



Doctoral Thesis

**Mikroelektronische Untersuchungen bei austenitischen  
"rostfreien" Stählen  
Messtechnik - Lochinitiierung - Mikroelektrochemie an  
Schweissnähten**

**Author(s):**

Suter, Thomas Andreas

**Publication Date:**

1997

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001738592> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# **Mikroelektrochemische Untersuchungen bei austenitischen «rostfreien» Stählen**

**Messtechnik - Lochinitiiierung - Mikroelektrochemie an  
Schweissnähten**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels  
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

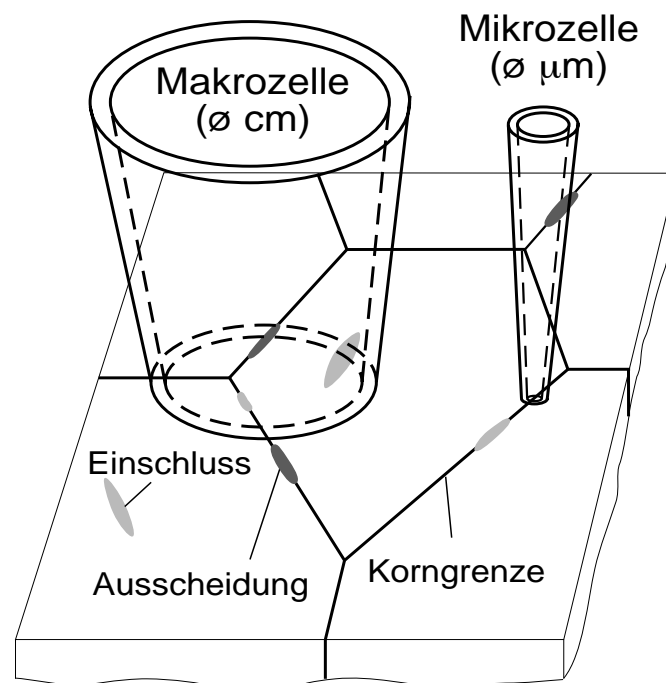
vorgelegt von  
THOMAS ANDREAS SUTER  
Dipl. Werkstoffingenieur ETH Zürich  
geboren am 7. Oktober 1963  
von Mitlödi GL und Affoltern am Albis ZH

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. H. Böhni, Referent  
Prof. Dr. P. Uggowitzer, Korreferent

## Zusammenfassung

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Probenflächen im  $\text{cm}^2$ -Bereich liefern ausschliesslich Informationen über das grossflächige Verhalten eines Werkstoffs. Zur Untersuchung lokaler Korrosionsangriffe bei passiven Werkstoffen sind sie deshalb wenig geeignet. Das Ziel dieser Arbeit ist, eine neue mikroelektrochemische Messtechnik zu entwickeln, um Messungen an Probenflächen im Mikrometerbereich durchzuführen.

Als Grundlage wurde ein neues Konzept gewählt: Der Einsatz einer Mikrokapillare als elektrochemische Zelle erlaubt, die Messfläche bis auf einen Durchmesser von einem Mikrometer zu reduzieren. Diese Technik ermöglicht, die Korrosionsbeständigkeit einzelner Gefügebereiche zu untersuchen:



Um ein Auslaufen des Elektrolyten zu verhindern, wird die Mikrokapillare an der plangeschliffenen Spitze mit Silikon beschichtet. Die Vorteile der entwickelten Messtechnik beruhen hauptsächlich auf den guten Eigenschaften dieses Silikondichtungsringes. Die grosse Verformbarkeit erlaubt, auch Proben mit praxisnahen, rauen Oberflächen zu untersuchen. Dass selbst bei grosser Oberflächenrauigkeit nie Spaltkorrosion auftritt, ist auf das hydrophobe Verhalten des verwendeten Silikons zurückzuführen.

Durch das Verkleinern der Probenfläche wird das Hintergrundrauschen stark verringert. Dies erlaubt, mit der hohen Stromauflösung von ca. 10 fA Prozesse zu erfassen, die sonst im Stromrauschen untergehen. Über die gemessenen Ströme können so lokale Ereignisse detektiert werden, die im  $\mu\text{m}$ - und im nm-Bereich liegen.

Bei «rostfreien» Stählen lösen vorwiegend Gefügeheterogenitäten lokale Korrosion aus. Mit der entwickelten Messtechnik wurden Lochinitiierungsvorgänge bei solchen Schwachstellen erforscht. Der Einfluss von Einschlüssen und Korngrenzen auf die Korrosionsbeständigkeit von «rostfreien» Stählen wurde sowohl in chloridfreien als auch in chloridhaltigen Lösungen studiert. Es zeigte sich, dass hauptsächlich Einschlüsse das Korrosionsverhalten stark beeinflussen. Korngrenzen haben keinen oder keinen sichtbaren Einfluss auf die Lochkorrosion.

Das Lochfrasspotential eines «rostfreien» Stahles stellt keine absolute Grösse dar. Durch Verkleinerung der Probenfläche konnte das Lochfrasspotential eines Stahls DIN 1.4301 in einer 1M NaCl-Lösung von 300 mV auf 1200 mV erhöht werden. Durch die Verkleinerung der Probenfläche wird die Zahl von Schwachstellen, im speziellen Einschlüsse stark reduziert, die das Lochfrasspotential senken. Aus der beobachteten Flächenabhängigkeit des Stromrauschens ist es durch Simulation gelungen, der Grösse aktiver Einschlüsse Lochfrasspotentiale zuzuordnen.

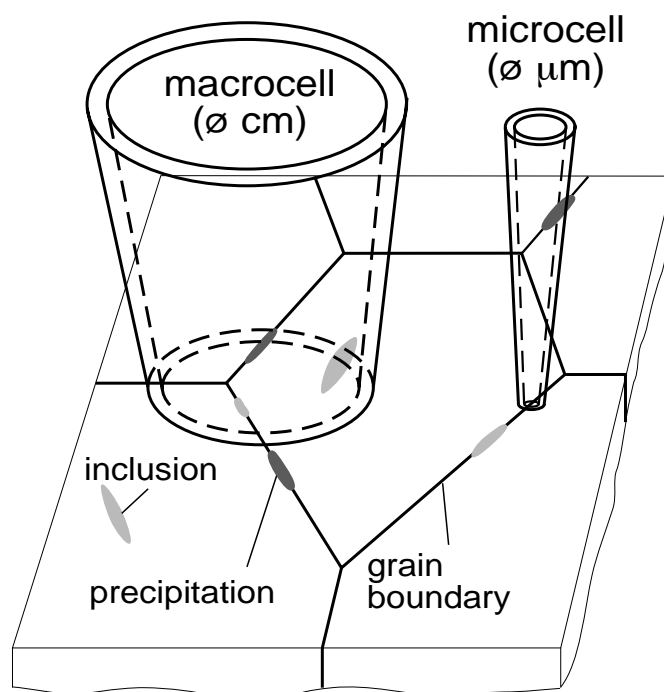
Neben Gefügeinhomogenitäten sind auch Schweissnähte besonders korrosionsgefährdet. Die Messtechnik wurde mit Erfolg zur Untersuchung austenitischer «rostfreier» Schweissnähte eingesetzt. Lokale Messungen an verschiedenen Bereichen einer Schweissung ergaben, dass je nach Art der Schweissung unterschiedliche Zonen Korrosionsangriffe erleiden. Die Messtechnik erwies sich als einfach; sowohl in der Handhabung, wie in der Durchführung. Im Gegensatz zu Tauchversuchen, die mehrere Tage dauern, kann die Qualität einer Schweissnaht in wenigen Minuten bis Sekunden zuverlässig beurteilt werden.

Zur Untersuchung lokaler Schädigungen sind grossflächige Messungen alleine oft ungeeignet. Bei der Abklärung von Schädigungsmechanismen führt vorwiegend die Kombination von Mikro- und Makromessungen zu neuen Erkenntnissen.

## Abstract

Electrochemical corrosion tests on samples of a few square centimeters provide information only on the behavior of a large material surface. They are therefore not very useful for testing local corrosion processes of passive materials. The aim of this thesis is to develop a new microelectrochemical technique for the micrometer range.

This technique is based on a new approach: the use of a microcapillary serving as an electrochemical cell permits reducing the diameter of the exposed surface to one micrometer. This makes it possible to test the corrosion resistance of single heterogeneities in structure:



To prevent the electrolyte from leaking, the grounded tip of the microcapillary is coated with silicon rubber. The good properties of this silicon seal are a major advantage of the measuring technique developed. Its great deformability permits testing samples with rough surfaces as they occur in practice. Due to the hydrophobic behavior of silicon, crevice corrosion does not appear even in cases of great surface roughness.

Due to the decrease in sample surface the background noise can be greatly reduced: with a high current resolution of approx. 10 fA it is possible to detect

processes that would otherwise be drowned in the current noise. On the basis of the measured currents, local processes in the  $\mu\text{m}$  and  $\text{nm}$  ranges can be detected.

In the case of stainless steels, local corrosion is mainly caused by heterogeneities in structure. The developed measuring technique has been applied to this type of weak points. The influence of inclusions and grain boundaries has been studied in solutions with and without chlorides. It was possible to show that mainly inclusions have a strong influence on the corrosion behavior. Grain boundaries have no or no measurable influence on the pitting.

The pitting potential of a stainless steel is not an absolute value. By reducing the sample surface, the pitting potential of a steel DIN 1.4301 in a 1M NaCl solution could be increased from 300 mV to 1200 mV. By reducing the sample surface, the number of weak points decreasing the pitting potential, particularly inclusions, is reduced. Based on the dependence of the current noise on the surface size it has been possible to assign pitting potentials to the size of active inclusions.

Apart from inhomogeneities in structure weld joints are a major target of corrosion. The measuring technique has successfully been used to test welds of austenitic stainless steels. Local measurements of different areas of welds have indicated that different zones suffer corrosion attack depending on the type of weld. The measuring technique proves easy to handle and apply. Unlike immersion tests, which may take several days, it yields a reliable judgment of the quality of a weld in only a few minutes .

When testing for pitting, large scale measurements often proves to be inadequate. To understand the mechanisms that have caused pitting combined micro and macro investigations is usually necessary to provide the relevant information.