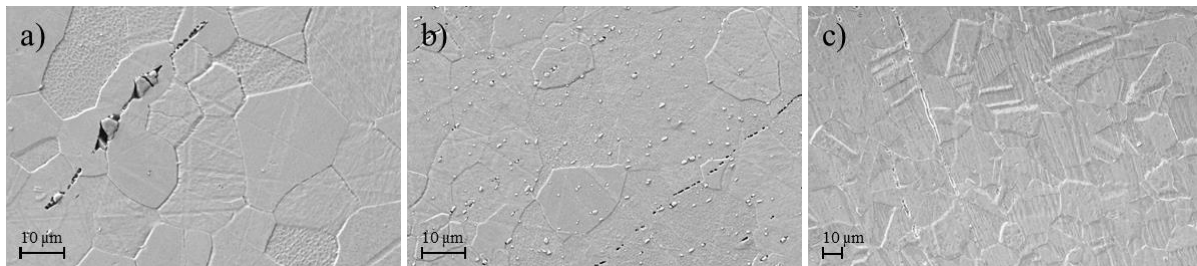


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von geätzten Schlifflinien der nichtrostenden Stähle: a) 1.4510, b) 1.4016 und c) 1.4301

2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die elektrochemischen Untersuchungen werden potentiostatische und potentiodynamische Polarisationsmessungen mit einem Potentiostaten (MLAB 500, Fa. Bank Elektronik) durchgeführt. Der Versuchsaufbau besteht aus einem standardmäßigen Drei-Elektroden-System (Arbeitselektrode, platinierter Titan-Gegenelektrode und Silber-Silberchlorid (Ag/AgCl) Referenzelektrode), welche sich in einem Becherglas mit 800 ml Elektrolytlösung befinden (Abb. 2). Die Proben fungieren als Arbeitselektrode mit einer Prüffläche von 1 cm^2 und werden mithilfe eines Arbeitselektrodenhalters möglichst spaltfrei eingespannt. Die Temperierung des Elektrolyten erfolgt außerhalb der Messzelle durch eine Heizplatte. Die Versuchsparameter und die Positionierung der Elektroden werden aufgrund vorausgegangener Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messergebnisse entsprechend optimal gewählt und nicht verändert [3].

In dieser Arbeit wird der Einfluss von 500, 1000 und 3000 mg/l Chlorid (Cl^-) bei einer Zugabe von 75, 150 und 300 mg/l Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in die Elektrolytlösung bei einer Temperatur von 30 $^\circ\text{C}$ betrachtet. Dabei werden für jeden Parametersatz drei Wiederholungsmessungen durchgeführt und daraus die Mittelwerte bestimmt. Die Cl^- -Konzentrationen werden durch eine entsprechende Zugabe von Natriumchlorid und die H_2O_2 -Konzentrationen durch die Zuführung einer 30 %igen H_2O_2 -Lösung in den Elekt-

rolyten erzielt. Die potentiodynamischen Polarisationsmessungen erfolgen in zwei Teilschritten. Zu Beginn erfolgt eine potentiostatische Messung ohne angelegtes äußeres Potential zur Ermittlung des freien Korrosionspotentials über 15 min, bei der sich ein stationärer Zustand auf der Probenoberfläche einstellen kann. Anschließend erfolgt die potentiodynamische Polarisation in anodischer Richtung, beginnend bei einem Potential U von -400 mV und einem Potentialvorschub von 1 mVs^{-1} , bis zum Erreichen einer Stromdichte J von $100 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ oder eines Potentials von 1000 mV. Auf Basis der resultierenden Stromdichte-Potentialkurven (SPK) wird für die anodische Polarisation das Korrosionspotential U_K durch die beiden Tafelgeraden ermittelt sowie das Lochkorrosionspotential U_L bestimmt. Die Potentialdifferenz ΔU_P ergibt sich aus der Differenz von U_L und U_K , dargestellt in *Abb. 2* [3].

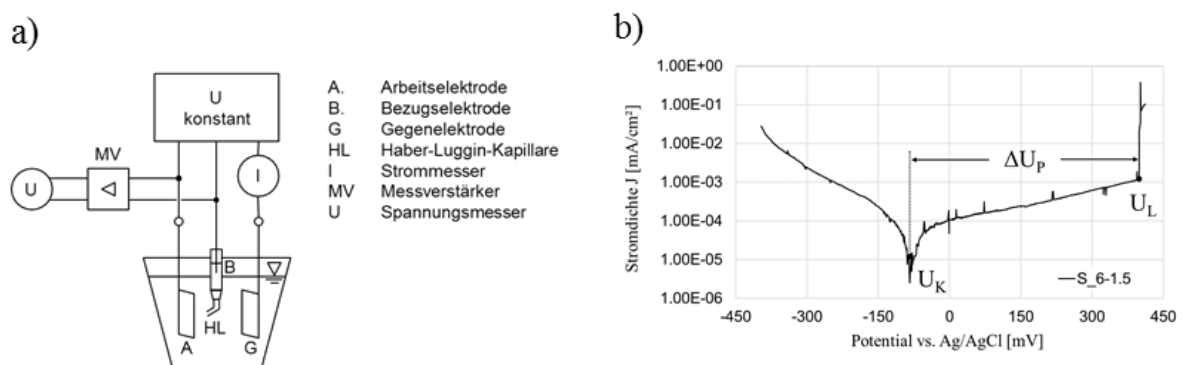


Abb. 2: a) Schematischer Aufbau der elektrochemischen Korrosionsmesszelle nach [4].
b) Exemplarische Stromdichte-Potentialkurve mit den Werten U_K , U_L und ΔU_P

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Werte der ermittelten Korrosionspotentiale U_K (unterer Wert der jeweiligen Säule), Lochkorrosionspotentiale U_L (oberer Wert der jeweiligen Säule) und der Potentialdifferenzen $\Delta U_P = U_L - U_K$ (Länge der jeweiligen Säule) sind in *Abb. 3* in Abhängigkeit der H_2O_2 -Konzentration (0, 75, 150 und 300 mg/l) bei einer konstanten Cl^- -Konzentration von 500 mg/l im Elektrolyt und einer Temperatur von $30 \text{ } ^\circ\text{C}$ zusammengefasst.

Werden die Ergebnisse für alle drei Werkstoffe bei dieser identischen Cl^- -Konzentration mit und ohne H_2O_2 verglichen, kann generell eine Verringerung der Potentialdifferenz und eine stärkere Streuung der Messergebnisse durch die Zugabe von H_2O_2 erkannt werden. Die Reduzierung der Potentialdifferenz und die damit verbundene Verringerung der Korrosionsbeständigkeit basiert auf dem Anstieg des Korrosionspotentials, dass ohne H_2O_2 gemittelt über die drei Werkstoffe einen Wert von -160 mV ($\pm 24 \text{ mV}$) aufweist, und durch Zugabe von H_2O_2 auf ein Mittel von $+204 \text{ mV}$ ($\pm 68 \text{ mV}$) ansteigt,

was auch von Song und Kim gezeigt wurde [5]. Das Lochkorrosionspotential dagegen erhöht sich bei der Zugabe von H_2O_2 nur geringfügig, weist aber zwischen den verschiedenen Werkstoffen deutliche Unterschiede auf. Das Vorhandensein von H_2O_2 im Elektrolyt führt generell zu einer geringeren Korrosionsbeständigkeit, bei gleichzeitiger Zunahme der Streuung der Messergebnisse. Wird jeweils nur ein Werkstoff betrachtet, kann zwischen den H_2O_2 -Konzentrationen von 75, 150 und 300 mg/l kein signifikanter Einfluss auf die Potentialdifferenzen und somit auf die Korrosionsneigung festgestellt werden. Dieses wäre dadurch zu erklären, dass durch eine weitere Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration über 75 mg/l hinaus der Stoffumsatz an der kathodischen Teilreaktion nicht weiter erhöht werden kann.

Ohne Zugabe von H_2O_2 erweist sich der austenitische nichtrostende Stahl (1.4301) unter verschiedenen Cl^- -Konzentrationen als der Korrosionsbeständigste im Vergleich zu den betrachteten ferritischen nichtrostenden Stählen [3]. Dabei erreicht der 1.4301, wie in *Abb. 3* gezeigt, bei 500 mg/l Cl^- und 30 °C ein gemittelttes Lochkorrosionspotential von 529 mV und eine gemittelte Potentialdifferenz von 696 mV.

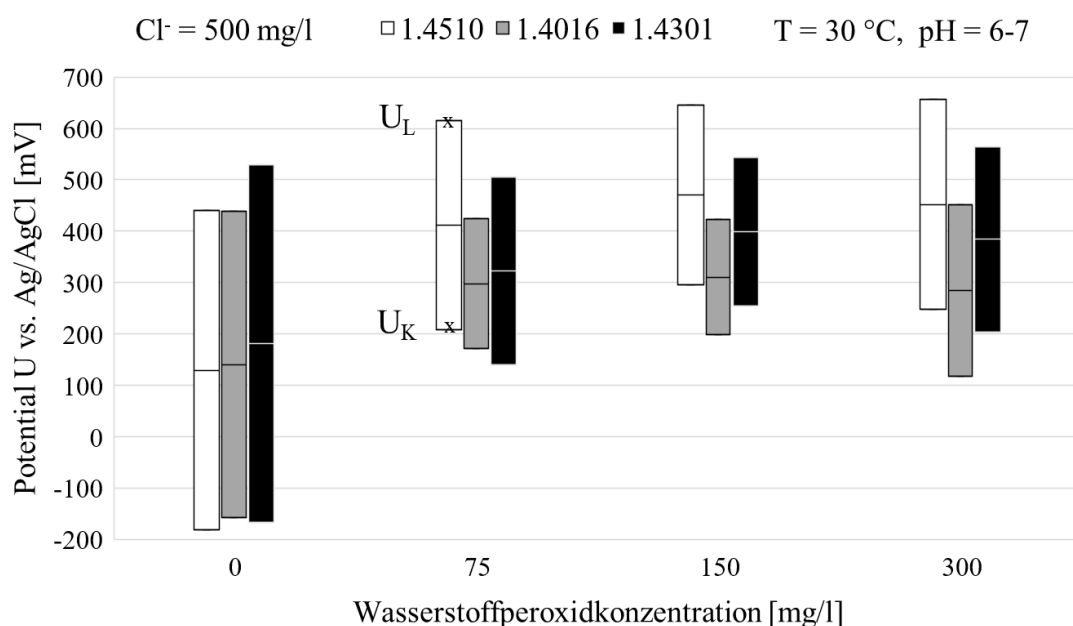


Abb. 3: Korrosionspotential U_K , Lochkorrosionspotential U_L und Potentialdifferenz ΔU_P in Abhängigkeit der H_2O_2 -Konzentration mit 500 mg/l Cl^- bei 30 °C

Die Werte der ermittelten Korrosionspotentiale U_K , Lochkorrosionspotentiale U_L und der Potentialdifferenz ΔU_P unter Zugabe von 75, 150 und 300 mg/l H_2O_2 bei 30 °C sind in *Abb. 4* für die drei betrachteten Cl^- -Konzentrationen dargestellt.

Bei der Betrachtung einer konstanten H_2O_2 -Konzentration ergibt sich mit steigender Cl^- -Konzentration für alle drei Werkstoffe eine deutliche Reduzierung der Potentialdifferenzen. Unterschiedliche H_2O_2 -Konzentrationen führen bei einer identischen Cl^- -Konzentration bei den Stählen 1.4510 und 1.4301 für alle drei untersuchten Cl^- -Konzentrationen nur zu einer geringen Veränderung der Potentialdifferenzen. Betrachtet man jedoch den 1.4016 lassen sich größere Schwankungen in den Potentialdifferenzen erkennen.

Der ferritische nichtrostende Stahl (1.4510) erweist sich bei allen Cl^- -Konzentrationen unter der Zugabe von H_2O_2 als der beständigste gegenüber Lochkorrosion, dies lässt sich mit der geringen Anzahl an Ausscheidungen erklären. Des Weiteren konnten bei dieser titanstabilisierten Stahlgüte keine Chromcarbide gefunden werden. Der ferritische nichtrostende Stahl (1.4016) dagegen zeigt unter der Zugabe von H_2O_2 die geringste Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion. Durch die Zugabe von H_2O_2 wird ausschließlich beim Austenit (1.4301) auf allen Proben neben der Loch- auch eine Spaltkorrosion beobachtet, was den direkten Vergleich der Stähle im Hinblick auf das Lochkorrosionsverhaltens erschwert.

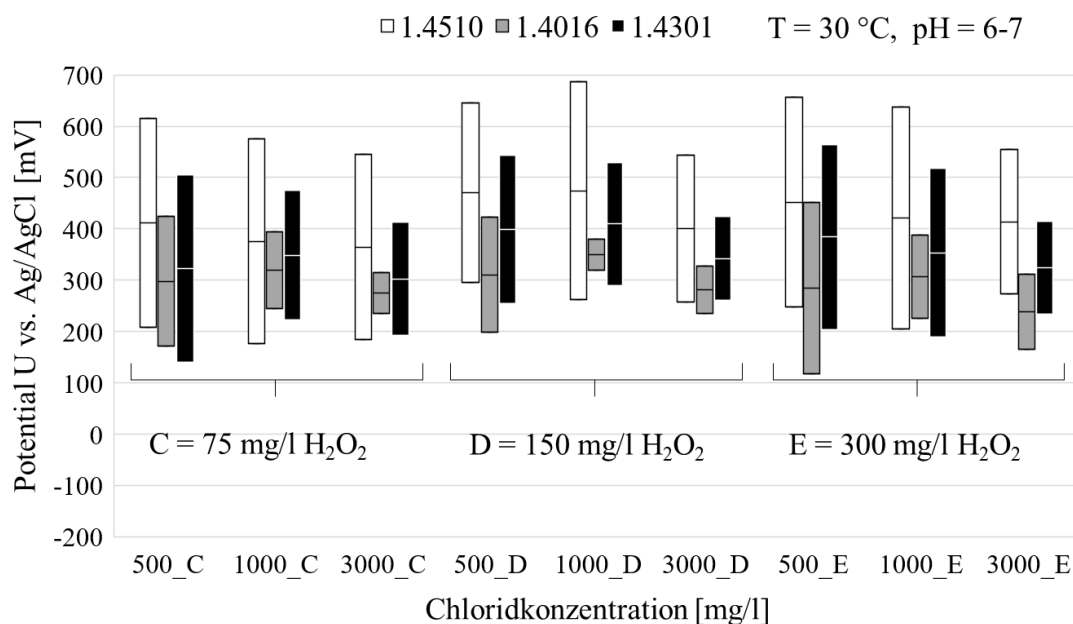


Abb. 4: Korrosionspotential U_K , Lochkorrosionspotential U_L und Potentialdifferenz ΔU_P in Abhängigkeit der Cl^- -Konzentration mit steigenden H_2O_2 -Konzentrationen bei 30 °C

Zur Analyse der Schädigungsmechanismen werden die Proben mittels des REM untersucht. *Abbildung 5* zeigt exemplarisch Übersichts- und Detailaufnahmen der nichtrostenden Stähle a) 1.4301, b) 1.4510 und c) 1.4016 mit charakteristischen Korrosionsschädigungen nach den potentiodynamischen Polarisationsmessungen.

Wird die Übersichtsaufnahme betrachtet, kann festgestellt werden, dass der Lochgrund der beiden ferritischen Stähle nicht erkennbar ist, während der Lochgrund des austenitischen Stahls bei gleicher Vergrößerung detailliert dargestellt ist, was auf eine geringe Lochtiefe schließen lässt. In der Detailaufnahme sind bei allen untersuchten Stählen Kornflächen und -grenzen sichtbar, die sich aber in der Anzahl und Art der darauf befindlichen Partikel unterscheiden. Die EDX-Analyse des 1.4510 zeigt einen hohen Ti-gehalt der im Lochgrund gefundenen Partikel auf und lässt in Kombination mit der Legierungszusammensetzung auf Titancarbid/-nitride schließen. Bei den Partikeln des 1.4016 handelt es sich vermutlich zum einen um Chromcarbid und zum anderen um Korrosionsprodukte. Dabei können um die Chromcarbid Lochränder erkannt werden, die auf eine Chromverarmung hinweisen und somit ein Voranschreiten der Korrosion vermuten lassen. Der 1.4301 zeigt Partikel $< 0,25 \mu\text{m}$, die aufgrund ihrer geringen Größe nicht analysiert werden können.

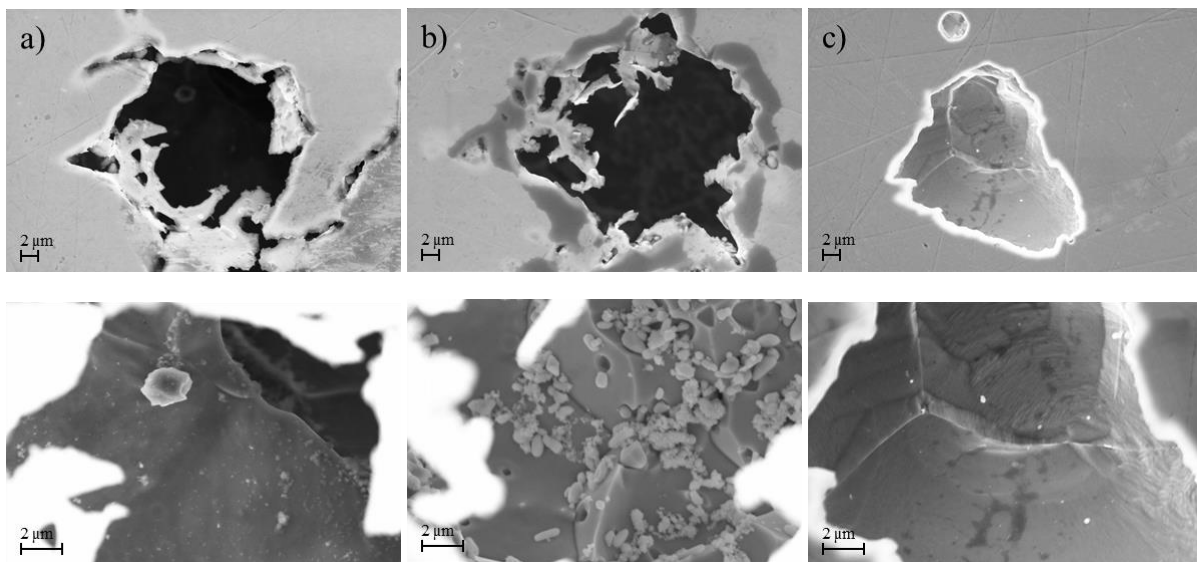


Abb. 5: REM-Aufnahme: Lochkorrosion der nichtrostenden Stähle bei 500 mg/l Cl⁻, 75 mg/l H₂O₂, 30 °C und unterschiedlichen Vergrößerungen a) 1.4510, b) 1.4016 und c) 1.4301 bei 2500x (oben) und 6000x-Vergrößerung (unten)

Auf Basis der Stromdichte-Potentialkurven können keine Aussagen bezüglich der Lochanzahl und -geometrie getroffen werden, da die Auswertung der Kurven nur bis

zum Lochkorrosionspotential erfolgt. Um die Korrosionsschäden der Lochkorrosion näher zu untersuchen, sollen potentiostatische Versuche im Bereich des Lochkorrosionspotentials durchgeführt werden. Mithilfe des Laserscanningmikroskops (LSM) werden Lochanzahl, -tiefe und -umfang bestimmt. Für die LSM-Untersuchung werden die Proben aus den potentiodynamischen Polarisationsmessung vorab ultraschallbehandelt (für 5 min bei 45 kHz in VE-Wasser), mit dem Ziel, die vorhandenen brüchigen Lochränder vom Werkstoff abzulösen. Die Ausprägung der Löcher ist bei gleichen Versuchsparametern in Abhängigkeit der Stähle in ihrer Anzahl und Größe sehr verschieden, was aus *Tab. 1* zu entnehmen ist. Anhand der ermittelten Lochanzahl und -geometrie kann abgeleitet werden, dass der Masseverlust durch die korrosive Schädigung beim 1.4301 am geringsten und beim 1.4016 am höchsten ausfällt.

Tab. 1: Ergebnisse der LSM-Untersuchung an jeweils drei Proben je Stahlgüte bei 500 mg/l Cl⁻, 75 mg/l H₂O₂ und 30 °C

| | 1.4510 | 1.4016 | 1.4301 |
|---|---------------|---------------|---------------|
| <i>Lochanzahl min.–max.</i> | 0–2 | 1–11 | 1–3 |
| <i>Durchschnittliche Lochumfang [μm]</i> | 154 | 117 | 80 |
| <i>Lochumfang min.–max. [μm]</i> | 107–218 | 47–156 | 23–133 |
| <i>Durchschnittliche Lochtiefe, gemessen anhand des tiefsten Linienprofils [μm]</i> | 48 | 47 | 21 |

4 Schlussfolgerungen

Insgesamt zeigt sich, dass eine Erhöhung der Cl⁻-Konzentration im Elektrolyt einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Stähle zur Folge hat. Ist im Cl⁻-haltigen Elektrolyt kein H₂O₂ vorhanden, so erweist sich der austenitische Stahl hinsichtlich des Lochkorrosionspotentials und der Potentialdifferenz als der Korrosionsbeständigste. Unter Zugabe von H₂O₂ stellt sich jedoch der Ferrit (1.4510) als der beständigste der drei untersuchten Werkstoffe gegenüber Lochkorrosion heraus. Eine Zugabe von H₂O₂ führt generell zu einer starken Verschiebung des Korrosionspotentials hin zu höheren Werten, während das Lochkorrosionspotential nur geringfügig beeinflusst wird. Somit ergibt sich eine Verminderung der Korrosionsbeständigkeit auf-

grund der Abnahme der Potentialdifferenz. Wird jeweils ein nichtrostender Stahl betrachtet, zeigt eine Erhöhung der H₂O₂-Konzentration von 75 mg/l auf 300 mg/l bei einer identischen Cl⁻-Konzentration keinen signifikanten Einfluss auf die Potentialdifferenz. Die mikroskopischen Untersuchungen geben erste Hinweise darauf, dass die verschiedenen Ausscheidungen in den nichtrostenden Stählen einen wichtigen Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die Schädigungsmechanismen besitzen. Es zeigt sich, dass der Austenit (1.4301) wenige und kleine Löcher besitzt, während der Ferrit (1.4510) viele und große Löcher aufweist.

Danksagung

Unser besonderer Dank gilt der Förderung des Projektes “Centrum für interdisziplinäre Materialforschung und Technologie - CiMT“ durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung - EFRE (EFRE-1803FI12).



Literatur

- [1] Norm DIN EN 10088-1: Nichtrostende Stähle –Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle; Deutsche Fassung. 2014. Berlin: Beuth Verlag.
- [2] Kämmerer, S.: Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der chemischen Oberflächenzusammensetzung von Chromstählen. Dissertation, Universität Augsburg, 2012.
- [3] Kiremit, S., Stallmeier, Y., Klöcker, M., Kordisch, T.: Analyse des Korrosionsverhaltens von nichtrostenden Stählen in wässrigen Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung. DVM-Tagung Werkstoffprüfung 2020, im Druck.
- [4] Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment. Untersuchungsverfahren - Meßtechnik - Aussagen. 2. Aufl. Weinheim VCH Verlag, 1990. – ISBN 3-527-28156-8
- [5] Song, T., H., Kim, I., S.: Effects of H₂O₂ on the corrosion behavior of 304L stainless steel. J. Korean Nuclear Society, Vol.27 No.4 (1995), S. 453–462.

Autorenanschriften

Sinan Kiremit M.Sc., Dipl.-Ing.(FH) Michaela Klöcker, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kordisch

Fachhochschule Bielefeld

Bielefelder Institut für Angewandte Materialforschung (BifAM)

Interaktion 1

33619 Bielefeld

Telefon: 0521-106 70716

Telefax: 0521-106 1570716

E-Mail: sinan.kiremit@fh-bielefeld.de, michaela.klöcker@fh-bielefeld.de, thomas.kordisch@fh-bielefeld.de

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Hütten

Universität Bielefeld

Fakultät für Physik, Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen

Universitätsstraße 25

33615 Bielefeld

Telefon: 0521-106 5418

Telefax: 0521-106 6046

E-Mail: huetten@physik.uni-bielefeld.de