

Prom.-Nr. 2188

BEITRÄGE

zur Frage der

Anfälligkeit von 18/8-Stählen

zu

interkristalliner Korrosion

von der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung

DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

JULES R. MANGEN, Dipl. Ing.-Chem.

mit besonderer Ausbildung in metallurgischer Richtung,
luxemburgischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. TRÜMLER

Buchdruckerei Aug. Wagner, Esch-Alzette

1953

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger,
bin ich zu Dank verpflichtet für die wertvollen Anregungen bei
der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation.

Meinen Eltern gewidmet

Curriculum vitae

Ich wurde am 6. Juni 1920 in Kayl (Luxemburg) geboren. Dasselbst besuchte ich während 7 Jahren die Primärschule. Das Gymnasialstudium absolvierte ich in Frankreich und bestand erfolgreich den ersten Teil der Reifeprüfung (Baccalauréat) in Nancy im Juni 1939, den zweiten Teil (Fachrichtung Mathematik) ein Jahr später in Paris. Das Hochschulstudium begann ich Ende 1940 an der Technischen Hochschule in Aachen (Fachrichtung Eisenhüttenwesen). Nach dem dritten Semester musste ich jedoch, wegen der Kriegsergebnisse diese Studien bis Ende des Krieges unterbrechen. Im Oktober 1945 setzte ich das Studium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (Abteilung für Chemie) fort. Im Mai 1948 erhielt ich das Diplom eines Ingenieur-Chemikers mit Spezialausbildung in Metallurgie. Im November 1948 begann ich mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger, Direktor der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in Zürich. Die Fertigstellung der Arbeit wurde durch eine längere Erkrankung verzögert; die Doktorprüfung bestand ich erfolgreich im Juli 1952.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	IX
I. Kennzeichnung der verwendeten Stahlqualitäten. Methodische Grundlagen der durchgeführten Korrosionsversuche	1
1) Zusammensetzung, Gefüge und Struktur der verwendeten Stahlsorten	1
2) Bemerkungen zu den verwendeten Ätzverfahren	2
a) Lösungen für gewöhnliches Ätzen	2
b) Lösungen bei elektrolytischer Ätzung	3
3) Methoden zur Prüfung der Stähle auf ihre Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion	4
a) Die von den Korrosionsmitteln allgemein zu erfüllenden Bedingungen	4
b) Bisher in der Literatur angegebene Korrosionslösungen	5
c) Bei den eigenen Korrosionsversuchen angewandte Korrosionsmittel	5
3bis) Stromdichte-Potential-Kurven in ihrer Beziehung zur Anfälligkeit der 18/8-Stähle auf interkristalline Korrosion	7
a) Elektrochemisches Verhalten der 18/8-Stähle	7
b) Stromdichte-Potential-Messungen	7
c) Diskussion der aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven	9
d) Die Lage der Oxydationspotentiale passivierender Salze in Schwefelsäure-Lösungen verglichen mit den charakteristischen Potentialwerten der Stromdichte-Potential-Kurven und die Eignung der betreffenden Lösungen zur Prüfung austenitischer Stähle auf ihre Neigung zu Kornzerfall	13

4) Besondere Methodik der durchgeführten Korrosionsversuche	14
5) Versuche zum Nachweis einer Anfälligkeit zu Kornzerfall und zur quantitativen Beurteilung des bestehenden Anfälligkeitsgrades	15
a) qualitative Beobachtungen	15
b) quantitative Beobachtungen	16
c) Kinetik des interkristallinen Korrosionsverlaufes in der $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, verfolgt an Hand der Zunahme des elektrischen Widerstandes	19

II. Beurteilung der einzelnen Stahlorten auf ihre Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion im unverformten Zustand . 21

1) Thermische Behandlung	21
2) Gefügeverhältnisse der thermisch verschieden behandelten Stahlproben	21
3) Orientierende Prüfung der nachbehandelten Stähle auf ihre Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion mit dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test	24
4) Beurteilung der Anfälligkeit zu Kornzerfall bei den einzelnen Stahlorten auf Grund der Zunahme des elektrischen Widerstandes nach vorangehender Behandlung im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test	29
5) Beurteilung der Neigung zu interkristalliner Korrosion auf Grund der Gewichtsverluste, wie sie sich an verschieden sensibilisierten Stahlproben beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test ergaben	47
6) Einfluss der Temperatur des dem Sensibilisieren vorangehenden Abschreckens auf den Verlauf der interkristallinen Korrosion durch $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung	50
7) Chemische Zusammensetzung der beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test in Lösung gehenden Stahlteile	51
8) Elektrochemisches Potential des durch vollkommenen Kornzerfall erhaltenen Stahlpulvers	55
9) Röntgenfeinstruktur der durch Sensibilisieren des Stahls sich bildenden Ausscheidungen	55
10) Über den Mechanismus der interkristallinen Korrosion	57

11)	Prüfung von 18/8-Stählen auf Kornzerfall beim Angriff durch kochende 65% Salpetersäure	61
12)	Prüfung der verschiedenen Stähle auf ihre Neigung zu interkristalliner Korrosion bei einem Angriff durch andere Korrosionsmittel	70
	Versuche mit reinen Schwefelsäure-Lösungen	70
	Versuche mit Phosphorsäure	77
	Versuche mit Schwefelsäure-Lösungen unter Zusatz von Kaliumbichromat	78
III. Einfluss der Kaltverformung auf die gleichmässige Oberflächenabtragung sowie auf die interkristalline Korrosion		81
1)	Einfluss der Kaltverformung auf die Struktur des 18/8-Stahls	81
2)	Elektrochemisches Verhalten des kaltverformten, jedoch nichtsensibilisierten 18/8-Stahls	83
	Korrosionsversuche mit verschiedenen kaltgestauchten Proben in Schwefelsäure-Lösungen verschiedener Konzentration	84
3)	Einfluss einer nach dem Sensibilisieren vorgenommenen Kaltverformung auf die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion	86
4)	Einfluss einer vor dem Sensibilisieren stattfindenden Kaltverformung auf die nachträglich sich ergebende Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion	93
5)	Prüfung eines zunächst verschieden kaltverformten und nachträglich verschieden sensibilisierten Stahls mit dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test	94
6)	Mikroskopische Prüfung auf Kornzerfall verschieden kaltverformter und nachträglich verschieden sensibilisierter Stähle in kochender Salpetersäure	97
7)	Wirkung einer Nachsensibilisierung auf einen zunächst sensibilisierten und nachträglich kaltverformten Stahl	97
8)	Wirkung einer Tiefkühlung in flüssiger Luft auf die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion	100
Zusammenfassung		103

Leer - Vide - Empty

EINLEITUNG

Neben den zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften der 18/8-Cr/Ni-Stähle bildet deren Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion, falls sie Temperaturen im Bereiche von 500 bis 350° C ausgesetzt waren, einen entschiedenen Nachteil, welcher die Verwendbarkeit legierter Stähle von diesem Typus in mehrfacher Beziehung beeinträchtigt. Nicht von ungefähr ist daher diese seit längerer Zeit bekannte Erscheinung in zahlreichen Arbeiten eingehend studiert und auch theoretisch verfolgt worden, so vor allem durch die grundlegenden Untersuchungen von Strauss, Skotty und Hinüber, von Rollason, von Bain, Aborn und Rutherford sowie von Houdrement und Schafmeister. Den erstgenannten Autoren ist die Erklärung der Anfälligkeit der 18/8-Stähle zu interkristalliner Korrosion nach einer sensibilisierenden Wärmebehandlung durch die auch heute noch weitgehend anerkannte sog. „Cr-Verarmungstheorie“ zu verdanken. Wenn derzeit das Problem, eine Neigung von 18/8-Stählen zu Kornzerfall zu verhüten, auch als praktisch gelöst gelten kann (nämlich durch Zugabe von Ti oder Nb als sog. Karbidbildner), so sind weitere Versuche über die Korrosionsbeständigkeit verschieden behandelter 18/8-Stähle auch heute noch durchaus am Platze, insbesondere solche, welche sich mit der Möglichkeit einer quantitativen Beurteilung des Ausmasses einer interkristallinen Korrosion sowie mit dem Einfluss, den eine Kaltverformung auf diese ausübt, befassen. Bei der Durchführung seiner Studie über eine Reihe von Fragen auf dem Gebiet der Korrosionsbeständigkeit der 18/8-Stähle haben die Herren P. D. Dr. W. Epprecht, Dr. J. Friedli und Dr. A. Bukowiecki den Verfasser mehrfach mit Rat und Tat unterstützt, wie ihm Herr Professor Dr. R. Durrer die Ausführung der zahlreichen Versuche durch Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Laboratorium erleichterte.

Nichtrostende Stähle vom Typus 18/8-Cr/Ni gehören zu den austenitischen Stählen, und zwar zu jener technisch besonders interessanten Gruppe, welche sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit auszeichnet. Ihr erster Vertreter ist der seit 1912 bekannte V2A-Stahl von Krupp mit 18% Chrom und 8% Nickel. Spätere Entwicklungen führten in Anpassung an besondere Verwendungszwecke zu mehreren Varianten, diese vor allem darin gekennzeichnet, dass ihnen mehr oder weniger grosse Zusätze von Molybdän bezw. Kupfer zulegiert werden.

Das Höchstmass an Korrosionsbeständigkeit besitzt der 18/8-Stahl nach Erhitzen bei 1050° C und nachfolgendem Abschrecken in Wasser, indem damit ein homogenes, von jeglichen Ausscheidungen freies Austenitgefüge erzielt wird. Anlassen im Temperaturbereich von 500 bis 850° C bedingt im Zusammenhang mit Karbidausscheidungen vorab an den Korngrenzen Veränderungen, welche den Stahl gegen interkristalline Korrosion, oft auch Kornzerfall genannt, anfällig machen.

Korrosionsversuche verfolgen allgemein ein doppeltes Ziel: Einerseits werden sie vorgenommen, um Einblick in den eigentlichen Mechanismus der verschiedenen, in manchem durchaus individuell gearteten Korrosionsvorgänge zu erhalten, wozu die Prüfbedingungen aus naheliegenden Gründen so einfach wie möglich gewählt werden. Oder aber es sollen Korrosionsversuche unmittelbar die Beständigkeit eines Materials gegen bestimmte Korrosionsmittel oder die Aggressivität eines gegebenen korrosiven Mediums auf verschiedene Werkstoffe beurteilen lassen. In diesen bereits unter den Gesichtspunkten der Praxis stehenden Fällen werden die Korrosionsversuche sehr oft möglichst den praktischen Betrieb nachahmen wollen, allgemein also unter weit komplexeren Verhältnissen durchgeführt werden. Bei der Bewertung der Korrosionseffekte wird eine bloss qualitative Beurteilung lediglich die makroskopisch und mikroskopisch erkennbaren Veränderungen des Materials durch die Korrosionsbehandlung betrachten, eine quantitative Erfassung dagegen vor allem bei gleichmässigem Abtrag sich in erster Linie auf die Gewichtsveränderungen, welcher die Prüfkörper durch die Korrosion erfahren, stützen. Daneben gestatten etwa Potentialmessungen zu entscheiden, ob ein in ein bestimmtes Medium getauchtes Metall angegriffen wird oder aber eine Hemmung des Angriffs stattfindet, ein im Laufe der Zeit ansteigendes Potential auf eine Passivierung, ein fallendes Potential dagegen auf ein Fortschreiten der Korrosion hinweist. Wertvolle Anhaltspunkte über den zeitlichen Korrosionsverlauf vermag sodann die Veränderung des elektrischen Widerstands zu geben, wie das Folgende eindrucklich zeigen wird.

Die chemische Widerstandsfähigkeit nichtrostender Stähle beruht darauf, dass durch geeignete Legierungszusätze die Neigung des Eisens zur Passivierung beträchtlich erhöht wird. Wenn auch die Meinungen über das Wesen dieser Passivierung noch geteilt sind, dürfte doch die Auffassung, dass sie mit der Bildung einer schützenden Oxydhaut zusammenhängt, allgemein anerkannt werden, insbesondere nachdem es U. R. Evans gelang, den auf der Eisenoberfläche vorhandenen Oxydfilm zu isolieren und direkt sichtbar zu machen. Aus Untersuchungen von E. Rupp und E. Schmid scheint hervorzugehen, dass die Dicke dieser Schichten höchstens 10^{-7} cm beträgt, während F. Krüger und E. Nähring

die auf passivem Eisen-, Nickel- und Chrompulver bestehenden Oxydfilme gar als dünner denn 10^{-7} cm betrachten. Darnach ist zu erwarten, dass die nichtrostenden Stähle unter solchen Bedingungen hinreichend beständig sein werden, welche die Ausbildung eines dichten Oxydfilms zulassen, dagegen nur mehr oder weniger beständig, sobald die Entstehung der Oxydhaut verhindert oder eine bereits gebildete ganz oder lokal zerstört wird. Aus dieser allgemeinen Betrachtung folgt bereits, dass die chemische Beständigkeit nichtrostender Stähle in aggressiven Reduktionsmitteln und H_2 entwickelnden Säuren wie gegenüber allen andern Agenzien, welche den Schutzfilm örtlich zerstören, nicht ausreichen wird, während, da die Bildung und Erhaltung des Oxydfilms begünstigend, oxydierende Säuren (etwa Salpetersäure) und neutrale oder schwach alkalische Lösungen nichtrostende Stähle nicht wesentlich angreifen werden. Ferner muss es gelingen, durch Zusatz von Oxydationsmitteln zu an sich aggressiven Medien den Angriff herabzusetzen oder gar völlig zu verhindern.

Leer - Vide - Empty

I. KENNZEICHNUNG DER VERWENDETEN STAHLQUALITÄTEN. METHODISCHE GRUNDLAGEN DER DURCHGEFÜHRTEN KORROSIONSVERSUCHE.

1. Zusammensetzung, Gefüge und Struktur der verwendeten Stahlsorten.

Zur Ausführung der Korrosionsversuche wurden eine Reihe Stähle vom Typus 18/8 Cr/Ni mit jenen Zusatzelementen verwendet, welche eine besonders günstige oder aber eine ausgesprochen ungünstige Wirkung auf die Anfälligkeit eines Stahls gegen interkristalline Korrosion ausüben. Die Gehalte an den Hauptlegierungsbestandteilen Chrom und Nickel lagen zwischen 17,8 und 19,9% bzw. zwischen 7,8 und 9%. Vor allem kommt als die Korrosionsanfälligkeit begünstigend Kohlenstoff in Frage, weshalb Proben mit C-Gehalten von 0,05, 0,08, 0,13% in die Untersuchung einbezogen wurden. Weiter musste die Wirkung von Titan als starkem Karbidbildner und von Molybdän, dessen Einfluss korrosionstechnisch allgemein äusserst günstig ist, interessieren. Tabelle I gibt die Zusammensetzungen der einzelnen, von uns fertig bezogenen Stahlqualitäten.

Tabelle I

Stahl ¹⁾	Cr ^o / _o	Ni ^o / _o	Si ^o / _o	Mn ^o / _o	C ^o / _o	Ti ^o / _o	Mo ^o / _o
1	18,5	9,0	0,8	0,5	0,13	—	—
2	18,36	8,88	0,18	0,31	0,08	—	—
3	17,90	7,60	0,45	0,31	0,08	—	—
4	17,72	8,17	0,32	0,30	0,06	0,14	—
5	18,37	8,40	0,24	0,29	0,05	—	2,50
6	19,87	7,83	0,24	0,46	0,06	—	2,44

Sämtliche Stähle waren warmgewalzt und bei 1050° C in Wasser abgeschreckt worden; die im Einzelfall bestehenden Gefügeverhältnisse lassen sich kennzeichnen wie folgt:

¹⁾ Diese Bezeichnungen der einzelnen Stahlqualitäten werden in allen folgenden Teilen der Arbeit verwendet.

- Stähle 1, 2, 3 : homogene austenitische Phase, einzelne nicht gelöste Karbide und Schlackeneinschlüsse. Durchschnittskorngrösse $1,2 \cdot 10^{-2}$ cm
- Stahl 4 : Grundmasse austenitisch, in dieser regelmässig verteilte Ferritinseln, Karbide zahlreicher vorhanden als bei den Stählen 1—3. Mittlere Korngrösse $0,9 \cdot 10^{-2}$ cm
- Stahl 5 : Grundmasse austenitisch, langgestreckte Ferritinseln, vornehmlich in den Austenitkorn Grenzen, Karbidteilchen seltener als bei den Stählen 1—3. Mittlere Korngrösse $1,4 \cdot 10^{-2}$ cm
- Stahl 6 : Grundmasse : Mischgefüge Austenit-Ferrit (20-30%), gestreckte zeilenartige Kornstruktur beider Phasen, einzelne Ausscheidungen im ferritischen Teil. Mittlere Austenitkorngrösse $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm. Mittlere Ferritkorngrösse 10^{-3} cm.

In Röntgendiagrammen, angefertigt nach der Rückstrahlmethode unter Verwendung einer Halbzylinderkamera, ergaben

- Stähle 1, 2, 3, 5, : lediglich die Austenitinterferenzen (311) β , (220) α , (220) β . und keinerlei Anzeichen von Ferritlinien ;
- Stahl 4 : dagegen die nämlichen Austenitinterferenzen und diesen überlagert, deutlich verwaschen, die Ferritlinien (211) α (mittelstark) (211) β , (200) α , (schwach) ; schliesslich
- Stahl 6 : Austenit- und Ferritlinien, beide Interferenzsysteme mit beträchtlicher Intensität.

Härtebestimmungen nach Vickers lieferten folgende Werte :

Für die Stähle 1, 2, 3, 5, bei 1050° C geglüht und hernach in Wasser abgeschreckt, eine durchschnittliche Härte von 180, für Stahl 6 endlich 215 Vickers-Einheiten.

2. Bemerkungen zu den verwendeten Ätzverfahren.

Die verschiedenen, von uns angewandten Ätzmethoden bedürfen einer eingehenderen Betrachtung, da sie für die Beurteilung der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit von besonderer Bedeutung sind ; sie hatten bei unseren Versuchen allgemein der optimalen „Entwicklung“ dreier Gefügebestandteile (nämlich Austenit, Ferrit und allfälliger Karbide) zu dienen.

Entgegen der sonst üblichen Ätzung austenitischer Stähle mit Gemischen von Salzsäure und Salpetersäure, bei elektrolytischen Ätzverfahren mit 10% Oxalsäurelösung unter anodischer Schaltung der Schliffprobe (damit zunächst das Karbid, nach längerer Zeit das Austenitgefüge zu entwickeln), wurde im Rahmen dieser Arbeit vorgegangen wie folgt :

a) Lösungen für gewöhnliches Ätzen.

Königswasser-Glycerin-Mischung 1 : 1, um mit der Zugabe von Glycerin eine Abstumpfung der Säurewirkung zu bewirken, so dass je nach der Ätzdauer die verschiedenen Gefügebestandteile sich nacheinander entwickeln lassen.

Liegt der Stahl im abgeschreckten Zustande vor, sind daher die Korngrenzen frei von irgendwelchen Ausscheidungen, so wird das Gefüge — dieses dann entweder nur aus Austenit oder aus Au-

stenit und Ferrit bestehend — bei derartigem Ätzen dadurch sichtbar, dass die einzelnen Körner je nach ihrer kristallographischen Orientierung verschieden stark angegriffen werden, die Austenit-Körner allgemein etwas schneller als jene des Ferrits. Die Austenitkorngrenzen treten selbst nach vollzogener Ätzung nur undeutlich hervor, besser dagegen die Grenzen zwischen Austenit- und Ferrit-Kristallen. Daneben wurden Ätzungen mit konzentrierter Salzsäure unter Zugabe verschiedener Mengen konzentrierter Salpetersäure versucht, wobei sich ein Gemisch mit $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 6 : 1$ für den „Austenit-Ferrit“-Nachweis als besonders geeignet erwies, indem dabei lediglich der Austenit angegriffen wird, die Salpetersäure den Ferrit passiviert.

Der im sensibilisierten Zustande in Form von Karbiden vorhandene, weitere Gefügebestandteil findet sich als Produkt von Ausscheidungsvorgängen vornehmlich in den Austenitgrenzen, dann aber auch in den Korngrenzen zwischen Austenit- und Ferrit-Körnern wie sogar in den Ferritkörnern selber. Wenn auch die Korngrenzen von jedem Ätzmittel bevorzugt angeätzt werden, so bewährte sich hierfür die Königswasser-Glycerin-Mischung am besten, wobei sich durch Zugabe von etwas Kupferchlorid der Angriff praktisch auf die Korngrenzen lokalisieren liess. Die Karbide sind je nach der gewählten thermischen Behandlung (siehe S. 22) mehr oder weniger leicht zu erkennen.

Das bekannte und häufig benützte Ätzmittel für den Karbidnachweis von Murakami (bestehend aus: 10 g Kaliumferrizyanid + 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm kochendem Wasser) erwies sich für unsere Zwecke als zu wenig empfindlich, und zwar sowohl bei höheren Kohlenstoffgehalten als auch, wenn die Stähle länger angelassen worden waren. Wird endlich schwefelsaure Kupfersulfatlösung: 15% H_2SO_4 + 10% CuSO_4 + 75%* Wasser verwendet, so werden die Austenitkorngrenzen zwar nach stundenlangem Kochen als fadendünne Linien sichtbar, ohne dass dabei jedoch die Karbide als solche zu erkennen wären.

b) Ätzlösungen bei elektrolytischer Ätzung.

Elektrolytische Ätzung erwies sich allgemein als vorteilhafter, und zwar sowohl für die Unterscheidung von Austenit gegenüber Ferrit als für den Nachweis der Karbide — dieser Vorteil allgemein darauf beruhend, dass ausser der spezifischen Wirkung verschiedener Elektrolyte noch durch Änderung von Stromdichte und Ätzdauer die Ätzbedingungen sich den besonderen Verhältnissen optimal anpassen und hernach leicht mit der erforderlichen Genauigkeit einhalten lassen.

Nach unsern Erfahrungen greifen Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure selbst bei gehöriger Verdünnung die

* Alle %-Angaben bedeuten stets Gew. %.

Stähle derart intensiv an, dass Stromstärke und Ätzdauer nur schwierig zu regeln sind. Demgegenüber sind schwache organische Säuren entschieden vorteilhafter, so z. B. 10% Oxalsäure, vor allem geeignet für die Unterscheidung von Ferrit und Austenit (Ferrit wird dabei schneller angegriffen als Austenit, praktisch gleichzeitig findet die Entwicklung der Karbide statt; Klemmspannung: 6 Volt, Stromdichte: 200 mA/cm^2 , Ätzzeit: etwa 1—2 Minuten). Ein Ätzen mit Salzlösungen verlangt allgemein eine längere Ätzdauer, so dass sich hier Überätzungen leichter vermeiden lassen. Eine 10% Ammoniumnitratlösung mit 6 Volt Klemmspannung und 100 mA/cm^2 Stromdichte ätzt Ferrit entschieden stärker als Austenit, wobei zugleich allfällige Karbide deutlich sichtbar werden.

Ein Ätzen mit 10% Natriumcyanidlösung, verwendet bei 6 Volt und 200 mA/cm^2 , bewährte sich besonders für eine kurzzeitige Entwicklung der Karbide allein, und zwar sowohl an den Korngrenzen als auch an den Gleitlinien, insofern vor dem Sensibilisieren eine Kaltverformung vorgenommen worden war; ein Angriff des Ferrits und Austenits macht sich bei diesem Ätzmittel erst nach 5 bis 7 Minuten bemerkbar.

3. Methoden zur Prüfung der Stähle auf ihre Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion.

a) Die von den Korrosionsmitteln allgemein zu erfüllenden Bedingungen.

Soll ein Korrosionsmittel sich zur Erzielung lokaler, interkristalliner Angriffe eignen, so ist hierfür eine sehr geringe Wasserstoffionenkonzentration erste Voraussetzung, da es andernfalls zu einer wesentlichen Oberflächenkorrosion kommt (bei grösseren Wasserstoffionenkonzentrationen ist dagegen deren Wirkung durch oxydierende Zusätze abzuschwächen). Elektrochemisch ausgedrückt bedeutet dies, dass das Korrosionsmittel den Stahl in den interkristallinen Korrosion nichtanfälligen Zustand passivieren soll, indem das Oxydationspotential der angreifenden Lösung ausreichen muss, um den Stahl in den Potentialbereich seines passiven Zustandes zu polarisieren. Dabei muss auch im sensibilisierten Zustand dieser passive Zustand für das Korn selber erhalten bleiben, während dann die Korngrenzen ihrerseits nicht mehr passivierbar sind. Da während des Korrosionsvorganges das Oxydationsmittel infolge der chemischen Reaktion mit der unedleren Korngrenzsubstanz laufend verbraucht wird, muss es naturgemäss im Korrosionsmittel in hinreichender Menge vorhanden sein. Ferner darf sein Oxydationspotential bei der Reduktion die untere Grenze des passiven Potentialbereiches des Stahles (nachstehend als Aktivierungspotential bezeichnet, siehe S. 10) nicht unterschreiten, auf alle Fälle nicht vor Beendigung

des Korrosionsversuches, da andernfalls auch das Korn aktiviert und damit ein simultaner Kristall- und Korngrenzenangriff sich ergeben würde.

b) Bisher in der Literatur angegebene Korrosionslösungen.

Nach den in der Literatur enthaltenen Hinweisen sollen an Stählen der hier interessierenden Art Kornzerfall hervorrufen: Lösungen von Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, schwefliger Säure, dazu auch stark verdünnte Lösungen von Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Gleichartige Wirkungen wurden durch Nitrat- und sauer reagierende Sulfat-Lösungen (wie z. B. Aluminium- und Zinksulfat) erzeugt, während als Lösungen, die mit passivierenden Zusätzen interkristalline Korrosion bewirken, etwa Salzsäure mit Wasserstoffsuperoxyd oder Mischsäuren wie Schwefelsäure mit Salpetersäurezusatz erwähnt werden. Als besonders wirksam hat sich Schwefelsäure mit Kupfersulfatzusatz erwiesen und es wird diese, sog. Strauss'sche oder Hatfieldsche Lösung seit 1930 weit bevorzugt zur Prüfung legierter Stähle auf ihre Neigung zu interkristalliner Korrosion verwendet. Dabei wird die besondere Zusammensetzung der Lösung etwas verschieden gewählt, schwankt allgemein zwischen 9—16% Schwefelsäure und 2—15% Kupfersulfat. In neuerer Zeit wird daneben, speziell in amerikanischen Laboratorien, vielfach auch eine 65%, kochende Lösung von Salpetersäure zur Prüfung auf Kornzerfall durch interkristalline Korrosion herangezogen.

c) Bei den eigenen Korrosionsversuchen angewandte Korrosionsmittel.

Die unsererseits als Korrosionsmittel verwendeten Lösungen bestanden aus: Schwefelsäure, und zwar von verschiedener Konzentration entweder in Stickstoffatmosphäre oder in Luft, Schwefelsäure mit Kupfersulfatzusatz, Schwefelsäure mit Kaliumbichromatzusatz, 65% Salpetersäure, Phosphorsäure verschiedener Konzentrationen.

Auf Grund orientierender Versuche erwies sich die H_2SO_4 - CuSO_4 -Lösung als empfindlichstes Reagens für den Nachweis einer Anfälligkeit austenitischer Stähle zu interkristalliner Korrosion, weshalb dieses bei der Grosszahl unserer Versuche Anwendung fand. Um die optimale H_2SO_4 -Konzentration zu eruieren, wurden nachstehende Versuche mit H_2SO_4 -Konzentrationen von 5, 10, 15, 20 und 25% bei durchwegs 10% CuSO_4 ausgeführt (es soll nämlich der Kupfersulfatgehalt möglichst hoch gewählt werden, damit dieser nicht ein gewisses Minimum unterschreitet, wenn während des Korrosionsvorganges Kupferabscheidungen stattfinden sollten), wobei Proben von Stahl, nachdem sie bei 650° C

zu interkristalliner Korrosion nicht sicher unterscheiden lassen. Was endlich die besondere Wirkung des Kupfersulfats als Passivierungsmittel für den 18/8-Austenitkristall anbetrifft, lässt sich diese auf elektrochemischem Wege erklären, wie es die entsprechenden Untersuchungen des nächsten Abschnitts belegen.

3 bis. Stromdichte-Potential-Kurven in ihrer Beziehung zur Anfälligkeit der 18/8-Stähle auf interkristalline Korrosion.

a) Elektrochemisches Verhalten der 18/8-Stähle.

Die Entwicklung der verschiedenen Typen von 18/8-Stählen und deren geeignete Auswahl für die verschiedenen Verwendungszwecke in der Technik setzen die genaue Kenntnis ihrer chemischen Eigenschaften voraus, und zwar umso mehr, als in diesem Falle die Möglichkeiten zu einer Wechselwirkung zwischen Stahl und korrodierendem Angriffsmittel weit vielseitiger sind als im Falle anderer Legierungen: So können 18/8-Stähle mit Säuren wie Zink unter Freiwerden von Wasserstoff reagieren, dann wieder gegenüber Säuren unangreifbar wie Platin sein oder aber ähnlich dem Kupfer sich in sauerstoffliefernden Säuren unter direkter Oxydation lösen. Im folgenden soll unter Anwendung neuzeitlicher Methoden der Korrosionsforschung, ihrerseits geeignet für eine Erklärung der Passivierbarkeit der 18/8-Stähle, den Zusammenhängen zwischen der Neigung zu interkristalliner Korrosion und dem elektrochemischen Verhalten nachgegangen werden.

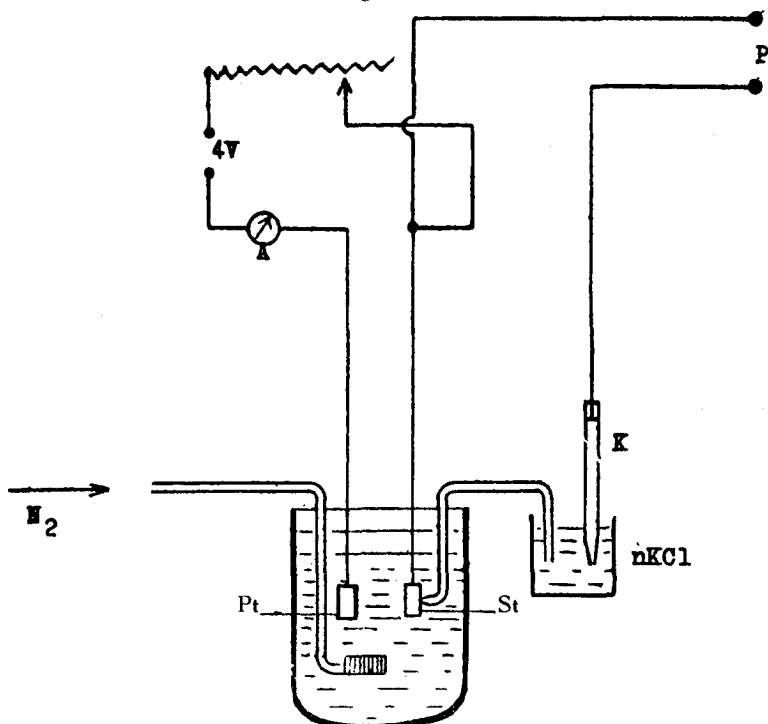
b) Stromdichte-Potential-Messungen.

Die passivierende Wirkung von Säuren beruht auf deren Oxydationsvermögen, dessen Stärke sich an Hand des Oxydationspotentials beurteilen lässt. Um mittels einer Säure einen Stahl passivieren zu können, muss deren Oxydationspotential einen bestimmten Mindestwert, nämlich das Passivierungspotential des betreffenden Stahles, überschreiten. Das Oxydationspotential einer Säure bzw. des zusätzlichen Oxydationsmittels kann aber auch für eine Passivierung zu hoch sein, dann nämlich, wenn das Sauerstoffangebot derart gross wird, dass ein Angriff des Stahles unter direkter Oxydation möglich wird, dieser dementsprechend in Form hochwertiger Ionen in Lösung geht.

Statt für verschieden konzentrierte Lösungen die sich am Stahl gegenüber der einzelnen Lösung einstellenden Potentiale zu messen, kann die Wirkung verschieden hoher Oxydationspotentiale auch anhand von Stromdichte-Potential-Kurven verfolgt werden. Diese werden in der Weise erhalten, dass eine Stahlelektrode mit einer Hilfselektrode (Platin) zu einer elektrolytischen Zelle geschaltet und an diese mit der Stahlelektrode als Anode steigende Spannung gelegt wird, um hernach die an der Stahlelektrode eintretenden Potentialänderungen und die Stärke des durch die Zel-

le fließenden Stromes zu bestimmen (die von uns für die Messungen zusammengestellte Apparatur zeigt das Schema der Fig. 2).

Figur 2



P : Potentiometer, A : Ampèremeter, St : Stahlprobe, Pt : Platin,
K : Kalomelelektrode

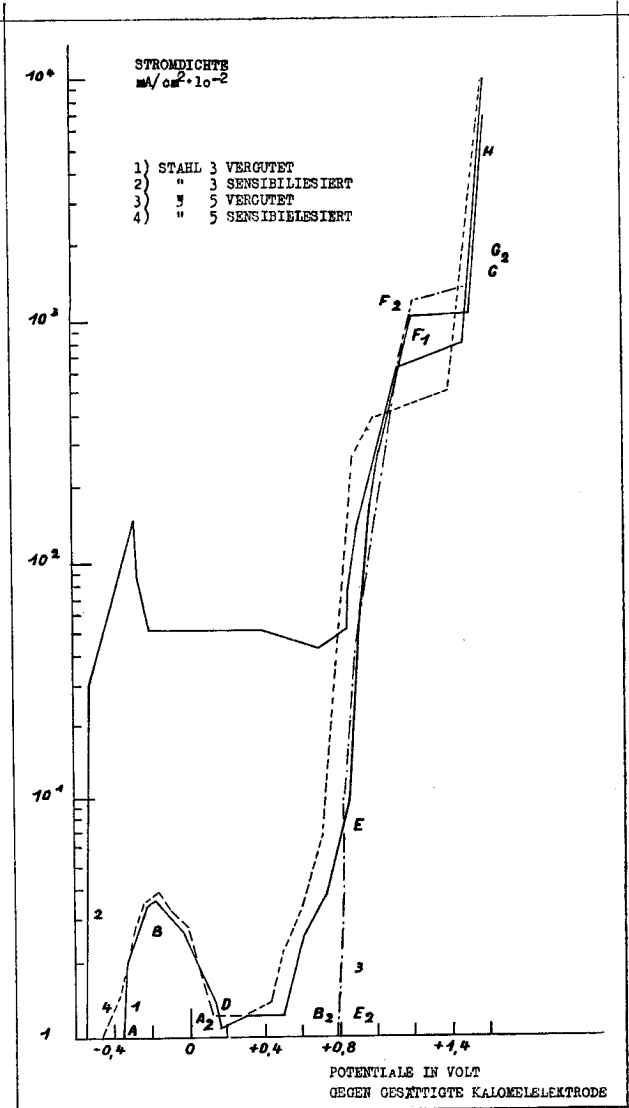
Unsere Versuche wurden in sauerstofffreier, 5% Schwefelsäurelösung durchgeführt, nach dem Einfüllen des Elektrolyten während 45 Minuten durch diesen Stickstoff geleitet, hierauf die frisch polierte Elektrode eingesetzt und nach 5 Minuten das Ruhe-Potential (Potential ohne Strombelastung) gemessen. Anschliessend wurde der Stromkreis geschlossen, an die Zelle steigende Klemmenspannung gelegt und die sich einstellenden Potentiale und Stromdichten ermittelt. Die Wartezeit zwischen der schrittweisen Erhöhung der Spannung und dem Ablesen von Stromdichte und Potentialen betrug 3 Minuten, hatten doch Vorversuche ergeben, dass sich auf diese Weise die einzelnen Potentialbereiche gegeneinander am genauesten abgrenzen lassen. Stromdichte-Potentialkurven wurden für die Stähle 3 und 5 bei $1050^\circ C$ gegläht und hernach in Wasser abgeschreckt, darnach 3 Stunden bei $750^\circ C$ angelassen und in Luft abgekühlt ermittelt,

dabei die Potentiale gegen eine gesättigte Kalomelektrode bei einer Temperatur von 19° C ermittelt.

c) Diskussion der aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven.

Stahl 3, 1050° C gegläht und hernach in Wasser abgeschreckt, in 5%iger H₂SO₄, N₂-Atmosphäre ; Fig. 3, Kurve I.

Figur 3



Bei einem unedlen Ruhepotential von $-0,11$ Volt gegen Wasserstoff geht dieser Stahl unter Wasserstoffentwicklung in Lösung; bei geschlossenem Stromkreis steigt die Stromdichte zunächst steil an, wobei der Kurvenast AB der Auflösung des Stahles unter H_2 -Entwicklung entspricht. Bei B, nämlich $+0,15$ Volt gegen H_2 , fällt die Stromdichte infolge der eintretenden Passivierung ab, während sich das Potential rasch zu edleren Werten verschiebt. Dabei wird je nach der zwischen der Einstellung der Klemmenspannung und dem Ablesen der Potentiale gewählten Wartezeit ein verschiedener Verlauf des Kurvenstücks BDE (dieses den passiven Zustand des Stahles kennzeichnend) erhalten. Wird die Klemmenspannung weiter erhöht, so ergibt sich bei E eine sprungartige Zunahme der Stromdichte, diesmal jedoch ohne merkliche Erhöhung des Potentials. Dieser Anstieg der Stromdichte geht darauf zurück, dass die Passivierung nunmehr aufgehoben ist, der Stahl dementsprechend Metallionen an die Lösung abgibt. Tatsächlich verfärbt sich denn auch die Elektrode etwas gelblich, ohne Zweifel die Folge einer Bildung höherwertiger Eisenionen und Chromsäure. Bei E ist mit $+1,07$ Volt gegen H_2 das Durchschlagpotential erreicht. Unter dem hier bestehenden, hohen Sauerstoffangebot tritt Angriff unter direkter Oxydation ein; eine anodische Sauerstoffentwicklung ist indessen erst bei F wahrzunehmen, wobei verbunden damit ein Potentialsprung nach der edlen Richtung, diesmal ohne nennenswerte Zunahme der Stromdichte, stattfindet (Kurvenstück FG). Weiteres Erhöhen der äusseren Klemmenspannung über G führt wiederum auf eine sehr rasche Zunahme der Stromdichte bei praktisch unverändertem Potential (Kurvenstück GH). Alles in allem werden somit drei verschiedene Zustände I, II und III durchlaufen und ergibt sich hieraus als elektrochemische Charakteristik des Stahles 3 in abgeschrecktem Zustand:

- Zustand I: aktiver Zustand (Kurvenstück AB), darin bestehend, dass dem Stahl durch Wasserstoffionen, welche damit die Rolle eines Oxydationsmittels übernehmen, Elektronen entzogen werden und gleichzeitig positiv geladene Ionen in Lösung gehen.
- Zustand II: passiver Zustand (Kurvenstücke BDE), hier der Stahl nunmehr gegenüber Wasserstoff ein positives Potential aufweisend, weshalb er von Schwefelsäure nicht mehr angegriffen wird. Die oxydierende Wirkung des Wasserstoffes ist jetzt zu gering, um dem Stahl negative Ladungen zu entziehen, wie denn auch der Übergang in den passiven Bereich bei etwa $+0,10$ Volt gegen H_2 liegt.
- Zustand III: oxydierender Angriff (Kurvenstück EFGH); dieser ebenfalls auch ohne Strom zu erzeugen, indem der Schwefelsäure stark oxydierend wirkende Mittel wie z. B. Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat zugesetzt werden.

Stahl 5 (Mo-Zusatz), $1050^\circ C$ gegläht und darauf in Wasser abgeschreckt, in $5\% H_2SO_4$, N_2 -Atmosphäre; Fig. 3, Kurve III.

Wie aus dem Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve zu ersehen, verändert ein Molybdän-Zusatz das elektrochemische Verhalten eines 18/8-Stahls in charakteristischer Weise: Bereits im stromlosen Zustand verhält sich dieser Stahltypus ausgesprochen edel entsprechend einem Potential von $+0,53$ Volt gegen H_2 . Nach Einschalten des Stromes stellt sich zunächst eine nur sehr geringe Stromdichte ein; trotz steigender Klemmenspannung bleibt diese vorerst konstant, während das Potential sich rasch veredelt; dann steigt jedoch die Stromdichte unvermittelt sprunghaft ohne merkliche Zunahme des Potentials, bis bei der heftigen Sauerstoffentwicklung ein starker Potentialanstieg bei nunmehr annähernd konstanter Stromdichte eintritt.

Die elektrochemische Charakteristik des Mo enthaltenden 18/8-Stahles wird demnach durch zwei Zustände I und II gekennzeichnet; der passive Bereich mit dem horizontalen Kurvenstück A_2B_2 beweist, dass das Ruhepotential in A_2 edel ist, mit dem Durchschlag des passivierenden Films (bei $1,03$ Volt gegen H_2) in E_2 setzt der oxydierende Angriff ein. Im Vergleich zu Stahl 3 besteht hier kein aktiver Zustand; während die Durchschlagspotentialwerte ungefähr gleich liegen, fallen jedoch die ihnen entsprechenden Stromdichten bedeutend höher aus, was beweist, dass der passive Zustand nicht etwas absolut Gegebenes darstellt, der Stahl 3 sich im passiven Zustand vielmehr „aktiver“ verhält als der mit Mo legierte 18/8-Stahl. Erst von E an überdecken sich die Kurven der beiden Stahltypen.

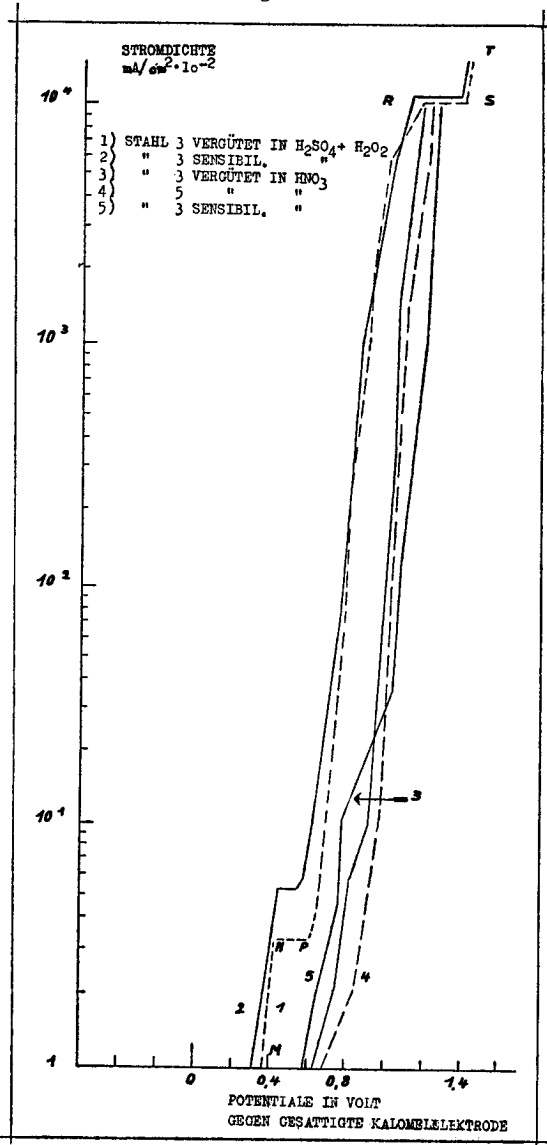
Stromdichte-Potential-Kurven in H_2SO_4 mit H_2O_2 Zugabe. Stahl 3, bei $1050^\circ C$ geglüht und hierauf in Wasser abgeschreckt, in 100 cm^3 5% H_2SO_4 und 10 cm^3 H_2O_2 (30%).

Ohne Strombelastung besitzt der Stahl zunächst ein sehr edles Potential, nämlich von $0,6$ Volt gegen H_2 (Fig. 4, Kurve I). Nach Schliessen des Stromkreises fließt ein geringer Diffusionsstrom (Kurvenstück MN), welcher mit zunehmender Klemmenspannung konstant bleibt (Kurvenstück NP), während das Potential sich nach der positiven Richtung verschiebt. Von P an ($0,86$ Volt) steigt die Stromdichte stark an, das Potential jedoch nur langsam. Erste Sauerstoffblasen sind bei einem Potential von etwa $+1,05$ Volt gegen H_2 festzustellen; es wird indessen diese Gasentwicklung mit steigender Spannung zunehmend intensiver, ist bei R mit $+1,42$ Volt bereits sehr heftig, wobei das Potential hier bei konstanter Stromdichte einen entschiedenen Sprung nach der positiven Richtung erfährt. Von S steigt die Stromdichte wiederum nahezu vertikal an.

Durch den Zusatz von H_2O_2 ergibt sich folgendes elektrochemisches Verhalten des Stahls: Passiver Bereich entsprechend dem Kurvenstück MNP, Durchschlag bei P, direkt oxydierender An-

griff im Bereich PRST. Verglichen mit dem Verhalten in H_2SO_4/N_2 -Atmosphäre wird der aktive Zustand unterdrückt, das Durchschlagspotential infolge des grösseren Sauerstoffangebots um 0,21 Volt erniedrigt, aus dem gleichen Grunde ist auch von Auge die Sauerstoffentwicklung früher wahrzunehmen.

Figur 4



Stromdichte-Potential-Kurve in oxydierender Säure, HNO_3 (65%).

Der Stahl 3, geglüht bis 1050°C , hernach in Wasser abgeschreckt, besitzt in konzentrierter Salpetersäure ein sehr edles Ruhepotential M_3 , nämlich von 0,88 Volt gegen H_2 (Fig. 4, Kurve III). Nach Schliessen des Stromkreises fliesst ein zunächst geringer Strom, der jedoch mit zunehmender Klemmenspannung rasch ansteigt, während das Potential nur mässig veredelt wird. Die Stahlelektrode färbt sich anfänglich gelb bis bräunlich, dann mehr und mehr braun, bis sich bei etwa 1,4 Volt gegen H_2 von der Elektrode dünne braune Schuppen lösen.

Der elektrochemischen Charakteristik des Stahles gegenüber konz. Salpetersäure liegt demnach ein einziger Zustand zugrunde, nämlich einzig jener eines direkt oxydierenden Angriffs. Da mit der Erhöhung des Potentials die Stromdichte unvermittelt ansteigt, ist anzunehmen, dass selbst das Ruhepotential in Salpetersäure bereits in den Bereich des oxydierenden Angriffsbereichs zu liegen kommt; jedenfalls ist es dem in Schwefelsäure gefundenen Durchschlagspotential von 1,07 Volt gegen H_2 recht nahe.

Stahl 5 mit Molybdän-Zusatz, geglüht bei 1050°C , hernach in Wasser abgeschreckt, zeigt in Salpetersäure analoges Verhalten (Fig. 4, Kurve IV). Das Ruhepotential, 0,93 Volt gegen H_2 , entspricht auch hier bereits dem Durchschlagspotential; im übrigen liegen die Kurven beider Stähle nahe beieinander und verlaufen einander ziemlich parallel.

d) Die Lage der Oxydationspotentiale passivierender Salze in Schwefelsäure-Lösungen verglichen mit den charakteristischen Potentialwerten der Stromdichte-Potential-Kurven und die Eigenschaft der betreffenden Lösungen zur Prüfung austenitischer Stähle auf ihre Neigung zum Kornzerfall durch interkristalline Korrosion.

Die Oxydationspotentiale der Lösungen A :

10% CuSO_4 + 15% H_2SO_4 + 75% H_2O

und B :

10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 15% H_2SO_4 + 75% H_2O

bezw. die Oxydationspotentiale der Stähle 3 und 5 in diesen Lösungen betragen :

für Stahl 3, geglüht bei 1050°C , hernach in Wasser abgeschreckt :
in Lösung A : 0,45 Volt gegen H_2 ,
in Lösung B : 0,82 Volt gegen H_2 ,

für Stahl 5, geglüht bei 1050°C , hernach in Wasser abgeschreckt :
in Lösung A : 0,62 Volt gegen H_2 ,
in Lösung B : 0,87 Volt gegen H_2 ,

also Werte, welche in dem passiven Bereich der Stromdichte-Potentialkurven liegen, betragen doch die Grenzwerte des passiven Zustandes bei Stahl 3 :

untere Grenze, Aktivierungspotential: 0,10 Volt gegen H_2 ,
obere Grenze, Durchschlagspotential: 1,07 Volt gegen H_2 ,

bei Stahl 5 dagegen:

untere Grenze, nicht das Aktivierungspotential: 0,53 Volt gegen H_2 ,
untere Grenze, Durchschlagspotential: 1,03 Volt gegen H_2 .

Damit ist es aber möglich geworden, auf elektrochemischem Wege eine einwandfreie Erklärung für die besondere Rolle des $CuSO_4$ als Passivierungsmittel des 18/8-Austenitkristalls zu erbringen.

Mit $K_2Cr_2O_7$ lässt sich voraussichtlich ein gleicher Passivierungseffekt nicht erzielen, da dessen Oxydationspotential in der unmittelbaren Nähe des Durchschlagpotentials liegt, sodass hier infolge der allzu kräftigen Oxydationswirkung eher ein oxydierender Angriff statt eine Passivierung zu erwarten ist. Wie aus den S. 78 geschilderten Korrosionsversuchen mit einem Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ hervorgeht, findet in der Tat ein derartiger Angriff statt, und zwar mit gleicher Intensität, unabhängig davon, ob sich 18/8-Stähle im sensibilisierten oder im nicht sensibilisierten Zustand befinden.

4. Besondere Methodik der durchgeführten Korrosionsversuche.

Alle von uns unternommenen Korrosionsversuche wurden in Erlenmeyergläsern, welche in feuerfesten Töpfen, diese mit elektrischem Widerstandsdraht umwickelt, erhitzt wurden, durchgeführt. Um die Konzentration der dabei verwendeten Korrosionslösungen möglichst konstant zu halten, wurden geeignete Rückflusskühler angebracht. Die Standarddauer der Versuche mit $CuSO_4$ - H_2SO_4 -Lösung bzw. mit Salpetersäure betrug in Abhängigkeit von dem zu erwartenden Grad der Neigung zu Kornzerfall 24 oder 48 Stunden, die Lösungsmenge pro cm^2 Stahloberfläche 30 cm^3 . Um einen weitgehend einheitlichen Ablauf des Korrosionsvorganges auch bei einer Versuchsdauer von ein bis zwei Wochen zu gewährleisten, wurden die Lösungen regelmässig nach 48 Stunden erneuert, konnte doch eine Anwesenheit grösserer oder kleinerer Mengen in Lösung gegangener Stahlkomponenten die spezifische Wirkung der Lösung im einen oder andern Sinne beeinflussen. Aus diesem Grunde, dann aber auch, um mit möglichst wenigen Korrosionszyklen auszukommen, war es im übrigen zweckmässig, die Dimensionen der Stahlproben klein zu halten. Die tadellose Vorbehandlung der Probenoberflächen war naturgemäss auch hier erste Voraussetzung, um mindestens der Grössenordnung nach einwandfrei reproduzierbare Resultate zu erhalten, sollten nicht makroskopische Inhomogenitäten wie lokale Kaltverformung durch mechanische Bearbeitung, oxydierte Stellen und dgl. den Korrosionsverlauf beeinflussen. Die Probenvorbehandlung gestaltete sich im einzelnen wie folgt: Feilen auf

Mass. grob bis fein schmirgeln, hernach Beizen in heisser Mischung von 4 Teilen HCl mit 2 Teilen HNO₃ in 5 Teilen H₂O, Waschen in warmem Wasser, darnach in Azeton. Um jegliche Passivierung der Proben zu vermeiden, durften diese vor der Korrosionsbehandlung nicht längere Zeit an der Luft liegen.

5. Versuche zum Nachweis einer Anfälligkeit zu Kornzerfall und zur quantitativen Beurteilung des bestehenden Anfälligkeitsgrades.

a) Qualitative Beobachtungen.

Da der korrosive Angriff sich auf die Korngrenzen beschränkt, ist derselbe, mindestens im allgemeinen, nicht durch irgendwelche makroskopischen Veränderungen an der Stahloberfläche zu erkennen. Einzig in gewissen Fällen einer sehr starken Anfälligkeit zu Kornzerfall lässt sich an der Oberfläche nach einer Behandlung während 4 bis 6 Versuchszyklen von je 24 Stunden Dauer ein punktartiger Kupferbelag beobachten. Sind nach einer Korrosionsbehandlung die Korngrenzen herausgelöst worden, so verliert die Stahlprobe, wie leicht festzustellen, ihren metallischen Klang, kommt es ferner bei einem Biegeversuch zu einem Aufreißen der Probe in die durch den Zerfall innerlich gebildeten „Schichten“. Dieser sog. Biegetest wird denn auch heute noch vielfach als Kriterium für eine Neigung zu Kornzerfall verwendet. Nach sehr langen Korrosionszeiten kommt es gar vor, dass das Material infolge seiner vollkommenen Auflösung längs der Korngrenzen über das ganze Probenvolumen in der kochenden CuSO₄-H₂SO₄-Lösung zu einem Pulver zerfällt. Wird an Schliften eine mikroskopische Prüfung vorgenommen, so lassen sich bereits nach 24 Stunden als Folge der interkristallinen Korrosion ausser den fadendünnen Korngrenzen einzelne Stellen mit herausgebrochenen Kristallen erkennen. Bei „makroskopischer Ätzung“ des Querschnitts erscheint dagegen bei im Strausstest behandelten Stahlproben, sofern Kornzerfall eingetreten, die zerstörte Randzone allgemein dunkler als das weniger oder noch gar nicht angegriffene Probeninnere.

Eine weitere Möglichkeit zum einwandfreien Nachweis einer Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion, welche in dieser Arbeit entwickelt wurde, beruht auf den Unterschieden, wie sie im elektrochemischen Verhalten zwischen kornzerfallanfälligem und kornzerfallsicherem Material bestehen. Werden nämlich, ganz analog wie S. 9 angegeben, für die Stähle 3 und 5 in sensibilisiertem Zustand die Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen, so wird folgendes gefunden (siehe Fig. 3) :

Stahl 3 : Ein Unterschied im Kurvenverlauf bei der abgeschreckten und sensibilisierten, also der nicht anfälligen und der gefährdeten Probe macht sich vorab im aktiven und passiven

Bereich bemerkbar : Bereits das Ruhepotential der sensibilisierten Probe ist bedeutend unedler als jenes der von 1050° C abgeschreckten. Bei der Strombelastung steigt die Kurve nach Sensibilisierung noch steiler an (Kurve II) : es zeigt der sensibilisierte Stahl somit geringere Tendenz zur Passivierung als der abgeschreckte, wie hier auch sehr hohe Stromdichten erreicht werden, bevor der passive Zustand erlangt wird, zudem ein merklich stärkerer Diffusionsstrom besteht als beim abgeschreckten Material. Das Durchschlagpotential nach Sensibilisierung liegt etwas tiefer, der passive Bereich im sensibilisierten Zustand wird somit eingengt. Endlich setzt die heftige Sauerstoffentwicklung bei F bereits bei geringeren Stromdichten ein, während von da weg die Kurven praktisch zusammenfallen.

Stahl 5 : Auch der Stahl mit Mo-Zusatz verhält sich im sensibilisierten Zustand vollkommen verschieden gegenüber dem von 1050° C abgeschreckten Zustand (Fig. 3, Kurve IV). Wiederm ist durch das Sensibilisieren bereits das Ruhepotential um 0,64 Volt unedler geworden, weist ferner die Stromdichte-Potential-Kurve bei Strombelastung deutlich auf ein aktives Gebiet, während ein solches beim abgeschreckten Material nicht besteht. Das Durchschlagpotential ist um 0,16 Volt niedriger, sodann die Sauerstoffentwicklung bereits bei niedrigeren Stromdichten wahrzunehmen.

b) Quantitative Betrachtungen.

Selbstverständlich kann es nie genügen, bloss die Anfälligkeit auf Kornzerfall als solche zu erkennen, sondern ist es von einem nicht geringeren Interesse, über hinreichend empfindliche Methoden zu verfügen, welche den Grad einer Anfälligkeit der Korngrenzen quantitativ zu beurteilen gestatten. Anhand geeigneter Standard-Proben sollte es dann möglich sein, den Einfluss verschiedener Legierungskomponenten, einer variablen Anlassbehandlung und Kaltverformung zu erfassen.

Über den Grad der Anfälligkeit zu Kornzerfall geben zunächst auch die Stromdichte-Potential-Kurven Auskunft : im aktiven Bereich die Neigung des ansteigenden Kurvenstückes, dazu auch der erreichte Maximalwert der Stromdichte. Je vertikaler die Kurve im „aktiven“ Intervall verläuft und je höher die Stromdichte vor deren Abfall, umso ausgeprägter ist nämlich die Neigung zu interkristalliner Korrosion. In ganz entsprechender Weise treten die gleichen Effekte in Erscheinung, wenn mit der Anlassbehandlung eine Kaltverformung gekoppelt wird (siehe S. 86).

So sehr die auf die Flächen- und Zeiteinheit bezogene Gewichtsabnahme sich als Kriterium für den Widerstand eines Werkstoffes gegen allgemeinen Oberflächenabtrag eignet, so wenig gilt dies

für den Fall der interkristallinen Korrosion, bei welcher der korrosive Angriff in einer Bildung von furchenähnlichen Zerstörungen, diese durch die ganze Masse des Materials von aussen nach innen allmählich fortschreitend, besteht und daher der hieraus resultierende Gewichtsverlust weder über die Existenz der damit eingetretenen, innerlichen Zerstörungen an sich noch über deren Ausmass Auskunft zu geben vermag. Eine bessere Beurteilung ist bereits möglich, falls die Gewichtsabnahme einer Probe periodisch verfolgt wird: Nimmt diese nämlich mit der Zeit stark progressiv zu, so darf auf eine entsprechend hohe Anfälligkeit zu Kornzerfall geschlossen werden. Diese progressiv anwachsenden Gewichtsverluste gehen vorab darauf zurück, dass die dem Angriff anheimfallenden Stellen umso zahlreicher und ausgedehnter werden, je mehr die Korrosionslösung nach allen Richtungen ins Innere einzudringen vermag.

In der Literatur werden zumeist Durchschnittswerte von 4 bis 5 Korrosionszyklen von je 48 Stunden Dauer angeführt. Ob diese Angaben tatsächlich dem effektiven Charakter des interkristallinen Angriffs entsprechen, bleibe dahingestellt. Immerhin ist die Frage berechtigt, ob während aller Perioden des Angriffs ausschliesslich interkristalline Korrosion stattfindet; dass dies tatsächlich nicht immer der Fall zu sein braucht, wird S. 51 näher begründet. Werden nämlich die korrosiv abgetragenen und damit in Lösung gegangenen Stahlteile für die einzelnen Versuchsperioden analysiert, so ergeben sich mit zunehmender Dauer der Korrosion stetig grösser werdende Cr-Anteile im in Lösung gegangenen Material — offensichtlich ein Zeichen dafür, dass sich im Laufe der Zeit Korngrenzen- und Kristallangriff einander überlagern, bis schliesslich nach sehr lange dauernder Korrosion und damit vollständigem Herauslösen aller Korngrenzen der Angriff nur noch an den Kristallen selber stattfindet. In der amerikanisch-englischen Literatur werden sodann aus den Gewichtsverlusten entsprechende Eindringtiefen des korrosiven Angriffs berechnet und in Zoll (25,4 mm) pro Monat angegeben; vergleichshalber sollen auch unsere eigenen Werte in diese Einheit umgerechnet werden.

Wird bereits im Falle einer allgemeinen Oberflächenkorrosion die Zunahme des elektrischen Widerstandes als weiteres Mittel zur Aufklärung des Korrosionsverlaufs herangezogen, so ergaben unsere Versuche, dass diese sog. Widerstandsmethode eine besondere Empfindlichkeit besitzt, zunächst zum Nachweis einer Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion schlechthin, dann aber nicht weniger zur quantitativen Beurteilung des Anfälligkeitsgrades. Dass als Folge der Korngrenzenauflösung eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit eintritt, wird damit begründet, dass durch die Auflösung der Korngrenzen der Zusammenhang der Kristalle

im Verband ihres Haufwerks verloren geht und damit die Leitfähigkeit umso mehr beeinträchtigt wird, je mehr die ins Innere vordringende Zerstörung den noch effektiv leitenden Querschnitt der Probe herabsetzt. Da es sich stets um sehr erhebliche Widerstandszunahmen handelt, ist jede übliche Messung des elektrischen Widerstandes ausreichend, umso mehr als es ja lediglich die relative Widerstandszunahme zu ermitteln gilt. Unsere eigenen Messungen betrafen den Spannungsabfall an einer vor und nach der Korrosionsbehandlung in einen Stromkreis geschalteten Stahlprobe. Da nach dem Ohmschen Gesetz Spannungsabfall V und Widerstand R proportional sind ($V = IR$), so sind die prozentualen Zunahmen von V und R bei konstanter Stromstärke I einander gleich, sodass wenn

$$V_1 = IR_1 : \text{Spannungsabfall vor der Korrosion}$$

$$V_2 = IR_2 : \text{Spannungsabfall nach der Korrosion,}$$

die Beziehung bestehen muss :
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{R_2}{R_1}$$

Liegt interkristalline Zerstörung vor, so ist V_2 grösser als V_1 , die relative Widerstandsabnahme daher :

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} \% = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \%$$

Wie bereits aus orientierenden Versuchen hervorging, bestehen die für die Erzielung einigermaßen reproduzierbarer Resultate ausschlaggebenden Faktoren vor allem in Form und Abmessungen der Stahlproben sowie in der Art der vor dem Korrosionsversuch erfolgten Oberflächenbehandlung. Ein quadratischer Querschnitt der Proben erwies sich als vorteilhaft und zwar sind, um bereits nach relativ wenigen Korrosionszyklen, nämlich etwa 2 bis 4 von 24 Stunden Dauer, einen erfolgten interkristallinen Angriff nachweisen zu können, Proben von 15 mm Länge und einem Querschnitt von 3×3 mm zweckmässig. Ausserdem ist es erforderlich, die Stahlproben nach jedem Korrosionszyklus mehrmals in warmem Wasser zu waschen, um damit die Korrosionslösung auch aus dem Innern der Proben restlos zu entfernen. Auch sind allfällige, nach langer Korrosionsdauer auf der Stahloberfläche entstehende Kupferniederschläge durch leichtes Schmirgeln vollständig abzutragen, da diese wegen ihrer grossen Leitfähigkeit die Resultate völlig verfälschen würden. Ferner sind die Proben nach erfolgter Korrosion deshalb sehr vorsichtig

zu behandeln, damit nicht bei sehr starkem Kornzerfall Kristallbrocken heraus fallen. Anschliessend mögen einige Versuchsergebnisse mit sensibilisiertem und nichtsensibilisiertem Material die Zuverlässigkeit der Messmethode, verglichen mit dem Biegetest, unmittelbar belegen (siehe Tabelle II).

Tabelle II

Versuche mit den Stählen 2, 3, 4, 5, 6 (alle gegläht 1050° C, nachher in Wasser abgeschreckt (Proben a), darnach 3 Stunden bei 700° C angelassen und in Luft abgekühlt (Proben b).

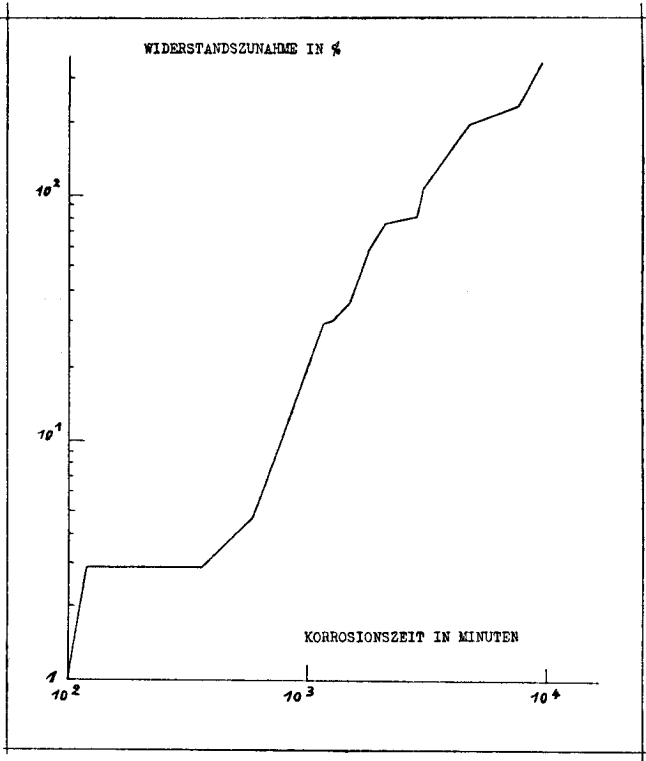
Korrosionsmittel: CuSO_4 - H_2SO_4 - Lösung

Stahl	Rel. Zunahme des elektr. Widerstandes			
	Proben a)		Proben b)	
	%	Biegetest	%	Biegetest
2	0,6	keine Risse	20,0	Risse
3	0,4	31,0	Zerfall
4	0,7	31,5	Risse
5	0,4	21,0	Risse
6	0,5	0,4	keine Risse

c) Kinetik des interkristallinen Korrosionsverlaufes in der CuSO_4 - H_2SO_4 -Lösung, verfolgt an Hand der Zunahme des elektrischen Widerstandes.

Mit Hilfe der Messung der Zunahme des elektrischen Widerstandes lässt sich der an den Korngrenzen stattfindende Zerstörungsprozess unmittelbar als Funktion der Korrosionszeit verfolgen, wie ein Versuch mit dem Stahl 2 (700°/3 h) zeigen soll. In Fig. 5 sind die in Zeitintervallen von einzelnen Stunden an ein und derselben Stahlprobe beobachteten Zunahmen des Widerstandes graphisch dargestellt (dabei für die Ordinate ein logarithmischer Masstab gewählt). Während der ersten 12 Stunden verläuft die Zerstörung offenbar recht langsam, um dann aber immer mehr beschleunigt zu werden. Ist im ersten Stadium des Angriffs die der Lösung ausgesetzte Fläche der Korngrenzen ziemlich konstant, so kommt es zu einer gehörigen Beschleunigung der interkristallinen Korrosion, sobald sich das Korrosionsmittel an den schwächsten Stellen einen Weg ins Probeninnere gebahnt hat und damit nunmehr nach allen Richtungen vorzudringen vermag.

Figur 5



II. BEURTEILUNG DER EINZELNEN STAHLSORTEN AUF IHRE ANFÄLLIGKEIT AUF INTERKRISTALLINE KORROSION IM UNVERFORMTEN ZUSTAND.

1. Thermische Behandlung.

Das eigentliche Ziel der folgenden Untersuchungen sollte zunächst darin bestehen, den Einfluss einer Wärmebehandlung (und zwar nach Temperatur und Dauer der Erhitzung) sowie die spezifische Wirkung verschiedener Legierungsbestandteile der vorliegenden Stähle auf deren Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion abzuklären. Zu diesem Zwecke wurden die Stähle bei verschiedenen Temperaturen, nämlich im Bereich von 450 bis 850° C in Intervallen von 50° C während 2, 5, 15 Minuten und 1, 2, 3, 4, 5, 8, 24 Stunden angelassen. Wo es zur genaueren Festlegung der „Anfälligkeitsbereiche“ erforderlich war, wurden überdies noch zusätzliche Behandlungen bei Temperaturen und Anlasszeiten zwischen den vorgenannten Werten vorgenommen.

2. Gefügeverhältnisse der thermisch verschieden behandelten Stahlproben.

Wenn in der Literatur oft eine Uneinheitlichkeit der Ergebnisse irgendwelcher Korrosionsuntersuchungen auffallen muss und solches auch für das hier interessierende Thema zutrifft, so dürfte dies häufig seinen Grund darin haben, dass der Gefügeausbildung der verwendeten Proben, ganz speziell im Falle heterogener Legierungen, nicht die notwendige Aufmerksamkeit geschenkt und dementsprechend zu Korrosionsversuchen oft nur scheinbar gleiches Material verwendet wird. Wird gar, wie es bei manchen mehr chemisch-technisch orientierten Korrosionsversuchen immer wieder der Fall ist, auf eine Kennzeichnung der Gefügeverhältnisse völlig verzichtet, so bedeutet dies nicht selten eine nicht tragbare Beschränkung für die grundlegende Aufklärung eines Korrosionsvorganges. Für den Fall der interkristallinen Korrosion der 18/8-Stähle musste eine gründliche Betrachtung der Gefüge aller zu Korrosionsversuchen verwendeten Proben nach allem darüber bereits Bekannten als selbstverständlich gelten, wobei im Hinblick auf die Möglichkeit inhomogen verlaufender Ausscheidungsvorgänge die Beschaffenheit der Korngrenzen aus naheliegenden Gründen besonders zu beachten war. Über die an den

Gefügen der verwendeten Stahlproben (siehe bereits S. 2) als Folge der thermischen Nachbehandlung eintretenden Veränderungen orientiert die nachstehende summarische Zusammenstellung :

- Anlassen bei
- 450° C : Nach Anlasszeiten von 2 Minuten bis 24 Stunden ergeben sich bei keiner der sechs Stahlqualitäten mikroskopisch feststellbare Gefügeveränderungen.
- 500° C : Während ein Anlassen während 2 Minuten bis 8 Stunden noch keine Gefügeänderungen bewirkt, werden bei den Stählen 1, 2, 3 nach 24 Stunden Änderungen in der Beschaffenheit der Korngrenzen sichtbar.
- 550° C : Auch hier bei einer Behandlung während 2 Minuten bis 2 Stunden noch keine Änderungen, bei den Stählen 1, 2, 3 nach 3 bis 8 Stunden dagegen Ausscheidungen zu bemerken, diese allerdings erst nach 24 Stunden deutlicher sichtbar; bei den Stählen 4, 5, 6 nach 8 Stunden blosse Änderungen der Beschaffenheit der Korngrenzen.
- 600° C : Nach 2 Minuten noch keine Änderungen, dagegen bei den Stählen 1, 2, 3 nach 15 Minuten bereits Ausscheidungen zu erkennen; bei den Stählen 4, 5, 6 erst nach 3 Stunden, nämlich wenn das Mischgefüge Austenit-Ferrit sich ausbildet, eigentliche Ausscheidungen an den Korngrenzen zwischen Austenit und Ferrit sichtbar, nach 24 Stunden diese Ausscheidungen als selbständige Karbidteilchen erscheinend, und zwar in kettenartiger Anordnung längs der Korngrenzen; nach längerem Ätzen macht sich eine „Korngrenzenverbeitung“ geltend, wobei die Karbidteilchen grösstenteils aus der Probe herausgelöst werden.
- 650—700° C : Bei allen Stählen bereits nach 2 Minuten Ausscheidungen sichtbar, nach 15 Minuten und länger dauerndem Anlassen Korngrenzenkarbide zunehmend deutlicher erscheinend; bei Mischgefügen Ausscheidungen nicht allein an den Korngrenzen, sondern auch im Innern der Ferritkristalle nachzuweisen.
- 750—800° C : Wiederum bereits nach 2 Minuten durchwegs Korngrenzenkarbide erkennbar, dazu stärkere Ausscheidungen an den Grenzen zwischen Austenit- und Ferritkörnern, nach 1 Stunde und länger dauernder Behandlung werden die Karbidteilchen durch Sammelkristallisation gröber, und zwar sowohl an den Korngrenzen als auch im Kristallinnern, nach 24 Stunden erscheinen die Korngrenzenkarbide nicht mehr als „zusammenhängende Linie“, sondern beidseits der Korngrenzen als dicht gesäte Einzelteilchen, auch im Innern der Austenitkristalle zunehmend Karbidausscheidungen, in den Ferritkristallen sind diese gar noch zahlreicher vorhanden.
- 850° C : bereits nach 2 bis 15 Minuten ergeben sich ähnliche Schlibilder wie bei einem Anlassen bei 650° C während 3 Stunden, nach 1 Stunde und länger dauerndem Anlassen durchwegs Karbidteilchen in zunehmender Anzahl nachweisbar.
- 900° C : Nach Anlassen während 2 bis 15 Minuten lediglich Korngrenzenkarbide sichtbar, nach längerem Anlassen keine Ausscheidungen im Kristallinnern, vielmehr beginnende Auflösung der sich nach kurzem Anlassen bei dieser Temperatur zunächst gebildeten Korngrenzenkarbide.

1050° C : Bei allen Stählen mit Ausnahme des Stahls 4 mit Ti-Zusatz sowohl nach kurzer als langer Anlasszeit weder an den Korngrenzen noch im Kristallinnern irgendwelche Ausscheidungen feststellbar. Bei Stahl 4 dagegen besteht noch eine Ausscheidung von Titankarbid-Teilchen.

Aus diesen Feststellungen ergeben sich an Schlussfolgerungen :

In Übereinstimmung mit den bekannten Auffassungen führt ein Anlassen von 18/8-Stählen, welche sich abgeschreckt in einem Zustand der Übersättigung befinden, zu Ausscheidungen, wobei diese zunächst bevorzugt an den Korngrenzen stattfinden, bei einem Anlassen im Temperaturgebiet von 550 bis 700° C in Form feiner Karbidteilchen in kettenartiger Gruppierung längs der Korngrenzen umso deutlicher erkennbar werden, je länger angelassen wird. Bei Temperaturen über 700° C ballen sich dagegen die Karbide infolge erleichterter Diffusion mehr und mehr zu massiven Partikeln zusammen und verschwindet dabei der zunächst gebildete, kontinuierliche Karbidfilm längs der Korngrenzen. Zugleich mehren sich die Ausscheidungskeime im Kristallinnern und erreicht deren Anzahl bei 850° C ein Maximum. Liegen Mischgefüge aus Austenit und Ferrit vor, so vollzieht sich die Karbidausscheidung an den Grenzen zwischen Austenit- und Ferritkörnern allgemein intensiver, wie dann auch intrakristalline Ausscheidungen in den Ferrit-Kristallen früher auftreten als in den Austenitkörnern. Ob es sich bei allen diesen Ausscheidungen einzig um Karbide handelt, bleibe zunächst dahingestellt. Immerhin ist zu beachten, dass sich die intermetallische Verbindung „FeCr“ (Sigma-Phase) aus Ferrit wegen seines höhern Chromgehaltes besonders im Temperaturbereich von 700—800° C bilden könnte. Da sich bei den Stählen 5 und 6 trotz geringerem Kohlenstoffgehalt verglichen mit den Stählen 1, 2, 3 deutlichere Ausscheidungseffekte ergeben, dürfte mindestens hier ausser Karbidteilchen auch noch Sigma-Phase entstehen, ohne zufolge der Feinheit der Partikeln die beiden Ausscheidungsprodukte mikroskopisch unterscheiden zu lassen — über ergänzende röntgenographische Untersuchungen an den säureunlöslichen Rückständen der betreffenden Stähle siehe S. 55.

Infolge der Ausscheidungen im Bereich der Austenitkorngrenzen ergibt sich nach längerem Ätzen die bekannte „Korngrenzenverbreiterung“. Ob es sich dabei um eine längs der Korngrenzen gebildete, neue Kristallart oder um eine Randzone des Austenitkristalls mit anderer Zusammensetzung als der ursprünglichen (im Innern des Kornes noch erhaltenen) handelt, lässt sich mikroskopisch nicht entscheiden. In der Literatur besteht zwar vielfach die Hypothese, es wäre diese „Korngrenzenverbreiterung“ auf die durch die Ausscheidung von Cr-Karbiden sich an den Korngrenzen ergebende Chromverarmung des Austenits zurückzuführen ; siehe über unsere diesbezüglichen Untersuchungen S. 51.

Hier sei lediglich noch angemerkt, dass bei allen, thermisch nachbehandelten Stahlproben das Röntgendiagramm gegenüber dem Ausgangsmaterial keinerlei Veränderungen zeigt, die mikroskopische Untersuchung auch hier wie in vielen andern Fällen die ersten Stadien von Ausscheidungsvorgängen weit eher zu erfassen gestattet als die röntgenographische.

3. Orientierende Prüfung der nachbehandelten Stähle auf ihre Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion mit dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test.

Sämtliche, nach den unter 1) gegebenen Bedingungen sensibilisierten Stahlproben wurden nach Überprüfung der Gefügeverhältnisse während 4 Zyklen von je 24 Stunden Dauer in kochender $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung behandelt, um anschliessend mit dem Biegetest auf den allenfalls eingetretenen Kornzerfall geprüft zu werden. Die dabei gemachten Feststellungen lassen sich in verschiedenartigen Diagrammen übersichtlich zusammenstellen, wodurch für die einzelne Stahlqualität ein Überblick über den Bereich ihrer Anfälligkeit zu Kornzerfall und damit deren Abhängigkeit von den Legierungselementen und der Art der Anlassbehandlung erhalten wird.

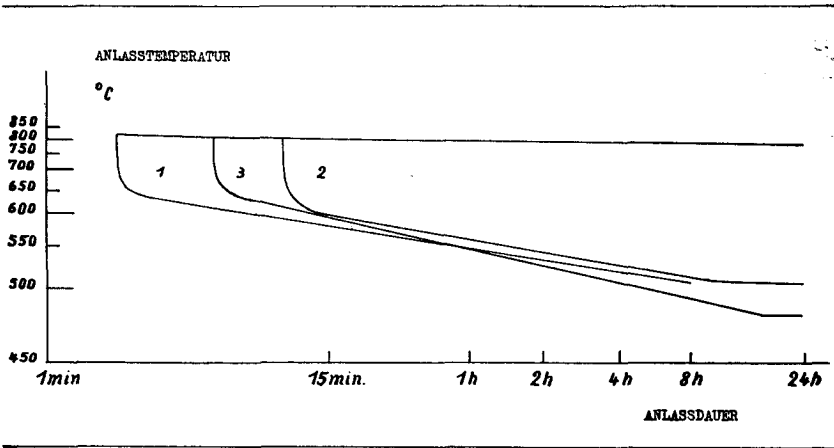
In sog. logarithmischen Zeit-Temperatur-Diagrammen nach Rollason werden als Abszisse die Anlasszeiten in Minuten, als Ordinate die Anlasstemperaturen in $^{\circ}\text{C}$ aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass streng genommen der Kurvenverlauf von der Korrosionsdauer abhängt, kürzere Korrosionszeiten das Kornzerfallgebiet einengen, längere es dagegen ausweiten.

Nicht weniger bedeutsam ist sodann die Wahl des Querschnitts der Stahlproben; insbesondere im Falle sehr kurzer Anlasszeiten wäre bei dickeren Proben eine völlig homogene Anlasswirkung über den ganzen Querschnitt nicht gewährleistet, würde daher etwa eine Neigung zu Kornzerfall auf die Oberfläche beschränkt bleiben und demzufolge, nach vorgenommenem Korrosionsversuch, im Biegetest nicht erkannt.

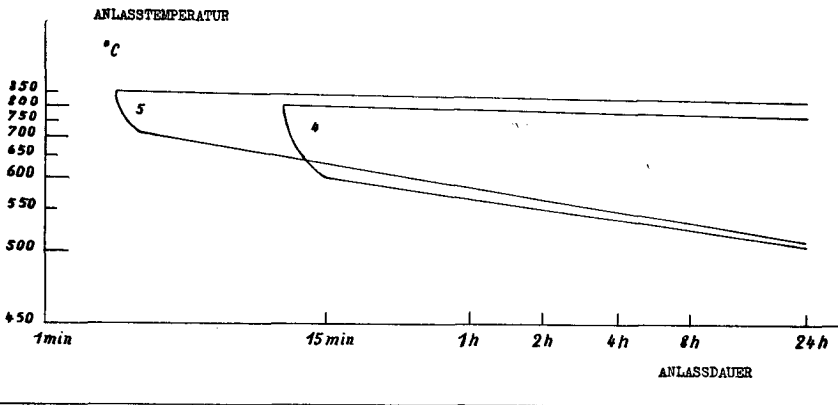
Die Diskussion der in Abb. 6 wiedergegebenen Rollason-Kurven führt zu folgenden Ergebnissen:

Bei den Stählen 1, 2, 3, verschiebt sich die obere Temperaturgrenze mit zunehmender Anlasszeit so nach tieferen Temperaturen, dass nach sehr langen Wärmezeiten im Bereich von etwa 800°C die Kornzerfallanfälligkeit abnimmt. Frühere, durch Rollason durchgeführte Untersuchungen in diesem Temperaturbereich beschränkten sich auf eine Anlassdauer von etwa 3 Stunden, weshalb er zur Annahme geführt wurde, es verlaufe die Kurve asymptotisch zur 850°C -Horizontalen. Unsere Feststellungen bestätigen diese Annahme nicht, wie denn auch bereits Jones die Auffassung

Figur 6 A



Figur 6 B



von Rollason ablehnte, da er bei seinen Versuchen gefunden hatte, dass 18/8-Stähle nach sehr langer Erwärmung bei 800° C keiner Neigung zu Kornzerfall anheimfallen. Erklärt wird diese Erscheinung durch die sog. „Chromverarmungstheorie“, wonach im Temperaturbereich von 800° die Diffusion der Metallatome derart beschleunigt erfolgt, dass nach hinreichend langer Erhitzung die an den Korngrenzen durch den Kohlenstoff zu Karbiden gebundenen Chromanteile fortgesetzt ergänzt werden durch aus dem Kristallinnern nach dem Kristallrand wandernde Chromatome, der Austenitkristall dementsprechend seine einheitliche Zusam-

mensetzung zu wahren vermag. Auch Aborn und Bain gelangten durch ihre Versuche mit einem 18/8-Stahl 0,1 % C zu einer ähnlichen Schlussfolgerung, zeigte doch dieser Stahl nach 2 Stunden Anlassen zwischen 600 und 800° C Neigung zu Kornzerfall, nach Anlassen während 1000 Stunden dagegen bei Temperaturen zwischen 470 und 640° C.

Die Temperatur-Zeit-Grenzen lassen sich formelmässig darstellen im Sinne der Gleichungen

$$\log T = m \log t + \log k$$

$$\text{oder } T = k t^m,$$

wobei T die Anlasstemperatur, t die Anlasszeit, m und k Konstanten bedeuten. Für die oberen Temperatur-Zeit-Grenzen werden so erhalten

für die Stähle 1, 2, 3 die Formel:	$T = 827 t^{-0,065}$
für Stahl 4 dagegen	$T = 876 t^{-0,023}$
und endlich für Stahl 5	$T = 859 t^{-0,014}$

während die Formeln für die unteren Temperatur-Zeit-Grenzen lauten:

für Stahl 1:	$T = 670 t^{-0,046}$
Stahl 2:	$T = 682 t^{-0,049}$
Stahl 3:	$T = 846 t^{-0,091}$
Stahl 4:	$T = 673 t^{-0,043}$
Stahl 5:	$T = 748 t^{-0,069}$

Rollason fand seinerseits bei einem 18/8 (0,19% C)-Stahl für die untere Grenze den Ausdruck: $T = 667 t^{-0,066}$.

Die minimale Erwärmungszeit, welche eben genügt, um bei einem Stahl Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion herbeizuführen, hat als sog. kritische Anlasszeit insofern eine besondere Bedeutung, als sie weitgehend über das Verhalten des Stahls beim Schweißen entscheidet. Sie liegt für Stahl 1 bei 2 Minuten, für Stahl 2 mit geringerem Kohlenstoffgehalt bei 10 Minuten; für Stahl 3 — mit gleichem Kohlenstoffgehalt, indessen geringerem Chrom- und Nickelanteil als Stahl 2 — beträgt sie 5 Minuten. Der bei Stahl 4 bestehende Zusatz von Titan bewirkt allgemein eine Einengung des Gebiets des Kornzerfalls, indem sich die obere Temperaturgrenze mit zunehmender Anlasszeit rascher gegen tiefere Temperaturen verschiebt, hierbei eine kritische Anlasszeit von 10 Minuten resultiert. Beim Stahl 5 mit Molybdän-Zusatz erscheint das Gebiet des Kornzerfalls gesamthaft nach höheren Temperaturen verlagert; bei den niedrigen Temperaturen von 550 bis 600° C werden längere Anlasszeiten benötigt, um Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion zu bewirken als bei allen andern, von uns untersuchten Stählen. Ausserdem ist Stahl 5 die einzige Stahlqualität, bei welcher selbst bei 850° C nach etwa 2—3 Minuten noch Auslösung des Kornzerfalls festgestellt wurde; die kritische Anlasszeit endlich liegt hier bei 2 Minuten.

Als weitere, jedoch mehr schematische Darstellung der Gebiete einer Anfälligkeit zu Kornzerfall wurde die in Fig. 7 wiedergegebene gewählt :

Dabei wurde ein Viereck so in gleiche Felder geteilt, dass jedes Feld einer bestimmten Anlass temperatur (vertikale Richtung) und bestimmten Anlasszeit (horizontale Richtung) entspricht. Der nach 96stündiger Behandlung im Strausstest erzielte Korrosionseffekt wurde als vollständiger, starker oder mässiger bewertet, je nach dem, ob das Material beim Biegetest direkt in Pulver zerfiel, in Brocken auseinanderbrach oder aber sich an der Biegefläche lediglich Risse bildeten. Werden in diesem Sinne

totalem Kornzerfall	dunkle
starkem Kornzerfall	gekreuzt schraffiert
mässigem Kornzerfall	einfach schraffiert
keinem Kornzerfall	dagegen leere Felder

zugeordnet, so ergeben sich die in Fig. 7 enthaltenen, schematischen Darstellungen. ¹⁾

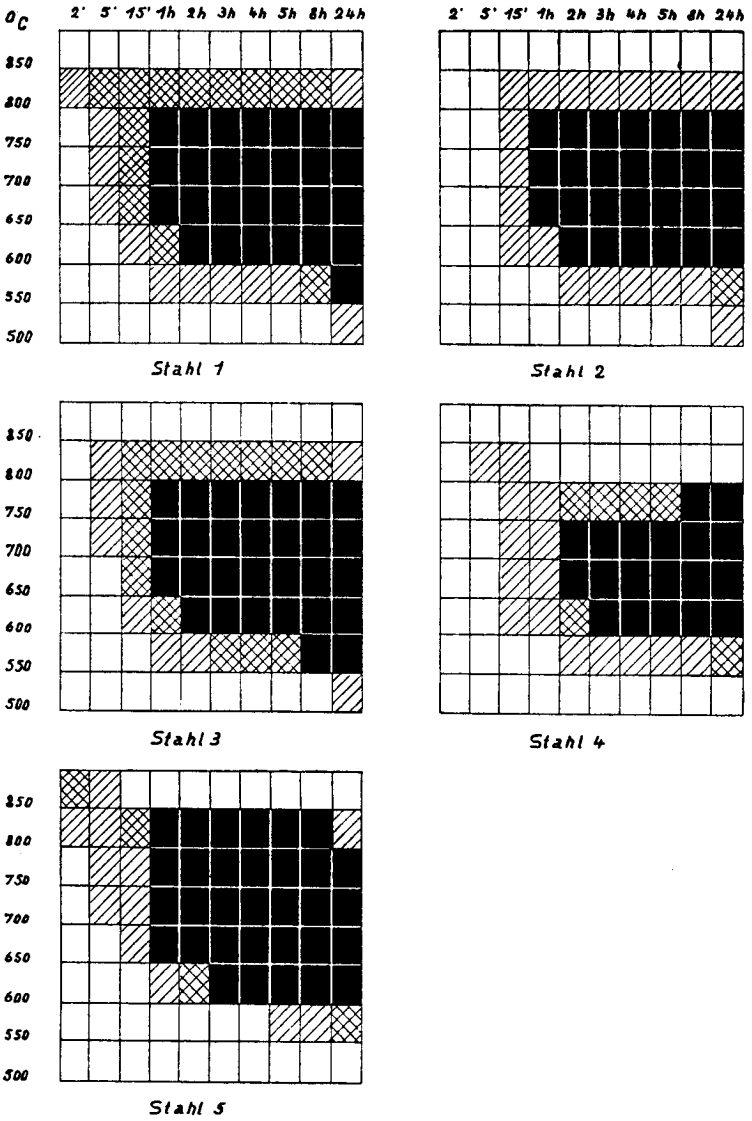
Hieraus ergeben sich an Schlussfolgerungen :

Die Anfälligkeit der 18/8-Stähle zu interkristalliner Korrosion steht ohne Zweifel in engem Zusammenhang mit der ihnen erteilten Wärmebehandlung, wobei jeder Stahl nach Anlassedauer und Anlass temperatur sein eigenes, kritisches Anlassgebiet besitzt, in dem er zum Kornzerfall anfällig wird. Unter den Legierungsbestandteilen scheint besonders der Kohlenstoffgehalt auf die Lage dieses Anlassgebiets entscheidenden Einfluss auszuüben, indem höhere Gehalte die Anfälligkeit zu Kornzerfall besonders begünstigen. Der Chromgehalt wirkt dem gerade entgegen, Titan vor allem bei höheren Temperaturen gleichfalls günstig. Bei bloss kurzen Anlasszeiten und niedrigen Anlass temperaturen unterbindet ein Molybdän-Zusatz die Neigung zu Kornzerfall, bei hohen Temperaturen wirkt hingegen Mo gerade umgekehrt.

Über den Einfluss, welchen Mischgefüge aus Austenit und Ferrit ausüben, wird S. 60 zurückgekommen. Immerhin scheint bereits jetzt die Anwesenheit von Ferrit als solche nicht die massgebende Ursache einer Sicherheit gegen Kornzerfall darzustellen, vielmehr ist hierfür weit eher die besondere Verteilung des Ferrits in der austenitischen Grundmasse das Entscheidende, lässt sich doch die Immunität des Stahles 6 in diesem Sinne ohne weiteres erklären.

¹⁾ Der Stahl 6 ist für jede Temperaturbehandlung kornzerfallsicher, weshalb sich eine entsprechende Fig. erübrigt.

Figur 7



4. Beurteilung der Anfälligkeit zu Kornzerfall bei den einzelnen Stahlsorten auf Grund der Zunahme des elektrischen Widerstandes nach vorangehender Behandlung im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test.

Erlaubt der Biegetest nach S. 19 lediglich eine grobe Unterscheidung zwischen leicht und stark zu Kornzerfall neigendem Material, so darf erwartet werden, in dem nach einer bestimmten Korrosionszeit sich bei den Stahlproben einstellenden Änderungen des elektrischen Widerstandes einen bessern Masstab für den im Einzelfall bestehenden Grad der Anfälligkeit zu Kornzerfall zu erhalten, dies insbesondere, um damit die Wirkung verschiedener, thermischer Behandlungen und dazu den Einfluss der einzelnen Legierungsbestandteile besser abschätzen zu können.

Die bei 1050°C in Wasser abgeschreckten Proben aller Stahlqualitäten wurden anschliessend bei $500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850^\circ\text{C}$, und zwar während je $0,25, 3$ und 24 Stunden sensibilisiert und darnach gemäss S. 6 in der schwefelsauren Kupfersulfatlösung behandelt. Der Verlauf des korrosiven Angriffs bei der einzelnen Stahlprobe wurde periodisch (nämlich alle 24 Stunden) durch eine Bestimmung der Zunahme des elektrischen Widerstandes und der Gewichtsverluste der Proben verfolgt. In Abb. 8 finden sich die gefundenen, relativen Widerstandszunahmen als Funktion der Korrosionszeit dargestellt (dabei in Anbetracht der sehr hohen Werte für die Ordinate einen logarithmischen Masstab gewählt). Hieraus ergibt sich unter Einbezug der bereits S. 19 erwähnten Feststellungen beim Biegetest nach 96 Stunden dauernder Korrosion¹⁾:

1. Sensibilisiert bei 500°C während $0,25$ bzw. 3 Stunden:
bei allen Stählen.

Elektrischer Widerstand: keine nachweisbare Änderung.

Biegetest: keine Anrisse.

Mikroskopische Prüfung: kein Anzeichen interkristalliner Korrosion.

2. Sensibilisiert bei 500°C während 24 Stunden:

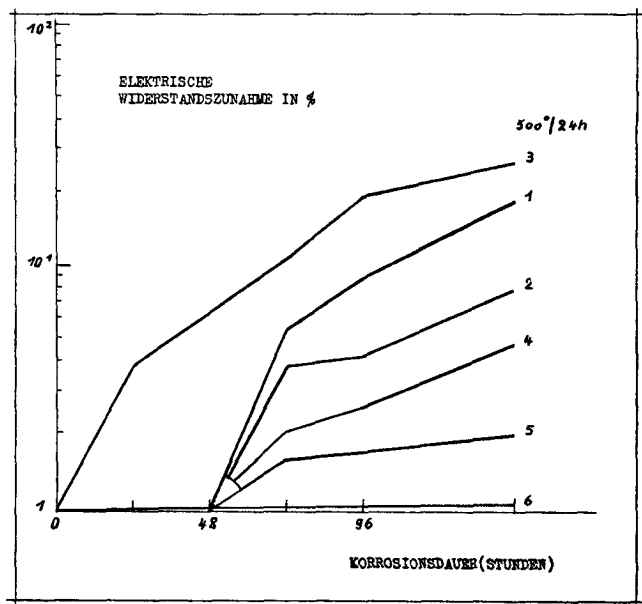
bei Stahl 3 bereits nach 24 Stunden eine erste geringe Widerstandszunahme, steigt mit jeder Korrosionsperiode stetig an; bei den Stählen 5, 4, 2 und 1 dagegen erst nach 72 Stunden erste Anzeichen einer Widerstandszunahme, diese bei Stahl $5 < \text{Stahl } 4 < \text{Stahl } 2 < \text{Stahl } 1$.

Biegetest: bei den Stählen 1, 2, 3 leichte Anrisse, bei den Stählen 4 und 5 dagegen noch keine Anrisse;

Mikroskopische Prüfung: nur bei den Stählen 1 und 3 leichter interkristalliner Angriff in den äussersten Randzonen.

¹⁾ Da Stahl 6 bei keiner der gewählten thermischen Behandlungen im korrodierten Zustand eine Änderung des Widerstandes zeigte, dazu auch die Biegeprüfung hier keinerlei Anzeichen für eine Anfälligkeit zu interkristalliner Zerstörung ergab, wird dieser Stahl im Folgenden nicht weiter erwähnt.

Figur 8 (von Seite 30—46)



3. Sensibilisiert bei 550° C während 0,25 Stunden :

Bei den Stählen 1, 2, 3 erste geringe Widerstandszunahme nach 96 Stunden, nach den nächsten 48 Stunden beschleunigte Zunahme. Stähle 4 und 5 dagegen keine Veränderung des Widerstandes.

Biegetest : einzig bei Stahl 3 leichte Anrisse.

Mikroskopische Prüfung : bei keinem Stahl Anzeichen interkristalliner Korrosion.

4. Sensibilisiert bei 550° C während 3 Stunden :

Bei den Stählen 4, 1, 2 und 3 nach 48 Stunden erste Widerstandsänderungen, dies bei Stahl 4 < Stahl 1 < Stahl 2 < Stahl 3.

Biegetest : bei den Stählen 1, 2 und 4 leichte Anrisse, bei Stahl 3 stärkere Anrisse, bei Stahl 5 weder Widerstandsveränderung noch Anrisse.

Mikroskopische Prüfung : Bei Stahl 3 mässig tiefer interkristalliner Angriff, bei den Stählen 1, 2 und 4 leichter Angriff in den Randzonen, bei Stahl 5 keine Anzeichen interkristalliner Korrosion.

5. Sensibilisiert bei 550° C während 24 Stunden :

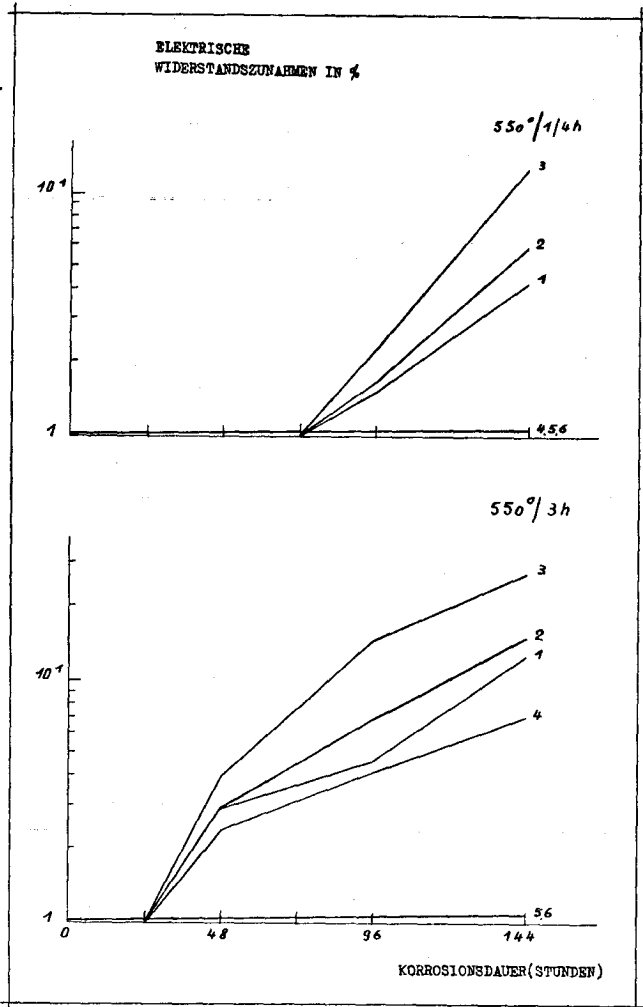
Bei den Stählen 1, 3 erste Widerstandszunahmen nach 48 Stunden ; bei längeren Korrosionszeiten steigt die Zunahme bei Stahl 3 rascher an. Bei den Stählen 5, 4 und 2 erste Widerstandsänderung erst nach 72 Stunden. Dies bei Stahl 5 < Stahl 4 < Stahl 2.

Biegetest : bei Stahl 3 interkristalliner Angriff, bei Stählen 1 und 2 tiefer interkristalliner Angriff in Randzonen, bei den Stählen 4 und 5 leichter interkristalliner Angriff in den Randzonen.

6. Sensibilisiert bei 600° C während einer Viertelstunde :

Bei den Stählen 2, 1, und 3 erste Widerstandszunahmen nach 96 Stunden, dies bei Stahl 2, Stahl 1, Stahl 3.

Biegetest : leichte Anrisse.



Mikroskopische Prüfung : leichter Angriff in den äussersten Randzonen ; bei den Stählen 4 und 5 dagegen keinerlei Anzeichen auf interkristalline Korrosion.

7. Sensibilisiert bei 600° C während 3 Stunden :

Bei den Stählen 2, 3 und 1 bereits nach 24 Stunden starker Widerstandsanstieg, dies bei Stahl 2 < Stahl 3 < Stahl 1, bei Stahl 4 nach 48 Stunden

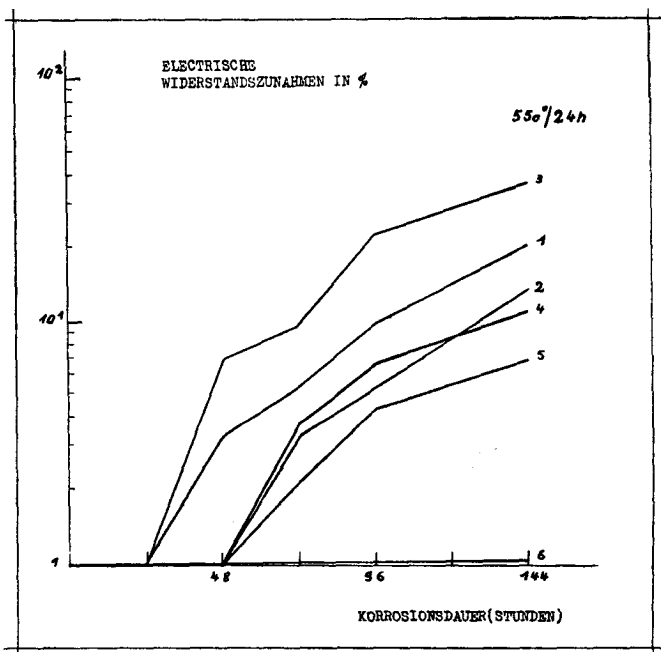
geringer Widerstandsanstieg, bei Stahl 5 erst nach 72 Stunden Kochdauer beginnende Widerstandsänderung.

Biegetest: bei Stählen 1, 2 und 3 Bruch, bei den Stählen 4 und 5 mässige Anrisse.

Mikroskopische Prüfung: bei Stahl 3 interkristalliner Angriff durch den ganzen Probequerschnitt, bei den Stählen 1 und 2 tiefer interkristalliner Angriff, bei den Stählen 4 und 5 mässig tiefer Angriff.

7. Sensibilisiert bei 600° C während 24 Stunden :

Stähle 2 und 3 nach 24 Stunden beträchtlicher Widerstandsanstieg, bei Stählen 5, 1 und 4 starker Anstieg.



Biegetest: bei allen Stählen Bruch.

Mikroskopische Prüfung: bei allen Stählen interkristalliner Angriff.

8. Sensibilisiert bei 650° C während einer Viertelstunde :

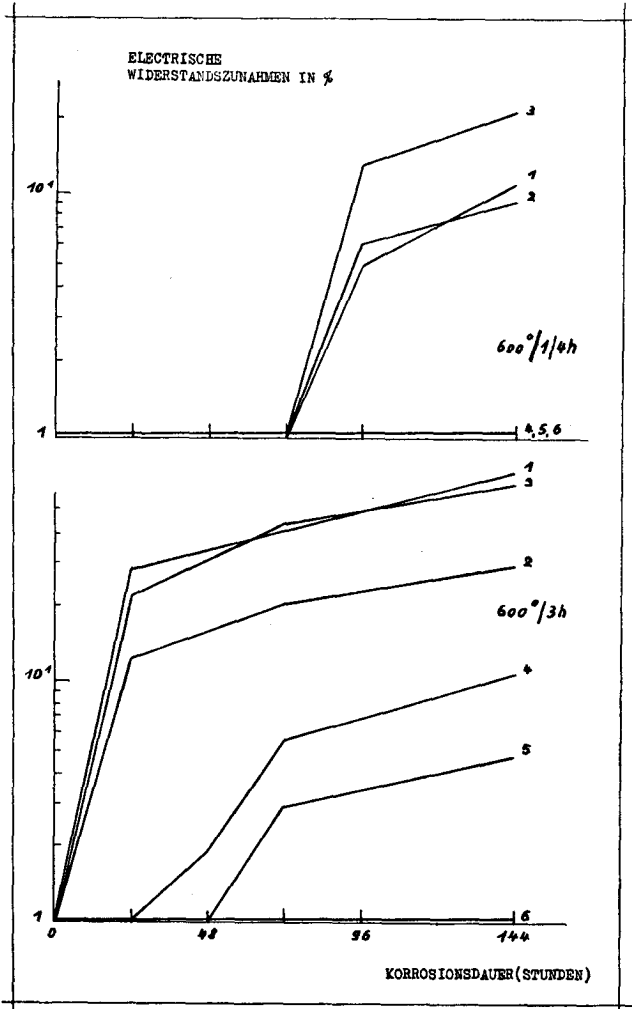
Bei Stahl 3 ein erster Widerstandsanstieg nach 24 Stunden, bei den Stählen 4, 5, 2 und 1 ein erster Widerstandsanstieg nach 72 Stunden, dies bei Stahl 4 < Stahl 2 < Stahl 5 < Stahl 1.

Biegetest: bei Stahl 3 starke Anrisse, bei den Stählen 4, 5, 2 und 1 leichte Anrisse.

Mikroskopische Prüfung: bei Stahl 3 tiefer interkristalliner Angriff, bei den Stählen 2 und 1 mässig tiefer interkristalliner Angriff in den Randzonen, bei den Stählen 4 und 5 leichter interkristalliner Angriff in den äussersten Randzonen.

9. Sensibilisiert bei 650° C während 3 Stunden :

Bei den Stählen 1 und 3 sehr starker Widerstandsanstieg nach 24 Stunden, bei den Stählen 4, 2 und 5 nach gleicher Korrosionszeit mässiger Widerstandsanstieg, mit zunehmender Zeit verhält sich Stahl 4 etwas träger im Anstieg ;



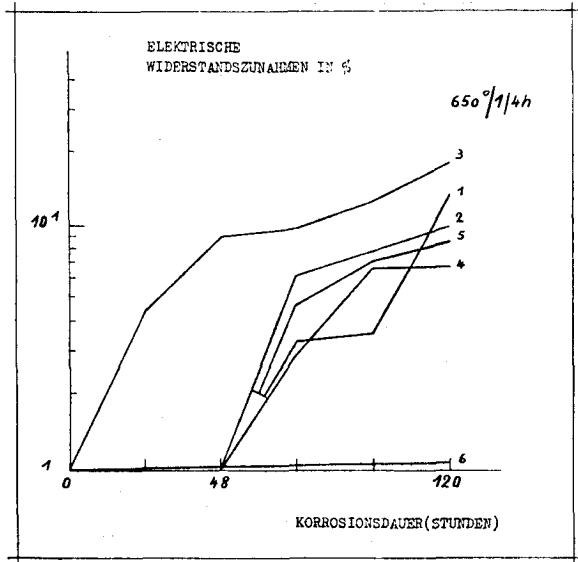
bemerkenswert ist das Verhalten von Stahl 5 (Mo-Zusatz), der unter 650° C im Gegensatz zu allen andern Stahlorten nur unwesentliche Widerstandszunahmen zu verzeichnen hatte.

Biegetest : bei den Stählen 1, 2 und 3 Zerfall in Pulver, bei den Stählen 4 und 5 Bruch.

Mikroskopische Prüfung : bei allen Stählen interkristalliner Angriff.

10. Sensibilisiert bei 650° C während 24 Stunden :

Bei den Stählen 1, 2 und 3 beträchtliche Widerstandszunahmen nach 24 Stunden, bei den Stählen 4 und 5 sehr starker Anstieg. Nach den nächsten 24 Stunden zerfällt Stahl 3 von selber in der Lösung zu Pulver, das gleiche trat bei Stahl 5 nach 72 Stunden Kochdauer ein. Stahl 5 zerfiel nach der



ritten 24-Stunden-Korrosionsperiode während der Messung in Brocken. Stähle 2 und 4 konnten während 144 Stunden in der kochenden Lösung behandelt werden, ohne dass sie von selber in der Lösung zu Pulver zerfielen.

Mikroskopische Prüfung : erübrigt sich, ist auch nicht durchführbar.

11. Sensibilisiert bei 700° C während einer Viertelstunde :

Bei den Stählen 1, 3 und 4 bereits nach 24 Stunden ziemlich starke Widerstandszunahmen, bei Stahl 2 geringe Zunahme nach gleicher Zeit, bei Stahl 5 nach 24 Stunden noch keine Widerstandsveränderung, nach 48 Stunden Korrosionszeit jedoch beschleunigter Anstieg.

Biegetest : bei den Stählen 1 und 3 tiefe Anrisse, bei den Stählen 2, 4 und 5 leichte Anrisse.

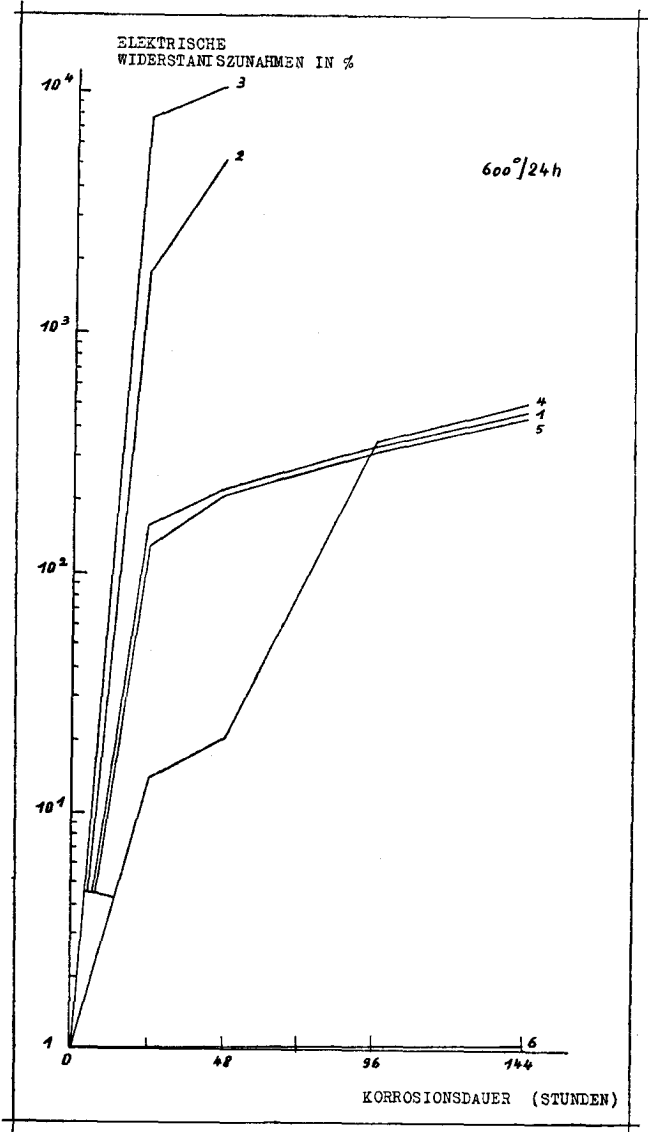
Mikroskopische Prüfung : bei den Stählen 1 und 3 tiefer interkristalliner Angriff, bei den Stählen 2, 5 mässig tiefer Angriff in den Randzonen, bei Stahl 4 leichter interkristalliner Angriff in den Randzonen.

12. Sensibilisiert bei 700° C während 3 Stunden :

Bei allen Stählen geringe bis mässige Widerstandszunahmen nach 24 Stunden ; während den nächsten 24 Stunden wird der Anstieg beträchtlich beschleunigt.

Biegetest : bei den Stählen 1 und 3 Zerfall in Pulver, bei den Stählen 2, 4 und 5 Bruch.

Mikroskopische Prüfung : bei allen Stählen interkristalliner Angriff.



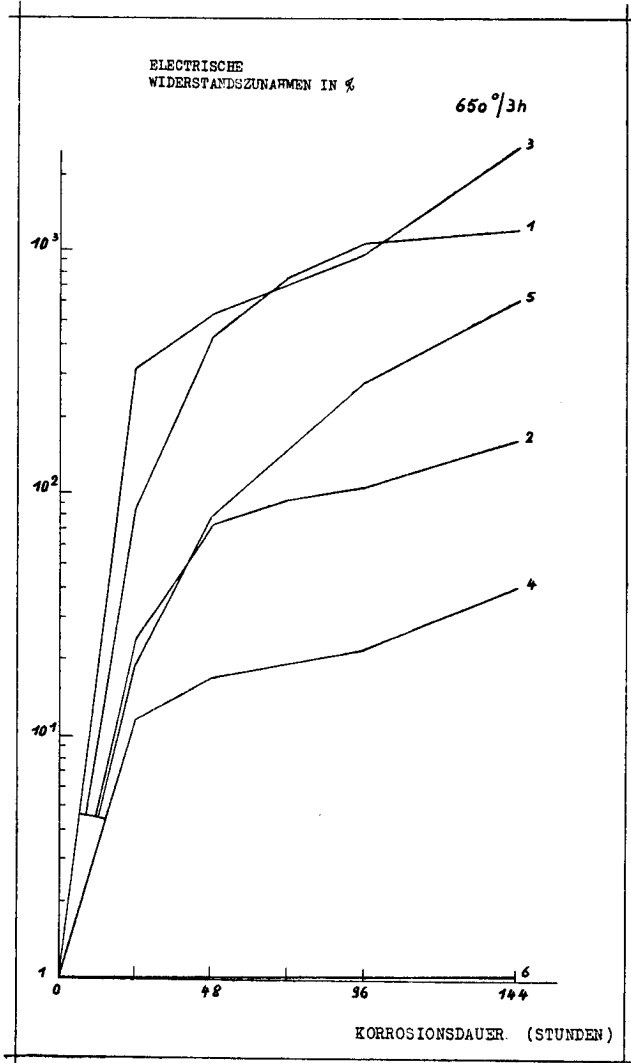
13. Sensibilisiert bei 700° C während 24 Stunden :

Bei Stahl 3 während der ersten 24 Stunden vollkommener Zerfall in Pulver in der Lösung, bei Stahl 5 beträchtliche Widerstandszunahme nach 24 Stunden ; bei den Stählen 4, 1 und 2 starker Anstieg nach 24 Stunden steigen die

Widerstandszunahmen derart an, dass sie den Messbereich des Instrumentes übersteigen.

Biegetest : bei allen Stählen Zerfall in Pulver.

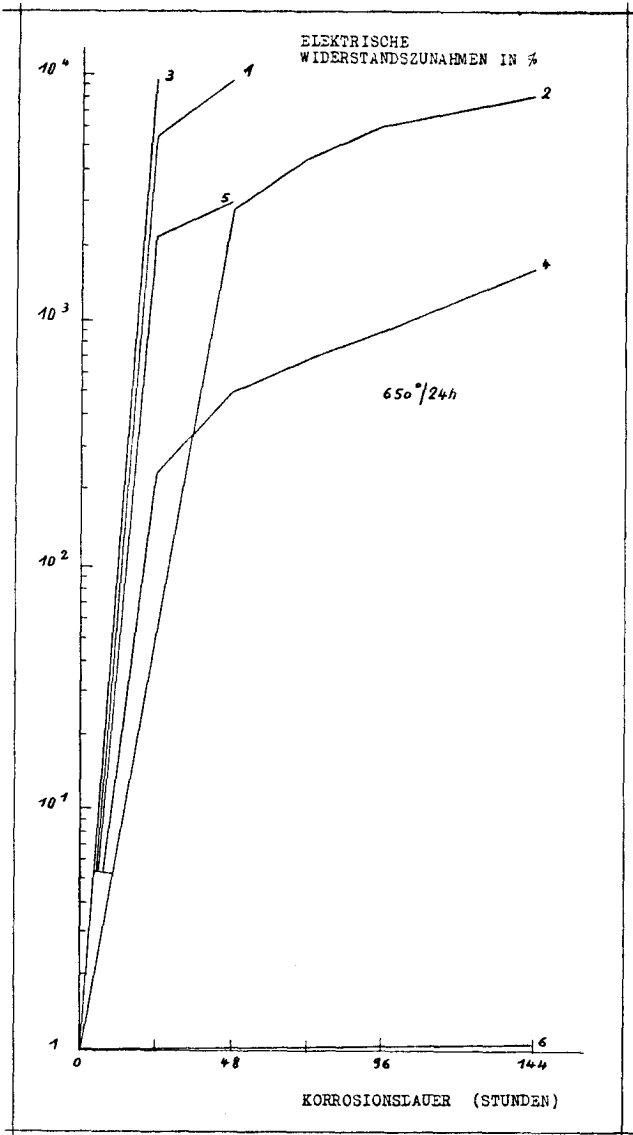
Mikroskopische Prüfung : interkristalliner Angriff durch den ganzen Probequerschnitt.



14. Sensibilisiert bei 750° C während einer Viertelstunde :

Bei allen Stählen Widerstandszunahmen nach 48 Stunden, in der Reihenfolge 4, 3, 5, 2 und 1 zunehmend, im allgemeinen stärker als bei den vorigen Temperaturen nach gleicher Anlasszeit. Stahl 4 verhält sich relativ träger.

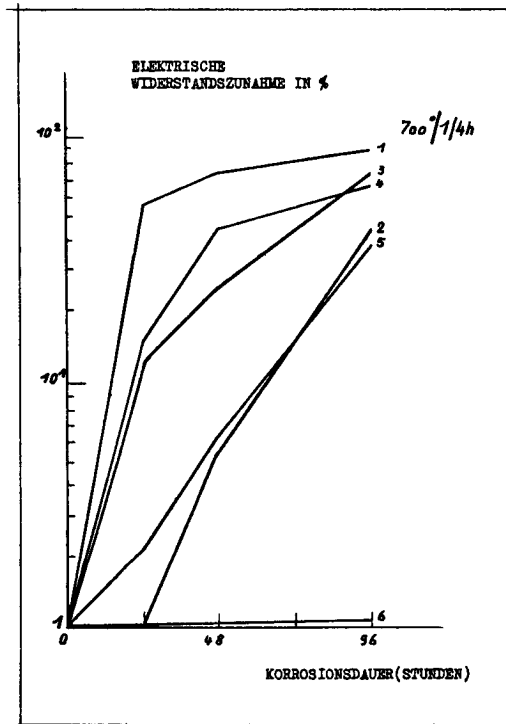
Biegetest : bei den Stählen 1 und 3 tiefe Anrisse, bei den Stählen 2, 4 und 5 leichte Anrisse.



Mikroskopische Prüfung : bei den Stählen 1, 2 und 3 tiefer interkristalliner Angriff, bei den Stählen 4 und 5 interkristalliner Angriff in den Randzonen.

15. Sensibilisiert bei 750° C während 3 Stunden :

Im Gegensatz zu der Wärmebehandlung 700° C/3 h bei allen Stählen etwas stärkere Widerstandszunahmen nach den ersten 24 Stunden. Nach der zweiten Periode beträchtliche Beschleunigung der Widerstandstiege, dies bei Stahl 4 < Stahl 1 < Stahl 2 < Stahl 5 < Stahl 3. Auffallend ist wiederum die starke Zunahme bei Stahl 5, welche für die Wärmebehandlungen unter 700° C gegenüber den andern Stählen am geringsten war.



Biegetest : in allen Stählen Bruch.

Mikroskopische Prüfung : bei allen Stählen interkristalliner Angriff.

16. Sensibilisiert bei 750° C während 24 Stunden :

Bei allen Stählen allgemein starker Widerstandanstieg nach den ersten 24 Stunden, jedoch mässiger als bei 700° C/24 h - Behandlung. Am stärksten verlaufen die Zunahmen bei den Stählen 3 und 5.

Biegetest : bei den Stählen 3 und 5 Zerfall zu Pulver, bei den Stählen 1, 2 und 4 Bruch.

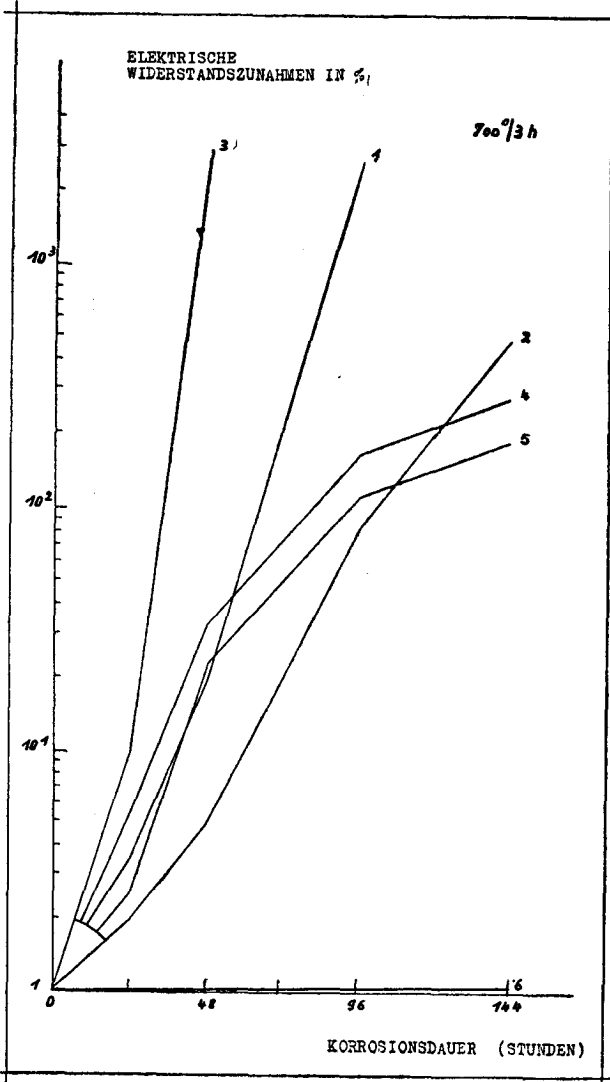
Mikroskopische Prüfung : bei den Stählen 3 und 5 nicht durchführbar, bei den Stählen 1, 2 und 4 interkristalliner Angriff.

17. Sensibilisiert bei 800° C während einer Viertelstunde :

Erste Widerstandszunahme bei Stahl 3 nach 48 Stunden, bei den Stählen 5, 1, 2 und 4 erst nach 72 Stunden Korrosionszeit. Mit zunehmender Kor-

rosionszeit verhält sich der Widerstandanstieg bei Stahl 4 am trägsten. Im Gegensatz zu der Wärmebehandlung 700° C/0,25 h allgemein geringere Widerstandzunahmen.

Biegetest : bei allen Stählen leichte Anrisse.



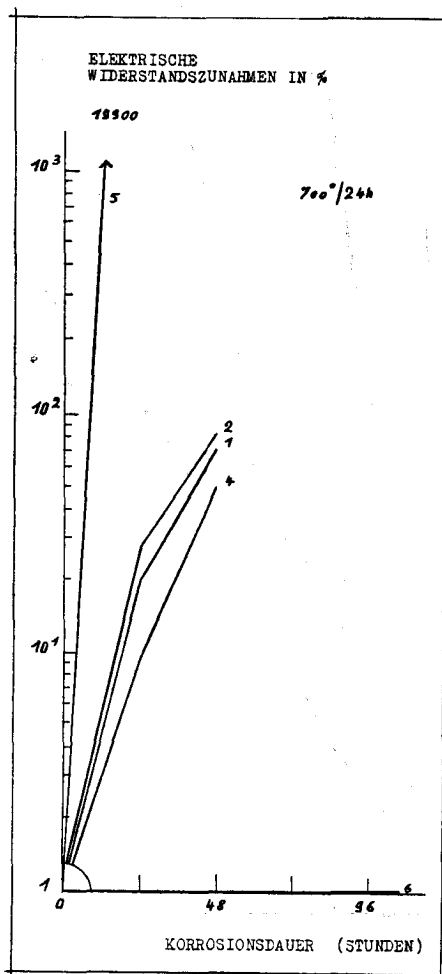
Mikroskopische Prüfung : bei allen Stählen mässig tiefer interkristalliner Angriff in den Randzonen.

18. Sensibilisiert bei 800° C während 3 Stunden :

Allgemein geringere Widerstandzunahmen im Gegensatz zu der Wärmebehandlung 750° C/3 h. Bei den Stählen 3 und 5 erster Anstieg nach 24 Stunden

Kochdauer. Nach weiterer Korrosionszeit wird die Widerstandzunahme bei Stahl 5 am stärksten beschleunigt. Bei den Stählen 4, 2 und 1 erste Zunahme nach 96 Stunden, dann langsam aber stetig ansteigende Widerstandzunahme mit der Korrosionszeit. Stahl 5 zeigt wiederum bei einer Wärmebehandlung höher als 700° C von allen Stählen den stärksten Widerstandzunahmeverlauf.

Biegetest: bei den Stählen 1, 2, 3 und 5 starke Anrisse, bei Stahl 4 nur einzelne Anrisse.



Mikroskopische Prüfung: bei den Stählen 1, 2, 3 und 5 tiefer interkristalliner Angriff, bei Stahl 4 leichter interkristalliner Angriff in der äussersten Randzone.

19. Sensibilisiert bei 800° C während 24 Stunden:

Bei sämtlichen Stählen bedeutend geringere Widerstandzunahmen im Gegensatz zu der Wärmebehandlung 800° C/3 h. Zur Bestätigung wurden die

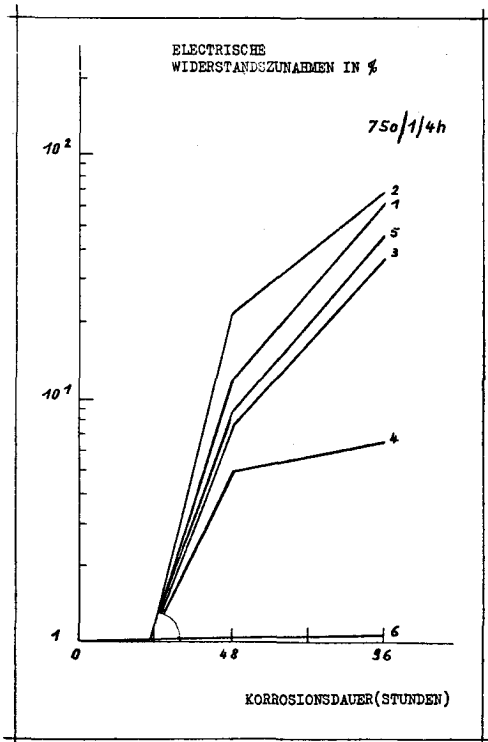
Korrosionszeiten bei beiden Wärmebehandlungen bis zu 380 Stunden verlängert. Bei Stahl 5 tritt die erste Widerstandsänderung nach 24 Stunden Korrosionsbehandlung ein. Bei den Stählen 1, 2 und 3 erste Widerstandszunahmen nach 96 Stunden. Stahl 4 zeigt keine Änderung.

Biegetest : bei den Stählen 1, 2, 3 und 5 leichte Anrisse, bei Stahl 4 keine Anrisse.

Mikroskopische Prüfung : bei den Stählen 1, 2, 3 und 5 interkristalliner Angriff in den Randzonen, bei Stahl 4 kein interkristalliner Angriff.

20. Sensibilisiert bei 850° C während einer Viertelstunde :

Bei Stahl 3 erste Widerstandsveränderung nach 48 Stunden, bei den Stählen 1, 2 und 5 nach 72 Stunden, bei Stahl 4 auch nach langer Korrosionszeit



keine Widerstandszunahme. Nach 96 Stunden liegen die Widerstandszunahmen der Stähle 1, 2, 3 und 5 in der gleichen Grössenordnung wie bei 800° C/0,25 h. Wärmebehandlung.

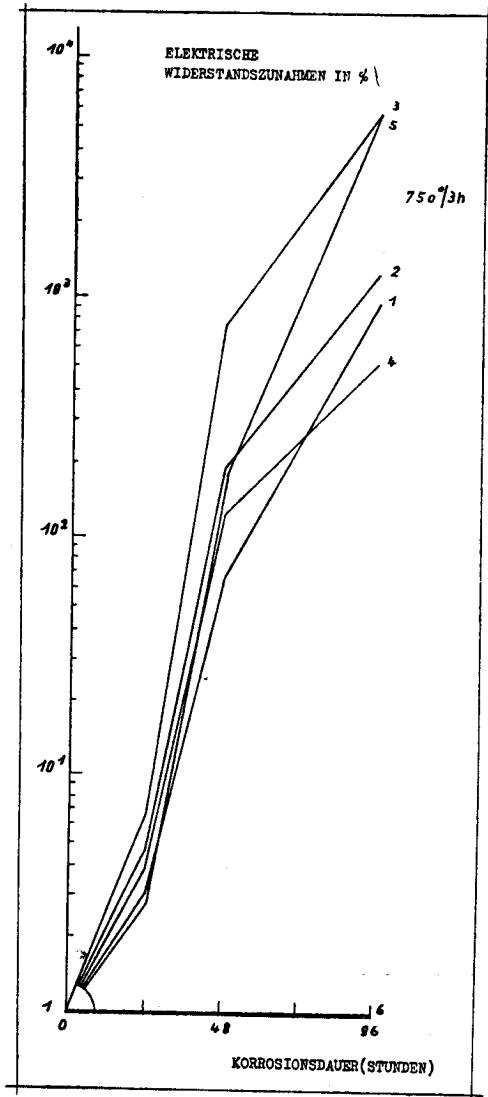
Biegetest : bei allen Stählen keine mit dem blossen Auge wahrnehmbare Anrisse.

Mikroskopische Prüfung : interkristalliner Angriff in den äussersten Randzonen, bei Stahl 4 keine Anzeichen interkristalliner Korrosion.

21. Sensibilisiert bei 850° C während 3 bzw. 24 Stunden :

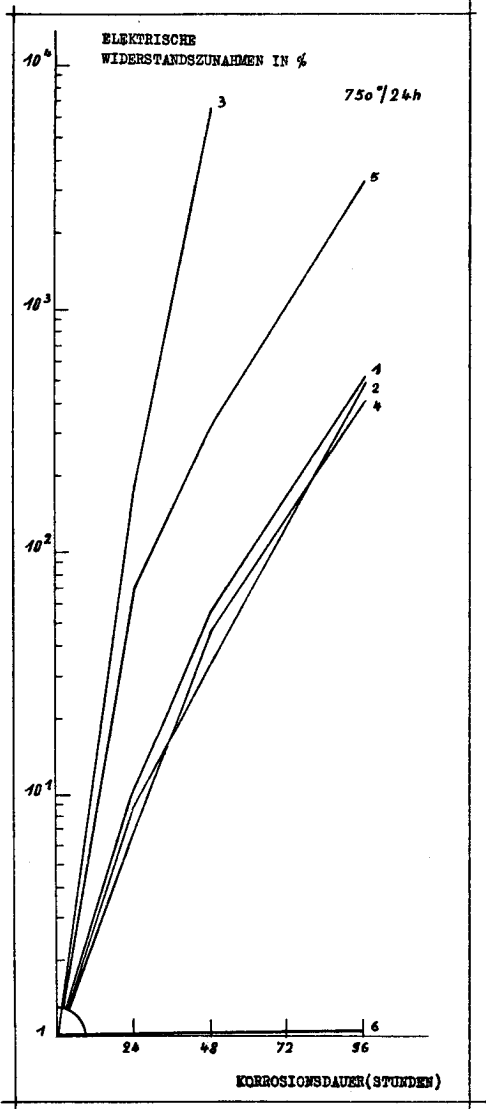
Bei allen Stählen : keine Prüfmethode liess Anzeichen interkristalliner Korrosion erkennen.

22. Sensibilisiert bei 900° C während 0,25 bzw. 3, bzw. 24 Stunden :
 Auch hier keine Anzeichen interkristalliner Korrosion.



Schlussfolgerungen : Aus diesen Versuchsreihen geht eindeutig hervor, dass das auf die Messung des elektrischen Widerstandes sich gründende Prüfverfahren den Grad der Anfälligkeit eines Stahls zu interkristallinem Kornzerfall und dessen Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung äusserst empfindlich zu

kennzeichnen gestattet. Auf Grund der von uns gefundenen, relativen Zunahme des elektrischen Widerstandes empfiehlt es sich, die verschiedenen Anfälligkeitsgrade etwa festzulegen wie folgt :

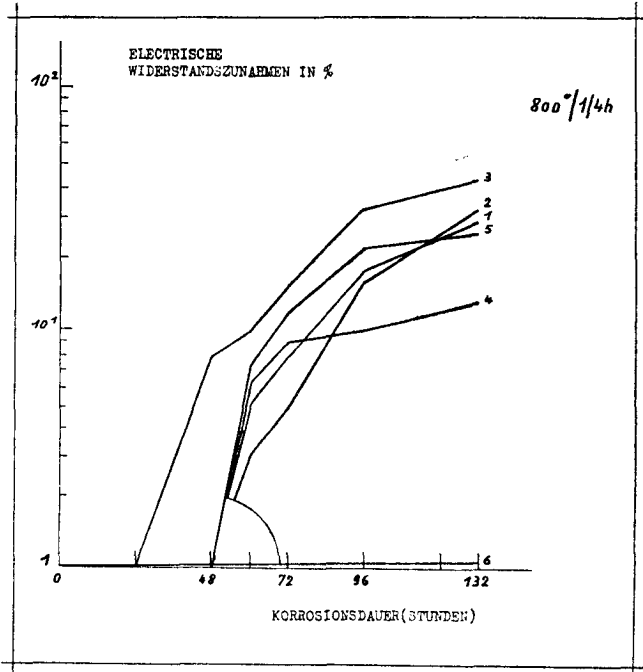


bei einer relativen Zunahme des elektrischen Widerstandes

- über 1000% : totaler Kornzerfall
- von 500—1000% : sehr starker Kornzerfall
- von 100—500% : starker Kornzerfall

- von 20—100% : mittelstarker Kornzerfall
- von 10—20% : leichter Kornzerfall
- von 5—10% : sehr geringer Kornzerfall
- unter 5% : praktisch kein Zerfall.

Um die Überlegenheit der Methode noch einmal augenfällig zu machen, mag das Ergebnis der Korrosionsversuche an den bei 650° C während 3 Stunden sensibilisierten Stähle näher betrachtet werden: An Hand des Biegetests erweisen sich nach einer 144 Stunden dauernden Korrosionsbehandlung im kochenden $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test alle Stähle als für Kornzerfall stark anfällig. Dem-



gegenüber lassen die prozentualen Widerstandszunahmen nach dieser Korrosionsdauer erkennen, dass die Stahlqualitäten sich keineswegs einheitlich verhalten, sondern wesentlich verschiedene Anfälligkeit zu Kornzerfall besitzen:

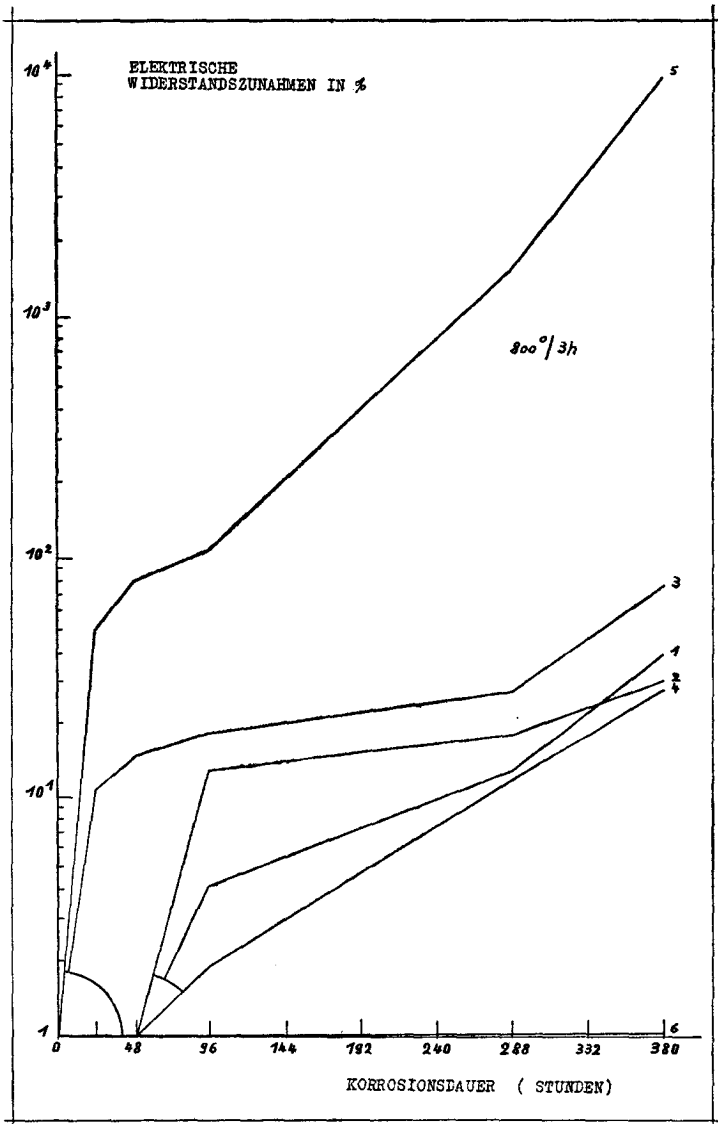
nämlich die Stähle 1 und 3 mit einer Zunahme des elektrischen Widerstandes über 1000%: totaler Kornzerfall,

Stahl 5 mit einer Zunahme des elektrischen Widerstandes von ca. 600%: sehr starker Kornzerfall,

Stahl 2 mit einer Zunahme des elektrischen Widerstandes von ca. 170%: starker Kornzerfall,

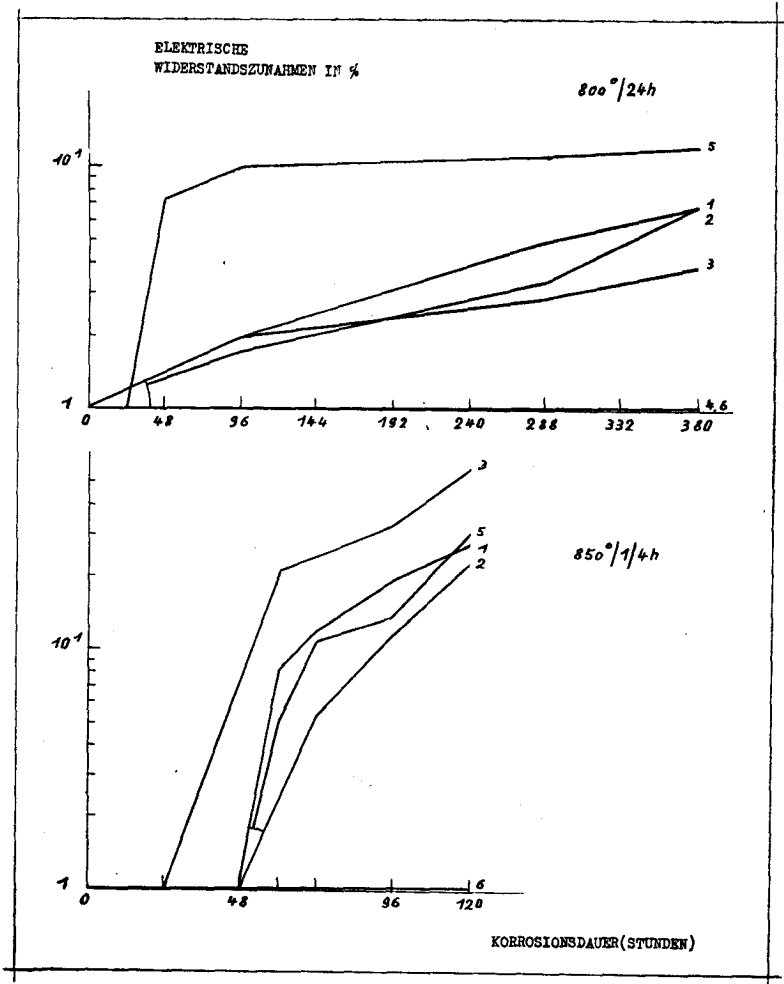
Stahl 4 mit einer Zunahme des elektrischen Widerstandes von ca. 40%: mittelstarker Zerfall.

Über den Einfluss, den die Wärmebehandlung allgemein ausübt, geht aus Fig. 8 hervor, dass im Temperaturintervall von 500 bis 750° C die Neigung zum Kornzerfall mit zunehmender Anlass-



dauer grösser wird ; auch bei 800° C gilt dies noch für ein Anlassen bis zu 3 Stunden, nicht mehr jedoch für längeres Anlassen, indem ein solches geringere Anfälligkeit zu Kornzerfall bewirkt.

Kurzfristiges Anlassen bei 850° C ergibt noch eine gewisse Anfälligkeit, während ein längeres Anlassen bei dieser Temperatur die Stähle nicht mehr zu sensibilisieren vermag. Wird die Anlasswirkung für gleiche Anlassdauer, jedoch verschiedene Temperatur betrachtet, so ergibt sich :



Für kurze Anlasszeiten (eine Viertelstunde) nimmt sie im Bereich von 500 bis 800—850° C deutlich zu. Im Falle längerer Anlasszeiten (3 Stunden) wächst die Sensibilisierung zwischen 500 bis 700° C, fällt dagegen bei noch höherer Temperatur, nämlich 750—800° C, wieder kleiner aus, um bei 850° C völlig zu ver-

schwinden. Bei sehr langem Anlassen (24 Stunden) lässt sich im Gebiet von 500 bis 650° C eine zunehmende Anfälligkeit zu Kornzerfall herbeiführen, fällt dagegen dieser Anlasseffekt zwischen 650 bis 750° C wieder langsam, bei Temperaturen von 800° C gar sprunghaft ab, um bei 850° C völlig zu fehlen. Wie sich S. 57 zeigen wird, haben diese Feststellungen grundlegende Bedeutung für jeden Versuch, die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion zu erklären. Was schliesslich die Neigung der einzelnen Stahlqualitäten zu interkristallinem Kornzerfall anbelangt, so ist hierzu aus Fig. 8 zu entnehmen :

Stahl 4 mit Ti-Zusatz besitzt allgemein eine geringere Anfälligkeit, während Stahl 3 mit etwas tieferem Chromgehalt als die Stähle 1 und 2 nach jeder der gewählten Anlassbehandlungen am stärksten zu Kornzerfall neigt. Unter den Stählen 1 und 2 mit ungefähr gleichen Chromgehalt ist der erstere mit seinem höheren Kohlenstoffgehalt stärker anfällig als der letztere. Stahl 5 mit Mo-Zusatz endlich zeigt bei tiefen Anlasstemperaturen nur geringe, bei höheren Temperaturen jedoch sehr starke, in manchen Fällen sogar die stärkste Sensibilisierung und damit grösste Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion.

5. Beurteilung der Neigung zu interkristalliner Korrosion auf Grund der Gewichtsverluste, wie sie sich an verschiedenen sensibilisierten Stahlproben beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test ergeben.

Da bei der interkristallinen Korrosion durch die $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, wie aus mikroskopischen Beobachtungen hervorgeht, an den Kristallen lediglich eine fadendünne Randzone abgetragen wird, sind als Folge dieser Behandlung der Stahlproben keine merklichen Gewichtsverluste zu erwarten. Dazu wird die Zuverlässigkeit der Methode der Gewichtsverluste im vorliegenden Fall noch durch den Umstand beeinträchtigt, dass sich während des Korrosionsvorganges auf der Stahlprobe mehr oder weniger ausgedehnte Kupferabschneidungen ergeben, weshalb der durch Wägen der Proben unmittelbar gefundene Gewichtsverlust nicht dem effektiven, korrosiven Abtrag an den Stahlproben entspricht. Inwiefern die Gewichtsverluste dennoch als Kriterium für eine grössere oder kleinere Anfälligkeit zu Kornzerfall gelten dürfen, sollte durch die nachstehenden Serienversuche geklärt werden.

An den nämlichen Proben, welche der Bestimmung der Zunahme des elektrischen Widerstandes dienten (siehe S. 29), wurden die nach einer Korrosionsdauer von 24 und 96 Stunden eingetretenen Gewichtsverluste ermittelt, aus den beobachteten Gewichtsabnahmen die sog. „Eindringtiefen“ des korrosiven Angriffs (Zoll/Monat) berechnet (siehe Tabelle III : „Eindringtiefen“) und zwar für alle Stahlsorten bei verschiedener Wärmebehandlung nach

einer 24 Stunden dauernden Korrosion durch die $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung¹. Wird von manchen Unregelmässigkeiten abgesehen, so scheinen sich doch folgende Gesetzmässigkeiten abzuzeichnen :

Nach einer Sensibilisierung zwischen 500 bis 750° C : Die Regel, dass die Eindringtiefe mit zunehmender Anlassdauer stetig ansteigt, tritt bei Stahl 3 mit den höchsten Gewichtsverlusten am ausgeprägtesten in Erscheinung. Gegenüber Stahl 3 zeigen die Stähle 1 und 2 allgemein deutlich kleinere Werte, Stahl 5 nach Sensibilisierung bei 500 bis 650° C nur sehr geringe Gewichtsverluste, nach einem Anlassen bei 650 bis 700° C dagegen zunehmende Werte, und zwar eine besonders starke Zunahme nach einer 24 Stunden dauernden Anlassbehandlung. Für Stahl 4 sind allgemein geringe Gewichtsverluste kennzeichnend. Nach einem Anlassen bei 800° C fallen die Eindringtiefen umso kleiner aus, je länger die Anlasszeit gewählt wurde ; bei 850° C wurden für alle Anlasszeiten nur sehr geringe Eindringtiefen beobachtet. Werden auch hier die bei konstanter Anlassdauer, jedoch verschiedener Anlasstemperatur resultierenden Gewichtsverluste miteinander verglichen, so ergibt sich folgendes :

Bei kurzer Anlasszeit von einer Viertelstunde : Für Anlassen bei 500 bis 700° C zunehmende Eindringtiefen, besonders erheblich bei den Stählen 1, 2 und 3, und bei Anlassen bei 750 bis 800° C dagegen bedeutend kleinere Eindringtiefen.

Bei einer Anlassdauer von 3 Stunden : Für Sensibilisieren bei 500 bis 750° C stark anwachsende Eindringtiefen, bei Anlassen bei 750 bis 850° C hingegen auch hier ein Abfallen der Gewichtsverluste auf sehr geringe Werte, ausgenommen Stahl 5, wo sich nach einem Anlassen bei 800° C noch ein relativ grosser Gewichtsverlust einstellt, eine Behandlung bei 850° C jedoch auch hier auf den Gewichtsverlust Null führt.

Bei einer Anlassdauer von 24 Stunden : Ein Anlassen zwischen 500 bis 700—750° C ergibt beträchtlich zunehmende Eindringtiefen, während ein solches bei 750 bis 850° C diese auf Null absinken lässt.

Ganz allgemein zeigt Stahl 3 die höchsten, Stahl 4 dagegen die geringsten Eindringtiefen.

Ausser der 24stündigen wurden vergleichsweise auch die nach 96 Stunden dauernder Korrosion sich ergebenden Eindringtiefen bestimmt (siehe Tabelle III).

¹) Da bei Stahl 6 die Eindringtiefen für alle Wärmebehandlungen so gut wie gleich Null sind, wird dieser Stahl in den anschliessenden Ausführungen nicht in Betracht gezogen.

Tabelle III

Anlass- zeiten	1/4 h						3 h						24 h						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
Stahl Nr.																			
Anlass- temperatur	Eindringtiefen nach 24 Stunden Korrosion																		
500° C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	2	3	70	3	0	1	
550° C	2	4	3	2	1	1	1	8	18	4	1	0	5	8	78	4	3	2	
600° C	2	6	5	2	2	0	7	10	13	2	0	0	18	18	45	15	14	1	
650° C	2	11	1	1	0	0	21	11	31	7	7	2	75	32	160	38	31	4	
700° C	18	13	18	9	5	2	12	8	25	6	7	0	34	10	125	9	95	5	
750° C	2	4	1	2	6	2	8	34	52	53	49	2	7	12	155	9	33	0	
800° C	1	4	1	1	3	0	0	6	0	0	26	0	0	0	0	0	0	0	
850° C	1	6	1	0	1	0	2	0	0	1	0	2	1	1	2	3	1	1	
	Eindringtiefen nach 96 Stunden Korrosion																		
500° C	0	0	1	0	0	0	4	6	4	2	3	3	2	3	70	3	5	3	
550° C	1	6	1	2	2	1	3	8	18	4	1	0	2	3	70	3	5	3	
600° C	4	5	4	2	2	0	6	7	15	2	1	0	25	30	34	30	26	0	
650° C	2	1	1	1	0	0	30	16	33	15	7	2	—	—	—	—	—	0	
700° C	21	21	27	10	7	4	14	13	31	7	9	0	4	13	—	—	7	9	0
750° C	13	18	12	7	15	4	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	1	
800° C	1	2	2	3	4	0	2	5	4	1	7	2	0	3	0	2	0	0	
850° C	6	8	7	2	5	2	1	1	0	1	0	0	2	1	2	2	2	1	

Einheit : Zoll/Monat. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

An sich sollten diese Werte, hinreichend grosse Neigung zu Kornzerfall vorausgesetzt, grösser ausfallen als die, welche nach 24 Stunden dauernder Korrosion gefunden werden, sollte doch die Angriffsfläche umso grösser werden, je mehr das Korrosionsmittel in das Material einzudringen Gelegenheit hat. Tatsächlich wird jedoch diese Erwartung nicht durchwegs erfüllt, sondern werden bei einer Anzahl Proben nach 96 Stunden geringere Eindringtiefen beobachtet als nach 24 Stunden dauerndem Angriff, offensichtlich die Folge des während des Korrosionsvorganges auf den Proben sich zunehmend absetzenden Kupferniederschlags. Aus diesem Grunde wäre es daher zweckmässiger, wenn überhaupt, so die für die ersten 24 Stunden resultierenden Eindringtiefen als Masstab für die Korrosionsgeschwindigkeit zu wählen. Dabei ist jedoch nicht zu übersehen, dass unsere Versuchsergebnisse die Möglichkeit, an Hand der Gewichtsverluste den Grad einer Anfälligkeit zu Kornzerfall in einer $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung zu beurteilen, überhaupt als fraglich erscheinen lassen : Wohl ergibt sich

bei Neigung zu Kornzerfall an den Proben zwar eine Gewichtsabnahme, ohne dass diese jedoch wie die Messung des elektrischen Widerstandes die tatsächlich bestehende „Korngrenzenlockerung“ und damit das eigentliche Ausmass der interkristallinen Zerstörung nachweisen liesse. Wenn beispielsweise für die Stähle 4 und 5 nach der Wärmebehandlung 650° C/3 Stunden die Eindringtiefen bei 96stündiger Korrosionsdauer $15 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7 \cdot 10^{-4}$ Zoll/Monat betragen, so wäre nach diesem Befund anzunehmen, dass Stahl 4 entschieden anfälliger sei als Stahl 5. Die entsprechenden Werte für die Zunahme des elektrischen Widerstandes ergeben jedoch gerade das Gegenteil; es beträgt nämlich für Stahl 4 die Erhöhung des Widerstandes nach 96 Stunden dauernder Korrosion rund 23%, für Stahl 5 dagegen ca. 290%!

6. Einfluss der Temperatur des dem Sensibilisieren vorangehenden Abschreckens auf den Verlauf der interkristallinen Korrosion durch $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung.

Die bisher zur Untersuchung verwendeten Stahlproben waren vor dem Sensibilisieren auf 1050° C erhitzt und hernach in Wasser abgeschreckt worden. Mit dem Stahl 2 wurden ergänzende Versuche durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur des Abschreckens auf die nach dem Sensibilisieren bestehende Neigung zum Kornzerfall zu studieren. Hierzu wurde Stahl 2 vor dem Sensibilisieren während 3 Stunden bei 1180° C geglüht und in Wasser abgeschreckt, anschliessend je eine derart vorbehandelte Probe während 3 Stunden bei 600, 700, bzw. 800° C angelassen, dann in Luft abgekühlt und anschliessend in der üblichen Weise mit $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung geprüft. Als Kriterium für die eingetretenen Korrosionseffekte wurde die Zunahme des elektrischen Widerstandes gewählt und hierfür die in Tabelle IV enthaltenen Werte, gültig für eine 24, 48 und 96 Stunden dauernde Korrosion, gefunden.

Tabelle IV

Wärmebehandlung nach Abschrecken von 1180° C :	Dauer der Korrosionsbehandlung		
	24	48	96 h
600° C/3 h	20 (12)	57 (21)	167 (26) %
700° C/3 h	37 (2.5)	110 (20)	234 (85) %
800° C/3 h	5 (0)	21 (0)	72 (13) %

Hieraus folgt, dass die von 1180° C in Wasser abgeschreckten Proben entschieden höhere Werte liefern als jene (in Klammer angegeben), welche am Material, abgeschreckt von 1050° C in

Wasser, erhalten werden. Höhere Abschrecktemperaturen scheinen somit die Anfälligkeit zu Kornzerfall zu begünstigen, worauf S. 60 zurückgekommen wird.

7. Chemische Zusammensetzung der beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test in Lösung gehenden Stahlteile.

Da während des Korrosionsvorganges eines zu Kornzerfall neigenden Stahles durch die spezifische Wirkung der $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ausschliesslich die Korngrenzennonen angegriffen werden, war es von Interesse, die chemische Zusammensetzung der in Lösung gehenden Stahlteile näher zu verfolgen. An Hand dieser Feststellungen sollten ja in der Tat weitere Aussagen über den Mechanismus der interkristallinen Korrosion möglich werden, wie sie bisher gestützt auf mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen allein nicht erhältlich waren. Zunächst hatten geeignete Vorversuche, den chemisch-analytischen Serienuntersuchungen an verschiedenen Stahlqualitäten vorangehend, die zweckmässigen Korrosionszeiten festzulegen, stellte sich doch vorerst die Frage, ob die während einer Folge von Korrosionsperioden in Lösung gehenden Stahlteile für jede Periode gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. Dabei liegt es auf der Hand, dass in dieser Hinsicht die Dicke der Stahlproben eine Rolle spielen wird: denn, je mehr ein Stahl zum Kornzerfall neigt, desto rascher wird der Vorgang der interkristallinen Korrosion den ganzen Probequerschnitt erfasst haben. In der Tat wurde nämlich beobachtet, dass bei stark anfälligen Stählen bereits nach der ersten Korrosionsperiode die Korngrenzen durch den ganzen Probenquerschnitt vollständig herausgelöst wurden, was die Annahme rechtfertigt, es werde bei verlängerter Korrosionsdauer der weitere korrosive Angriff mehr und mehr auf die Austenitkristalle selber gelenkt und sich aus diesem Grunde eine zunehmend veränderte, chemische Zusammensetzung der abgetragenen Stahlteile ergeben. Diese Vorversuche wurden an 3 mm dicken Proben aus Stahl 3 durchgeführt, dabei dieser zunächst von 1050°C in Wasser abgeschreckt, hernach während 3 Stunden bei 700 , 750 bzw. 800°C angelassen. Jede Probe wurde einer Reihe von 24 Stunden dauernden Korrosionsperioden in kochender $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ausgesetzt (dabei für jede Periode die Lösung erneuert), sodann nach jeder einzelnen Korrosionsperiode die Zusammensetzung der in Lösung gegangenen Stahlteile quantitativ auf Eisen, Nickel und Chrom untersucht. Aus den Versuchsergebnissen der Tabelle V ergibt sich:

Die gefundenen Chrommengen sind für alle drei Anlass-Behandlungen bei der ersten Korrosionsperiode am kleinsten, nehmen jedoch mit der Zahl der Perioden derart zu, dass sie schliesslich annähernd den Chromgehalt des Stahles erreichen. Dies trifft bei

Tabelle V
Einfluss der Korrosionszeit auf die Zusammensetzung
der abgetragenen Stahlanteile

Wärme- behandlung	Korrosionszeit (Std.)	Eisen %	Nickel %	Chrom %	Eindringtiefe Zoll/Monat aus in Lösung gegangenen Anteilen
700° C/3 h	von 0 — 48	83,4	10,5	6,1	0,0097
	„ 48 — 72	82,4	9,4	8,2	0,0137
	„ 72 — 96	72,1	9,5	18,4	0,0190
	„ 96 — 196	70,8	9,2	20,0	0,0142
750° C/3 h	„ 0 — 48	75,2	11,2	13,6	0,0025
	„ 48 — 96	76,0	7,8	16,2	0,0050
	„ 96 — 196	76,0	5,2	18,8	0,0140
800° C/3 h	„ 0 — 48	80,0	9,8	10,2	0,0012
	„ 48 — 96	76,1	9,3	14,6	0,0035
	„ 96 — 168	78,0	9,4	12,6	0,0111
	„ 168 — 264	75,0	9,3	16,7	0,0130
	„ 264 — 312	75,1	8,8	16,1	0,0167

der 3 Stunden bei 700° C angelassenen Probe mit der grössten Anfälligkeit zu Kornzerfall bereits nach ca. 80 Stunden zu, wie denn auch diese Probe nach 72 Stunden Korrosion durch den ganzen Querschnitt einer vollständigen interkristallinen Zerstörung anheimfällt und nach 96 Stunden von sich aus in Körner zerfällt. Dazu werden in diesem Falle, verglichen mit allen andern, bei 700° C angelassenen Proben die niedrigsten Anfangswerte gefunden. Die Nickelgehalte entsprechen dagegen allgemein demjenigen des betr. Stahles.

Was die „Korrosionsgeschwindigkeit“ (Eindringtiefe Zoll/Monat) anbelangt, so ist diese — berechnet als Eindringtiefen in Zoll/Monat aus der analytischen bestimmten Gesamtmenge von Eisen, Nickel und Chrom — am höchsten nach Anlassen bei 700° C, am geringsten nach Sensibilisieren bei 800° C, nimmt im übrigen mit der Anzahl der Korrosionsperioden zu, und zwar so lange, bis das gesamte Korngrenzennetz des Probequerschnittes aufgelöst ist. Ist diese Auflösung vollendet (wie z. B. bei der Probe 700° C/3 h nach 96 Stunden dauernder Korrosion), so nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit wieder ab, ein Anzeichen für den mehr und mehr die Austenitkristalle selber betreffenden Angriff. Naturgemäss sind die auf Grund der chemischen Analyse berechneten Korrosionsgeschwindigkeiten genauer als die durch direkte

Ermittlung der Gewichtsverluste bestimmten, sind diese letzteren doch möglicherweise durch den während des Korrosionsvorganges sich bildenden Kupfer Niederschlag wesentlich verfälscht.

Diese Vorversuche legten es nahe, die Dauer der endgültigen Korrosionsversuche auf 48 Stunden zu beschränken, indem nur dann erwartet werden konnte, aus der Zusammensetzung der in Lösung gehenden Stahlteile einen Hinweis auf die Zusammensetzung der unedleren Korngrenzgebiete zu erlangen und diese in ihrer zeitlichen Variation verfolgen zu können.

Es wurden zunächst von 1180° C in Wasser abgeschreckte Proben (siehe bereits S. 50) der Stahlqualitäten 1, 4 und 5 je bei 550, 600, 650, 700, 750 bzw. 800° C sensibilisiert, und zwar je während $\frac{1}{4}$, 3- bzw. 8 Stunden. Nach anschliessender Behandlung in der üblichen $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung während 48 Stunden wurden die entstandenen Lösungen quantitativ auf ihren Gehalt an Eisen, Nickel und Chrom geprüft¹. Die Eisengehalte der Lösungen variieren zwischen 70 und 80%, die Nickelgehalte zwischen 7 und 10%. Da sie beide weniger interessieren als die Chromgehalte, sind in Tabelle VI lediglich die gefundenen Chromgehalte für alle Wärmebehandlungen aufgeführt unter gleichzeitiger Angabe der entsprechenden „Korrosionsgeschwindigkeiten“ als Eindringtiefe. Zunächst folgt hieraus, dass die gefundenen Chromanteile durchwegs geringer sind als die Chromgehalte der geprüften Stahlqualitäten. Besonders tief liegen die Cr-Werte für die bei 650 und 700° C angelassenen Proben, bei welchen die stärkste Neigung zu Kornzerfall festgestellt worden war, während an bei 800° C sensibilisiertem Material wieder grössere Cr-Anteile gefunden werden. In Abhängigkeit von der Anlasszeit ergibt sich keine eindeutige Gesetzmässigkeit, wenn er auch bei einigen Fällen mit der Anlassedauer abzunehmen scheint. Die Eindringtiefen liegen bedeutend höher als jene, wie sie aus den Gewichtsverlusten berechnet wurden für Proben, die von 1050° C in Wasser abgeschreckt und hernach bei gleichen Temperaturen sensibilisiert worden waren. Dies dürfte darauf beruhen, dass einerseits die Anfälligkeit zu Kornzerfall mit der Abschrecktemperatur zunimmt (siehe bereits S. 50) und andererseits auf den Fehlern infolge der während des Korrosionsvorganges sich bildenden Kupfer Niederschlägen (siehe S. 15 und S. 18). Allgemein nehmen die in diesem Zusammenhang beobachteten Eindringtiefen mit der Anlasszeit und überdies mit der Anlasstemperatur zu, insofern diese im Bereich von 550 bis 700° C liegt. Ausgenommen Stahl 5 mit Mo-Zusatz werden jedoch für Anlasstemperaturen im Gebiet 750 bis 800° C

¹) Wenn auch diese Bestimmungen nicht eine besondere Genauigkeit beanspruchen, so dürften sie doch zur Klärung der hier interessierenden Fragen wesentlich beitragen.

wieder kleinere Eindringtiefen gefunden, in Übereinstimmung mit den Feststellungen von S. 37 bis S. 41. Aus alledem ergibt sich zwischen Chromgehalt und „Korrosionsgeschwindigkeit“ die Beziehung, dass der Chromgehalt umso grösser ausfällt, je geringer die Korrosionsgeschwindigkeit.

Tabelle VI

Chromgehalte der im $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Test abgetragenen Stahlteile und Korrosionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Stahlsorten nach verschiedener Wärmebehandlung

Wärmebehandlung ° C	Chrom %	Eindringtiefe Zoll/Monat	Wärmebehandlung ° C	Chrom %	Eindringtiefe Zoll/Monat
STAHL 1					
550°/1/4 h	19,1	0,0057	600°/1/4 h	11,5	0,0050
550°/3 h	10,9	0,0082	600°/3 h	7,9	0,0084
550°/8 h	8,5	0,0097	600°/8 h	7,7	0,0105
650°/1/4 h	8,3	0,0067	700°/1/4 h	12,0	0,0072
650°/3 h	5,1	0,0078	700°/3 h	11,4	0,0104
650°/8 h	6,7	0,0101	700°/8 h	9,1	0,0117
750°/1/4 h	13,4	0,0070	800°/1/4 h	13,2	0,0078
750°/3 h	12,9	0,0098	800°/3 h	16,3	0,0082
750°/8 h	16,3	0,0074	800°/8 h	15,1	0,0068
STAHL 4					
550°/1/4 h	13,4	0,0061	600°/1/4 h	16,3	0,0074
550°/3 h	10,2	0,0072	600°/3 h	8,6	0,0095
550°/8 h	11,6	0,0101	600°/8 h	9,8	0,0115
650°/1/4 h	8,6	0,0095	700°/1/4 h	10,2	0,0067
650°/3 h	9,9	0,0109	700°/3 h	12,1	0,0095
650°/8 h	7,8	0,0124	700°/8 h	9,8	0,0112
750°/1/4 h	12,8	0,0093	800°/1/4 h	9,7	0,0080
750°/3 h	11,3	0,0067	800°/3 h	12,0	0,0072
750°/8 h	11,7	0,0064	800°/8 h	17,5	0,0046
STAHL 5					
550°/1/4 h	12,4	0,0058	600°/1/4 h	10,4	0,0095
550°/3 h	16,5	0,0096	600°/3 h	8,8	0,0124
550°/8 h	8,9	0,0087	600°/8 h	9,8	0,0164
650°/1/4 h	13,8	0,0086	700°/1/4 h	12,3	0,0102
650°/3 h	9,6	0,0093	700°/3 h	9,3	0,0128
650°/8 h	11,7	0,0125	700°/8 h	8,7	0,0114
750°/1/4 h	12,1	0,0075	800°/1/4 h	10,6	0,0103
750°/3 h	8,3	0,0118	800°/3 h	14,9	0,0174
750°/8 h	12,9	0,0122	800°/8 h	12,2	0,0123

8. Elektrochemisches Potential des durch vollkommenen Kornzerfall erhaltenen Stahlpulvers.

Es wurden an Proben von Stahl 3 bei 19° C Potentialmessungen in 5%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Luft gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode vorgenommen, und zwar an Stahl 3 nach Abschrecken von 1050° C in Wasser, nach Anlassen während 3 Stunden bei 700° C + anschließender Luftabkühlung und endlich an dem aus solchem Material durch totalen Kornzerfall hervorgehenden Pulver.

Die Potentiale, welche sich nach 15 Minuten Eintauchen der Proben in die Schwefelsäurelösung einstellten, betragen :

Blechstück 1050° C/Wasser : — 0.060 Volt

Blechstück 700° C/3 h/Luft : — 0.210 Volt

Stahlpulver aus dem zerfallenen Blechstück von 700° C/3 h/Luft : — 0.070 Volt

Diese Messungen beweisen erneut, wie durch das Sensibilisieren das Potential um 0.15 Volt ins Negative verschoben wird als Folge der im Gefüge entstandenen, unedeln Zone längs der Korngrenzen. Nach dem Herauslösen der unedeln Randzonen nimmt das Potential des Stahlpulvers wieder einen edleren Wert an, und zwar angenähert denjenigen, wie er für den nicht zu Kornzerfall neigenden Zustand charakteristisch ist. Die beim Anlassen ausgeschiedenen Korngrenzenkarbide können für diese Potentialänderung nicht verantwortlich gemacht werden, da sie selber höhere Potentiale als die primäre Austenitphase besitzen.

9. Röntgenfeinstruktur der durch Sensibilisieren des Stahles sich bildenden Ausscheidungen.

Zur eindeutigen Charakterisierung von untergeordneten, in hochdisperser Verteilung vorliegenden Gefügebestandteilen genügen mikroskopische Untersuchungen allein häufig nicht und führt auch die Ermittlung der Zusammensetzung isolierter Rückstände nicht zum Ziel, sobald diese, wie es in vielen Fällen zutrifft, aus mehreren Kristallarten bestehen. Dann gelingt eine sichere Identifizierung der einzelnen Kristallarten einzig an Hand ihrer Röntgeninterferenzen, insofern alle anwesenden Phasen mit Gehalten über ihrer röntgenographischen Nachweisbarkeitsgrenze vertreten sind. Bereits die chemische Zusammensetzung eines 18/8-Stahles gestattet Vermutungen über die beim Anlassen möglicherweise sich bildenden Ausscheidungsprodukte. Sind nämlich als legierende Bestandteile keine Elemente mit stärkerer Affinität zu Kohlenstoff als Chrom vorhanden und liegen primär homogene Austenitgefüge vor, so wird es beim Anlassen im Temperaturintervall von 500 bis 900° C ausschliesslich zur Ausscheidung von Cr-Fe-Karbid kommen. Der relativ hohe Chromgehalt lässt als wahrscheinlichste Neubildung das Karbid Cr_{23}C_6 (früher als Cr_4C bezeichnet) erwarten. Sind dagegen stärkere Karbidbildner als

Cr wie Titan und Niob in hinreichender Menge anwesend, so wird bei richtigem „Stabilisieren“ der grösste Teil des Kohlenstoffs an diese ausgesprochenen Karbidbildner gebunden werden.

Besteht in einem 18/8-Stahl neben der austenitischen Grundphase noch Ferrit, dessen Bildung ja sowohl durch höheren Chromgehalt als auch durch weitere alphasogene Elemente (wie z. B. Molybdän, Silicium, Wolfram) begünstigt wird, so wird sich beim Erhitzen auf Temperaturen von 500 bis 850° C aus Ferrit als dem Cr-reicheren Gefügebestandteil neben Karbiden noch die intermediäre Phase des Systems Fe-Cr, die sog. „Sigmaphase“ (FeCr) bilden.

Sind die Ausscheidungen in relativ grosser Menge im Stahl vorhanden, so erübrigt sich in vielen Fällen deren eigentliche Isolierung, da unter diesen Umständen bereits normale Röntgendiagramme an den Stahlproben selber auch die Interferenzlinien der neu entstandenen Kristallarten hinreichend deutlich erkennen lassen. Nicht so jedoch, wenn in einem 18/8-Stahl die Ausscheidungsprodukte in bloss hochdispenser Form, eventuell gar nur an den Korngrenzen auftreten. Dann ist es unumgänglich notwendig, durch geeignete chemische Lösungsmittel die Ausscheidungen zu isolieren, um sie in dieser Form mittels des Pulververfahrens untersuchen zu können. Weil es jedoch durch direkte Auflösung in verdünnten Säuren zufolge deren oxydierender Wirkung allgemein nicht gelingt, die fein ausgeschiedenen Gefügebestandteile unverändert zu erhalten, sind in letzter Zeit hierzu besondere elektrolytische Verfahren entwickelt worden, welche — je nach Elektrolytzusammensetzung und Stromdichte — die einwandfreie Trennung der interessierenden Ausscheidungsprodukte vom Grundmaterial in relativ kurzer Zeit gestatten (der elektrolytischen Isolierung von Metallkarbiden und anderen Einschlüssen in Stählen dient dabei zumeist eine Eisenchloridlösung von der Zusammensetzung 450 g FeCl_3 - 10 H_2O pro Liter Wasser, bei einer Spannung von 6 Volt und einer Stromdichte von 0.6 - 2 A/cm^2 ; dabei wird die Stahlprobe als Anode geschaltet, als Kathode ein Platindraht verwendet). Nachdem jedoch bei unseren eigenen Versuchen sich Eisenchlorid-Lösungen nicht bewährten, sich an der Stahlanode vielmehr braune Eisenhydroxydhäute bildeten, wurde statt dessen eine Zitronensäure-Lösung folgender Zusammensetzung verwendet: 450 g Zitronensäure, 300 g Kaliumjodid, 60 g konzentrierte Salzsäure, mit Wasser auf 900 cm^3 aufgefüllt; sodann als Spannung 4 Volt, als Stromdichte 0.5 A/cm^2 gewählt und auf diesem Wege die Trennung bei allen hier interessierenden Stahlqualitäten erfolgreich durchgeführt.

Die röntgenographischen Befunde der elektrolytisch isolierten Rückstände für verschiedene Stähle nach verschiedener Wärmebehandlung sind Tabelle VII zu entnehmen:

Tabelle VII

Stahl Nr.	Wärmebehandlung	Röntgenographischer Befund
1	500° C/3 h	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆
1	700° C/3 h	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ und (Cr, Fe) ₇ C ₃
1	850° C/3 h	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆
4	700° C/3 h	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆
4	850° C/3 h	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ und Spuren TiC
5	700° C/3 h	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆ und Spuren (Cr, Fe, Mo) ₇ C ₃
5	850° C/3 h	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ und Spuren (Cr, Fe, Mo) ₇ C ₃
6	700° C/3 h	FeCr (Sigmaphase) und Spuren (Cr, Fe, Mo) ₇ C ₃

Hieraus geht hervor, dass es sich bei den durch das Sensibilisieren bewirkten Ausscheidungen bevorzugt um Chromkarbide handelt, und zwar vornehmlich um die Phase Cr₂₃C₆. Einzig bei Stahl 6 mit seinem Austenit-Ferrit-Mischgefüge kommt es vorwiegend zur Bildung der intermediären Verbindung FeCr. Bei Stahl 4 mit Titanzusatz waren nach Anlassen bei 700° C noch keinerlei Anzeichen von TiC-Linien festzustellen, erst nach Anlassen bei 850° C sind wenigstens Spuren dieses Karbids zu vermuten. Offensichtlich verfügen die gegenüber den Chromatomen grösseren Ti-Atome bei 700° C noch nicht über eine genügende Diffusionsfähigkeit, wie sie eine Ausscheidung von TiC voraussetzt.

10. Über den Mechanismus der interkristallinen Korrosion.

Alle vorangehend erwähnten, mikroskopischen, elektrochemischen, chemischen und röntgenographischen Befunde unserer Untersuchungen an Stahlproben, die Neigung zu Kornerfall aufweisen, bestätigen, dass die an den Korngrenzen entstehenden Chromkarbide eine lokale Chromverarmung im Bereich der Kornränder bewirken und hierin die Ursache der Anfälligkeit zum Kornerfall bei korrosivem Angriff zu suchen ist. Die im einzelnen herrschenden Verhältnisse lassen sich wie folgt darlegen:

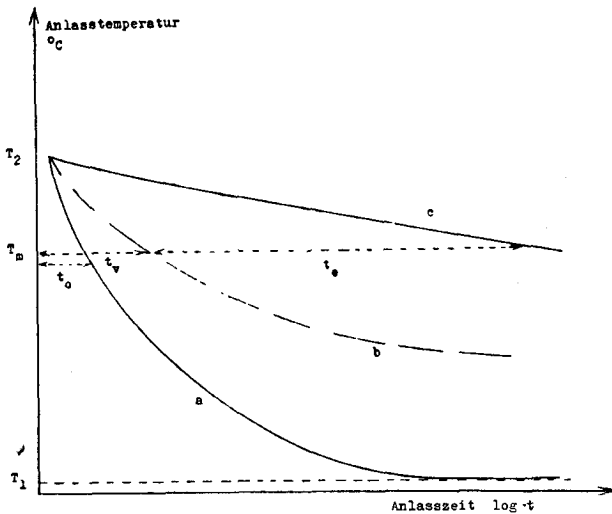
Der auf hohe Temperaturen, nämlich 1050 bis 1180° C erhitzte und hinreichend rasch abgekühlte 18/8-Stahl besitzt austenitisches Gefüge, dabei der gesamte Kohlenstoff-Anteil im Austenit als feste Lösung sich vorfindend. Wird ein solcher Stahl in einem gewissen, niedrigeren Temperaturbereich erwärmt, so unterliegt der dann übersättigte und damit instabile Austenit einem Ausscheidungsprozess, wobei der überschüssig in Lösung gehaltene Kohlenstoff in Form chromreicher Chromkarbide inhomogen, nämlich bevorzugt an den Korngrenzen, ausgeschieden wird. Da

die ausgeschiedene Karbidphase an Chrom jedoch reicher ist als der Austenit selber, ergibt sich in der unmittelbaren Nachbarschaft der Korngrenzen (im Gebiet der Kornränder) eine Verarmung an Cr. Bei bestimmten Anlassbedingungen bilden diese an Cr verarmten Zonen ein zusammenhängendes, das ganze Stahlvolumen durchziehendes Netzwerk und damit zufolge ihres unedleren Charakters gegenüber dem Austenit die Ursache zur Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion bei einem Angriff durch hinreichend aggressive Agenzien.

Im empirisch gefundenen Diagramm Anlass temperatur-Anlasszeit der Fig. 9, welches schematisch die Bedingungen kennzeichnen soll, unter denen zu Kornzerfall neigende 18/8-Stähle erhalten werden, sind zunächst zu beachten: die Kurve beginnender Anfälligkeit (a), die Kurve völliger Rückgängigmachung der Anfälligkeit (c), und dazwischen die Kurve maximaler Anfälligkeit zu Kornzerfall (b).

Die Kurven a und c begrenzen somit jene Anlassbehandlungen, welche im Sinne einer Sensibilisierung die Beständigkeit gegen

Figur 9



interkristalline Korrosion beeinträchtigen, gegenüber jenen kürzer bzw. länger dauernden Anlassbehandlungen, welche keine Gefahr einer Anfälligkeit zu Kornzerfall in sich schliessen.

Jeder Versuch, die damit umschriebenen Verhältnisse auf elementare Vorgänge zurückzuführen, wird als massgebende Teilprozesse beachten müssen: die Geschwindigkeit der Keimbildung

und des Wachstums der Karbidkristalle, sowie die Geschwindigkeit, mit welcher die Kohlenstoff- bzw. Chrom-Atome im gegebenen Austenit zu diffundieren vermögen, sodann, wie die Diffusionsgeschwindigkeit der C- und Cr-Atome abhängt von der in einem gegebenen Zeitpunkt bestehenden Zusammensetzung und Gitterqualität der Austenitkristalle, dann aber auch von den im Einzelfall vorliegenden Gefügeverhältnissen. An und für sich wird nämlich gelten, dass der Verlauf der Kurve a vorzugsweise bestimmt wird durch die Bildung und das Wachstum der Karbidkeime sowie die Diffusion der C-Atome. In diesem Sinne kann die durch die Kurve a jeder Temperatur T_m zugeordnete Zeit t_0 gewissermaßen als Induktionsperiode der Karbidbildung aufgefasst werden. In entsprechender Weise wird ja das Ende der Kurve a bei der Grenztemperatur T_2 bestimmt durch die dem fraglichen Austenit zukommende Sättigung an Kohlenstoff, während die Temperatur T_1 im wesentlichen dadurch gegeben wird, dass unterhalb derselben eine nennenswerte Beweglichkeit der C-Atome nicht mehr besteht. Demgegenüber lassen sich der Kurve b für jede zwischen T_2 und T_1 liegende Temperatur T_m Anlasszeiten t_v zuordnen, diese ihrerseits bedeutend, dass es nach Ablauf der Zeit t_v zur Bildung eines zusammenhängenden Netzwerkes an chromverarmten Kornrändern gekommen ist. Gleiches gilt bezüglich der Anlasszeiten t_e , bezogen auf die Kurve c, indem nach der Anlasszeit t_e die Rehomogenisierung der Austenitkristalle vollendet und damit jegliche Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion behoben ist. Für das Verhältnis $t_0 : t_v : t_e$ wird in erster Linie massgebend sein, mit wieviel geringerer Geschwindigkeit die Cr-Atome gegenüber den C-Atomen im fraglichen Austenit zu diffundieren vermögen, darf doch das ganze Phänomen der Sensibilisierung der 18/8-Stähle eben darauf zurückgeführt werden, dass im kritischen Temperaturintervall T_2-T_1 die Entmischung des an Kohlenstoff übersättigten Austenits und damit die Bildung von Chromkarbid dem Konzentrationsausgleich bezüglich des Chromgehaltes wesentlich voraneilt, weil eben die Diffusion der C-Atome so viel leichter und damit rascher zu erfolgen vermag als jene der Cr-Atome.

Nach diesen Überlegungen können die bei den verschiedenen Versuchen gemachten Beobachtungen gedeutet werden wie folgt :

Zunehmender Kohlenstoffgehalt beschleunigt die Karbidausscheidungs Vorgänge in der Weise, dass bereits nach kürzerem Anlassen das zusammenhängende Netz an Cr verarmten Kristallrändern entsteht, wie es einer Anfälligkeit zu Kornzerfall zugrunde liegt ; in gleichem Sinne wirkt eine Verminderung des Cr-Gehalts.

Die Wirkung eines Ti-Zusatzes beruht auf dessen stärkerer Affinität zu Kohlenstoff, wobei jedoch, soll beim Sensibilisieren

eine Chromkarbidbildung unterbleiben, die Titanmenge das 4—5-fache des Kohlenstoffgehalts betragen muss. Dass bei Stahl 4 mit 0.14% Titangehalt dennoch Kornzerfall eintritt, beruht eben auf dem hier nicht genügend grossen Titangehalt (Ti/C hier nur 2.3 statt 4).

Molybdängehalte von 2 bis 3% erhöhen bekanntlich die allgemeine Korrosionsbeständigkeit von 18/8-Stählen; eine gleich günstige Wirkung des Mo auf ihren Widerstand gegen interkristalline Korrosion konnte jedoch unsererseits nicht festgestellt werden, vielmehr spricht manches dafür, dass die Lokalelemente Korngrenze/Kristallinneres bei einer der durch Mo erhöhten, allgemeinen Korrosionsbeständigkeit des Austenits an sich besonders wirksam werden.

Wird die primäre Abschrecktemperatur erhöht, so ergibt nachfolgendes Sensibilisieren vermehrte Anfälligkeit zu Kornzerfall. Erhitzen auf 1180 statt 1050° C bewirkt, wie auch bereits Aborn und Bain betonen, Kristallvergrößerung, damit Verminderung der Korngrenzflächen, weshalb bei gleichem C-Gehalt die Karbidausscheidung örtlich konzentrierter stattfindet und deshalb die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion grösser wird. In der Tat lagen die Korngrössen der von uns untersuchten Stähle nach Vergüten bei 1050° C im Gebiet von $1.2 \cdot 10^{-2}$ cm, nach Vergüten bei 1180° C bei $1.7 \cdot 10^{-2}$ cm. Andererseits liesse sich erhöhte Neigung zu Kornzerfall mit höherer Abschrecktemperatur auch damit begründen, dass bei höherer Temperatur eine grössere Menge Kohlenstoff in Lösung gebracht werden kann, daher beim Anlassen grössere Mengen von Chromkarbiden zur Ausscheidung kommen.

Stahl 6 mit höherem Chromgehalt (19.9%) und Molybdänzusatz erwies sich mit einem Mischgefüge Austenit-Ferrit nach jeder von uns gewählten Anlassbehandlung als vollkommen zerfallsbeständig. Da andererseits Stahl 5 (mit 18.3% Chrom und 2.5% Molybdän) in der austenitischen Grundmasse gleichfalls etwas Ferrit besitzt und dennoch zerfällt, ist anzunehmen, dass der Grund für die Immunität von Stahl 6 nicht allein in der Anwesenheit von Ferrit als solchem, sondern einmal in dessen relativ grösseren Menge, dann aber vor allem in dessen besonderen Verteilung im Austenitgefüge zu suchen ist. Nach der Auffassung von Payson soll die Beständigkeit eines Stahles mit Mischgefüge gegen interkristallinen Angriff auf einer Anreicherung des Kohlenstoffs im Ferrit beruhen, welche bedingt, dass die Karbide im Ferrit und nicht in den Austenitkorngrenzen ausgeschieden werden, — eine Ansicht, der jedoch zuwiderläuft, dass die Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit allgemein wesentlich grösser ist als im Ferrit, ganz abgesehen davon, dass bisher nicht bewiesen wurde, dass die im

Ferrit beobachteten Ausscheidungen tatsächlich aus Karbiden bestehen. Eigene Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an elektrolitisch gewonnenen Rückständen von Stahl 6 zeigten vielmehr, dass es sich bei diesen Neubildungen hauptsächlich um die intermediäre Chrom-Eisen-Verbindung $FeCr$, die sog. Sigmaphase handelt. Eine Erklärung für die grössere Beständigkeit der Stähle mit Mischgefüge kann auch auf dem Boden der zuvor betrachteten Chromverarmungstheorie gegeben werden. Zwischen dem Ferrit als chromreicheren Gefügebestandteil und dem Austenit wird nämlich ein gewisses Cr-Konzentrationsgefälle bestehen und hieraus sich vermehrt die Tendenz nach einem Ausgleich des Chromgehaltes ergeben, was die Diffusion des Cr auch bei bereits niedrigeren Temperaturen zu erhöhen vermag. Die durch die Karbidbildung an den Austenitkorgrenzen erfolgte, lokale Chromverarmung würde hier daher durch aus den unmittelbar benachbarten Ferritkörnern einwandernde Chromatome beschleunigt ausgeglichen.

Eine weitere mögliche Hypothese könnte dahin gehen, dass die Beständigkeit des zweiphasigen Gefüges gegen interkristalline Korrosion auf der zeilenartigen Ausbildung der Austenit-Ferrit-Gefüge beruht, austenitische und ferritische Schichten wiederholt miteinander abwechseln, dadurch das zusammenhängende Netz der Austenitkorgrenzen durch Ferriteinlagerung unterbrochen wird und damit die Voraussetzung zu einem Anfälligwerden zu Kornzerfall von vorneherein dahinfällt.

11. Prüfung von 18/8-Stählen auf Kornzerfall beim Angriff durch kochende, 65% Salpetersäure.

Über die Wirkungsweise der Salpetersäure :

Die Prüfung der 18/8-Stähle auf ihr Korrosionsverhalten durch den Angriff von Salpetersäure scheint in den U.S.A. als sog. „Huey-Test“ häufig vorgenommen zu werden, im Gegensatz zu der in europäischen Laboratorien vertretenen Auffassung, es bedeute diese Prüfmethode kein hinreichend sicheres Kriterium zum Nachweis einer Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion. Beim „Huey-Test“ werden die sich für eine Reihe aufeinanderfolgender Korrosionszyklen ergebenden Gewichtsverluste festgestellt und an Hand dieser die Korrosionsfestigkeit beurteilt. Ob dabei die Salpetersäure ausschliesslich die Korgrenzen angreift oder aber gleichzeitig auch die Körner selber abgetragen werden, ist noch umstritten. An Hand analoger Versuche, wie sie von uns mit dem $CuSO_4-H_2SO_4$ -Test durchgeführt wurden, sollte versucht werden, die tatsächliche Einwirkung von Salpetersäure-Lösungen auf 18/8-Stähle abzuklären.

Aus den bereits S. 12 erwähnten Stromdichte-Potentialkurven folgt, dass ein Sensibilisieren der 18/8-Stähle deren Ruhepotential

gegenüber einer 65% Salpetersäurelösung nur unwesentlich ändert. ein aktiver Bereich in diesem Falle somit nicht besteht. Indem in beiden Fällen das Ruhepotential nahe am „Durchbruchpotential“ liegt, ergibt sich gleich bei Strombelastung ein Anstieg der Stromdichte. Dies deutet darauf, dass der 18/8-Stahl im abgeschreckten wie im sensibilisierten Zustand durch Salpetersäure unmittelbar oxydiert wird.

In welcher Weise sich dabei der Angriff abspielt, lassen zunächst folgende mikroskopische Beobachtungen an mit kochender Salpetersäure behandelten Schliifproben näher verfolgen (verwendet wurden Schliife der Stähle 3, 4, 5 und 6, nachdem diese bei 750° C während 3 Stunden sensibilisiert worden waren, um anschliessend während 6, 15 bzw. 24 Stunden in 65% HNO₃-Lösung gekocht zu werden) :

Stahl Nr.	Korrosionszeiten		
	6 h	15 h	24 h
3 und 4	Austenitkristalle : hellbraun. Korngrenzenangriff schwach.	Austenitkristalle : dunkelbraun. „Verbreiterung“ der Korngrenzen.	Austenitkristalle : braun, an diesen selber einzelne Ätzfiguren. Korngrenzen stark verbreitert.
5	Austenitkristalle : hellbraun und hellblau. Korngrenzenangriff stärker als bei 3 und 4.	Austenitkristalle : hellbraun. Zunehmende Verbreiterung der Korngrenzen.	Dazu einzelne Hohlräume entstanden durch aus dem Haufwerkverband herausgefallene Kristalle.
6	Austenitkristalle : dunkelbraun. Ferritkristalle : weiss. Austenitkorngrenzenetz nicht sichtbar.	Austenitkristalle : dunkelbraun. Ferritkristalle : weiss. Austenitkorngrenzen deutlich angegriffen.	Keine wesentliche Änderung des Schliiffbildes gegenüber 15 h, insbesondere keine Korngrenzenverbreiterung.

Stahl 6 : nach 48stündiger Korrosion beginnender Angriff am ferritischen Gefügebestandteil, und zwar in der unmittelbaren Umgebung der im Ferrit bestehenden Ausscheidungen. Nach 96stündigem Kochen Ferrit deutlich stärker angegriffen.

Die mikroskopische Untersuchung der Probenquerschnitte nach 24, 48 bzw. 72 Stunden langem Kochen liess ein Zerfressen der äusseren Randzone erkennen, und zwar umso ausgesprochener, je

grösser die Neigung zum Kornzerfall. Ein deutlicher interkristalliner Angriff war bei den Stählen 3, 4 und 5 festzustellen, merkwürdigerweise jedoch mit jedem Korrosionszyklus nur ein bis zwei Kristallschichten erfassend. Dazu wurden die Querschnitte mit zunehmender Korrosionsdauer merklich abgetragen und sammelte sich gleichzeitig im Korrosionsgefäss Kristallpulver an, dies die Hauptursache der starken Gewichtsverluste der betr. Proben. Zugleich erschien die Stahloberfläche makroskopisch stark aufgeraut. Bei Stahl 6 mit seinem austenitisch-ferritischen Mischgefüge fehlten dagegen diese Erscheinungen, wie hier auch keine Kristalle aus dem Haufwerk herausgelöst wurden. An den gleichen Proben ergänzend durchgeführte Messungen des elektrischen Widerstandes ergaben bei den Stählen 3, 4 und 5 einen mit der Korrosionsdauer zunehmenden Anstieg des Widerstandes, ohne dass dieser jedoch jene Werte erreicht hätte, wie sie sich an den mit $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung behandelten Proben ergaben¹. Zuzufolge der hier bei der Korrosion eintretenden merklichen Aufrauung der Oberfläche liess der Biegetest die Neigung zu interkristalliner Korrosion nicht eindeutig beurteilen. Einzig bei sehr starker, interkristalliner Korrosion zeigten sich an den Kanten der Proben tiefere Risse; ein Zerbrechen, wie es bei Proben nach Behandlung mit $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung als Zeichen vollkommener Kornzenerstörung auftritt, war dagegen in keinem Falle festzustellen. Wenn somit auch der Angriff durch kochende Salpetersäure-Lösungen vornehmlich an den Korngrenzen stattfindet, so scheint der Verlauf dieser Art interkristalliner Korrosion verglichen mit derjenigen durch $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen grundlegend verschieden zu sein. Entgegen dem hier ohne nennenswerten Materialabtrag das ganze Korngrenzenetz der Stahlprobe erfassenden Angriff erscheint beim HNO_3 -Test der Korngrenzenangriff mindestens zunächst auf eine sehr schmale Randzone von wenigen Kristallschichten lokalisiert, wobei allerdings ein recht „breites“ Herauslösen der Korngrenzen im Bereich dieser Randzone einen unmittelbaren Kornzerfall bedingt. Indem dieser totale Angriff sich gleichsam von Schicht zu Schicht fortpflanzt, kommt es schlussendlich auch hier zu einem vollständigen Zerfallen der Stahlprobe. Dieser andersartige Korrosionsverlauf lässt die Kriterien, wie sie beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test zur Beurteilung der Neigung zu interkristalliner Korrosion dienen, nur mit Vorbehalt auf den HNO_3 -Test übertragen. Wird im letzteren Fall, wenn auch mit der notwendigen Reserve, der Gewichtsverlust als Masstab der Anfälligkeit gegen Kornzerfall gewählt, so empfehlen entsprechen-

¹) Zudem ist zu beachten, dass die hier gefundenen Widerstandszunahmen nicht allein auf eine „Lockerung der Korngrenzen“, sondern zum Teil auch auf die Abnahme des Probequerschnittes zurückgehen; über die hierfür notwendigen Korrekturen siehe S. 66.

de orientierende Versuche die Einhaltung einer Korrosionsdauer von 48-96 Stunden, um den durch die Abtrennung von Kristallen aus der Stahlprobe entstehenden Fehler in tragbaren Grenzen zu halten.

Um den Einfluss der Konzentration der HNO_3 -Lösungen abzuklären, wurden von allen Stählen nach 3stündigem Sensibilisieren bei 650°C Proben auf ihre Korrosion durch HNO_3 -Lösungen von 32, 48 und 65% untersucht, dabei aus den Gewichtsverlusten nach S. 17 die Eindringtiefen berechnet, zugleich die Zunahme des elektrischen Widerstandes ermittelt und die in der Beschaffenheit der Oberfläche der Stahlproben sich ergebenden Änderungen verfolgt. Was in dieser Beziehung nach einer 96stündigen Korrosionsbehandlung gefunden wurde, zeigen Fig. 10 (insbesondere, wie die Gewichtsverluste durch Erhöhung der HNO_3 -Konzentration von 32 auf 48% kaum wesentlich, vielmehr erst bei einer Konzentration von 65% ansteigen) und Tabelle VIII.

Tabelle VIII

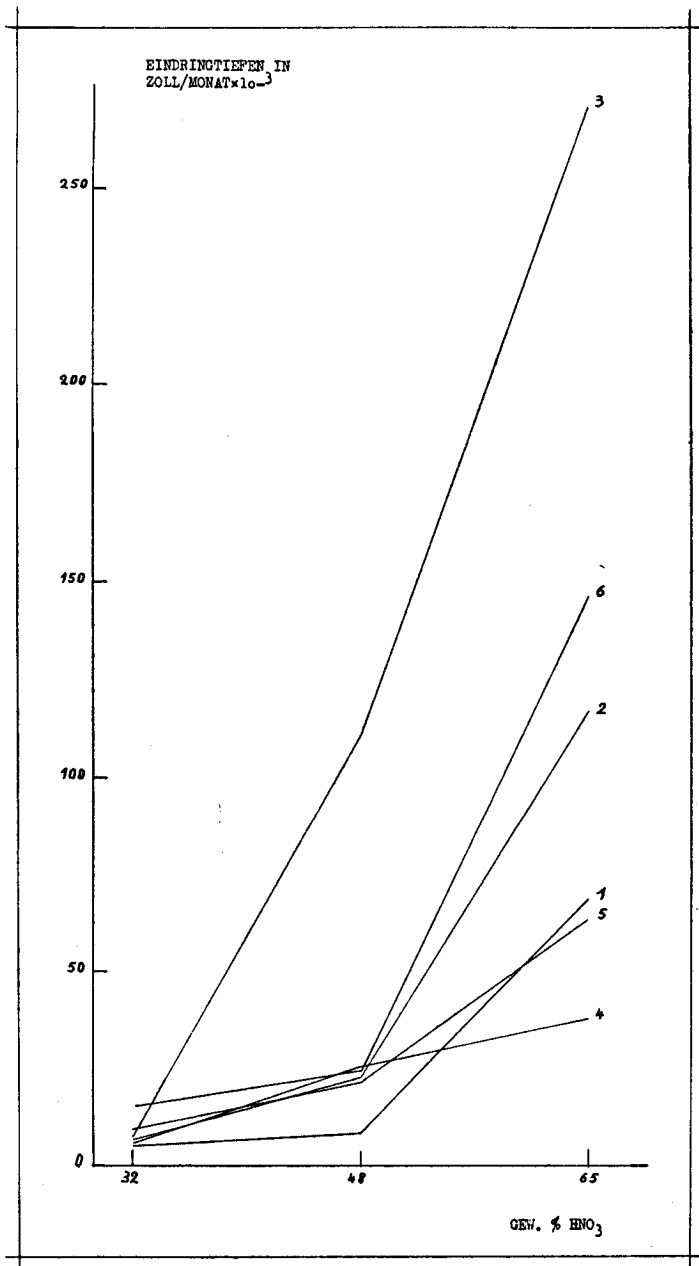
Widerstandzunahmen in % und Oberflächenbeschaffenheit

Stahl Nr.	32% HNO_3	48% HNO_3	65% HNO_3
1	5 keine Aufrauhung	4 keine Aufrauh.	7 leichte Aufrauh.
2	5 " "	7 " "	22 " "
3	8 " "	10 leichte Aufrauh.	30 starke Aufrauh.
4	5 " "	5 keine Aufrauh.	27 leichte Aufrauh.
5	8 " "	7 " "	13 " "
6	0 " "	0 " "	0 " "

Alles dies belegt, dass, gleich lange dauernde Korrosion vorausgesetzt, die 65% HNO_3 enthaltende Lösung den intensivsten Angriff bewirkt, wobei Stahl 6 mit seinem austenitisch-ferritischen Gefüge allerdings eine Ausnahme bildet, indem die hier bestehende, leichte Aufrauhung nicht auf interkristalline Korrosion zurückgeht.

Eigentliche Serienversuche mit 65% HNO_3 -Lösung wurden an Stahlproben vorgenommen, welche bei 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850°C je während $\frac{1}{4}$ bzw. 3 bzw. 24 h angelassen worden waren, dabei als Kriterium der Anfälligkeit zu Kornzerfall die Gewichtsverluste und die Zunahme des elektrischen Widerstandes gewählt (die Oberflächenbeschaffenheit der Stahlproben wurde lediglich zur Ergänzung herangezogen). Fig. 11 sind die Eindringtiefen, berechnet aus den Gewichtsverlusten nach 96-stündiger Korrosion in Abhängigkeit der vorangehenden Wärmebehandlung zu entnehmen, wobei allgemein gilt :

Figur 10



Nach Anlassen während $\frac{1}{4}$ und 3 h : bei allen Stählen allgemein der nämliche Kurvenverlauf mit einem Maximum für ein Sensibilisieren bei 700° C. Im Gebiet der Anlasstemperaturen 500 bis 700° C zunehmende Eindringtiefe, dabei nach 3 h Anlassen deutlich beschleunigter Anstieg gegenüber einem solchen von nur 15 Minuten Dauer. Das einem Anlassen bei 700° C entsprechende Maximum liegt für die Anlassdauer 3 h wesentlich höher als für 15 Minuten dauerndes Anlassen. Bei Anlassen bei 700 bis 850° C nehmen die Eindringtiefen wieder ab, und zwar für 3 h Anlasszeit entschieden rascher als für eine solche von 15 Minuten. Wird 24 Stunden lang angelassen, so verschiebt sich der gesamte Kurvenverlauf nach geringeren Anlasstemperaturen, liegen jetzt die Maxima bei 600° C, sind zudem weniger ausgeprägt als bei kürzerem Anlassen. Für Anlassen bei 500 bis 600° C rascher Anstieg der Eindringtiefe, nach Sensibilisieren bei 600 bis 700° C eine allmähliche Abnahme, bei 700 bis 850° C dagegen ein starker Abfall der Eindringtiefen, dabei diese kleiner als bei den Anlasszeiten von $\frac{1}{4}$ bzw. 3 h.

Auch die Widerstandzunahmen zeigen nach Fig. 12 einen Verlauf, welcher demjenigen der Gewichtsverluste recht ähnlich ist, abgesehen davon, dass bei der kürzesten Anlasszeit von 15 Minuten bei allen Stählen das Maximum bei der Anlasstemperatur 750° C statt 700° C liegt.

Die nähere Betrachtung des Kurvenverlaufs für die einzelnen Stähle führt allerdings nicht gleich eindeutig auf allgemein gültige Gesetzmässigkeiten, wie es beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test der Fall war ; zudem liegen die relativen Widerstandzunahmen beim HNO_3 -Test, speziell bei stark anfälligen Stählen, beträchtlich niedriger als beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test.¹

Tabelle IX

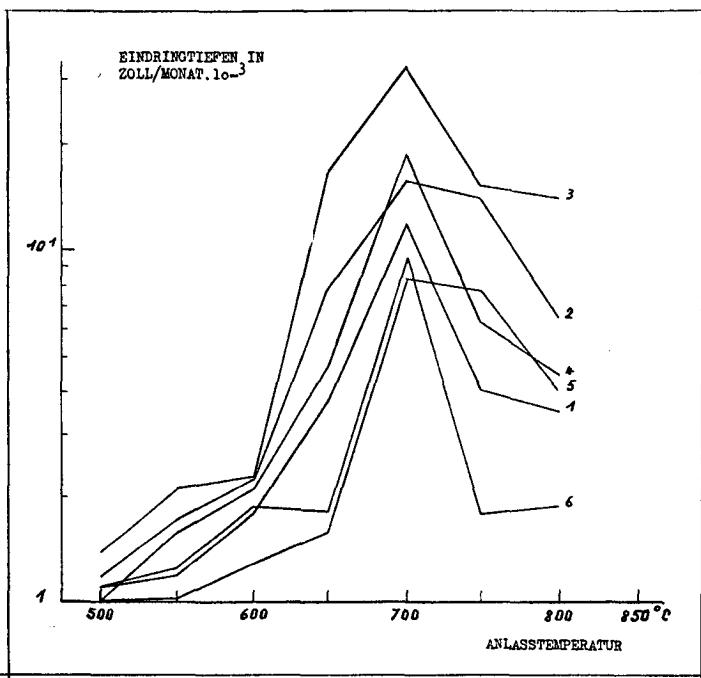
Stahl Nr.	gemessene Widerstandzunahme %	Widerstandzunahme in % mit Berücksichtigung der Querschnittsverminderung
1	16	16—6=10
2	65	65—17=48
3	60	60—18=42
4	41	41—7=34
5	90	90—42=48

¹) Die an sich nicht übermässige Zuverlässigkeit, mit welcher die an sich schon kleinen Widerstandzunahmen als Mass für die interkristallinen Korrosionseffekte gelten dürfen, wird weiter beeinträchtigt durch die während der Korrosion eintretende Querschnittsverminderung der Stahlproben. Einem unmittelbar experimentellen Beweis hierfür enthält Tabelle IX für den Fall einer Sensibilisierung während 3 Stunden bei 650° C.

Was die makroskopische Oberflächenbeschaffenheit der korrodierten Stahlproben anbelangt, so war bei einer Eindringtiefe unterhalb von 0.005 Zoll/Monat keine Aufrauung, im Falle von Eindringtiefen zwischen 0.005 und 0.010 Zoll/Monat leichte Aufrauung, bei noch grösseren dagegen starke Aufrauung zu beobachten. Über das individuelle Verhalten der verschiedenen Stahlsorten beim HNO_3 -Test ergibt sich folgendes :

Stahl 3 mit dem geringsten Chromgehalt liefert für alle Wärmebehandlungen die grössten Eindringtiefen ; für die Stähle 1 und

Figur 11 A

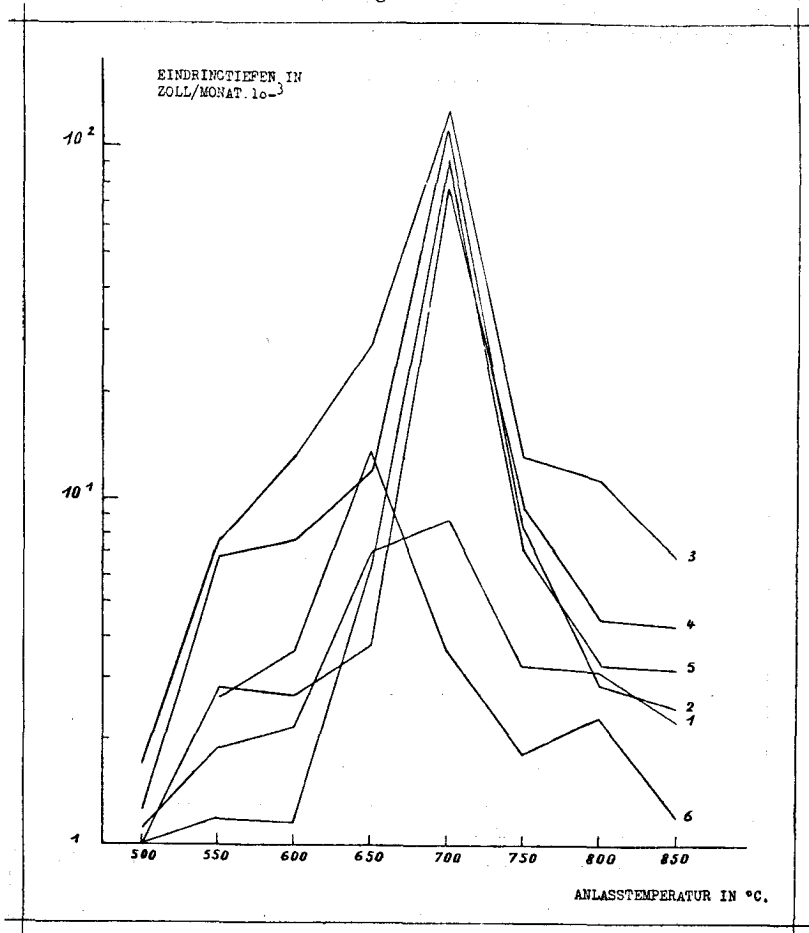


2 mit gleichen Chrom-, jedoch verschiedenen Kohlenstoff-Gehalten sind die Eindringtiefen annähernd gleich. Praktisch gleich wie die Stähle 1 und 2 verhält sich auch Stahl 4 mit Titanzusatz, was an sich nicht zu erwarten war. Bei Stahl 5 mit Molybdänzusatz sind die Eindringtiefen bei niedriger Anlasstemperatur geringer als bei den übrigen Stählen, nach Anlassen bei höherer Temperatur dagegen praktisch gleich wie im Falle der Stähle 1, 2 und 4.

Bei Stahl 6 mit austenitisch-ferritischen Gefüge lassen die gefundenen Gewichtsverluste keine gesetzmässige Abhängigkeit von der Wärmebehandlung erkennen, immerhin sind die Gewichtsverluste allgemein klein. Verglichen mit den Ergebnissen der Serien-

versuche nach dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test (S. 29) werden mit den Versuchen nach dem HNO_3 -Test praktisch dieselben kritischen Anlasstemperaturen gefunden, bei welchen sich für die drei gewählten Anlanszeiten maximale Anfälligkeit zu Kornzerfall ergab. Dieses Ergebnis ist insofern beachtenswert, als im ersten Fall der Grad der Anfälligkeit zu Kornzerfall nach der Zunahme des

Figur 11 B

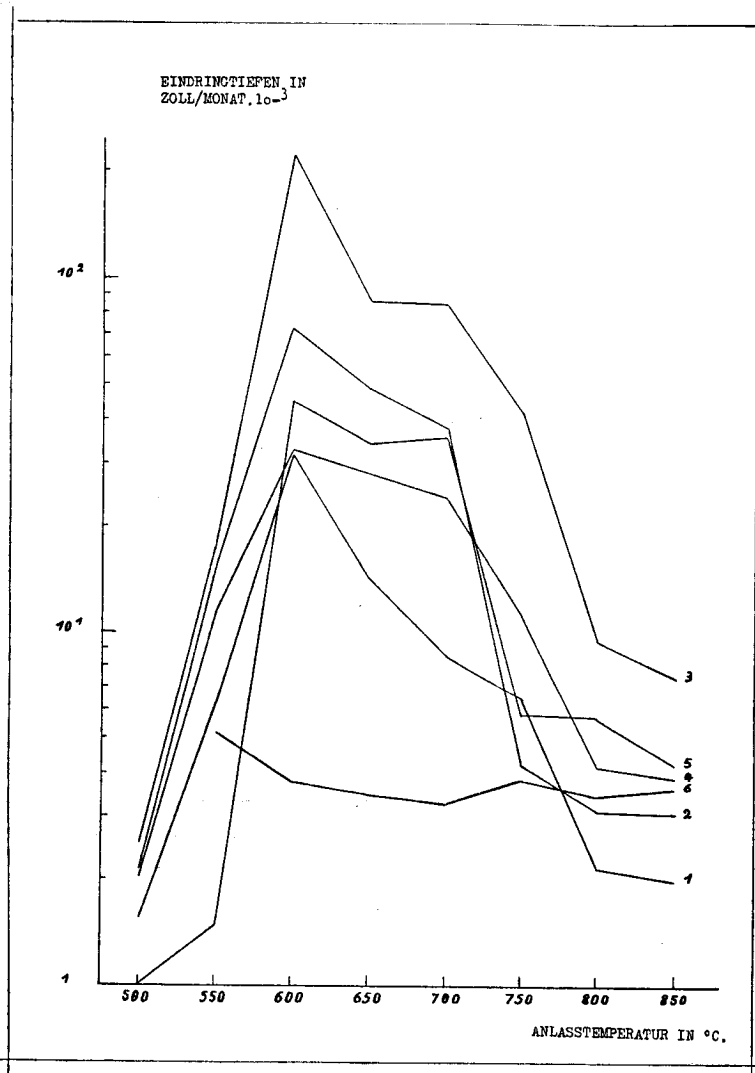


elektrischen Widerstandes, im zweiten Fall hingegen nach den sich bei der Korrosion ergebenden Gewichtsverlusten beurteilt wurde. Liegen für eine Anlanszeit von $\frac{1}{4}$ h die kritischen Temperaturen beim $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test bei 700 bis 750 $^{\circ}\text{C}$, so beim HNO_3 -Test bei 700 $^{\circ}\text{C}$, für eine Anlanszeit von 3 h dagegen bei

750 bzw. 700° C und schliesslich bei einer Anlasszeit von 24 h nurmehr bei 650 bzw. 600 bis 650° C.

Auch dieser Befund belegt erneut, dass beim HNO₃-Test die im Einzelfall bestehende Neigung zu Kornzerfall sich auf Grund

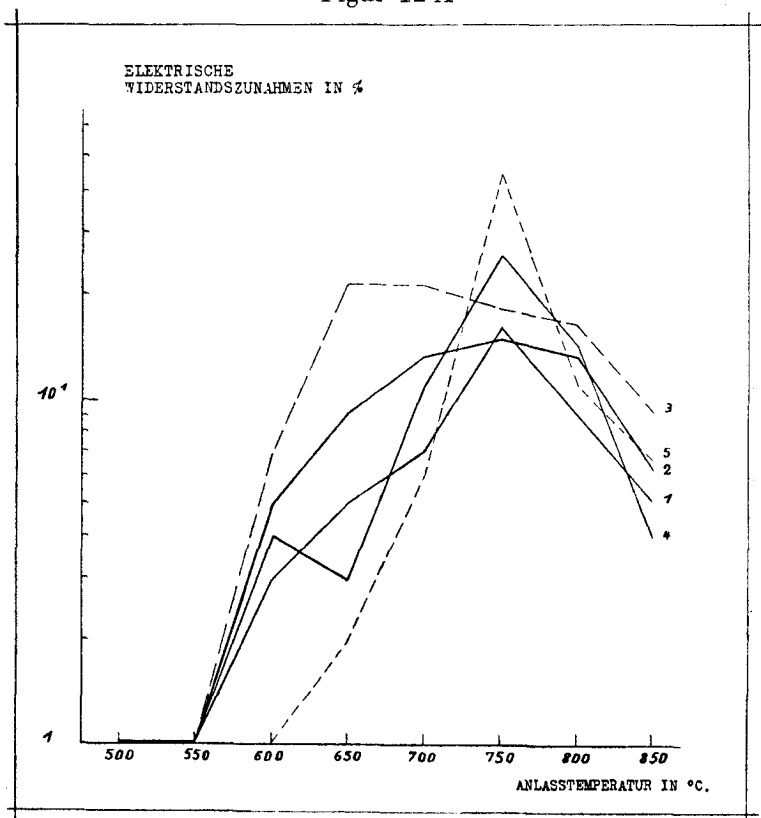
Figur 11 C



der Gewichtsverluste am sichersten beurteilen lässt. Dabei liefert nach unsern Versuchen mit dem HNO₃-Test eine Versuchsdauer von 96 Stunden die verlässlichsten Resultate, da sowohl kürzere,

aber auch längere Behandlungszeiten zu groben Unregelmäßigkeiten führen können : bei kürzeren Korrosionszeiten können den dann sich einstellenden, sehr geringen Gewichtsverlusten bedeutende Fehler anhaften, während bei längerer Korrosionsdauer (insbesondere bei stark anfälligen Stahlqualitäten) eine Abtrennung ganzer Kristalle aus der Stahlprobe befürchtet werden muss.

Figur 12 A



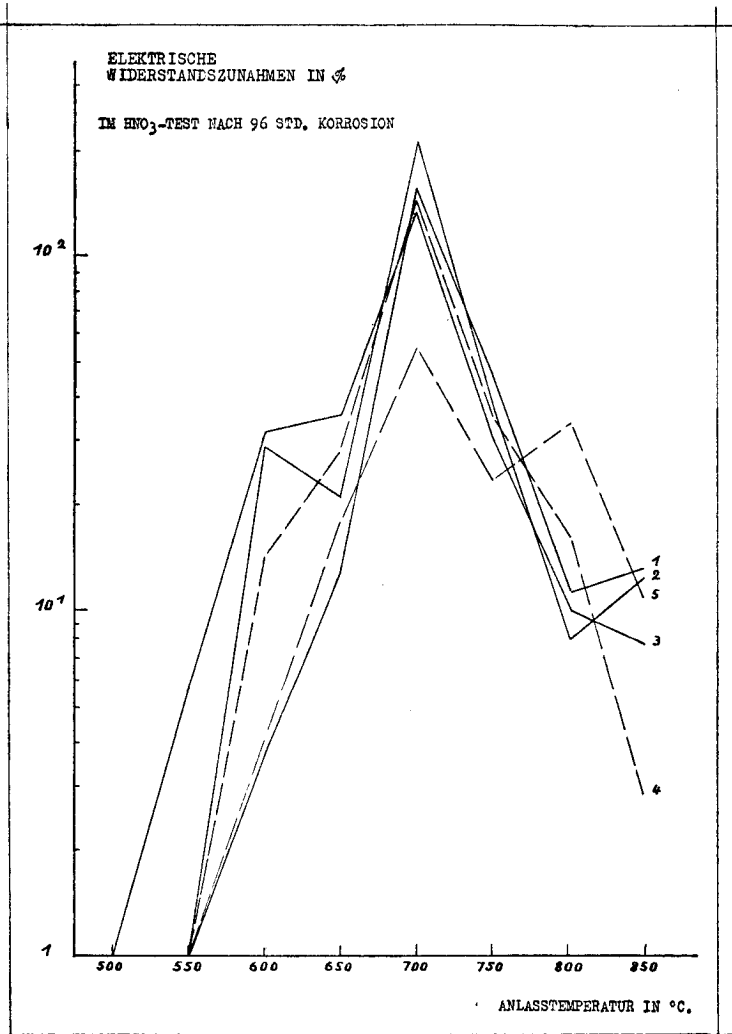
12. Prüfung der verschiedenen Stähle auf ihre Neigung zu interkristalliner Korrosion bei einem Angriff durch andere Korrosionsmittel.

Versuche mit reinen Schwefelsäure-Lösungen.

Nach S. 4 liegt die Grundbedingung dafür, dass es zu einem interkristallinen Angriff kommt, darin, dass das Korrosionsmittel das Austenitkorn zu passivieren vermag. Dabei kann der in Säuren stets gelöste Luftsauerstoff die Rolle des Passivierungsmittels übernehmen, wie folgendes Beispiel zeigt :

Zunächst erwies sich das in lufthaltiger, 5% H_2SO_4 -Lösung bestimmte Potential des Stahles 3 im nichtsensibilisierten Zustand als edler gegenüber dem in stickstoffhaltiger Schwefelsäure bestimmten. Um festzustellen, ob das Oxydationspotential des Luftsauer-

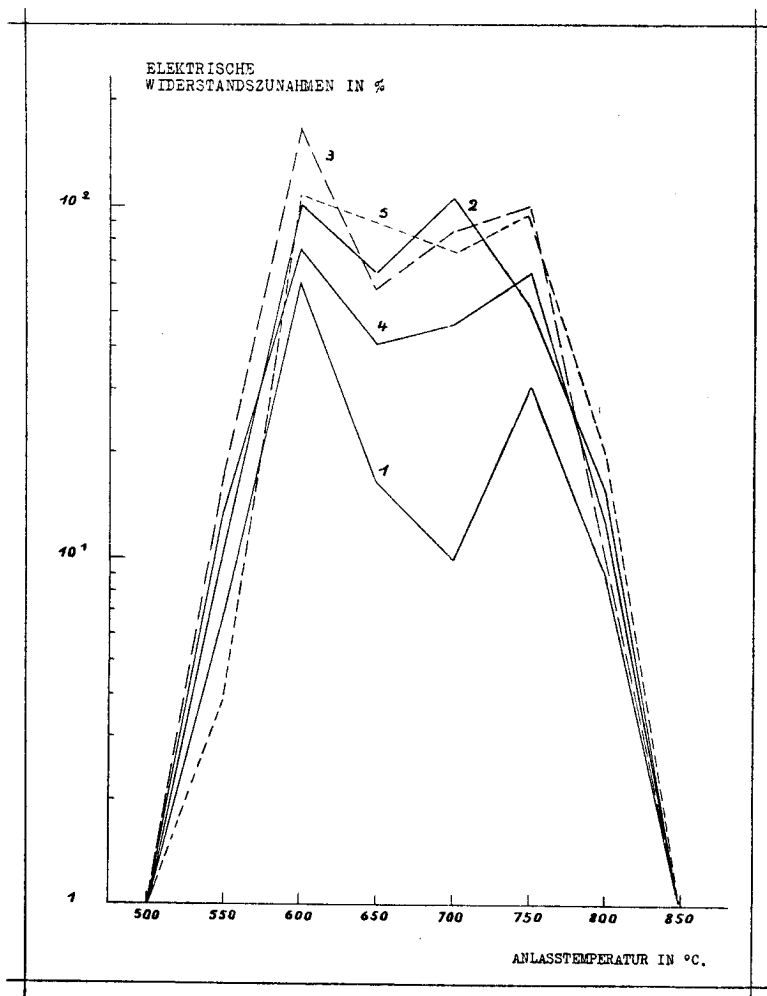
Figur 12 B



stoffs bei verschiedenen Säurekonzentrationen genügend stabil ist, um ohne Zugabe eines andern Oxydationsmittels eine interkristalline Korrosion zu bewirken, wurden Korrosionsversuche mit Lösungen, welche 5, 10, 40, 70 und 96% H_2SO_4 enthielten, bei

50° C durchgeführt. Um den während den Versuchen verbrauchten Luftsauerstoff laufend zu ersetzen, wurde durch die Lösungen andauernd Luft gesaugt. Untersucht wurden Proben der Stähle 1, 3, 4, 5 im vergüteten (also nicht kornzerfallanfälligen) Zustand

Figur 13



und nach Sensibilisierung bei 650 bzw. 800° C während je 3 Stunden. Neben den früher verwendeten Kriterien zur Beurteilung der eingetretenen interkristallinen Korrosion wurde auch die Verhältniszahl „Gewichtsverlust bei sensibilisiertem Stahl : Gewichtsverlust bei nicht anfälligem Stahl“ herangezogen. Je grösser dieses

Verhältnis, desto stärker die eingetretene interkristalline Korrosion.

Versuche mit 5% H₂SO₄-Lösung mit Luftdurchspülung :

Die nach 5stündiger Versuchsdauer erhaltenen Ergebnisse (Tabelle X) lassen allgemein erkennen, dass an den sensibilisierten Stählen ein vornehmlich interkristalliner Korrosionsangriff erfolgte, was ja auch deshalb zu vermuten war, weil sich während des Korrosionsvorganges am Boden der Versuchsgefäße Stahlpulver ansammelte. Obschon die Korrosionsgeschwindigkeit beim Stahl 5 mit Mo-Zusatz gegenüber den andern Stählen allgemein geringer ausfällt, ergeben sich in diesem Falle die höchsten Verhältniszahlen für die Gewichtsverluste am sensibilisierten zu jenen am abgeschreckten Zustand, was auf eine fast ausschliesslich interkristallin verlaufende Korrosion im sensibilisierten Zustand hindeutet. Erneut erweist sich damit die bereits S. 60 ausgesprochene Überlegung als zutreffend, dass die hohe Korrosionsfestigkeit des Kristalls mit Mo-Zusatz im sensibilisierten Zustand eine höhere Potentialdifferenz zwischen Korn und Korngrenze bewirkt und damit der interkristalline Angriff intensiver verläuft als beim 18/8-Stahl ohne Mo-Zusatz.

Tabelle X

Stahl	Verhältnis der Gewichtsverluste : sensibilisiert/ nicht sensibilisiert	Makroskopisches Aussehen	Art der Korrosion	Elektr. Widerstandszunahme %
1	800/1050° C = 1,6	leichte Aufrauhung	vornehmlich interkristalliner Angriff	16
	650/1050° C = 2,0	„ „		13
2	800/1050° C = 4,6	stark zerfressen	„ „	38
	650/1050° C = 5,1	„ „	„ „	148
4	800/1050° C = 3,6	„ „	„ „	106
	650/1050° C = 3,9	starke Aufrauhung	„ „	104
5	800/1050° C = 7,4	leichte Aufrauhung	„ „	180
	650/1050° C = 5,2	„ „	„ „	35

Die nach 24 Stunden gemessenen Widerstandszunahmen fallen allgemein höher aus als die entsprechenden Werte bei einem Angriff durch CuSO₄-H₂SO₄ -- bzw. HNO₃ -- Lösungen ; auch wenn sie zum Teil auf eine Querschnittverminderung der Stahlprobe zurückgehen mögen, bleiben sie dennoch das eindeutige Kennzeichen für den ausgesprochen interkristallin verlaufenden Angriff.

Versuche mit 5%iger H_2SO_4 mit Stickstoffspülung.

Wurden zwecks Erfassung der Wirkung des Luftsauerstoffs als Passivierungsmittel analoge Versuche in neutraler Atmosphäre, nämlich in Stickstoff, durchgeführt, so ergaben sich zwar für den sensibilisierten und nichtsensibilisierten Zustand bedeutend höhere Gewichtsverluste, blieb jedoch das Verhältnis derselben annähernd dasselbe wie bei einer in Gegenwart von O_2 erfolgenden Korrosion, mit Stahl 5 als einziger Ausnahme (siehe Tabelle XI). Es scheint somit der Luftsauerstoff, obwohl er die Korrosion im allgemeinen hemmt, dennoch kein spezifisches Passivierungsvermögen zu besitzen, um einen rein interkristallinen Korrosionseffekt hervorzurufen. Siehe hierzu vor allem die Verhältnisse bei Stahl 5 mit Mo-Zusatz, welche bei einer Korrosion mit oder ohne Luftsauerstoff praktisch übereinstimmen.

Tabelle XI

Stahl	Verhältnis der Gewichtsverluste : sensibilisiert/ nicht sensibilisiert	Makroskopisches Aussehen	Art der Korrosion	Elektr. Widerstands-zunahme %
1	800/1050° C = 2,1	leichte Aufrauhung	leichter interkristalliner Angriff	30
	650/1050° C = 2,3	„ „	„ „	56
2	800/1050° C = 6,2	starke Aufrauhung	„ „	35
	650/1050° C = 5,4	stark zerfressen	starker interkristalliner Angriff	204
4	800/1050° C = 4,0	starke Aufrauhung	interkrist. Angriff	126
	650/1050° C = 4,4	„ „	„ „	42
5	800/1050° C = 7,8	leichte Aufrauhung	starker interkristalliner Angriff	145
	650/1050° C = 5,5	„ „	stark. interkr. Angr.	168

Bei einer H_2SO_4 -Konzentration von 10% und Luftpülung ergibt sich ausgenommen bei Stahl 5 keine wesentliche Zunahme im Verhältnis der Gewichtsverluste des sensibilisierten und nichtsensibilisierten Zustandes (siehe Tabelle XII). Dass bei Stahl 5 dagegen dieses Verhältnis auffallend hoch ausfällt, hat den gleichen Grund wie zuvor. Kann dieses Verhalten einer besonderen Passivität des Austenitkristalles einerseits recht vorteilhaft sein, indem es den Widerstand gegen Flächenabtrag entschieden erhöht, so birgt es auf der andern Seite die Gefahr in sich, im sensibilisierten Zustand die Anfälligkeit zu interkristallinem Angriff zu fördern.

Erhöhung der H_2SO_4 -Konzentration auf 40% bedingt Abnahme aller Verhältniszahlen, trotzdem die Gewichtsverluste des nicht-

Tabelle XII

Stahl	Verhältnis der Gewichtsverluste : sensibilisiert/ nicht sensibilisiert	Makroskopisches Aussehen	Art der Korrosion	Elektr. Widerstandszunahme %
1	800/1050° C = 1,9	keine merkliche Aufrauhung	geringer Korngrenzenangriff	8
	650/1050° C = 2,6	leichte Aufrauhung	deutlicher interkristalliner Angriff	18
2	800/1050° C = 6,7	stark zerfressen	starker Korngrenzenangriff	180
	650/1050° C = 6,5	leichte Aufrauhung	„ „	200
4	800/1050° C = 3,5	„ „	Korngrenzenangriff	314
	650/1050° C = 4,4	„ „	„ „	148
5	800/1050° C = 8,7	„ „	starker Korngrenzenangriff	735
	650/1050° C = 13,0	„ „	„ „	102

sensibilisierten und des sensibilisierten Zustandes selber erheblich ansteigen. Die Ursache hierfür ist offenbar darin zu suchen, dass

Tabelle XIII

Stahl	Verhältnis der Gewichtsverluste : sensibilisiert/ nicht sensibilisiert	Makroskopisches Aussehen	Art der Korrosion	Elektr. Widerstandszunahme %
1	800/1050° C = 1,2	sehr leichte Aufrauhung	leichter Korngrenzenangriff	6
	650/1050° C = 1,6	mittelstarke Aufrauhung	„ „	9
2	800/1050° C = 1,2	starke Aufrauhung	Korngrenzenangriff	68
	650/1050° C = 3,9	stark zerfressen	„ „	113
4	800/1050° C = 1,8	mittelstarke Aufrauhung	leichter Korngrenzenangriff	37
	650/1050° C = 3,4	„ „	„ „	51
5	800/1050° C = 3,1	stark zerfressen	„ „	67
	650/1050° C = 2,8	„ „	„ „	46

infolge des Erreichens einer kritischen H^+ -Ionenkonzentration sowohl die Passivität des Austenitkornes als auch das Passivierungsvermögen des Luftsauerstoffs so stark abnehmen, dass der lokale Korngrenzenangriff nicht mehr gleich stark zur Wirkung kommt (siehe Tabelle XIII).

Bei der noch höheren Schwefelsäurekonzentration von 70% nehmen auch die Gewichtsverluste selber und zwar beim vergüteten und sensibilisierten Stahl wieder ab, und zwar so, dass ihr Verhältnis sich weitgehend 1 nähert, ein Zeichen dafür, dass nicht länger bevorzugt interkristalliner Angriff stattfindet — diese Feststellung in Übereinstimmung mit allen übrigen Beobachtungen über die Neigung zu Kornzerfall (siehe Tabelle XIV).

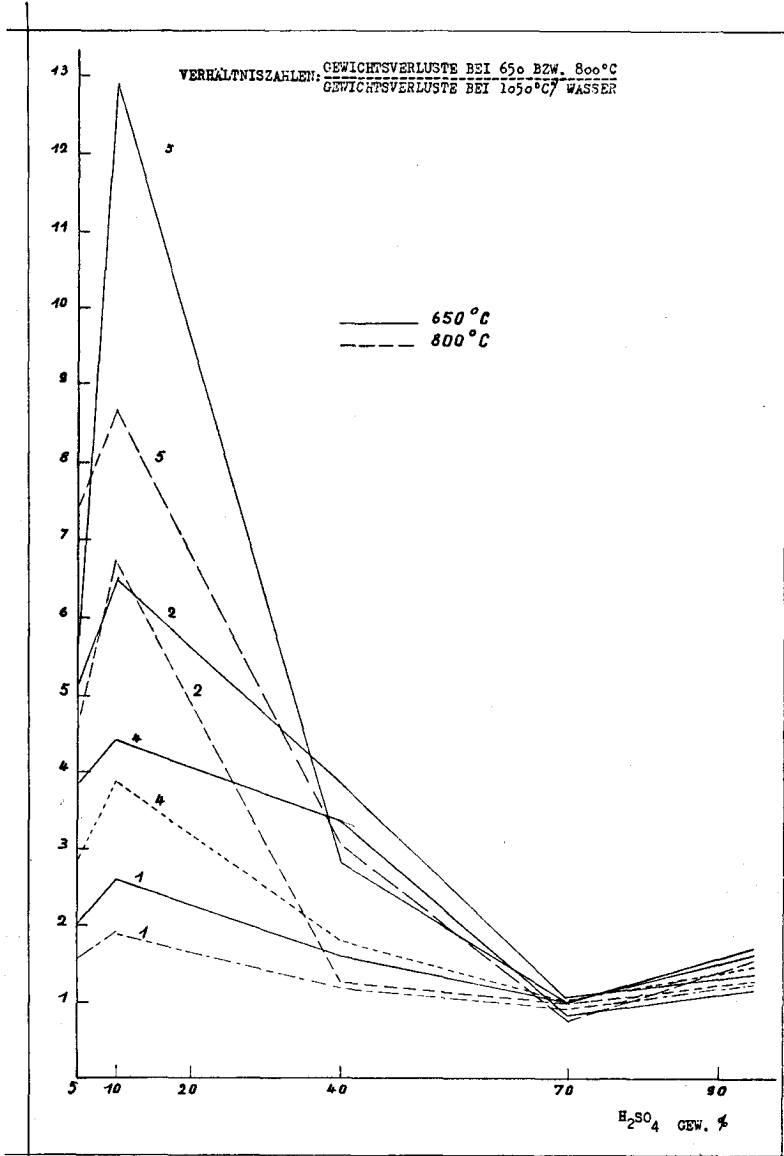
Tabelle XIV

Stahl	Verhältnis der Gewichtsverluste : Sensibilisiert nichtsensibilisiert	70% H_2SO_4	96% H_2SO_4
1	800/1050° C	0.85	1,25
	650/1050° C	1.08	1,57
2	800/1050° C	1.04	1,47
	650/1050° C	1.12	1,40
4	800/1050° C	1.02	1,30
	650/1050° C	0.96	1,26
5	800/1050° C	0.91	1,54
	650/1050° C	1.00	1,44

Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 96% ergeben sich zwar sowohl im sensibilisierten als auch im nichtsensibilisierten Zustand sehr geringe Gewichtsverluste, das Verhältnis beider liegt jedoch etwas höher als zuvor, augenscheinlich ein Hinweis auf einen zwar schwachen, indes erneut bevorzugt interkristallin verlaufenden Angriff im Falle des sensibilisierten Stahles. Ein Überblick über die mit H_2SO_4 -Lösungen gesamthaft erhaltenen Ergebnisse vermittelt die Fig. 14.

Die Prüfergebnisse in Schwefelsäure-Lösungen verschiedener Konzentrationen deuten darauf hin, dass es möglich sein sollte, eine Prüfung auf Anfälligkeit zu Kornzerfall ohne Zusatz eines passivierenden Mittels zur Säure durchzuführen, vorausgesetzt dass die H_2SO_4 -Konzentration 5—10% nicht übersteigt. Eine quantitative Beurteilung der Anfälligkeit auf Grund unserer bisher verwendeten Methoden wäre jedoch nur mit Vorbehalt möglich und es dürfte dafür das Verhältnis der Gewichtsverluste den besten Anhalt liefern.

Figur 14



Versuche mit Phosphorsäure-Lösungen.

Da Phosphorsäure eine schwache Säure ist, war zu erwarten, dass sie bereits ohne Zusatz eines Oxydationsmittels einen sensibilisierten 18/8-Stahl interkristallin korrodiert. Fünf Stunden

dauernde Korrosionsversuche mit den Stählen 1, 2, 4 und 5 wurden in 50% kochender Phosphorsäure durchgeführt, und ergaben (siehe Tabelle XV), dass bei den sensibilisierten Proben ein

Tabelle XV

Stahl	Verhältnis der Gewichtsverluste : sensibilisiert nichtsensibilisiert	Makroskopisches Aussehen	Art der Korrosion
1	800/1050° C = 2,1	leicht rau	leichter Korngrenzenangr.
	650/1050° C = 2,8	„	„
2	800/1050° C = 3,2	„	„
	650/1050° C = 2,7	„	„
4	800/1050° C = 1,2	„	„
	650/1050° C = 1,4	„	„
5	800/1050° C = 3,4	„	stärkerer Korngrenzenan.
	650/1050° C = 3,6	„	„

schwacher interkristalliner Angriff stattfindet. Das Verhältnis der Gewichtsverluste für den sensibilisierten und nichtsensibilisierten Zustand liegt am tiefsten bei Stahl 4 (mit Ti-Zusatz) und am höchsten bei Stahl 5 mit Mo-Zusatz, womit sich hier erneut bestätigt, dass der mit Molybdän legierte Austenit im sensibilisierten Zustand besonders stark zu Korngrenzenzerfall neigt.

Versuche mit Schwefelsäure-Lösungen unter Zusatz von Kaliumbichromat.

Nach S. 14 besitzt Kaliumbichromat ein sehr hohes Oxydationspotential, liegt dieses doch unmittelbar in der Nähe des „Durchbruchpotentials“ der Stähle selber, so dass in diesem Falle ein oxydierender Angriff sowohl am sensibilisierten als auch am nichtsensibilisierten Stahl eintreten sollte. Ergebnisse geeigneter Korrosionsversuche siehe Tabelle XVI; verwendet wurde eine kochende Lösung aus 10% H_2SO_4 + 15% $K_2Cr_2O_7$ + 75% H_2O . Die zwar geringen Gewichtsverluste sind rund hundertmal grösser als im Falle eines Angriffs kochender $CuSO_4$ - H_2SO_4 -Lösung auf nichtsensibilisierte Stähle. Auch im sensibilisierten Zustand scheint kein Korngrenzenangriff stattzufinden, es kann also $CuSO_4$ als Passivierungsmittel für die Kornzerfallprüfung nicht durch $K_2Cr_2O_7$ ersetzt werden.

Tabelle XVI

Stahl	Eindringtiefen (Zoll/Monat)	
	nichtsensibilisiert 1050° C/Wasser	sensibilisiert 650° C/3 h/Luft
1	0,00240	0,00334
3	0,00348	0,00770
4	0,00508	0,00840
5	0,00405	0,00840

Leer - Vide - Empty

III. EINFLUSS DER KALTVERFORMUNG AUF DIE GLEICHMÄSSIGE OBERFLÄCHEN- ABTRAGUNG, SOWIE AUF INTERKRISTALLINE KORROSION.

Erfahrungsgemäss wird durch eine Kaltverformung eines Metalls, sei es durch Recken, Stauchen oder Walzen, auch dessen chemische Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien beeinflusst, indem ja, je nach dem Verformungsgrad die Metallkristalle im Zusammenhang mit einer mechanischen Beanspruchung wesentliche Veränderungen, teils über mikroskopisch grosse Bereiche, teils in ihrem atomistischen Aufbau erfahren. Dem dadurch erhöhten Energieinhalt des verformten Zustandes entspricht dessen Instabilität, damit eine oft nur noch beschränkte Haltbarkeit und daher erhöhte Anfälligkeit gegen Korrosion.

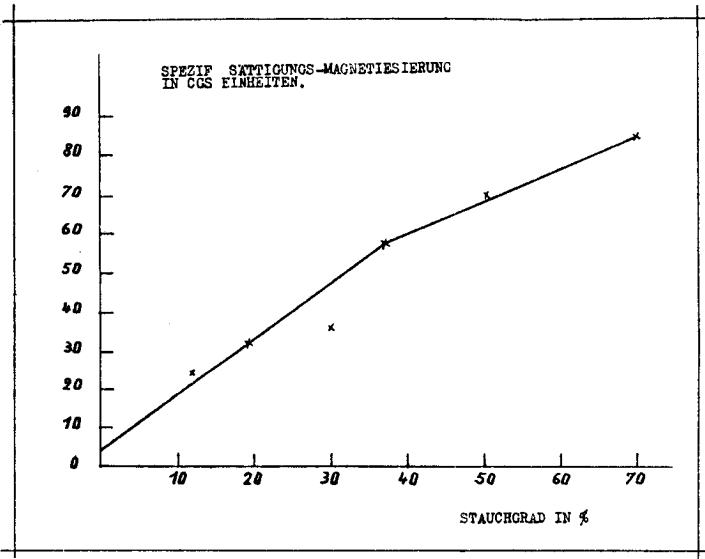
In welcher Art und Weise sich eine vorangehende Kaltverformung auf die Neigung zu interkristalliner Korrosion auswirken wird, lässt sich ohne weiteres nicht voraussagen. Wohl wird eine an sich schon korrosionsanfällige Korngrenze durch die an der Korngrenze besonders starke Verspannung und innere Störung des Kristallgitters noch vermehrt dem korrosiven Angriff anheimfallen, und zwar ganz besonders dann, wenn die Verformung den Zustand des Kristallinnern erst untergeordnet, nämlich bloss längs weniger Gleitzonen nachhaltig zu verändern vermochte. Im Falle der 18/8-Stähle kommt, wie röntgenographische Untersuchungen und Messungen der Sättigungsmagnetisierung leicht nachweisen lassen, hinzu, dass eine Kaltverformung eine partielle Umwandlung des Austenits in Ferrit hervorrufen kann. Ist zwar auch der Korrosionswiderstand des Ferrits nicht wesentlich verschieden von jenem des Austenits und daher für die Korrosionsform eines allgemeinen Flächenabtrags belanglos, so genügen jedoch derartige lokale Differenzen im Korrosionsverhalten, begründet in Potentialunterschieden zwischen einander unmittelbar benachbarten Gefügebestandteilen, um die Wirkung der bereits vorhandenen Lokalelemente bei rein austenitischem Gefüge zwischen Austenit und Korngrenze nachhaltig zu beeinflussen.

1. Einfluss der Kaltverformung auf die Struktur des 18/8-Stahles

Allein schon durch ein Glühen bei 500 bis 900° C kann ohne Kaltverformung eine teilweise Umwandlung des Austenits in Ferrit erreicht werden, offensichtlich in der Verminderung des C-

Gehaltes des Austenits begründet, wodurch dessen Haltbarkeit beeinträchtigt wird. So ergab z. B. Stahl 3 nach einer thermischen Nachbehandlung während 3 Stunden bei 650° C und nachträglicher Abkühlung an der Luft eine um 22,8% höhere, spezifische Sättigungs-Magnetisierung, als wenn er bei 1050° C geglüht und von da aus in Wasser abgeschreckt worden war. Ein 18/8-Stahl kann jedoch auf dem Wege einer solchen partiellen Umwandlung des Austenits in Ferrit auch dadurch seinem Gleichgewichtszustand genähert werden, dass er einer geeigneten Kaltverformung unterworfen wird, was sich wiederum an Hand magnetischer Messungen, dann aber auch unmittelbar am Röntgendiagramm

Figur 15



beweisen lässt. Um die Menge des gebildeten Ferrits in Abhängigkeit vom Stauchgrad zu bestimmen, wurde an verschieden stark gestauchten Proben aus Stahl 3, nachdem sie zuvor bei 1050° C geglüht und hernach in Wasser abgeschreckt worden waren, die Sättigungs-Magnetisierung ermittelt. Fig. 15 lässt für die Stauchgrade 12,3, 19,3, 28,6, 37,0, 50,9 und 69,9% erkennen, wie die spezifische Sättigungs-Magnetisierung mit dem Verformungsgrad ansteigt, wobei die erhaltene Kurve aus zwei annähernd geraden, jedoch verschieden geneigten Teilstücken besteht. Die Tatsache, dass das zweite Kurvenstück für Stauchgrade über 37% etwas weniger steil verläuft als das erste, besagt, dass bei über 37% liegenden Stauchgraden die Ferritmenge weiter zunimmt, jedoch weniger rasch als bei geringeren Stauchgraden. In

gleichzeitig angefertigten Röntgendiagrammen (Rückstrahlauflagen) lieferte die um 12,3% gestauchte Probe lediglich leicht radial verbreiterte Austenitinterferenzen und fehlten noch jegliche Anzeichen von Ferritlinien. Erst bei der um 19,3% gestauchten Probe war neben den verbreiterten, noch immer intensiven Austenitlinien die Ferritinterferenz $(211)\alpha$ als schwache, verwaschene Linie zu erkennen. Die um 28,6% gestauchte Probe ergab neben den noch starken, indes zunehmend verbreiterten Austenitinterferenzen die Ferritinterferenzen $(211)\alpha$ — stark und verwaschen — $(211)\beta$ — schwach und leicht verbreitert — sowie $(200)\alpha$ — schwach und leicht verbreitert. Bei den sehr stark verformten Proben (50,9 und 69,9%) waren schliesslich die beiden Interferenzsysteme vollständig wahrzunehmen, beide eine umso grössere Linienverbreiterung zeigend, je grösser die Stauchung, wie auch mit wachsender Verformung die allgemeine Intensität der Austenitinterferenzen kleiner, jene der Ferritinterferenzen grösser wird. Mit alledem bestätigt der röntgenographische Befund die mit ansteigendem Grad der Kaltverformung zunehmende Menge an Ferrit.

2. Elektrochemisches Verhalten des kaltverformten, jedoch nichtsensibilisierten 18/8-Cr-Ni-Stahls.

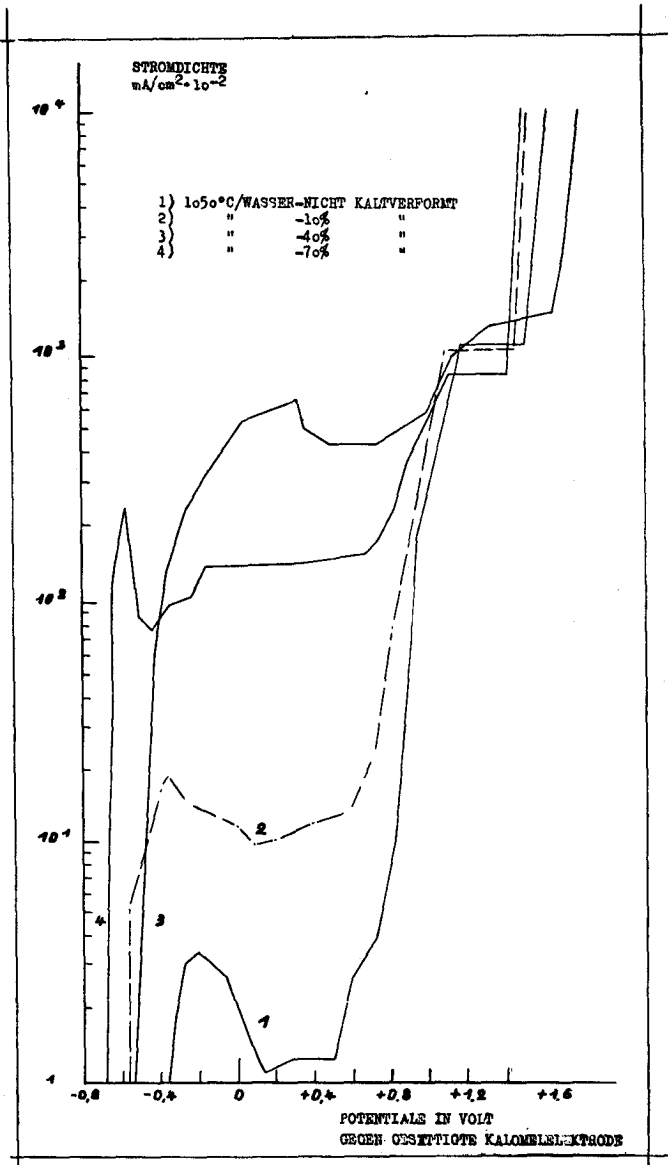
Versuche mit Stahl 3 unter Verwendung von 5% Schwefelsäure-Lösung als Elektrolyt mit Stickstoffspülung ergaben folgendes:

Im Vergleich zum unverformten Material zeigen die verschieden kaltverformten Proben charakteristische Änderungen in der Stromdichte-Potential-Kurve, wie Fig. 16 im einzelnen erkennen lässt.

Sind zunächst bereits die Ruhepotentiale der verformten Proben deutlich unedler als beim unverformten Material, so verlaufen zudem im aktiven Bereich die ansteigenden Kurvenäste steiler als beim unverformten Material, um beträchtlich höhere maximale Stromdichtewerte zu erreichen als ohne Verformung. Diesem unterschiedlichen Verhalten im aktiven Bereich entspricht ein verminderter Korrosionswiderstand der kaltverformten Stahlproben. Besonders typisch ist das Verhalten der um 40% gestauchten Probe mit einem nurmehr wenig markanten Übergang vom aktiven in den passiven Bereich, dazu der letztere gegenüber den weniger, aber auch gegenüber den mehr gestauchten Proben wesentlich eingengt.

Das Durchschlagpotential seinerseits erfährt durch die vorangegangene Kaltverformung keine Verschiebung, wie auch nach dem „Durchschlag“ alle Proben, unabhängig vom Stauchgrad, im Stromdichte-Potential-Verlauf mit weiter erhöhter Stromzufuhr praktisch gleiches Verhalten zeigen.

Figur 16



Korrosionsversuche mit verschiedenen kaltgestauchten Proben in Schwefelsäure-Lösungen verschiedener Konzentration.

Um 10, 20, 30, 40, 50 und 70% gestauchte Proben wurden Schwefelsäure-Lösungen mit 5, 10, 40 bzw. 70% H₂SO₄ bei 50°C

Konzentration im Gebiet von 5—40% H_2SO_4 . Eine sprunghafte Zunahme der Gewichtsverluste bestand in allen Fällen bei der geringsten Verformung (10%), um mit weiter zunehmender Verformung nur noch wenig bis zum bei etwa 40% Stauchung erreichten Höchstwert anzusteigen. Grössere Verformungsbeträge, nämlich 50 bzw. 70% Stauchung, ergeben gegenüber 40% Stauchung praktisch keine weitere Erhöhung der Gewichtsverluste, ja in manchen Fällen bestand sogar die Tendenz zu geringeren Gewichtsverlusten bei dem maximal angewandten Verformungsbeträgen.¹ Lösungen mit 70% H_2SO_4 ergeben wiederum geringere Gewichtsverluste als die 40%-Lösungen, wobei ausserdem die anfängliche Zunahme der Verluste beim Übergang von der unverformten zur 10% verformten Probe nicht mehr gleich unvermittelt ausfällt und hier gar die Korrosionsbeständigkeit mit dem Verformungsgrad allmählich anwächst. Auch der Einfluss des Luftsauerstoffs auf die Korrosionsgeschwindigkeit macht sich bei dem kaltverformten Material besonders deutlich bemerkbar, wie dies vergleichsweise mit 10% Schwefelsäure und Stickstoffatmosphäre durchgeführte Korrosionsversuche beweisen. So fällt bei N_2 - statt Luft-Spülung die prozentuale Gewichtsverlustdifferenz der unverformten Probe beim Angriff durch 10% Schwefelsäure-Lösung um etwa 12,2%, jene der 10% verformten Probe um etwa 118,5% höher aus.

Die Tatsache, dass bei geringer Verformung der Korrosionswiderstand zunächst stark abfällt, dann aber bei den stärker verformten Proben nicht mehr weiter zurückgeht, lässt als hierfür massgebenden Umstand einen durch die Verformung hervorgerufenen, galvanischen Effekt vermuten, etwa in dem Sinne, dass die wenigen, bereits bei geringer bleibender Verformung betätigten Gleitebenen genügen, um gegenüber den benachbarten, von der Verformung noch nicht erfassten Bereichen ein Lokalelement von gleicher Wirksamkeit wie im stark verformten Zustand abzugeben. Ob dabei durch Kaltverformung erzeugte Ferritgebiete oder aber verspannte Gitterteile die Lokalanode bilden, muss offen bleiben.

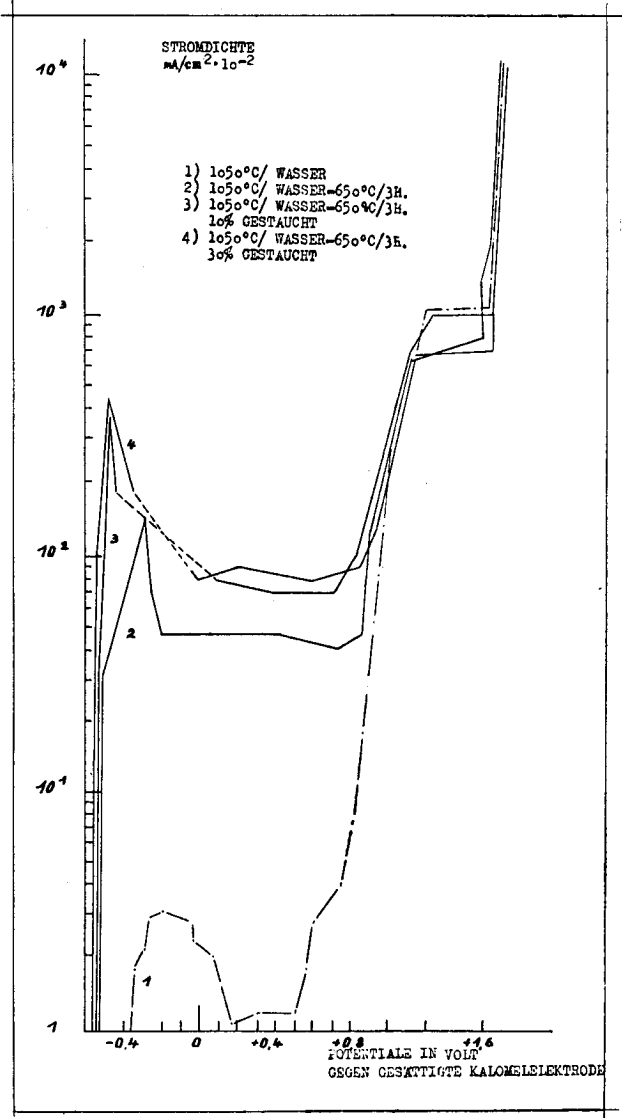
3. Einfluss einer nach dem Sensibilisieren vorgenommenen Kaltverformung auf die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion.

Um das elektrochemische Verhalten zunächst sensibilisierter und hernach verschieden stark kaltgestauchter Stähle zu kennzeichnen, wurden wiederum Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen, und zwar an Proben von Stahl 3, welche zunächst bei 700° C während 3 Stunden angelassen und hernach verschieden

¹⁾ Wegen der geringfügigen Differenzen der Gewichtsverluste, welche bereits in die Fehlergrenze fallen, ist diese Feststellung nicht ohne Vorbehalt zu betrachten.

weitgehend kaltverformt, nämlich um 10, 30, 50 und 70% gestaucht worden waren. Nach Fig. 18 besitzen die um 10 bzw. 30% gestauchten Proben annähernd gleiches Ruhepotential wie sensibi-

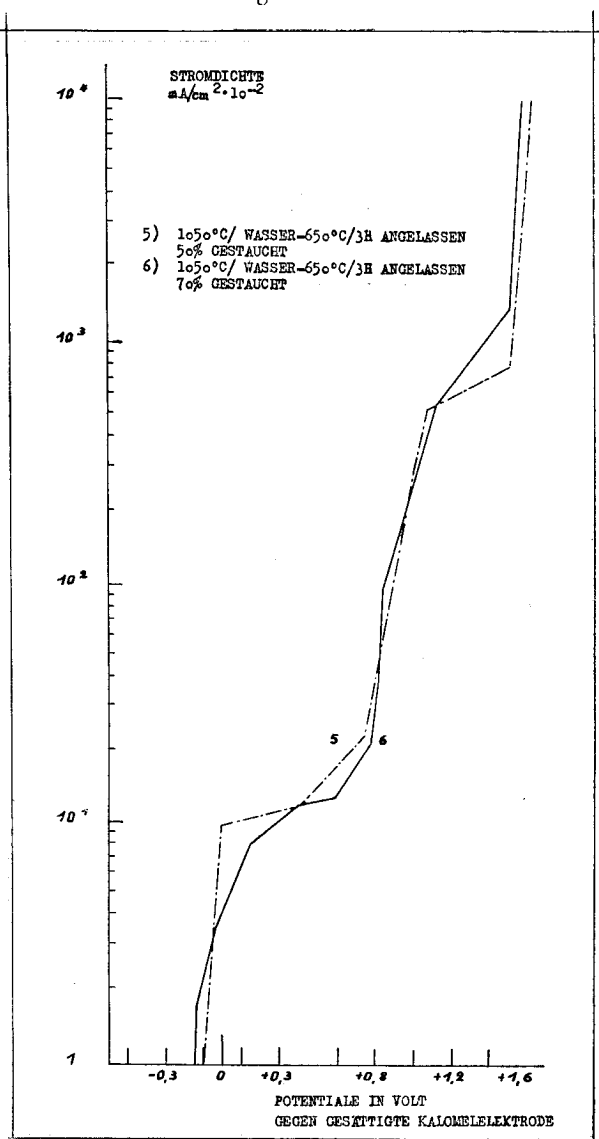
Figur 18 A



lisierte, jedoch nicht verformte Proben. Sobald jedoch die Strombelastung einsetzt, verlaufen die Kurven im aktiven Bereich noch

steiler und erreichen dabei noch höhere Stromdichtewerte als im Falle der nichtverformten Proben — beides Anzeichen für eine

Figur 18 B



durch die Kaltverformung erhöhte Neigung zu interkristallinem Zerfall.

Demgegenüber verhalten sich die starkverformten Proben mit 50 bzw. 70% Stauchgrad völlig anders: zwar stimmen ihre Ruhe-Potentiale beim Eintauchen in den Elektrolyten zunächst mit jenen der weniger gestauchten Proben überein, verschieben sich dann aber nach einigen Sekunden spontan zu edleren Werten. Unter Strombelastung steigen die Stromdichtewerte so wenig an, wie wenn sich diese Proben von Anfang an in einem passiven Zustand befinden würden. Die folgenden Prüfungen auf Kornzerfall an diesen kaltverformten Stahlproben werden dieses zunächst merkwürdige Verhalten aufklären.

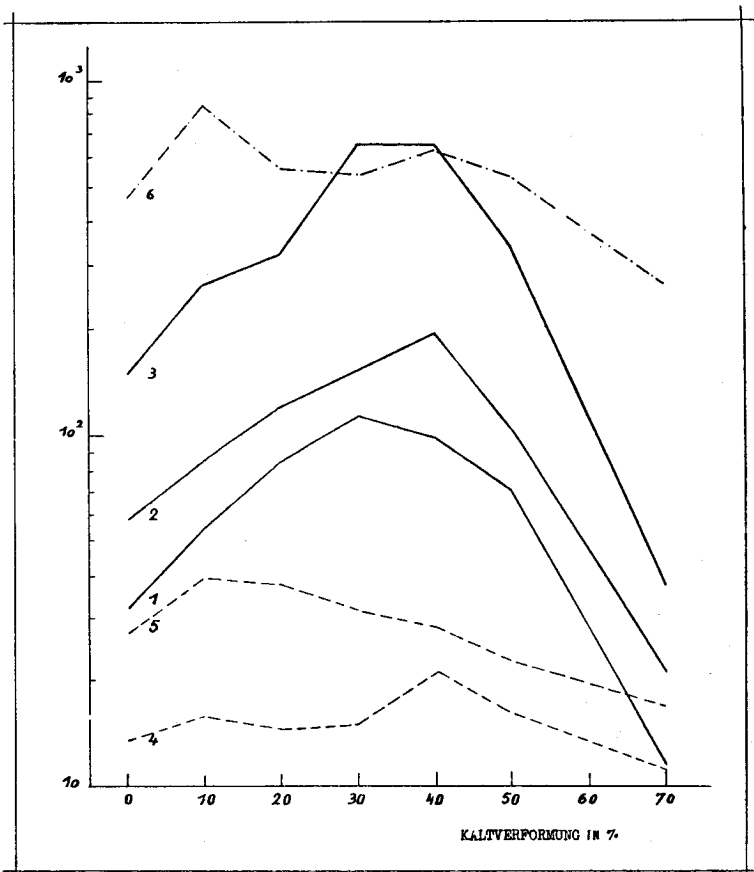
Prüfung auf Kornzerfall mit dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test der nach dem Sensibilisieren verschieden gestauchten Stahlproben.

Wie bereits die Korrosionsversuche an kaltverformten Material mit Schwefelsäure-Lösungen zeigten, nimmt die allgemeine Korrosionsbeständigkeit der Oberfläche mit zunehmender Kaltverformung zunächst stark, dann nurmehr wenig ab. Ob die nämlichen Erscheinungen auch im Falle interkristalliner Korrosion gelten, sollte an einer Reihe verschieden gestauchter Proben (15x3x3 mm) aus Stahl 3, diese vor der Stauchung während 3 Stunden bei 650° C sensibilisiert, geprüft werden, wobei als Massstab für die Neigung zum Kornzerfall die Zunahme des elektrischen Widerstandes verwendet wurde. Die hierfür nach 24, 48 und 120 Stunden dauernder Korrosion erhaltenen Werte enthält Fig. 19. Mit steigender Verformung nimmt die Neigung zu Kornzerfall anfangs gleichmässig zu (bis etwa 40% Kaltverformung), um dann jedoch bei noch höherem Verformungsgrad von 50% zunächst langsam, von 70% gar stark abzusinken. So besteht bei diesem Stauchgrad gar eine deutlich geringere Anfälligkeit als bei unverformten Material. Lassen zwar die nach 24stündiger Korrosion gefundenen Gewichtsverluste (Eindringtiefen) keinen gesetzmässigen Verlauf erkennen, so doch einen ähnlichen Einfluss der Kaltverformung auf die Anfälligkeit zu Kornzerfall vermuten. Mikroskopische Beobachtungen an Schlifren der verschieden verformten Stahlproben zeigten nach der Korrosion im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test sowohl nach kurzer als auch nach längerer Korrosionsdauer ausschliesslich Korngrenzenangriffe ohne das geringste Anzeichen korrosiver Zerstörungen im Gebiet der Gleitlinien. Entsprechende Untersuchungen nach 120stündiger Korrosionswirkung liessen bei um 0, 10, 30 und 40% gestauchten Proben eine durch das ganze Volumen hindurch greifende, völlige Auflösung der Korngrenzen nachweisen, während sich bei der um 50% gestauchten Probe die interkristalline Zerstörung lediglich auf eine ca. 0,5 mm messende, bei der um 70% gestauchten Probe auf eine noch schmalere Randzone erstreckte. All dies spricht einheitlich dafür, dass die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion durch Kaltverformung

Figur 19

Zustand des Stahls: 1050°/Wasser-650° C-kaltverformt

- 1) Widerstandszunahmen % nach 24 h Korrosion in $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test
- 2) " " " 48 h " "
- 3) " " " 120 h " "
- 4) Eindringtiefen in Zoll/Monat. 10^{-3} " 24 h " "
- 5) Widerstandszunahmen % " 120 h. " HNO_3 -Test
- 6) Eindringtiefen in Zoll/Monat. 10^{-3} " 120 h " "



zwar bei niedrigerem Verformungsbeträgen erhöht, bei grösseren Verformungsgraden jedoch wieder geringer wird.

Eine Prüfung gleich behandelter Proben auf Kornzerfall im HNO_3 -Test führte an Hand der Messung der Erhöhung des elektrischen Widerstandes und der Gewichtsverluste zu den in Fig. 19

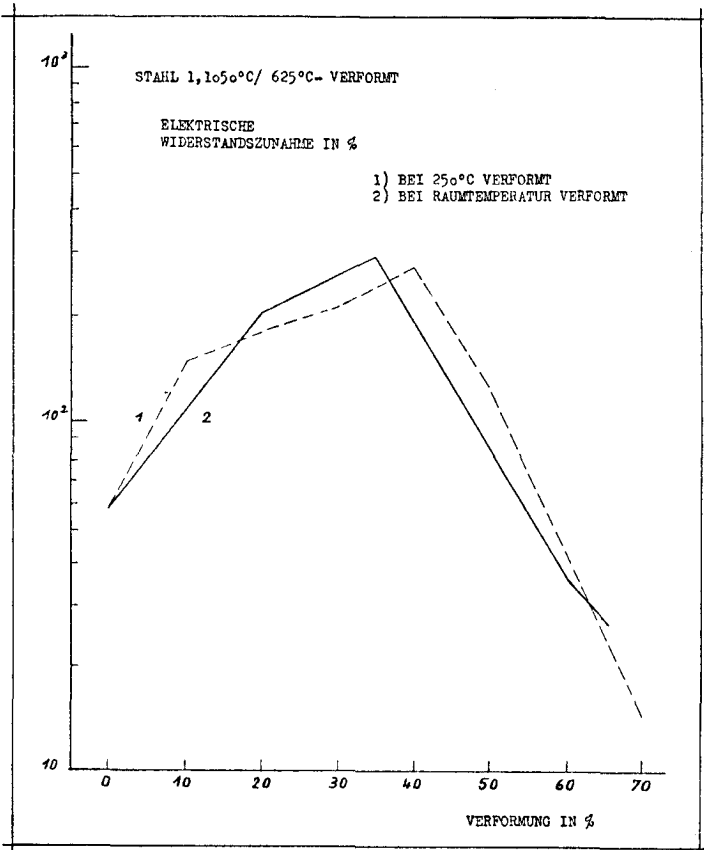
wiedergegebenen Ergebnissen. Wenn diese auch denjenigen im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test nicht völlig parallel laufen, so erbringen sie dennoch erneut den Beweis dafür, dass die Neigung zur interkristallinen Korrosion mit zunehmender Kaltverformung zunächst stark ansteigt, um dann aber bei sehr hohen Verformungsgraden wieder abzufallen. Das Maximum der Anfälligkeit liegt hier bei noch niedrigeren Stauchgraden als zuvor. Mikroskopische Beobachtungen ergeben eindeutig, dass bei allen kaltverformten Proben ausser den Korngrenzen auch die Gleitlinien angegriffen werden — im Gegensatz zum $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test, wo lediglich die Korngrenzen betroffen werden. Diese wichtige Feststellung bedeutet, dass sich mit dem HNO_3 -Test die Anfälligkeit auf Kornzerfall sensibilisierter und nachträglich verformter Proben nur unzuverlässig beurteilen lässt, in diesem Falle der $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test ganz entschieden den Vorzug verdient.

Wird nach der Ursache der verschiedenen Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion sensibilisierter und nachträglich verschieden stark kaltverformter Stähle gefragt, so liegt zunächst die Vermutung nahe, hierfür den mit dem Grad der Kaltverformung gleichfalls zunehmenden Ferritanteil verantwortlich zu machen. Es würde sich dementsprechend bei ausreichender Verformung, nämlich etwa einer Stauchung um 50—70% jener kritische Gehalt an Ferrit ergeben, welcher infolge einer besonders günstigen Verteilung im Gefüge eine ausreichende Schutzwirkung gegen selektiven Korngrenzenangriff auszuüben vermag. Dies etwa in dem Sinne, dass Ferrit-Austenit ein stärkeres Lokalelement als das zwischen Austenit + Korngrenze bereits bestehende, Ferrit dabei die Rolle der Anode und damit den Angriff von den Korngrenzen her übernehmend. Eine unmittelbare Prüfung dieser Annahme gestatteten Versuche, bei denen die Verformung unter wenig erhöhten Temperaturen vorgenommen wird. In der Tat ergeben derart an Proben von Stahl 1 (während 3 Stunden bei 625° C sensibilisiert) bei 250° C durchgeführte Stauchungen bei keinem Verformungsgrad eine Umwandlung von Austenit in Ferrit. Nach 72stündiger Korrosion im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test wurden in Abhängigkeit von einer Kaltverformung bei Raumtemperatur und von einer bei 250° C vorgenommenen Verformung die in Fig. 20 enthaltenen Zunahmen des elektrischen Widerstandes gefunden, d. h. in beiden Fällen praktisch dasselbe Resultat. Insbesondere die Abnahme der Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion bei höheren Verformungsgraden ist bei beiden Verformungstemperaturen, Raumtemperatur und 250° C, weitgehend dieselbe.

Um die Umwandlung des Austenits in Ferrit durch Kaltverformung zu vermeiden, wurde die Stabilität des Austenits durch Ni-Zusatz erhöht, d. h. ein Stahl von der Zusammensetzung 17,4% Cr und 13,8% Ni, erschmolzen, 3 Stunden bei 650° C sensibilisiert

und hernach bei Raumtemperatur um je 25 bzw. 70% gestaucht, anschliessend diese Proben neben einer unverformten Probe des gleichen Stahles im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test geprüft. Nach 5stündiger Korrosion lag für die unverformte und für die 25% gestauchte Probe die Zunahme des elektrischen Widerstandes bei 305 bzw. 3440%, während die 70% gestauchte Probe überhaupt keine Erhöhung des Widerstandes zeigte, eine solche in der Höhe von

Figur 20



lediglich 32% erst nach 96stündiger Behandlung im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test bestand. All dies aber beweist, dass der durch Kaltverformung entstandene Ferrit nicht die Ursache für die bei weitgehender Verformung geringere Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion sein kann. Unter diesen Umständen wird die Ursache für die an sich recht merkwürdige Erscheinung weit eher in den Besonderheiten des verformten Zustandes selber gesucht werden müssen, wobei sich folgende Erklärung nahelegt: bei geringeren

Verformungsgraden beschränken sich die Verformungseffekte, insofern sie korrosionswirksam sind, weitgehend auf die Kornränder wie es auch den heute allgemein vertretenen Ansichten über die Plastizität des Vielkristalls entspricht. Erst bei relativ hohen Verformungsbeträgen, d. h. nach Erreichen eines vollplastischen Zustandes, gelangt auch das Kristallinnere in einen Zustand derart erhöhter Energie, dass nunmehr auch diese Gebiete (und zwar möglicherweise noch vermehrt als die Kornränder) korrosionsanfällig werden. Damit liesse sich wohl auch der eigenartige Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven bei den um 50 bzw. 70% gestauchten Proben einigermaßen deuten: Da starke Verformung die Unterschiede in der Korrosionsempfindlichkeit von Korngrenze und Kristallinnerem weitgehend aufhebt, kommt es zu einer Passivierung des ganzen Gefüges und unterbleibt daher ein erheblicher Stromanstieg, wie er sonst als Kennzeichen einer spezifischen Anfälligkeit der Korngrenzen auftritt. Dass der stark verformte Stahl gegenüber dem nicht oder bloss wenig verformten leichter oxydierbar ist, war mit Potentialmessungen (zunächst in Stickstoff- anschließend in Sauerstoff-Atmosphäre vorgenommen) unmittelbar nachzuweisen. Die sich dabei ergebenden, positiven Potentialverschiebungen waren bei den stärkst verformten Stahlproben am grössten (so betrugen sie bei Stahl 2 nach 3stündigem Anlassen bei 600° C und nachträglichem Kaltstauchen um 10,25 und 70% je 64, 120 bzw. 150 mV). Endlich ist im Hinblick auf die geringere Empfindlichkeit zu Kornzerfall nach starker Verformung auch ein allfälliger „Textureffekt“ zu beachten:

Während bei den „regellosen“ Korngrenzen des nicht bzw. nur gering verformten Zustandes das Korrosionsmittel, den in allen Richtungen gleich häufig vorkommenden Korngrenzen folgend, ins Innere der Probe zu wandern vermag, ist das Fortschreiten der korrodierenden Lösung in stark verformten Proben mit ihrer weitgehenden Regelung des Gefüges und den gelängten-faserigen Kristallformen dauernd gehemmt und damit die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung zusammenhängender Wege nach dem Probeinnern bedeutend geringer.

4. Einfluss einer vor dem Sensibilisieren stattfindenden Kaltverformung auf die nachträglich sich ergebende Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion.

Bekanntlich werden die beim Anlassen von Legierungen sich in diesen abspielenden Diffusionsvorgänge durch eine vorangehende Kaltverformung allgemein beschleunigt, so dass die Ausscheidungen am verformten Material allgemein rascher erfolgen und zu gröbereren Produkten führen als im unverformten, dazu inhomogen erfolgende Ausscheidungen nicht mehr allein an den Korngrenzen, sondern auch längs den Gleitlinien stattfinden.

Mikroskopische Untersuchung an zunächst kaltverformten, hernach verschieden angelassenen Proben: Nach Anlassen während 5 Minuten bei 600° C treten die Korngrenzen schwach, die Gleitlinien dagegen sehr deutlich hervor; demgegenüber bringt ein Anlassen während 5 Minuten bei 700° C die Korngrenzen besser zum Vorschein, aber auch die Gleitlinien sind nach wie vor stark ausgeprägt. Erst nach Anlassen während 5 Minuten bei 750 bis 850° C übertreffen die Korngrenzen die Gleitlinien mehr und mehr an Deutlichkeit. Nach Anlassen während 3 Stunden bei 600° C sind Korngrenzen und Gleitlinien deutlich wahrnehmbar, letztere jedoch eher besser als erstere; an den Gleitlinien sind einwandfrei feine Karbidausscheidungen zu beobachten, in den Korngrenzen dagegen lediglich Andeutungen zu solchen erst zu vermuten. Anlassen während 3 Stunden bei 700° C ergibt im Schlibild deutliche Gleitlinien und Korngrenzen, beide mit Karbidausscheidungen, jene an den Gleitlinien jedoch zahlreicher als die Ausscheidungen in den Korngrenzen. Nach Anlassen während 3 Stunden bei 750 bis 800° C nurmehr in einzelnen Kristallen Gleitlinien erkennbar, die Korngrenzen weniger deutlich ausgeprägt als nach der Behandlung bei 700° C; Karbidausscheidungen nunmehr vor allem im Innern der Kristalle stark zunehmend. Dreistündiges Anlassen bei erhöhter Temperatur (850° C) führt zu Rekristallisation, dabei in den Korngrenzen der neuen, kleinen Kristalle, die nur undeutlich hervortreten, keine Karbide zu erkennen, diese vielmehr in noch erheblicher Menge im Kristallinnern anzutreffen. Es bestätigen diese Beobachtungen, dass sich die Karbide im kaltverformten Stahl vornehmlich in den Gleitlinien und weniger in den Korngrenzen ausscheiden, wie es auch der geringeren Löslichkeit des Kohlenstoffs im durch die Verformung entstehenden Ferrit als im Austenit entspricht. An sich wäre zu erwarten gewesen, dass der Ferritanteil bereits beim Anlassen auf 500° C rückgebildet würde, was jedoch erst mit beginnender Rekristallisation des Austenits (also oberhalb 800° C) erfolgte. Ja es schien, als ob die Ferritmenge beim Anlassen unterhalb 800° C eher zu- als abgenommen, die mit der Karbidbildung verbundene Abnahme des C-Gehaltes des Austenits dessen Umwandlung in Ferrit begünstigt hätte.

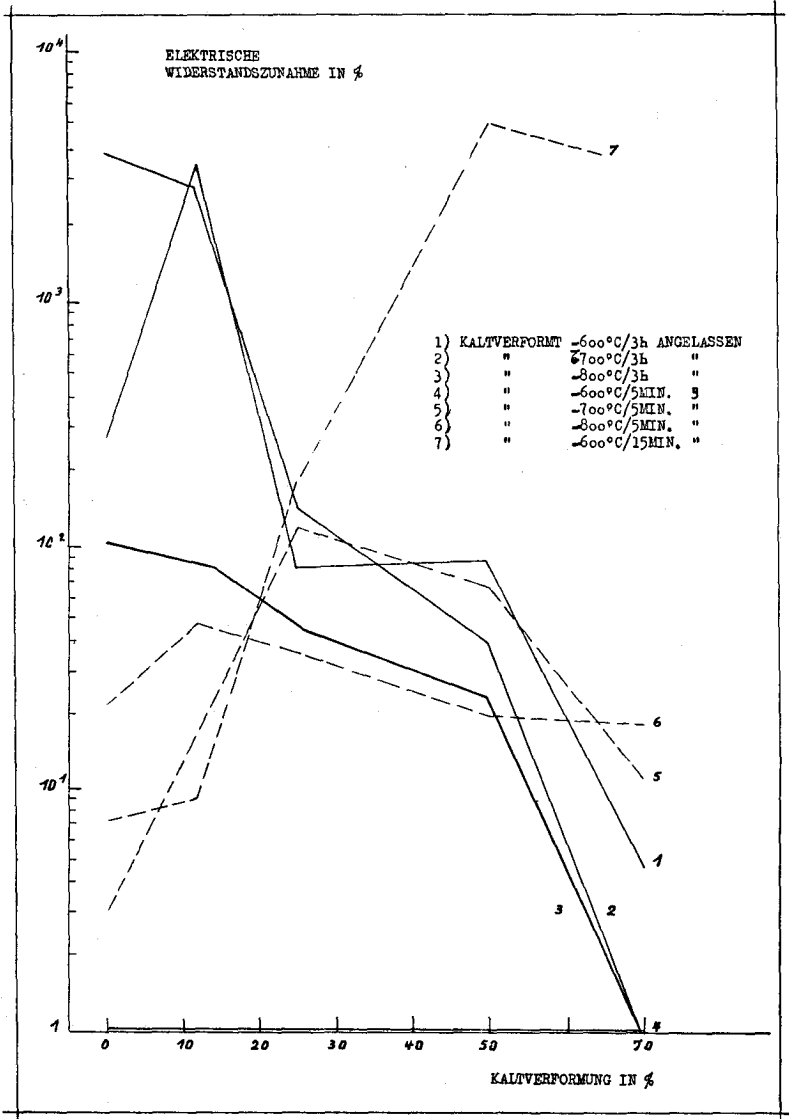
5. Prüfung eines zunächst verschieden kaltverformten und nachträglich verschieden sensibilisierten Stahles mit dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test.

Hierzu wurden Proben von Stahl 2 zunächst bei 1180° C gegläht, dann in Wasser abgeschreckt, anschliessend verschieden kalt gestaucht (nämlich um 12, 25, 50 und 70%) und hernach endlich verschieden sensibilisiert, nämlich bei 600, 700 bzw. 800° C während 5 Minuten bzw. 3 Stunden angelassen. Als Masstab für die

Beurteilung der Anfälligkeit zu Kornzerfall kam nur die Zunahme des elektrischen Widerstandes in Frage, da die Gewichtsverluste sich hier als noch unzuverlässiger erwiesen als bei den unverformten Proben, da die auf den Stahloberflächen gebildeten Kupferbeläge bei den zunächst verformten und nachträglich angelassenen Proben bedeutend grösser und zudem massiver verteilt waren. Bereits diese Erscheinung deutet darauf, dass neben den Korngrenzen auch andere Gefügebestandteile der Korrosion anheimfielen, vermutlich die zufolge der Karbidbildung gleichfalls an Chrom verarmte Umgebung der Gleitlinien. Im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test behandelte Schiffe liessen tatsächlich neben dem Angriff an den Korngrenzen auch einen solchen an den mit Chromkarbiden besetzten Gleitlinien beobachten. Im Gegensatz zu S. 89 gemachten Feststellung, wonach bei der zunächst angelassenen und nachträglich verformten Proben die Gleitlinien im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test nicht angegriffen wurden.

Ergebnis der über 168 St. vorgenommenen Prüfung (Fig. 21) : Kurzes Anlassen von 5 Minuten bei Temperaturen um 600°C bewirkt bei keinem Verformungsgrad Neigung zu Kornzerfall (Kurve 4), während ein 15 Minuten langes Anlassen eine mit zunehmendem Verformungsgrad steigende Anfälligkeit zu Kornzerfall zur Folge hat (Kurve 7), offenbar begründet in der raschern, ihrerseits den Kornzerfall auslösenden Ausscheidung des Chromkarbides. Anlassen während 3 Stunden bei 600°C erhöht bei mässiger Verformung zunächst die Wirkung der Sensibilisierung, während grössere Verformungsbeträge sie wieder abnehmen lassen (Kurve 1). Längere Anlasszeiten bewirken nämlich bei stark verformten Material bereits bei 600°C infolge der erleichterten Diffusion eine teilweise Rehomogenisierung der an Chrom verarmten Korngrenzen. Anlassen während 5 Minuten bei 700°C ergibt zunächst mit steigender Kaltstauchung bis 25% zunehmend grössere Anfälligkeit zu interkristallinem Zerfall, bei Stauchen um 25 bis 70% dagegen wieder eine zunehmend kleinere Neigung zu Kornzerfall (Kurve 5). Nach Erhitzen während 3 Stunden nimmt die Zerfallsempfindlichkeit mit steigendem Verformungsgrad stetig ab, um bei 70% Stauchung sogar zu vollkommener Beständigkeit zu führen. Anlassen bei 800°C während 5 Minuten ergibt bei geringer Kaltverformung (12%) zunächst stärkere Anfälligkeit als die gleiche Behandlung bei 700°C , dann aber mit zunehmender Verformung lediglich geringe Empfindlichkeit. 3 Stunden bei 800°C sensibilisierte Proben verhalten sich ähnlich wie die gleich lange bei 700°C behandelten, lediglich nimmt bei den höhern Sensibilisierungstemperaturen die Neigung zum Zerfall mit steigendem Verformungsgrad noch schneller ab. Alle diese Beobachtungen nach einem Anlassen bei 700 bis 800°C finden ihre zwanglose Erklärung in der bereits S. 57 gestreiften, sog. „Chromverarmungs-

Figur 21



theorie". Jede, auch bereits nur geringe Kaltverformung fördert, verbunden mit nachträglichem kurzem Sensibilisieren, die Neigung zu Kornzerfall, wie auch geringe Verformungsbeträge mit anschliessendem längerem Sensibilisieren bei niedrigen Temperaturen die Beständigkeit gegen Kornzerfall ebenfalls herabsetzen,

weil eben die Kaltverformung die Diffusionsvorgänge und damit die Bildung der Cr-Karbide erleichtert.

Demgegenüber vermindert starke Verformung mit nachträglichem langzeitigem Sensibilisieren die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion, weil sich dann die Chromkarbide vermehrt in den Gleitlinien statt in den Korngrenzen bilden und dazu die zufolge der Verformung erleichterte Diffusion der Cr-Atome den Konzentrationsausgleich zwischen Kornrand und Korninnern begünstigt. Endlich vermag die bereits im Temperaturintervall von 800 bis 850° C einsetzende Rekristallisation die Korngrenzen von den Karbiden gleichsam zu säubern, erscheinen diese in rekristallisiertem Gefüge doch bevorzugt im Innern der neu gebildeten Kristalle. Analoge Versuche mit Stahl 3 unter Verwendung von um 10, 20, 30, 40, 50 und 70% gestauchten Proben, welche nachträglich während 3 Stunden je bei 600, 700 bzw. 800° C angelassen wurden, lieferten die in Fig. 22 enthaltenen Ergebnisse und weisen auf dieselben Gesetzmässigkeiten.

6. Mikroskopische Prüfung auf Kornzerfall an verschieden kaltverformten und nachträglich verschieden sensibilisierten Stählen nach Behandlung mit kochender Salpetersäure.

An Hand geeigneter Schriffe zeigt sich, dass hier ausser den Korngrenzen auch die Gleitlinien einem starken korrosiven Angriff unterliegen, und zwar greift kochende Salpetersäure sowohl die Gleitlinien im zunächst verformten und nachträglich angelassenen Material an als auch im vorerst angelassenen und hernach verformten.

Fig. 22 orientiert über die an Proben von Stahl 3 nach 96stündiger Behandlung gefundenen Gewichtsverluste, ohne dabei jedoch gleich eindeutige Gesetzmässigkeiten aufzudecken wie bei $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test am gleichen Material, — offenbar deshalb, weil die Gewichtsverluste nicht nur auf eine Zerstörung an den Korngrenzen zurückgehen. Im übrigen lassen auch die beobachteten, allgemein geringen Zunahmen des elektrischen Widerstandes keinen regelmässigen Verlauf erkennen (siehe Fig. 22).

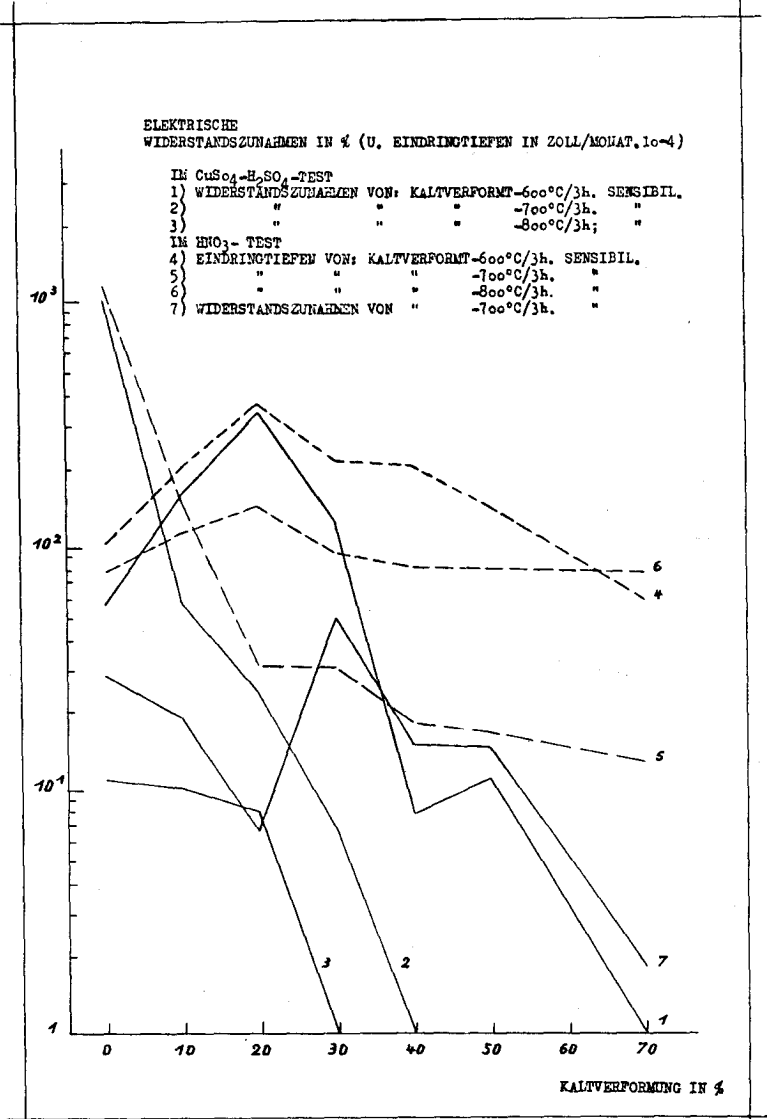
7. Wirkung einer Nachsensibilisierung auf einen zunächst sensibilisierten und nachträglich kaltverformten Stahl (primäre Sensibilisierung-Kaltverformung-Nachsensibilisierung).

Die Versuchsreihen wurden mit Stahl 3 im $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test durchgeführt wie folgt :

1. primäre Sensibilisierung, während 3 Stunden bei 650° C vorgenommen ;

2. Kaltverformung durch Stauchen um 10, 20, 30, 40 50 und 70% ;

Figur 22



3. Nachsensibilisierung während 3 Stunden bei 500, 600, 700 bzw. 800°C .

Figur 23

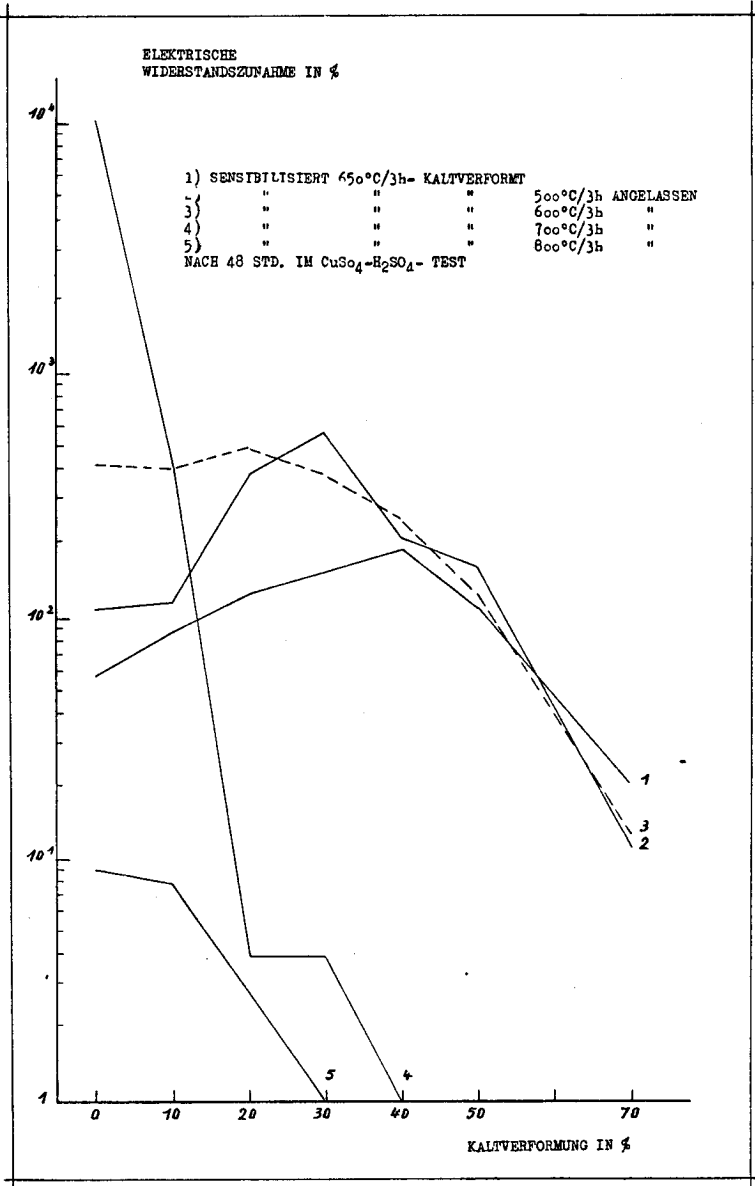


Fig. 23 ist zu entnehmen : Sensibilisieren mit anschließender Kaltverformung ergibt nach Kurve 1 ein Maximum an Anfälligkeit zu Kornzerfall bei 40% Stauchung. Ein nach der Kaltverformung

vorgenommenes, zweites Anlassen (Nachsensibilisieren), zunächst in 3stündigem Anlassen bei 500° C bestehend, erhöht die Anfälligkeit allgemein, am ausgeprägtesten bei den niedrigen Verformungsgraden. Dementsprechend durchläuft Kurve 2 ihr Maximum bei 30% Stauchung. Nachsensibilisieren während 3 Stunden bei 600° C verschiebt die maximale Anfälligkeit zu einem Stauchgrad von 20%, während bei Verformungsgraden höher als 20% die Anfälligkeit gegenüber jener nach Anlassen bei 500° C mehr und mehr absinkt (Kurve 3). Mit weiter steigender Temperatur des Nachsensibilisierens (700° C während 3 Stunden) kommt die maximale Anfälligkeit schliesslich zu 0% Verformung zu liegen, besteht also grösste Anfälligkeit beim unverformten Stahl und ergibt nach 10% Stauchen sprunghaft eine beträchtliche Verbesserung der Beständigkeit gegen Kornzerfall, um bereits bei 20% Verformung vollkommene Beständigkeit zu erreichen. Nachsensibilisieren während 3 Stunden bei 800° C verbessert gar den unverformten Stahl selber. Unter alledem fällt speziell die beträchtliche Zunahme der Anfälligkeit zu Kornzerfall bei einem nachträglichen Anlassen während 3 Stunden bei 500° C auf, vermochte doch gerade ein 3stündiges Anlassen bei 500° C weder beim unverformten noch beim zuvor verformten Stahl dessen Beständigkeit gegen Kornzerfall kaum zu beeinträchtigen.

8. Wirkung der Tiefkühlung in flüssiger Luft auf die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion.

Ebenso wie durch Kaltverformung kann beim 18/8-Stahl eine teilweise Umwandlung des Austenits in Ferrit (Martensit) durch Eintauchen in flüssige Luft erzwungen werden. Vergleichsweise sollte daher auch die Wirkung von auf diese Art gebildetem Ferrit auf die Neigung zu interkristalliner Korrosion näher festgestellt werden, und zwar für den Fall einer Tiefkühlung, welche einmal vor, ein anderes Mal nach dem Sensibilisieren erfolgte. Was hierzu $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ - und HNO_3 -Test an Hand der Zunahme des elektrischen Widerstandes und des Gewichtsverlustes (Eindringtiefe) ergaben, ist in Tabelle XVII zusammengestellt. Tiefkühlen nach dem Sensibilisieren bedingt, wie sowohl die Prüfung nach dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test als jene mit dem HNO_3 -Test ergeben, eine beträchtliche Zunahme der Eindringtiefen und auch des Widerstandes, und zwar besonders nachhaltig für den Fall eines Sensibilisierens bei 800° C, wo ja ohne Tiefkühlung nur eine verhältnismässig geringe Neigung zu Kornzerfall erreicht wird. Findet dagegen die Tiefkühlung vor dem Sensibilisieren statt, so sind zwar die Werte der Widerstandszunahmen wieder von der gleichen Grössenordnung wie bei Anlassen ohne Tiefkühlung, andererseits sind jedoch die Eindringtiefen bedeutend höher als im Falle eines Sensibilisierens und nachträglicher Tiefkühlung. Die Erklärung für dieses

unterschiedliche Verhalten des elektrischen Widerstandes und der Gewichtsverluste liegt wohl darin, dass die der Tiefkühlung folgende Erwärmung im durch das Kühlen entstandenen Ferrit ebenfalls Chromkarbide zur Ausscheidung bringt, damit aber die Chromverarmung neben den Korngrenzen auch weitere Gebiete erfasst, also nicht mehr einzig die Korngrenzen, sondern alle an Cr verarmten Stellen der Korrosion unterliegen. Dies führt zu den grossen Gewichtsverlusten, die hier jedoch keineswegs eine Verschlechterung der Beständigkeit gegen Kornzerfall bedeuten. Als Folge dieser starken Gewichtsverluste scheiden sich hier auch grössere und dichter verteilte Kupfermengen ab als an Proben,

Tabelle XVII

Stahl	Kolonne 1 : Widerstandszunahmen in % Kolonne 2 : Eindringtiefen in Zoll/Monat					
	a) Ergebnisse des $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$-Tests					
	650° C/3 h		650° C/3 h/fl. Luft		fl. Luft/650° C/3 h	
	1	2	1	2	1	2
1	450	0.0024	867	0.0047	350	0.0050
2	74	0.0013	2950	0.0030	—	—
3	551	0.0026	3370	0.0084	346	0.0174
4	12	0.0010	89	0.0048	26	0.0345
5	78	0.0007	190	0.0025	72	0.0017
	800° C/3 h		800° C/3 h/fl. Luft			
	1	2	1	2		
1	5	0.0002	128	0.0023		
2	13	0.0006	346	0.0045		
3	19	0.0005	—	—		
4	3	0.0002	3890	0.0027		
5	108	0.0020	1360	0.0037		
	b) Ergebnisse des HNO_3-Tests					
	800° C/3 h		800° C/3 h/fl. Luft			
	1	2	1	2		
1	34	0.0034	37	0.0156		
2	7	0.0029	35	0.0254		
3	8	0.0112	50	0.1015		
4	8	0.0044	32	0.0208		
5	11	0.0033	38	0.0286		

welche erst nach dem Sensibilisieren tiefgekühlt wurden. Allgemein scheint somit eine nach dem Sensibilisieren vorgenommene Tiefkühlung die Neigung eines 18/8-Stahls zu Kornzerfall bedeutend zu erhöhen, während einer dem Sensibilisieren vorangehende Tiefkühlung eher eine hemmende Wirkung auf die interkristalline Korrosion zugeschrieben werden darf.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der Arbeit bestand darin, durch ergänzende Korrosionsversuche an sechs Stählen vom Typus 18/8-Cr/Ni mit variablen Kohlenstoffgehalten sowie teilweise mit Zusätzen wie Ti und Mo, eine Reihe bisher noch nicht hinreichend geklärter Fragen über die Anfälligkeit solcher Stähle zu interkristalliner Korrosion¹ als Folge gewisser thermischer und mechanischer Behandlungen erneut zu überprüfen und dabei zugleich nach Methoden zu suchen, welche in möglichst eindeutiger Weise den Zustand mehr oder weniger weitgehend interkristallin korrodierter Proben zu kennzeichnen erlauben.

1. Im Zusammenhang mit einer Charakterisierung der dem Untersuchungsmaterial eigenen Gefüge- und Strukturverhältnisse werden die erfolgreich angewandten Ätzverfahren angeführt, unter welchen sich nach unseren Erfahrungen bei gewöhnlichem Ätzen die Königswasser-Glycerin-Mischung 2 : 1 für die Entwicklung der Karbide besonders eignet, während bei elektrolytischer Ätzung eine 10% Ammoniumnitrat-Lösung bzw. 10% Natriumcyanid-Lösung bei der Unterscheidung zwischen Austenit und Ferrit, aber auch bei der „Entwicklung der Karbide“ die besten Resultate lieferten (S. 2).

2. Ausgehend von den Anforderungen, welche ein Korrosionsmittel zu erfüllen hat, um überhaupt einen nachhaltigen Kornzerfall bewirken zu können, hatte eine erste Serie von Korrosionsversuchen (S. 5) die optimale H_2SO_4 -Konzentration von $CuSO_4 \cdot H_2SO_4$ -Lösungen festzustellen, um mit diesem Korrosionsmittel einen möglichst nachhaltigen, spezifischen Korngrenzenangriff zu erzeugen. Wird als Mass zur Beurteilung der Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion die Zunahme des elektrischen Widerstandes gewählt, so ergibt nach unseren Versuchen eine Lösung der Zusammensetzung 15 Gew. % H_2SO_4 + 10 Gew. % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 75 Gew. % H_2O maximale Korrosionseffekte, während seinerzeit E. C. Rollason die Zusammensetzung 8,3 Gew. % H_2SO_4 + 9,5 Gew. % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 82,2 Gew. % H_2O , S. J. Rosenberg und J. H. Darr für ihre Versuche Lösungen der Zusammensetzung 14,4 Gew. % H_2SO_4 + 8,4 Gew. % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 76,7 Gew. % H_2O benützt hatten, ohne allerdings die gewählten Zusammensetzungen einlässlicher zu begründen.

3. Die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven (S. 7), wie sie vor allem von G. Masing mehrfach und mit besonderem Erfolg zur Beurteilung von Korrosionserscheinungen herangezogen, von H. J. Donker und R. A. Dengg auf den Prozess des

¹) Es wird diesbezüglich verwiesen auf: „Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steels“, Special Technical Publication No. 93 der Am. Soc. Test. Materials.

Rostens, von C. Carius zur Deutung der Säurebeständigkeit verwendet wurden, gestattet in der Tat, auch an sensibilisierten und nichtsensibilisierten 18/8-Stählen typische Unterschiede festzustellen, welche für die Deutung des ganzen Phänomens der interkristallinen Korrosion der 18/8-Stähle wesentlich sind. Es zeigt der sensibilisierte Stahl im „aktiven Bereich“ eine geringere Tendenz zur Passivierung als der abgeschreckte, wie hier auch sehr hohe Stromdichten erreicht werden, bevor der passive Zustand eintritt. Während „Ruhepotentiale“ allein keineswegs zuverlässige Anhaltspunkte über eine allfällige Neigung zu Kornzerfall geben, wie dies bereits aus analogen Versuchen von E. Maurer hervorgeht, bestehen demgegenüber im Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven selber wesentliche Unterschiede.

4. Als Mittel, die im Einzelfall vorliegende Anfälligkeit zu Kornzerfall quantitativ beurteilen zu können, wurden von uns erneut verschiedene Methoden kritisch überprüft. Nach unseren Erfahrungen (S. 6) erwies sich hierfür die Zunahme des elektrischen Widerstandes als empfindlichstes und zugleich best reproduzierbares Kriterium, wie denn auch bereits J.-B. Rutherford und H. Aborn erstmals mit Widerstandsmessungen die Neigung der 18/8-Stähle zu Kornzerfall verfolgten und die Zweckmässigkeit dieser Methode nachweisen konnten.

5. Nach eingehender mikroskopischer Prüfung der Gefüge der im Temperaturbereich 500 bis 850° C verschiedenen lang angelassenen 18/8-Stähle (S. 21), wurden diese zunächst mit dem CuSO_4 - H_2SO_4 -Test unter Verwendung der unter 2) angegebenen Lösung zu Kornzerfall systematisch (S. 24) untersucht. Erneut war dabei in Übereinstimmung vor allem mit E. C. Rollason, dann aber auch mit R. H. Aborn, J.-B. Rutherford, E. Houdrement und P. Schafmeister festzustellen, dass die Neigung zu Kornzerfall der 18/8-Stähle in unmittelbarem Zusammenhang mit der ihnen erteilten Wärmebehandlung steht, wobei sich für jede Stahlart vom 18/8-Typ nach Anlassdauer und Anlasstemperatur ein spezifisches kritisches Anlassegebiet ergibt, in welchem der betreffende Stahl sensibilisiert und damit zu interkristalliner Korrosion anfällig wird (S. 25).

Messungen des elektrischen Widerstands erlaubten einwandfrei festzustellen (S. 29—47), was mit dem sog. Biegetest nicht möglich war, dass bei der obern Temperaturgrenze des kritischen Anlassegebietes von 800° C hinreichend lange dauerndes Anlassen die Sensibilisierung der 18/8-Stähle und damit ihre Anfälligkeit zu Kornzerfall weitgehend rückgängig zu machen vermag, was entsprechende Feststellungen von E. C. Bain und R. H. Aborn bestätigt, jedoch die von E. C. Rollason ausgesprochene Vermutung, es verlaufe die obere Temperaturgrenze des kritischen Anlassege-

bietet mit zunehmender Anlassedauer asymptotisch gegen die Anlasstemperatur 800° C, widerlegt.

Chemisch-analytische Untersuchungen an den während einer Folge von Korrosionszyklen in Lösung gehenden Stahlteile ergaben (S. 51) beim ersten Korrosionszyklus die kleinsten Cr-Mengen, diese jedoch mit fortschreitender Korrosionsdauer fortgesetzt zunehmend, bis sie nach etwa 200 Stunden schliesslich annähernd dem Cr-Gehalt des Stahles entsprechen.

Die nach 48 Stunden Korrosion festgestellten Cr-Gehalte der in Lösung gegangenen Stahlteile lagen am niedrigsten, falls die Stähle zuvor während 3 Stunden bei 650 bis 700° C angelassen worden waren. Diese Anlassbedingungen ergaben gleichzeitig auch die stärkste Neigung zu Kornzerfall (S. 52). Dieser Befund bestätigt die früher von P. Schafmeister an Hand von Korrosionsversuchen an 18/8-Stahl mit gesättigter schwefeliger Säure gemachten Feststellungen.

Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen an den elektrolytisch isolierten Ausscheidungsproduktion sensibilisierter 18/8-Stähle (S. 55) liessen nachweisen, dass bei Stählen mit homogen austenitischem Gefüge bevorzugt das Chromkarbid Cr_{23}C_6 gebildet wird, daneben möglicherweise in Einzelfällen auch Cr_7C_3 , im Gegensatz zu der Annahme von M. Schmidt und O. Jungwirth, wonach bei den Ausscheidungen in homogenen Austenitgefügen das Karbid Cr_3C_2 entstehen soll. Beim 18/8-Stahl mit Ti-Zusatz war im Röntgenogramm eine Ausscheidung von TiC selbst nach Anlassen bei 850° C nur unsicher erkennbar. Im Falle von Austenit-Ferrit-Mischgefügen kommt es dagegen beim Sensibilisieren vorwiegend zur Bildung der intermediären Verbindung FeCr (der sog. „Sigma-phase“), dazu möglicherweise von Cr_7C_3 , was mit der Ansicht von E. J. Dulis und G. V. Smith in Einklang steht, die Auffassung von J. Hochmann, es würden bei den Ausscheidungen im Ferritanteil ausschliesslich Chromkarbide gebildet, widerlegt.

6. In entsprechender Weise wurde der vorab in den USA-Laboratorien beliebte HNO_3 -Test zur Prüfung von 18/8-Stählen auf ihre Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion einer kritischen Untersuchung unterzogen und dabei unter Verwendung von 65% HNO_3 als Korrosionsmittel gefunden: Der HNO_3 -Test eignet sich einigermaßen zur quantitativen Ermittlung des Korngrenzenangriffs, insofern die Gewichtsverluste als Mass für die erfolgte interkristalline Korrosion verwendet werden, nicht aber in Kombination mit einer Messung des elektrischen Widerstandes, da hiermit keine reproduzierbaren Werte erhalten werden (S. 61). Weil aber nach unsern Erfahrungen die Zunahme des elektrischen Widerstandes ganz allgemein das zuverlässigere Kriterium darstellt als die Gewichtsverluste, indem ja jede Auflösung der Korngren-

zen eine Auflockerung des Kristallgefüges und damit eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes ergeben muss, ist der $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test dem HNO_3 -Test allgemein vorzuziehen. Dies nicht zuletzt auch auf Grund anderer Erfahrungen mit der letzteren Prüfweise, hat doch beispielsweise R. S. Stewart bei Versuchen an mit Ti stabilisierten 18/8-Stählen gefunden, dass die Gewichtsverluste beim HNO_3 -Test kein hinreichend sicheres Kriterium zur Beurteilung der Anfälligkeit zu Kornzerfall bedeuten können.

7. Weitere Anhaltspunkte über eine Anfälligkeit zu Kornzerfall liefert das Verhältnis der Gewichtsverluste im sensibilisierten und im nichtsensibilisierten Zustand eines 18/8-Stahls, wie sie bei einer Korrosion in 5—10% H_2SO_4 -Lösung bei 50° C mit Luftdurchspülung erhalten werden (S. 73). Je grösser das Verhältnis der beiden Gewichtsverluste, umso ausgesprochener die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion, wobei an derart korrodierten Proben ein bevorzugter Korngrenzenangriff durch Messung des elektrischen Widerstandes sicher nachzuweisen ist. Analoge Versuche mit kochender 50% Phosphorsäure (S. 77) führten nicht zu gleich überzeugenden Ergebnissen, wie sich auch ein Ersatz des CuSO_4 in seiner Rolle als Oxydationsmittel durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei der Prüfung auf Kornzerfall als ungeeignet erwies (S. 78).

8. Wie bekannt, kann eine Kaltverformung eines 18/8-Stahls eine teilweise Umwandlung des Austenit in Ferrit bewirken, wobei, wie Röntgenaufnahmen und Messungen der magnetischen Sättigung ergaben (S. 81), der Ferritanteil mit wachsendem Stauchgrad zunimmt.

Stromdichte-Potential-Kurven (S. 83) an kaltverformten 18/8-Stählen deuten bereits auf eine Beeinträchtigung des Korrosionswiderstandes durch die vorangegangene Kaltverformung, was Korrosionsversuche an kaltverformten, nichtsensibilisierten Proben mit H_2SO_4 -Lösung verschiedener Konzentration bestätigen (S. 84). Dabei bedingen geringe Verformungsgrade, ein Stauchen um 10%, zunächst eine recht beträchtliche Zunahme der Gewichtsverluste, weiter zunehmende Verformungen dagegen nur eine geringe Erhöhung der Gewichtsverluste, welche bei 40% Stauchen ihren Höchstwert erreichen. Über 40% liegende Stauchbeträge (z. B. ein Stauchen von 50 bzw. 70%) ergaben praktisch keine Erhöhung der Gewichtsverluste mehr.

9. Eine Prüfung des elektrochemischen Verhaltens zunächst sensibilisierter und hernach verschieden stark kaltverformter Stähle ergab: Im aktiven Bereich erreichen die Stromdichten bei den 10 und 30% gestauchten Proben höhere Beträge als im Falle der nichtverformten Proben. Bei 50 und 70% Kaltverformung wird der aktive Bereich vollkommen unterdrückt. Untersuchungen

mit dem $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Test zeigten, dass die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion bei relativ niedrigen Verformungsbeträgen durch eine nachträgliche Kaltverformung erhöht, bei grösseren Verformungsgraden jedoch wieder kleiner wird. Entsprechende Versuche an bei 250°C gestauchten Stahlproben, welche somit keine Umwandlung des Austenits in Ferrit aufwiesen, lieferten das gleiche Ergebnis (S. 89). Der HNO_3 -Test eignete sich dagegen nicht zur Beurteilung der Anfälligkeit kaltverformter 18/8-Stähle zu Kornzerfall, da die 65% HNO_3 -Lösung ausser den Korngrenzen auch die Gleitlinien angreift.

10. Bei zunächst verschieden stark kaltverformten und hernach in verschiedener Weise sensibilisierten 18/8-Stählen finden die Karbidausscheidungen vornehmlich in den Gleitlinien statt (S. 94). Dennoch fördert jede, und zwar auch eine nur geringe Kaltverformung verbunden mit nachträglichem, relativ kurzem Sensibilisieren die Neigung zu Kornzerfall. Geringe Kaltverformung mit anschliessendem längerem Sensibilisieren bei relativ niedrigen Temperaturen setzt die Beständigkeit gegen Korngrenzenangriff ebenfalls herab, während erhebliche Kaltverformung kombiniert mit anschliessendem langzeitigem Sensibilisieren bei höherer Temperatur die Anfälligkeit zu interkristalliner Korrosion vermindert (S. 97). Dementsprechend hatten Houdremont und Schafmeister seinerzeit gefunden, dass ein Dauerglühen bei 800°C , vor allem in Verbindung mit Kaltverformung und dadurch bedingter Rekristallisation die Anfälligkeit zu Kornzerfall zu beseitigen vermag, E. C. Bain, R. H. Aborn und J. B. Rutherford ihrerseits festgestellt, dass ein 18/8-Stahl, welcher nach Anlassen während 1000 Stunden sehr stark zu interkristalliner Korrosion neigte, gegen Korngrenzenangriff völlig beständig wurde, wenn der gleichen Anlassbehandlung eine Kaltverformung von einem Reckbetrag von 50% vorausging.

11. Ein Nachsensibilisieren, d. h. ein erneutes Sensibilisieren eines zunächst sensibilisierten und dann kaltverformten 18/8-Stahls ergab eine beträchtliche Zunahme der Anfälligkeit zu Kornzerfall, insbesondere dann, wenn nachträglich während drei Stunden bei 500°C angelassen wurde, während eine solche Behandlung weder beim unverformten noch beim verformten Stahl dessen Beständigkeit gegen Kornzerfall nennenswert zu beeinträchtigen vermochte (S. 97).

12. Eine nach dem Sensibilisieren vorgenommene Tiefkühlung in flüssiger Luft schien die Neigung eines 18/8-Stahls zum Kornzerfall bedeutend zu erhöhen, während einer dem Sensibilisieren vorangehende Tiefkühlung eher eine die interkristalline Korrosion hemmende Wirkung eigen sein dürfte (S. 100).

Besondere Literatur zum behandelten Thema

- J. J. B. Rutherford** und **R. H. Aborn**,
Trans. Amer. Inst. Min. metall. Eng. (Iron and Steel Division), **100** (1931) p. 293
- P. Payson**,
Trans. Amer. Inst. Min. metall. Eng. (Iron and Steel Division), **100** (1931) p. 306
- M. Schmidt** und **O. Jungwirth**,
Korrosion und Metallschutz, **9** (1933) p. 293.
- E. C. Bain**, **R. H. Aborn** und **J. J. B. Rutherford**,
Trans. Amer. Soc. Steel Treating, **21** (1933) p. 481.
- E. C. Rollason**,
Iron Steel Inst., **127** (1933) p. 391.
- E. Houdremont** und **P. Schafmeister**,
Arch. Eisenhüttenw., **7** (1933) p. 187.
- P. Schafmeister**,
Arch. Eisenhüttenw., **10** (1936) p. 405.
- C. Carius**,
Stahl und Eisen, **58** (1938) p. 1429.
- E. Maurer**,
Korrosion und Metallschutz, **15** (1939) p. 285.
- R. S. Stewart**,
Metal Progress, **52** (1947) p. 971.
- J. Hochmann**,
Revue de Métallurgie, **45** (1948) p. 171.
- H. H. Uhlig**,
Corrosion Handbook, (New York), (1948) p. 1019.
- S. J. Rosenberg** und **J. H. Darr**,
Trans. Amer. Soc. Metals, **41** (1949) p. 1261.
- E. J. Dulis** und **G. V. Smith**,
Symposium on the nature, occurrence and effects of Sigma phase. A. S. T. M. special Technical Publication No. 110, 1950.

Weitere Literatur zur Frage der Korrosionsbeständigkeit von 18/8-Stählen :

- F. Leitner**,
Schmelzschweissung, **11** (1932) p. 188, p. 212.
- P. Chevenard**,
Rev. Nickel (Paris), **7** (1936) p. 135.
- H. Hougardy** und **G. Riedrich**,
Metallwirtschaft, **16** (1937) p. 1329.
- W. H. J. Vernon**,
J. Royal Soc. Arts, **97** (1949) p. 578.
- E. Houdremont** und **W. Tofaute**,
Stahl und Eisen, **72** (1952) p. 539.