

Diss. ETH Nr. 11962

Mikroelektrochemische Untersuchungen bei austenitischen «rostfreien» Stählen

**Messtechnik - Lochinitiierung - 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

1997

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	3
Einleitung.....	5

Teil A

Entwicklung einer neuen mikroelektrochemischen Messtechnik

Inhaltsverzeichnis	9
1. Literaturübersicht	11
2. Anforderungskatalog	44
3. Idee	48
4. Messanlage.....	49
5. Mikrozelle	51
6. Messen von pA- und fA-Strömen	79
7. Testmessungen an einem realen System.....	91
8. Zusammenfassung	97
9. Literaturverzeichnis	99

Teil B

Mikroelektrochemische Untersuchungen von Lochinitierungen bei austenitischen «rostfreien» Stählen

Inhaltsverzeichnis	113
1. Literaturübersicht	115
2. Experimentelles.....	144

3. Resultate und Diskussion	148
4. Modell: Einschlussgrösse und Lochfrasspotential	184
5. Literaturverzeichnis	203

Teil C

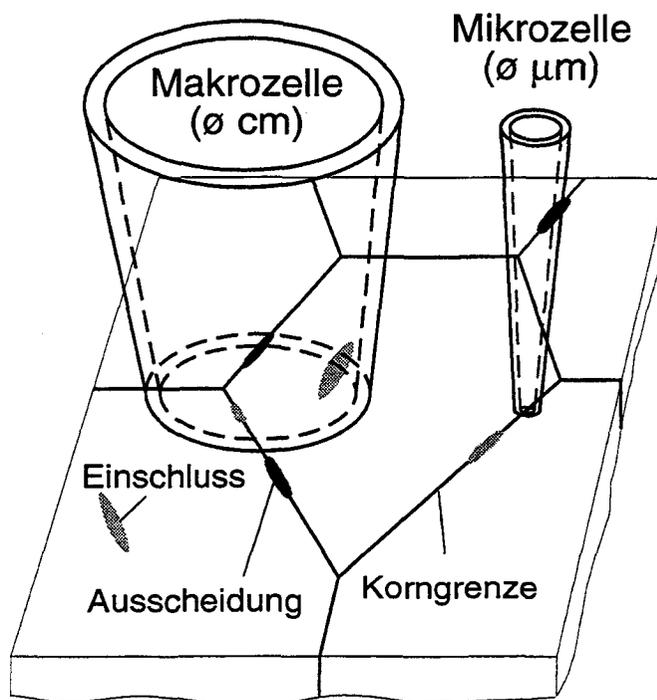
Mikroelektrochemie an Schweissnähten von austenitischen «rostfreien» Stählen

Inhaltsverzeichnis	217
1. Einleitung.....	218
2. Experimentelles.....	226
3. Resultate und Diskussion.....	230
4. Zusammenfassung	240
5. Literaturverzeichnis	241
Ausblick.....	243
Publikationen	246
Lebenslauf.....	247

Zusammenfassung

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Probenflächen im 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 μm - und im nm-Bereich liegen.

Bei «rostfreien» Stählen lösen vorwiegend Gefügeheterogenitäten lokale Korrosion aus. Mit der entwickelten Messtechnik wurden Lochinitiationsvorgänge 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.

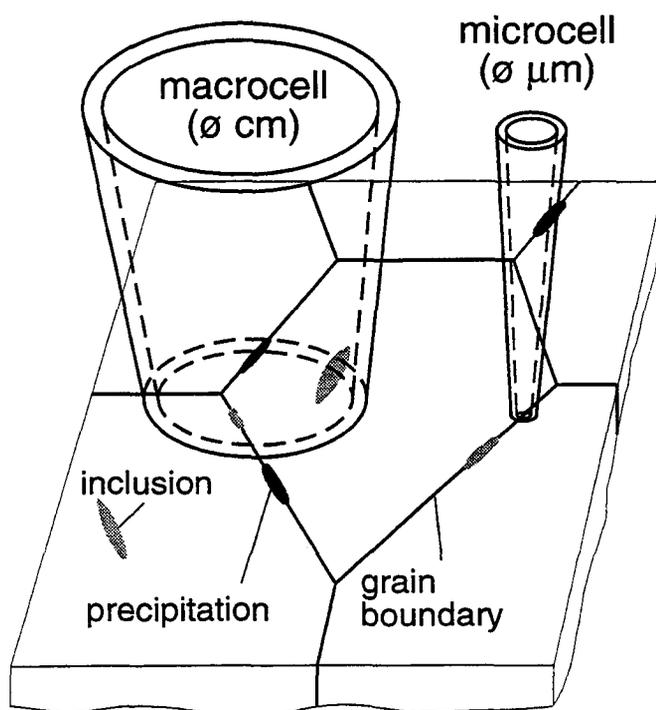
Neben Gefügeinhomogenitäten sind auch Schweissnähte besonders korrosionsgefährdet. Die Messtechnik wurde mit Erfolg zur Untersuchung austenitischer «rostfreier» Schweissnähte eingesetzt. Lokale Messungen an verschiedenen Bereichen einer Schweissung ergaben, dass je nach Art der Schweissung unterschiedliche 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 μm and 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.

Einleitung

Etwa ein Drittel der Stahlproduktion wird durch Korrosion, meistens Flächenkorrosion, wieder vernichtet. Nach technischer Veralterung und mechanischer Abnutzung ist Korrosion der häufigste Grund für den Austausch und die Erneuerung von Bauteilen. Es erstaunt nicht, dass für wichtige Bauteile vermehrt korrosionsbeständigere, passive Werkstoffe eingesetzt werden. Unter diesen nehmen «rostfreie» Stähle seit ihrer Entwicklung zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine wichtige Rolle ein. Sie sind durch einen dünnen Passivfilm, eine 1-3 nm dicke Oxidschicht, gegen flächenhaften Korrosionsabtrag geschützt. Schwere Unfälle belegen, dass gerade der Begriff «rostfrei» irreführend ist. Er bedeutet nur, dass unter normalen Bedingungen keine nennenswerte Korrosion stattfindet. Aber «rostfreie» Stähle werden häufig unter verschärften Bedingungen eingesetzt. In Gegenwart von schädlichen Chloride korrodieren auch «rostfreie» Stähle. Im Gegensatz zu niedriglegierten Stählen treten die Korrosionsangriffe selten in Form von Rost auf, vielmehr zeigen sich lokale Angriffe. Gerade weil diese Schädigungen kaum sichtbar sind, werden sie gerne übersehen und sind daher um so gefährlicher. Diese sogenannten Loch- und Spaltkorrosionsphänomene zählen in der Praxis zu den am meisten beobachteten Schadensursachen. Sie führen oft zu weiteren Schwierigkeiten. Nicht selten lösen sie als Risskeime die gefürchtete Spannungsrisskorrosion aus. Das Ausmass der lokalen Korrosion hängt von zahlreichen Umgebungseinflüssen sowie der Homogenität des betreffenden Werkstoffs ab. Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der lokalen Korrosion, sind noch viele Einflussgrössen Gegenstand der Kontroverse.

Von den eingesetzten «rostfreien» Stählen bilden die austenitischen Chrom-Nickel und Chrom-Nickel-Molybdän Stähle die wichtigste Gruppe. Bei der Herstellung, Weiterverarbeitung und durch Wärmebehandlungen können die Legierungen Veränderungen erfahren, die im Gefüge zu Einschlüssen, Seigerungen und Ausscheidungen führen. Derartige Gefügeheterogenitäten sind Schwachstellen, an denen bevorzugt lokale Korrosion erfolgt. Die Ausdehnung der betroffenen Gefügebereiche liegt in der Grössenordnung von einigen Quadratmikrometern. Es ist daher unmöglich, ihr spezifisches Korrosionsverhalten mit konventionellen, grossflächigen Messtechniken zu

erfassen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer mikroelektrochemischen Messtechnik, die es erlaubt, lokale Korrosionsvorgänge an «rostfreien» Stählen zu studieren. Die durchgeführten Untersuchungen leisten einen Beitrag zur Klärung der komplexen Lochkorrosionsvorgänge bei austenitischen «rostfreien» Stählen. Der vorliegende Bericht ist in drei Bereiche gegliedert:

- **Teil A**

- **Entwicklung einer neuen mikroelektrochemischen Messtechnik**

- Neben dem Messprinzip werden die Möglichkeiten der neuen Messtechnik und die Vorteile von mikroelektrochemischen Untersuchungen aufgezeigt.

- **Teil B**

- **Mikroelektrochemische Untersuchungen von Lochinitiationen bei austenitischen «rostfreien» Stählen**

- Einschlüsse und Korngrenzen sind mögliche Angriffspunkte für lokale Korrosion. Mit mikroelektrochemischen Messungen werden Lochinitiationen an diesen Schwachstellen untersucht.

- **Teil C**

- **Mikroelektrochemie an Schweissnähten von austenitischen «rostfreien» Stählen**

- Die Praxistauglichkeit der neuen Messtechnik wird an Schweissnähten von austenitischen «rostfreien» Stählen überprüft.

Teil A

Entwicklung einer neuen mikroelektrochemischen Messtechnik

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

1. Literaturübersicht.....	11
1.1 Unterscheidung: Messtechnik – Messmethode.....	11
1.2 Elektrochemische Messmethoden	12
1.2.1 Stromdichte-Potentialkurven	12
1.2.2 Potentiostatische Sprungversuche.....	14
1.3 Makroelektrochemische Messtechniken.....	15
1.3.1 Erfassung des ohmschen Widerstands	16
1.3.2 Reduzierung von Spaltkorrosion	16
1.4 Mikroelektrochemische Messtechniken	19
1.4.1 Übersicht.....	20
1.4.2 Abtastende Verfahren	20
1.4.2.1 Scantechniken mit grossem Elektrolytkontakt	22
1.4.2.2 Scantechnik mit kleinem Elektrolytkontakt	27
1.4.3 Punktmessungen	29
1.4.3.1 Abdecktechniken.....	31
1.4.3.2 Einbettechnik.....	36
1.5 Nanoelektrochemische Messtechniken	39
1.6 Zusammenfassung und Beurteilung.....	40
2. Anforderungskatalog.....	44
2.1 Festanforderungen.....	44
2.2 Wunschanforderungen.....	46
3. Idee.....	48
4. Messanlage.....	49

5. Mikrozele.....	51
5.1 Mikrokapillare mit Dichtung	52
5.1.1 Herstellung.....	52
5.1.2 Eigenschaften.....	57
5.1.2.1 Überblick.....	57
5.1.2.2 Ohmscher Spannungsabfall	60
5.1.2.3 Spaltfreiheit der Silikondichtung.....	68
5.1.2.4 Messen auf rauhen Oberflächen.....	70
5.2 Mikrokapillarenhalter	73
5.3 Handhabung.....	74
5.3.1 Suchen einer Messfläche.....	74
5.3.2 Aufsetzen der Mikrokapillare	76
5.3.3 Serienmessungen	77
6. Messen von pA- und fA-Strömen.....	78
6.1 Abschirmung.....	79
6.1.1 Abschirmungen gegen verschiedene Felder	79
6.1.2 Eingesetzte Abschirmungen.....	82
6.2 Potentiostat	84
6.2.1 Auflösungsgrenze	85
6.2.2 Fehlstrommessung	87
6.3 Lowpassfilter mit Lock-In Technik.....	88
6.4 Messprogramm	89
7. Testmessungen an einem realen System	91
8. Zusammenfassung	97
9. Literaturverzeichnis	99

1. Literaturübersicht

Die folgende Literaturübersicht umreißt den derzeitigen Kenntnisstand lokaler Messtechniken. Zuerst werden zwei wichtige und in dieser Arbeit eingesetzte Messmethoden vorgestellt. Ausgehend von messtechnischen Schwierigkeiten wird die Entwicklung grossflächiger Messverfahren aufgezeigt. Es folgt eine detaillierte Beschreibung verschiedener kleinflächiger Messtechniken. Die Gegenüberstellung von Vor- und Nachteilen der jeweiligen Verfahren ermöglicht die Einstufung ihrer Tauglichkeit. Ein kurzer Überblick über Messtechniken im Nanometerbereich sowie eine Zusammenfassung schliessen die Literaturübersicht ab.

1.1 Unterscheidung: Messtechnik – Messmethode

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer elektrochemischen Messtechnik, die es erlaubt, lokale Korrosionsvorgänge im Mikrometerbereich zu untersuchen. Da die Begriffe Messtechnik und Messmethode in der Literatur teilweise gleichbedeutend oder wenig differenziert eingesetzt werden, sollen sie kurz erläutert werden:

Messtechnik

Die Messtechnik ist die Gesamtheit der Verfahren und Geräte zum experimentellen Bestimmen von Messgrössen. Unter Messen versteht man das Erfassen von Messwerten einer physikalischen Grösse (Messgrösse) durch Vergleich mit einer bekannten Bezugsgrösse. Die charakteristische physikalische Erscheinung, die bei einer Messung benutzt wird, heisst Messprinzip. Beispiele für die Messgrösse sind Strom und Spannung. Beispiele für das Messprinzip sind Änderungen des elektrischen Widerstandes und Kapazitätsänderungen.

Messmethode

Die praktische Anwendung eines Messprinzips führt auf eine Messmethode. Diese beschreibt, nach welchen physikalischen Gesetzmässigkeiten Messgrössen ermittelt werden. In der Regel wird eine Grösse gezielt variiert und die Änderungen einer zweiten Grösse (Messgrösse) registriert. Bei elektro-

chemischen Korrosionsuntersuchungen handelt es sich bei diesen zwei Größen um das Elektrodenpotential und um den Korrosionsstrom.

1.2 Elektrochemische Messmethoden

Zur Untersuchung lokaler Korrosionsvorgänge existieren zahlreiche Untersuchungsmethoden [1-3]. Zum Einsatz kommen strom- und potentialkontrollierte Messmethoden. Die Experimente können statisch oder dynamisch erfolgen. Im folgenden werden zwei wichtige Messmethoden vorgestellt, die für makro- und mikroelektrochemische Untersuchungen eingesetzt wurden.

1.2.1 Stromdichte-Potentialkurven

Das Messen von Strom-Spannungskurven ist die am häufigsten angewandte, elektrochemische Messmethode [4,5] zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens von metallischen Werkstoffen (Abb. A1). Bei dieser Messmethode wird das Potential des Werkstoffs kontinuierlich oder schrittweise erhöht. In der Praxis wird das Potential eines Bauteils durch die Umgebungsbedingungen (z.B. Redoxpotential des Umgebungsmediums) bestimmt. Kolotyrynkina und Bune zeigen, dass bei Nickel potentiostatische Messungen und aussenstromlose Eintauchversuche dieselbe Stromdichte-Potentialkurve ergeben [6]. Aus dem gemessenen Stromverlauf lassen sich verschiedene Korrosionskenngrößen bestimmen: Das Potential, das sich ohne Kontrolle einstellt, wird als Ruhepotential E_R bezeichnet. Im aktiven Bereich steigt die Metallauflösung (= Korrosionsstrom) exponentiell mit dem Potential an. Bei passiven Werkstoffen, wie den «rostfreien» Stählen, beginnt sich ab dem Passivierungspotential E_p und der kritischen Stromdichte i_{krit} eine schützende Oxidschicht auf der Metalloberfläche zu bilden. Diese verringert die Metallauflösung um mehrere Zehnerpotenzen, so dass die Korrosion im passiven Bereich praktisch zum Stillstand kommt. In neutralen oder basischen Medien verhalten sich «rostfreie» Stähle meistens spontan passiv. In diesem Fall weisen sie keinen aktiven Bereich auf (Abb. A1 graue Linie). In Umgebungen ohne schädliche Ionen schützt der Passivfilm den Werkstoff bis in den transpassiven Bereich. Bei Anwesenheit von Chloriden kommt es je nach Werkstoff schon bei bedeutend tieferen Potentialen zu lokalen Korrosionsangriffen.

orte. Wenn einzelne angegriffene Stellen nicht repassivieren, tritt stabiler Lochfrass auf.

1.2.2 Potentiostatische Sprungversuche

Potentiostatische Sprungversuche (Transientenmessungen) werden eingesetzt, um metastabile Ereignisse bei Potentialen unterhalb des Lochfrasspotentials zu verfolgen [9-15]. Nach einem Potentialsprung auf einen vorgegebenen Wert, wird der Stromverlauf zeitlich verfolgt. Je nach Aggressivität der Lösung passiviert der Werkstoff, oder Lochfrass tritt nach einer Inkubationszeit auf. Bei Passivität fällt der Grundstrom meistens nach einem Potenzgesetz und der Kurvenverlauf weist Stromtransienten auf (Abb. A2 links). Ein Transient resultiert von einem sich bildenden, meist halbkugelförmigen Loch. Der Lochdurchmesser liegt im Mikrometer- oder Submikrometerbereich (Abb. A2 rechts). Anzahl, Grösse sowie Form dieser Transienten liefern Informationen über ablaufende Initiierungsprozesse.

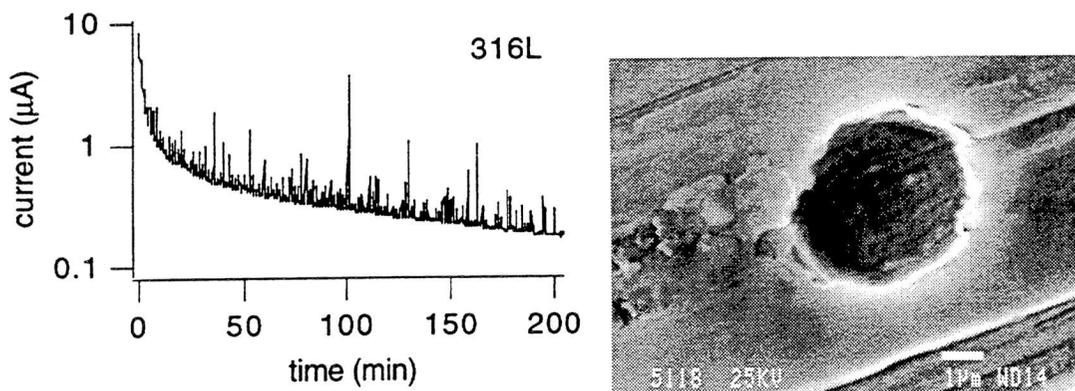


Abb. A2: Potentiostatischer Sprungversuch (Transientenmessung) eines «rostfreien» Stahls in 0.1 M NaCl
 links: Kurvenverlauf mit Stromtransienten (Jansen [16])
 rechts: repassiviertes, halbkugelförmiges Loch (Stockert [9])

Bei Eisen, Eisen-Chrom-Legierungen und bei «rostfreien» Stählen beobachtet man Transienten mit einem langsamen Anstieg und einem schnellen Abfall (schnelle Repassivierung). Bei Aluminium und bei mechanisch verletzten Passivfilmen folgt einem schnellen Anstieg eine langsame Repassivierung [17]. In verschiedenen Arbeiten wurde der Einfluss zahlreicher Einflussgrößen auf die Transiententätigkeit untersucht [16,18-22]. Die meisten Autoren registrieren eine zunehmende Aktivität bei höheren Chloridgehalten, höheren Potentialen, tieferen pH-Werten, rauheren Oberflächen und bei einer grösseren Anzahl Einschlüssen. Allgemein wird

bestätigt, dass sich die Anfälligkeit für lokale Korrosion mit Transientenmessungen überprüfen lässt.

1.3 Makroelektrochemische Messtechniken

Elektrochemische Messungen werden praktisch immer in Zellen mit einer Drei-Elektrodenkonfiguration durchgeführt. (Abb. A3). Die drei Elektroden sind Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode¹. Die abgebildete elektrochemische Zelle (Standardzelle) besteht aus einem Plexiglaszylinder mit einer runden Öffnung (d = 1 cm) auf einer Seite. Die Proben werden gegen diese Öffnung gepresst. Ein O-Ring dient als Dichtung.

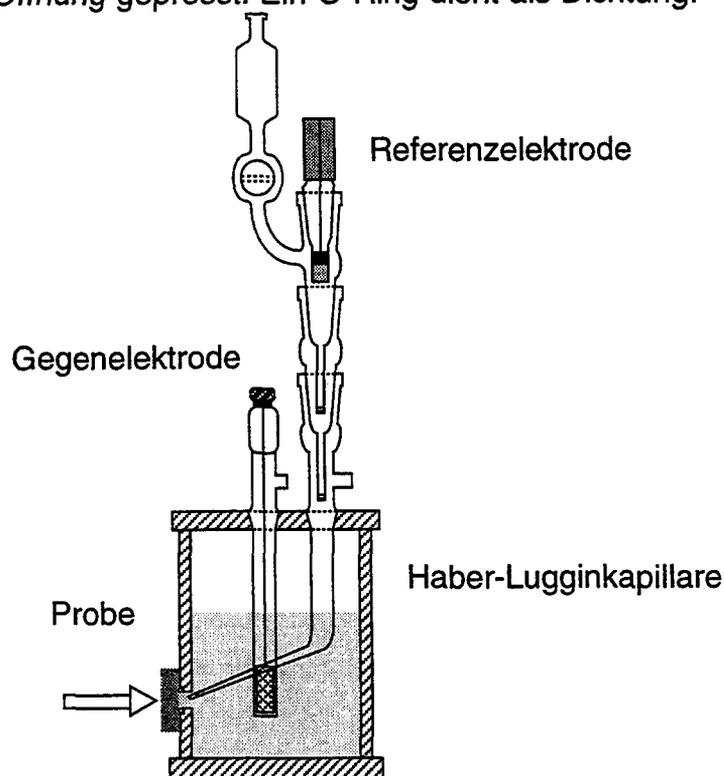


Abb. A3: Elektrochemische Zelle (Standardzelle)

Beim Messen hält ein Regelgerät (Potentiostat) die Arbeitselektrode (Probe) auf einem vorgegebenen Potential. Zu diesem Zweck wird das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen. Weicht dieses vom Sollwert ab, verändert der Potentiostat den Stromfluss zwischen Arbeits- und

¹ Anstelle der empfindlichen und nicht besonders potentialstabilen Standardwasserstoffelektrode (SHE), wird üblicherweise eine Kalomelektrode (Quecksilberchloridelektrode, Saturated Calomel Electrode SCE) eingesetzt:

$$\text{Es gilt: } E_{\text{SHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.245 \text{ Volt}$$

Gegenelektrode. Um den Sauerstoffgehalt in der Lösung gering zu halten, wird während eines Versuchs Stickstoff oder Argon durch den Elektrolyten geleitet.

Der Einsatz unterschiedlicher Messeinrichtungen ist hauptsächlich auf zwei messtechnische Schwierigkeiten zurückzuführen.

- Bei hohen Strömen oder bei schlecht leitenden Lösungen können ohmsche Spannungsabfälle die Messung verfälschen.
- Probenhalterungen sind meistens mit Spalten behaftet. Bei Untersuchungen von Lochkorrosionsvorgängen bereitet die auftretende Spaltkorrosion Probleme.

1.3.1 Erfassung des ohmschen Widerstands

Bei Stromfluss bewirkt der Elektrolytwiderstand (ohmscher Widerstand) einen ohmschen Spannungsabfall, der das gemessene Potential verfälscht. Eine kurze stromdurchflossene Elektrolytstrecke zwischen Referenz- und Arbeitselektrode verringert den ohmschen Spannungsabfall. Deshalb wird die Referenzelektrode von einer Haber-Lugginkapillare gehalten, deren Spitze bis an die Probenoberfläche reicht (Abb. A3). Nach Sawyer und Roberts [23] darf diese jedoch nicht zu nahe bei der Arbeitselektrode plziert werden. Sonst treten Abschirmeffekte auf, d.h. die Strom- und Potentialverteilung wird inhomogen. Bei schlecht leitenden Elektrolyten mit entsprechend hohem Widerstand wirkt sich der immer noch vorhandene Spannungsabfall störend aus. Ist der ohmsche Widerstand bekannt, so kann er während der Messung mit speziellen Potentiostaten laufend kompensiert werden [24]. Die Bestimmung des ohmschen Widerstandes erfolgt entweder mit Unterbrechermethoden oder mit AC-Messungen [24,25]. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass sich bei schnellen Stromänderungen die ohmsche Spannung augenblicklich ändert, während die Änderung des Elektrodenpotentials erst innerhalb von Millisekunden oder noch längeren Zeiten erfolgt. Die kapazitiven Eigenschaften der Probe bewirken diese verzögerte Reaktion.

1.3.2 Reduzierung von Spaltkorrosion

Untersuchungen von Lochinitiiierungsvorgängen setzen voraus, dass Lochfrass gemessen wird. Deshalb bereitet bei passiven Werkstoffen weniger der ohmsche Spannungsabfall als vielmehr das Auftreten von

Spaltkorrosionserscheinungen bei der Probenhalterung experimentelle Schwierigkeiten. Zur Vermeidung von Spaltkorrosion werden schon seit längerer Zeit verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen. Oft erfolgt die Beurteilung einer Messeinrichtung anhand von Lochfrasspotentialen anderer Autoren. Verglichen werden «rostfreie» Stähle in chloridhaltigen Lösungen. Da selbst Stähle derselben Werkstoffnummer unterschiedliche Beständigkeiten aufweisen können (Teil B Kap. 3.1.2.8), sind solche Vergleiche mit Vorsicht zu betrachten. Aussagekräftiger sind Streuwerte von Lochfrasspotentialen, die mit dem gleichen Stahl ermittelt wurden. Zur Reduzierung von Spaltkorrosion existieren prinzipiell zwei Stossrichtungen:

- Die Grenzzone Probe/Halterung wird auf einen (oder mehrere) Punkte reduziert. Im Vergleich zur gesamten Probenoberfläche ist die Fläche, bei der Spaltkorrosion auftreten kann, extrem klein.
- Es wird versucht, das Auftreten von Spalten am Interface von Probe und Halterung ganz zu unterbinden.

Probenhalterungen:

- **Eingetauchte Proben**

Als Probenmaterial verwendete Stockert Drähte [26]. Diese wurden zu einer Schlaufe gebogen und in den Elektrolyt eingetaucht. Die Messfläche ist die eingetauchte Drahtoberfläche. Bei Stickstoffspülung führen Barrieren an der Eintauchstelle zu einer ruhigen Elektrolytoberfläche. Auf diese Weise versagen die Proben nur selten durch Wasserlinienkorrosion. Werden Stäbe statt Drähte verwendet, verschlechtert sich das Verhältnis zwischen Probenoberfläche und Wasserlinienzone. Die Gefahr von Korrosion steigt. Wird nebst dem Stab auch die Halterung eingetaucht, tritt am Übergang Probe/Halterung praktisch immer Spaltkorrosion auf [27].

- **Punktlagerungen**

Das lose Aufhängen der Probe an einem Platindraht sowie das Anlöten eines Kupferdrahtes an die Probe wurden schon vor längerer Zeit vorgeschlagen [28]. Bei solchen Probenbefestigungen lässt sich Spaltkorrosion an der Kontaktierstelle allerdings nur selten vermeiden. Manning stützte die Probe mit einem umgekehrten Dreibein aus Platindrähten ab. Bei den drei Auflagepunkten beobachtete er keine Spaltkorrosion [29]. Da bei dieser Methode immer die ganze Probe dem

Elektrolyt ausgesetzt ist, werden die Probenkanten bevorzugt angegriffen (Kanteneffekt).

- In Kunstharz eingebettete Proben

Bei eingebetteten Proben entstehen während der Aushärtungsphase des Kunstharzes Spalten. Bei rechteckigen Proben lassen sich in Ecken Mikrospalten praktisch nicht vermeiden. Verschiedene Autoren versuchten durch unterschiedliche Probenvorbehandlungen ein möglichst spaltfreies Interface zu erhalten. Soria und Herrera testeten 22 Methoden [30]. Die besten Resultate erzielten sie, wenn die Probe vor dem Einbetten zuerst bei 60 °C in Salpetersäure mit Natriumsulfat gebeizt und anschliessend vorpassiviert wird. Andere decken das Interface nach dem Aushärten mit Lack ab [31] und versuchen so Spaltkorrosion zu vermeiden.

- Proben mit Elektrolytfluss

Hakkarainen stellte 1985 eine Methode vor, bei der eine stetige Elektrolytbewegung Spaltkorrosion verhindern soll [31]. Er deckte die zu untersuchende Probenoberfläche mit einem elektrolytgetränkten Stofftuch ab. Das eine Ende des Stoffstreiffens tauchte er in ein gefülltes, das andere Ende in ein leeres Becherglas. Die «AVESTA-Zelle» beruht auf einem ähnlichen Prinzip [32]. Bei dieser Zelle verdrängt destilliertes Wasser den aggressiven Elektrolyten aus dem Spalt zwischen Probe und Einspannvorrichtung. Dank der geringeren Dichte steigt das destillierte Wasser sofort auf und bedeckt nur einen kleineren Teil der Probenoberfläche. Statt des Stofftuchs kommt hier ein Filterpapier zum Einsatz. Die Fliessgeschwindigkeit lässt sich in gewissen Grenzen variieren. Qvarfort und andere untersuchten mit dieser Zelle kritische Lochfrasstemperaturen und Jansen benutzte sie für Transientenmessungen [16,32,33].

Morach testete die Draht-, AVESTA- und Einbettzelle und verglich sie mit der Standardzelle (Dichtringzelle) [18]. In 0.1 M NaCl-Lösung bestimmte er die Lochfrasspotentiale des «rostfreien» Stahls DIN 1.4301. Er stellt fest, dass die Drahtzelle immer, die AVESTA- und Einbettzelle meistens spaltfrei sind. Bei der Standardzelle tritt praktisch immer Spaltkorrosion auf. Der Vorteil der Standardzelle liegt in der einfachen Handhabung.

In Tab. A1 sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Zellen aufgelistet:

Zelle	Vorteil	Nachteil
Standardzelle (Dichtringzelle)	einfache Handhabung	Spaltkorrosion
Drahtzelle	spaltfrei	nur Drahtmaterial verwendbar
AVESTA-Zelle	fast spaltfrei	nicht genau definierte Probenfläche
Einbettzelle	fast spaltfrei	aufwendige Probenpräparation
Punktzelle	einfache Handhabung	Kanteneffekte

Tab. A1: Vor- und Nachteile elektrochemischer Zellen für grossflächige Untersuchungen

1.4 Mikroelektrochemische Messtechniken

Korrosionsreaktionen von metallischen Werkstoffen werden heute vor allem mit Hilfe von grossflächigen Messtechniken untersucht. Sie liefern ausschliesslich Informationen über das flächenmässige Verhalten eines Werkstoffes. Die übliche Probenfläche liegt im mm^2 - bis cm^2 -Bereich. Für den Initiierungsmechanismus lokaler Angriffe werden verschiedene Modelle vorgeschlagen (Teil B Kap. 1.2.1.2). Sie basieren fast ausschliesslich auf grossflächigen Untersuchungen. Die komplexen Vorgänge bei der lokalen Korrosion lassen sich mit ihnen nicht vollständig erklären. Um die Mechanismen lokaler Angriffe zu verstehen, ist es sinnvoll, die ablaufenden Prozesse auch im Mikro- und Nanometerbereich zu betrachten.

Bei kleinen Messflächen nehmen die Korrosionsströme entsprechend der Flächenreduzierung ab. Deshalb war lange Zeit die nicht ausreichende Auflösung der Messgeräte ein Hindernis für solche Messungen. In den letzten Jahren wurden jedoch hochauflösende Geräte und neue Messmethoden (STM, AFM) entwickelt. Dadurch konnte einerseits die Orts- und andererseits die Stromauflösung erheblich verbessert werden. Anhand der Ortsauflösung lässt sich die Elektrochemie grob in drei Bereiche einteilen (Tab. A2). Die Mikroelektrochemie kann dabei als Bindeglied zwischen Makro- und Nanoelektrochemie aufgefasst werden.

Bereich	Messfläche
Makroelektrochemie	1 mm^2 - 1 m^2
Mikroelektrochemie	$1 \text{ }\mu\text{m}^2$ - 1 mm^2
Nanoelektrochemie	1 nm^2 - $1 \text{ }\mu\text{m}^2$

Tab. A2: Einteilung der Elektrochemie nach der Grösse der Messfläche

1.4.1 Übersicht

Bei der Entwicklung mikroelektrochemischer Messtechniken steht das Prinzip der Lokalisierung im Mittelpunkt. Zwei unterschiedliche Wege werden besprochen:

- Scantechniken (dynamisch)

Proben im mm- bis cm-Bereich werden mit Hilfe von Mikroreferenzelektroden und fokussierten Laserstrahlen abgerastert. Dadurch können Aussagen über die örtliche Verteilung der ablaufenden Prozesse gemacht werden. Bei diesen Techniken wird die Probe nicht modifiziert.

- Punktmessungen (statisch)

Durch das Verkleinern der Messfläche lassen sich einzelne Oberflächenbereiche gezielt untersuchen. Im Gegensatz zu den abtastenden Methoden ist es auch möglich, lokale Bereiche zu polarisieren. Bei diesen Techniken wird die Probe modifiziert.

Die Verfahren lassen sich ferner in optische, optisch/elektrochemische und rein elektrochemische Verfahren unterteilen. Tab. A3 gibt einen Überblick über in der Mikroelektrochemie angewandte Verfahren. Im folgenden werden wichtige, rein elektrochemische Techniken, die für Korrosionsuntersuchungen eingesetzt werden, näher vorgestellt.

1.4.2 Abtastende Verfahren

Lokale Korrosionserscheinungen führen zu einer inhomogenen Potential- und Stromverteilung. Abtastende Verfahren erlauben die auftretenden Unterschiede zu erfassen. Dazu werden grossflächige Proben mit Mikrokapillaren abgetastet. Die Kapillaren werden mit geringem Abstand (üblicherweise zwischen 10 und 50 μm) über die Probenoberfläche bewegt. Die Grösse der Fläche, die dem Elektrolyt ausgesetzt ist, führt zu zwei verschiedenen Typen von Scantechniken:

- Scantechniken mit grossflächigem Elektrolytkontakt

Analog zu den makroskopischen Messtechniken wird bei diesen Verfahren eine Messfläche im cm^2 -Bereich dem Elektrolyt ausgesetzt.

	Stimulation	Detektion	Methode und Auflösungsvermögen	Referenzen
dynamisch	optisch	optisch	Ellipsometrie, $\geq 10 \mu\text{m}$	Sugimoto: [34,35] Streinz: [36]
			Reflexion, $\geq 50 \mu\text{m}$	Michaelis: [37]
	optisch	elektrisch	Photostrommessung, $\geq 2 \mu\text{m}$	Butler: [38] Kozlowski: [39] Shukla: [40] Schultze: [41] Williams: [42] Schmuki: [43]
			Reflexionsspektrometrie	Razzini: [44]
			Photoleitfähigkeit	Schlichthörl: [45,46]
	elektrisch	optisch	Chemilumineszenz, $\geq 1 \mu\text{m}$	Engstrom: [47]
	elektrisch	elektrisch	Potential, $\geq 1 \mu\text{m}$	Rosenfeld: [48]
			Stromdichte, $\geq 10 \mu\text{m}$	Isaacs: [49-56]
			Impedanz, $\geq 10 \mu\text{m}$	Lillard: [57] Kruger: [58]
			Kelvinschwinger	Stratmann: [59,60]
			SECM, $\geq 10 \mu\text{m}$	Engstrom: [61] Bard: [62,63] Kwak: [64]
statisch	optisch	optisch	in-situ Mikroskopie $\geq 10 \mu\text{m}$	McVay: [65]
	optisch	elektrisch	Photostrom mit Fotoresisttechnik, $\geq 10 \mu\text{m}$	Bade: [66,67]
	elektrisch	optisch	mikroskopische Messung, $\geq 1 \mu\text{m}$	Alkire: [68]
	elektrisch	elektrisch	Fotoresisttechnik, $\geq 2 \mu\text{m}$	Smith: [69] Beck: [70] Brandl: [71,72] Bade: [66,67]
			patch-clamp, $\geq 10 \mu\text{m}$	Sakmann: [73]

Tab. A3: Zusammenstellung angewendeter Verfahren in der Mikroelektrochemie
(nach Bade [67])

- Scantechnik mit kleinflächigem Elektrolytkontakt

Ein kleiner Tropfen wird über die Probenoberfläche gezogen. Die Potentialmessung erfolgt innerhalb dieses Tropfens.

1.4.2.1 Scantechniken mit grossflächigem Elektrolytkontakt

Prinzip

SRET (Scanning Reference Electrode Technique)

Für Potentialmappings setzt man Mikroreferenzelektroden ein (Abb. A4a). Einerseits werden gezogene Glaskapillaren als Haber-Lugginkapillaren benützt, andererseits verwendet man zugespitzte und dann platinierete Metalldrähte als Referenzelektroden. Mit Elektrolyt gefüllte Mikrokapillaren weisen einen sehr hohen Widerstand auf. Ihr Eigenrauschen ist bedeutend grösser als dasjenige von Metalldrähten, die allerdings schwieriger herstellbar sind. Meistens wird die Potentialdifferenz zu einer zweiten, weiter entfernten «normalen» Referenzelektrode gemessen. Mit dieser lässt sich die Probe auch grossflächig polarisieren.

Bei Stromdichtemappings kommen zwei, leicht versetzte Mikroreferenzelektroden zum Einsatz (Abb. A4b). Ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten bekannt, so lässt sich die Potentialdifferenz der zwei Elektroden in eine Stromdichte umrechnen:

$$i = \frac{\Delta U}{\Delta R} = \frac{\Delta U}{\Delta l \cdot \rho} \quad (1)$$

mit:	i	Stromdichte	[A m ⁻²]
	ΔU	Potentialdifferenz	[V]
	ΔR	flächenspezifische Widerstandsdifferenz	[Ω m ²]
	Δl	Abstand zwischen den Elektrodenspitzen	[m]
	ρ	spezifischer Elektrolytwiderstand	[Ω m]

SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique)

Der Einsatz einer vibrierenden Mikroreferenzelektrode führt bei dieser Technik zu Stromdichtemappings mit einer höheren Auflösung (Abb. A4c). Wird die Mikroreferenzelektrode mit einem Piezoelement in eine Schwingung mit konstanter Frequenz und konstanter Schwingungsamplitude Δl versetzt, erhält man ein AC-Messsignal, das mit Hilfe der Lock-In Technik erfasst wird. Mit dieser Technik lassen sich kleine Signale verstärken und Rauschen herausfiltern. Im Vergleich zur SRET verbessert sich die Auflösung um ein Vielfaches. Auch bei dieser Variante wird häufig noch eine weitere Referenzelektrode eingesetzt.

LEIS (Local Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Bei dieser Methode werden mit lokaler Auflösung Impedanzen (Wechselstromwiderstände) erfasst. Die eingesetzte Mikrokapillare enthält neben einer Referenzelektrode noch eine Gegenelektrode, mit der die Wechselstromanregung erfolgt (Abb. A4d). Bei relativen tiefen Frequenzen (0.01 Hz bis 10 Hz) können die gemessenen (Lock-In Technik) Impedanzwerte mit Korrosionsraten korreliert werden.

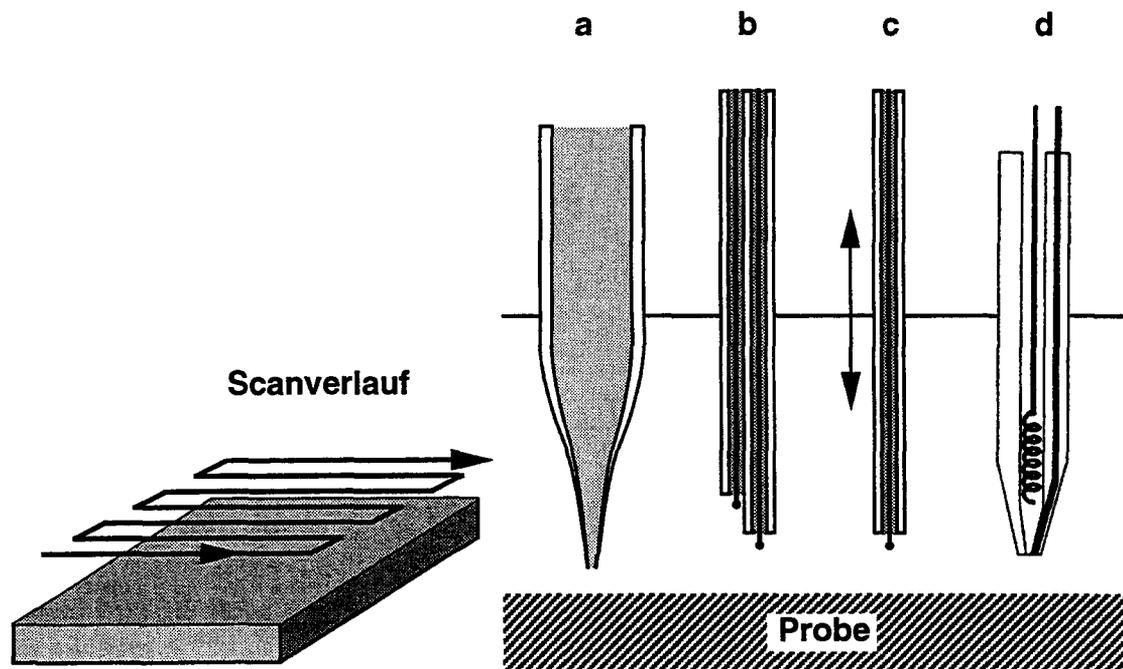


Abb. A4: Mikrokapillaren für Scantechniken
 a) SRET: Potentialmapping (Mikro Haber-Lugginkapillare)
 b) SRET: Stromdichtemapping (zwei versetzte Mikroreferenzelektroden)
 c) SVET: Stromdichtemapping (vibrierende Mikroreferenzelektrode)
 d) LEIS: Impedanzmapping (Mikroreferenz- und Mikrogegenelektrode)

Vorteile

- Statistisch relevante Messresultate
 Mit abtastenden Methoden erhält man grossflächige Informationen mit lokaler Auflösung. Im Gegensatz zu Punktmessungen sind für eine Beurteilung des Werkstoffverhaltens nicht mehrere Messungen (Statistik!) notwendig.
- Polarisierungseffekt
 Bei Lochfrass treten auf der Probenoberfläche aktive und passive Bereiche nebeneinander auf. Bei Korrosionsreaktionen fließt ein Strom und die verschiedenen Bereiche werden polarisiert. Es entstehen Makrozellen. Das Polarisationsverhalten von Zellen mit weiter auseinander-

liegenden aktiven und passiven Bereichen lässt sich im aussen stromlosen Zustand nur mit diesen Messtechniken untersuchen.

- Handhabung
Ein weiterer Vorteil dieser Messtechniken liegt in der einfachen Handhabung. So ist SRET die älteste lokale Messmethode.

Nachteile

- Polarisierungseffekt
Um überhaupt Potentialunterschiede messen zu können, müssen Elektrolyte mit schlechter Leitfähigkeit benutzt werden. Steigt die Leitfähigkeit an, wächst auch die Polarisation. Es sind keine, lokalen Potentialdifferenzen zwischen einzelnen Zonen mehr zu sehen. Hohe Leitfähigkeiten haben einen ausmittelnden Effekt. Für eine gute Ortsauflösung wird meistens in stark verdünnten oder in alkoholischen Elektrolyten gemessen. Praxisrelevante Lösungen können selten eingesetzt werden. Die Polarisation ist auch von der geometrischen Abmessung der einzelnen Gefügebereiche abhängig. Sind die anodischen und kathodischen Bereiche zu klein, können nur geringe Potentialunterschiede gemessen werden.
- Polarisierbarkeit lokaler Bereiche
Der Hauptnachteil liegt darin, dass sich einzelne, lokale Bereiche nicht polarisieren lassen.
- Oberflächengüte
Der geringe Abstand zwischen Mikrokapillare und Probe, der beim Messen eingehalten werden muss, bedingt eine gute Oberflächengüte. Proben mit rauheren Oberflächen lassen sich nur bei verminderter Auflösung untersuchen.
- Spaltkorrosion
Tritt bei der Probenhalterung Spaltkorrosion auf, wird ein Messen oft unmöglich. In gut leitenden Lösungen kommt es zu unerwünschten Polarisationen.

Durchgeführte Untersuchungen

SRET (Scanning Reference Electrode Technique)

Schon 1938 wurden erste Potentialmessungen von Evans und Turnhill vorgenommen [74-77]. Sie untersuchten an Zinkproben in 10^{-3} M NaCl-Lösung die Verteilung von anodischen und kathodischen Bereichen (Abb. A5a).

Durch Anschliessen der zwei eingesetzten Referenzelektroden an ein Mikroamperemeter war es möglich, die Richtung des Stroms zu bestimmen und festzustellen, ob ein Oberflächenpunkt Anode oder Kathode ist. Ferner waren sie in der Lage, Kratzer auf einer Stahloberfläche als anodische Bereiche zu identifizieren. Die Abtastelektrode war auf eine dreidimensionale Verschiebeeinrichtung montiert. Dies ermöglichte ihnen, Äquipotentiallinien bei einer Zinkprobe in 1 M Natriumchloridlösung aufzunehmen.

Die Methode wurde bis in die 60er Jahre kontinuierlich weiterentwickelt. 1965 fassten Budd und Booth die bis dahin schon zahlreich durchgeführten Arbeiten zusammen [78]. Die Weiterentwicklung führte zu immer feineren Mikrokapillaren (Spitzendurchmesser $< 1 \mu\text{m}$) [79], verbunden mit einer Steigerung der lokalen Auflösung. Auch die Abtastvorrichtungen wurden entsprechend dem technischen Stand weiter optimiert. Russische Forscher (Tamashov und Mitarbeiter; erwähnt in [78]) untersuchten mit einer verbesserten Anlage die Anfälligkeit von Stahl-Schweissnähten gegen interkristalline Korrosion. Um Polarisierungseinflüsse weitgehend auszuschalten, verwendeten Ilchner-Gensch, Bäumel, Hildebrand und Schwenk bei Schweissnahtuntersuchungen schlecht leitende Elektrolyte [80-83]. 1979 untersuchte Gainer Weichstahl in 10^{-5} M NaCl-Lösung [84]. Bei ihm bestand die Probe aus einem rotierenden Zylinder. Die eingesetzte Mikroreferenzelektrode liess sich in der z-Richtung verschieben. So kann die gesamte Probenoberfläche erfasst werden. Die Potentialunterschiede wurden mit einem Oszilloskop ermittelt. Bis Anfang der 80er Jahre wurden neben Oszilloskopen vorwiegend x-y-Schreiber als Aufzeichnungsgeräte benutzt [56,85,86]. Der nächste Entwicklungsschub der SRET bestand in der zunehmenden Automatisierung der Datenerfassung [87-90].

Der wohl erfolgreichste Experimentator auf diesem Gebiet ist Isaacs. Mit seiner Messapparatur untersucht er vorwiegend Lochfrass (Abb. A5b), interkristalline Korrosion und Schweissnähte bei «rostfreien» Stählen [56,91].

SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique)

1974 entwickelten die Biologen Jaffe und Nuticelli eine Messmethode, die es erlaubt, Zellströme mit einer hohen Auflösung zu registrieren. Aufbauend auf dieser Methode entwickelte Isaacs die SVET (Abb. A5c). Mit der Technik untersuchte er Initiierungsvorgänge bei Spannungsrisskorrosion, Defektstellen in Beschichtungen und Kontaktkorrosion bei gelötetem Kupfer [50,53-55]. Jiang setzte diese Methode ein, um die Auswirkungen von Ausscheidungen in gealterten Duplexstählen zu erforschen [92].

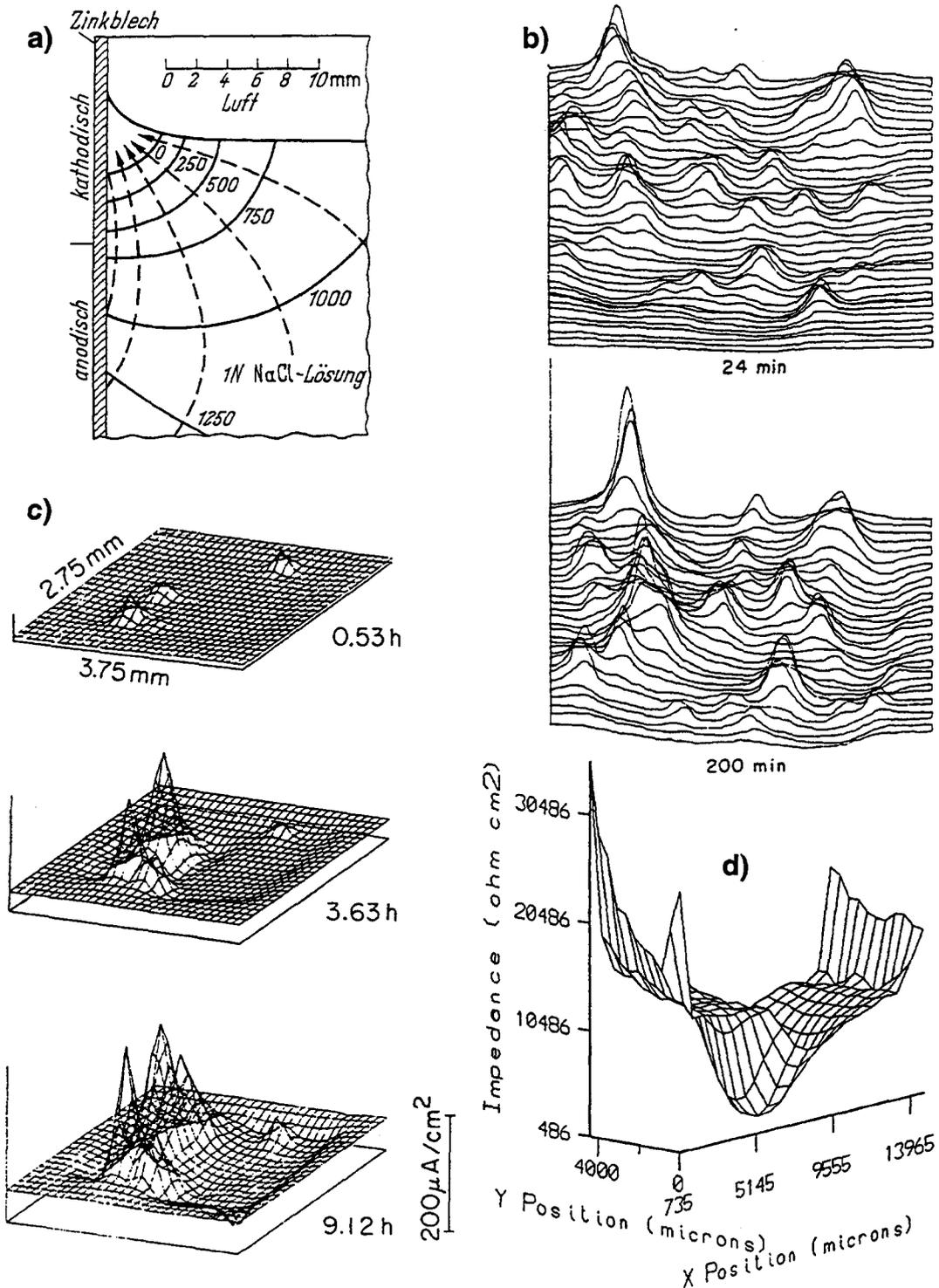


Abb. A5: Scanbeispiele

- Potentiallinien (durchgezogen) und Stromlinien (gestrichelt) einer Zinkprobe in 1 N NaCl (Evans [75])
- Potentialmapping: 18/8 CrNi-Stahl in 0.4 M NaCl + 0.03 M HCl nach verschiedenen Zeiten (Isaacs [91])
- Stromdichtemapping (SVET): Eisen in 1 nM NaCl + 1 nM Na₂SO₄ nach verschiedenen Zeiten (Isaacs [52])
- Impedanzmapping: Al-Mo-Elektrode in 0.5 M Borsäure und 0.05 M Natriumboratpuffer (4.7 Hz) (Lillard [57])

LEIS (Local Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Die Technik LEIS (Local Electrochemical Impedance Spectroscopy) stellte als erster Isaacs vor [49]. Er entwickelte verschiedene Mikrokapillarenformen. Für lokale Impedanzmessungen eignet sich die in Abb. A4d gezeichnete Kapillare am besten. An unterschiedlichen Werkstoffen resp. Oberflächenschichten verdeutlichte er die vorerst qualitative Tauglichkeit dieses Verfahrens. Standish griff die Technik auf und erforschte mit ihr Polymerbeschichtungen auf Metallsubstraten [86]. Die Weiterentwicklung dieses Verfahrens führte zu einer quantitativen Spektroskopietechnik (Abb. A5d) [56]. Analog zum Stromdichtemapping wird die AC-Potentialdifferenz zwischen zwei leicht versetzten Referenzelektroden gemessen. Bei bekannter Leitfähigkeit des Elektrolyten lässt sich die AC-Potentialdifferenz in eine lokale Impedanz umrechnen. Mit diesem quantitativen Verfahren untersuchte Kruger den Einfluss der Mikrostruktur auf die Passivfilmbildung sowie das Auftreten lokaler Korrosion bei Al-Mo-Legierungen [58].

1.4.2.2 Scantechnik mit kleinflächigem Elektrolytkontakt

Prinzip

Bei der «Methode des schleppenden Tropfens» wird ein Tropfen über die Probenoberfläche bewegt. Zum Einsatz kommt eine Mikrokapillarröhre mit einer Durchflussregulierung (Abb. A6). Mit Hilfe der Durchflussregulierung lässt man einen Elektrolyttropfen variabler Grösse an der Spitze der Kapillarröhre austreten, wo er durch die Oberflächenspannung gehalten wird.

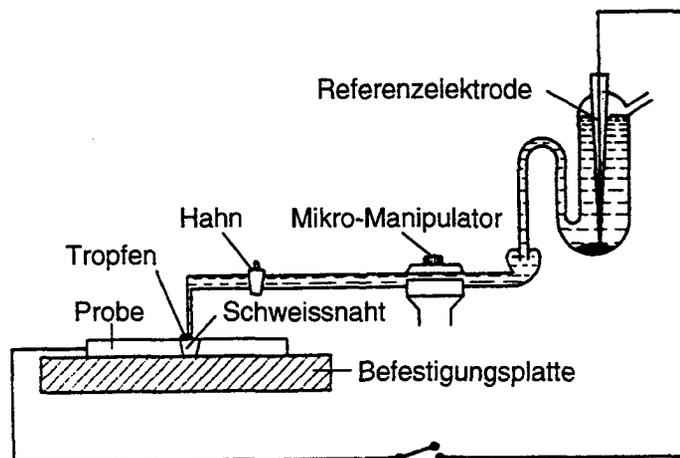


Abb. A6: Versuchsanordnung der «Methode des schleppenden Tropfens»

Vorteile

- Statistisch relevante Messresultate
(Siehe Scantechniken mit grossflächiger Elektrolytbenetzung)
- Polarisierungseffekt
Da nur eine kleine Oberflächenzone mit Elektrolyt benetzt ist, können unerwünschte Polarisierungseffekte von weiter entfernten Bereichen vermieden werden. Dies erlaubt, praxisnahe Lösungen mit höheren Leitfähigkeiten zu verwenden.
- Polarisierbarkeit lokaler Bereiche
Obwohl dieses Verfahren nur für Potentials scans eingesetzt wird, besteht die Möglichkeit, lokale Bereiche zu polarisieren. Dazu muss die Kapillarenröhre leicht modifiziert werden. Ein dünner Platindraht ist als Gegenelektrode in die Kapillare einzuführen.
- Handhabung
Auch diese Messtechnik erfordert nur einen geringen apparativen Aufwand. Sie wurde bereits zwei Jahre nach der SRET entwickelt.

Nachteile

- Elektrolytveränderung
Der stark limitierende Faktor ist die stetige Elektrolytverdunstung. Die Oberflächenspannung bewirkt, dass die Tropfengrösse in etwa konstant bleibt. Es kommt aber zu einer Aufkonzentration im Tropfen. Vor allem bei kleineren Tropfen wird die Elektrolytzusammensetzung mit zunehmender Messzeit aggressiver.
- Messzeit
Die zu untersuchenden Bereiche werden laufend neu mit Elektrolyt benetzt. Vor dem Ablesen eines Potentialwertes muss mehrere Minuten gewartet werden, damit sich ein stabiler Zustand einstellen kann. Das Einsatzgebiet beschränkt sich vorwiegend auf Linienscans; Flächenscans würden mehrere Stunden dauern.
- Oberflächengüte
Elektrolyttropfen lassen sich nur auf schlecht benetzenden Oberflächen (grosser Kontaktwinkel) bilden. Da durch grobes Schleifen die Benetzbarkeit stark zunimmt, verlangt dieses Verfahren Proben mit einer hohen Oberflächengüte.

Durchgeführte Untersuchungen

Dix und seine Mitarbeiter entwickelten 1940 diese Technik [93]. Sie untersuchten eine sensibilisierte AlCu₄-Legierung, die infolge einer ungünstigen Wärmebehandlung korngrenzenanfällig geworden war. Als Lösung verwendeten sie 0.1 M Kaliumchlorid. Der Tropfen hatte einen Durchmesser von ca. 1 mm. Die Messergebnisse zeigen, dass die Korngrenzen im Vergleich zum Korninneren im Mittel 90 mV unedler waren. Filipov und später Devijagina und Tomashov (erwähnt in [78]) setzten die von Dix entwickelte Technik zur Untersuchung der Anfälligkeit von Schweißnähten gegen interkristalline Korrosion ein. Vermutlich um Aufkonzentrationseffekte zu minimieren, benutzten sie eine Art Tapping-Verfahren. Vor jeder Potentialmessung wird ein Tropfen auf die Oberfläche gegeben. Nach einer Wartezeit von 20 Minuten lesen sie den Messwert ab. Vor dem Aufbringen eines neuen Tropfens wird der alte mit einem Filterpapier entfernt. Die gemessene Potentialverteilung zeigt Abb. A7. In neuerer Zeit wurde diese Technik von Schultze und seinen Mitarbeitern wieder aufgegriffen (Vortrag INCOM'96, Düsseldorf 1996). Neben Potentialmessungen beabsichtigen sie auch, lokale Bereiche zu polarisieren.

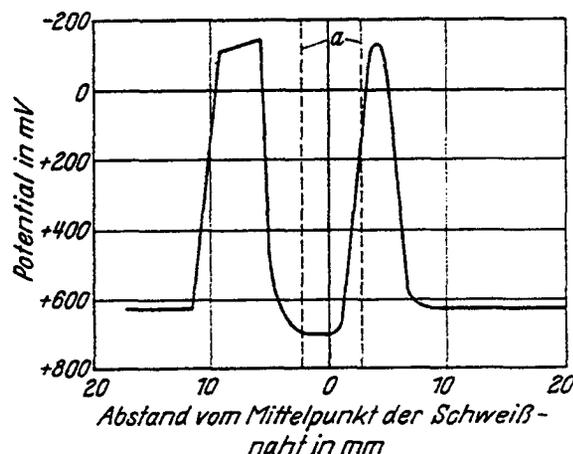


Abb. A7: Potentialscan über eine Schweißnaht sensibilisierter «rostfreier Stahl» in 5% HNO₃ + 1% FeCl₃ (aus Budd [78])

1.4.3 Punktmessungen

Scantechniken reichen oft nicht aus, um das Korrosionsverhalten einzelner lokaler Gefügebereiche umfassend zu beurteilen. Kinetische Aussagen, d.h. Aussagen über die Korrosionsgeschwindigkeit, sind nur möglich, wenn die Polarisationscharakteristik bekannt ist. Das Polarisationsverhalten lässt sich

aus Stromdichte-Potentialkurven ermitteln. Das Messen solcher Kurven ist nur durchführbar, wenn sich kleinflächige Bereiche polarisieren lassen. Voraussetzung dafür ist ein lokaler Kontakt von Probe und Elektrolyt. Von den Scantechniken erfüllt einzig die Methode des schleppenden Tropfens diese Bedingung; sie hat aber den gravierenden Nachteil der Elektrolytaufkonzentration. Im folgenden werden Vorgehensweisen vorgestellt, bei denen die Messfläche auf andere Weise verkleinert wird. Eingesetzt werden zwei verschiedene Typen lokaler Messtechniken:

- Die Messfläche einer grossen Probe wird durch das Abdecken einzelner Bereiche verkleinert. Früher wurden als Abdeckmittel «normale» Lacke eingesetzt; heutzutage wird üblicherweise Fotoresist (Photolack) verwendet.
- Feine Drähte werden in ein Harz eingebettet. Die Messfläche ist die Querschnittsfläche des Drahtes, die durch Schleifen und Polieren freigelegt wird.

Mikroelektrochemische Messtechniken bei denen eine kleine planare Messfläche einem grossen Elektrolytraum gegenübersteht, haben drei grosse Vorteile [94,95]:

Schnellerer Stofftransport

Im Gegensatz zu grossflächigen Messungen diffundieren bei der Korrosion gebildete Spezies sehr viel schneller weg. Die Verhältnisse sind vergleichbar mit denjenigen bei rotierenden Elektroden oder Durchflusszellen. Es stellen sich schnell annähernd stationäre Konzentrationsverhältnisse ein.

Kleinerer ohmscher Spannungsabfall

Im Vergleich zu grossen Messflächen ist der ohmsche Spannungsabfall um ein Vielfaches kleiner. Während er bei makroskopischen Messungen vom Abstand Haber-Lugginkapillare/Probe abhängt, ist er bei mikroskopischen Messungen direkt proportional zum Radius der Messfläche (Kap. 4.1.2.2).

Kleinere Doppelschichtkapazität

Berühren sich zwei Phasen (Metall, Elektrolyt) werden im Grenzbereich Kräfte wirksam, die zu einer anisotropen Struktur in diesem Bereich führen. Enthalten beide Phasen bewegliche Ladungsträger, entstehen auf beiden Seiten des Grenzbereichs Raumladungen entgegengesetzten Vorzeichens, welche eine elektrochemische Doppelschicht aufbauen. Es entsteht eine Art Kondensator. Die elektrochemische Doppelschicht führt zur Bildung von

Potentialdifferenzen im Phasengrenzbereich, die das kinetische Geschehen bei Korrosionsvorgängen in vielen Fällen bestimmen. Die Kapazität dieser Doppelschicht reduziert sich, analog zum ohmschen Spannungsabfall, mit dem Radius der Messfläche. Da die Zeitkonstante der Doppelschichtumladung bedeutend kleiner ist, können Messungen in schlecht leitfähigen Medien durchgeführt werden. Es sind auch schnellere Messungen möglich, da sich das Potential auf der Metalloberfläche in kürzerer Zeit einstellt.

1.4.3.1 Abdecktechniken

Prinzip

Eindrucktechnik

Nach dem Polieren und Ätzen der Probenoberfläche wird ein durchsichtiger, isolierender Lack auf die Oberfläche aufgebracht. Nach dem Trocknen wird er über einem zu untersuchenden Bereich mit Hilfe eines dafür modifizierten Mikrohärtemessers durchstossen (Abb. A8a). Der Durchmesser der Eindrücke beträgt ca. 30 μm .

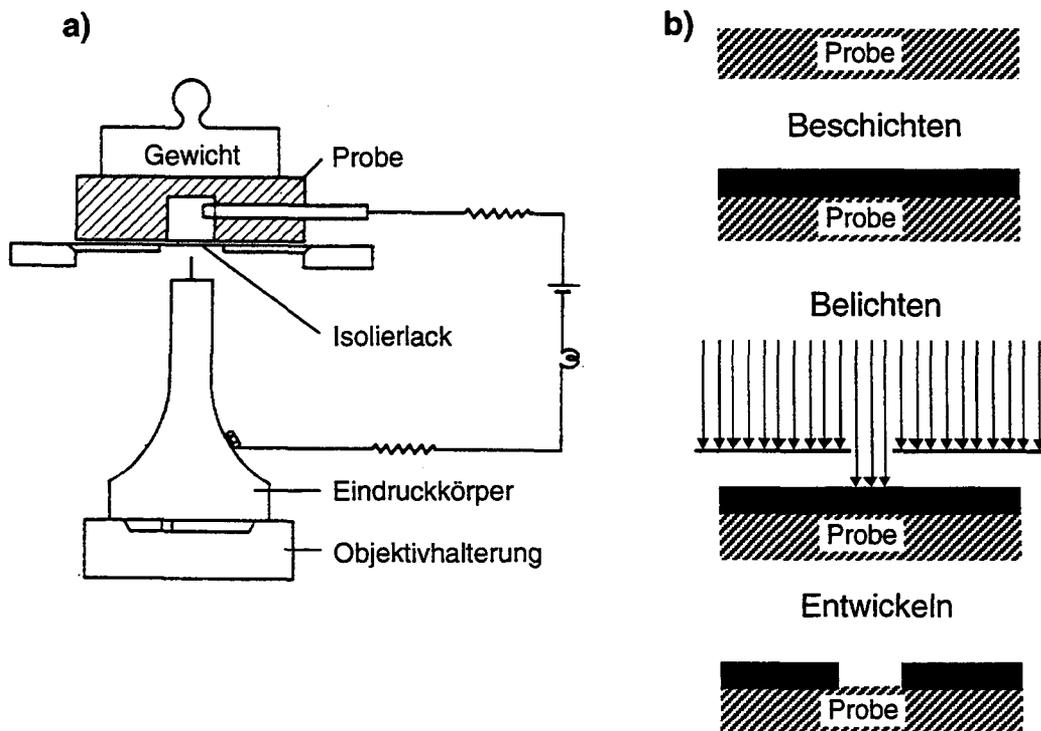


Abb. A8: Freilegen von Mikromessflächen nach:
 a) der Eindrucktechnik
 b) der Fotoresisttechnik

Fotoresisttechnik

Nach dem Polieren und Ätzen der Probenoberfläche werden bei diesem Verfahren lichtempfindliche Lacke eingesetzt. Wird während dem Belichten eine Maske über den Lack gelegt, so ändern die belichteten Stellen ihre Eigenschaften. Mit einem Entwickler können dann gezielt die belichteten oder unbelichteten Stellen herausgelöst werden (Abb. A8b).

Vorteile

Neben der Möglichkeit, lokale Bereiche zu polarisieren und den drei bereits erwähnten Vorteilen (schnellerer Stofftransport, kleinerer ohmscher Spannungsabfall und kleinere Doppelschichtkapazität), weisen die Messtechniken noch die folgenden Pluspunkte auf:

Eindrucktechnik

- Keine
Diese Messtechnik wird heute kaum mehr angewandt. Früher wurde sie eingesetzt, weil sie das einzige Verfahren war, mit dem sich brauchbare Mikroflächen erzeugen liessen.

Fotoresisttechnik

- Messflächen
Ein von der Mikroelektronik übernommenes Verfahren erlaubt, sehr dünne Lackfilme auf die Probe aufzubringen und genau definierte Mikroflächen freizulegen.
- Spaltkorrosion
Beim Freilegen der Mikroflächen lassen sich scharfe Übergänge Messfläche/Fotolack erzielen. Die Wahrscheinlichkeit, dass Spaltkorrosion auftritt, wird verringert.

Nachteile

Eindrucktechnik

- Kaltverformung
Beim Durchstossen des Films mit dem Mikrohärtemessgerät wird die Oberfläche kaltverformt. Somit wird nicht das Ausgangsgefüge sondern immer ein stark verfestigtes Gefüge untersucht.
- Spaltkorrosion
Beim Durchstossen wird der Film stark verformt. Dadurch vermindert sich

die Haftung lokal um den Eindruck. Bei den Messungen kommt es wegen Unterwandern des Films mit Elektrolyt zu Spaltkorrosionsangriffen.

- **Ausgangszustand**
Durch das Ätzen wird die Metalloberfläche irreversibel verändert. Es lässt sich nur noch die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes untersuchen, bei dem durch eine vorhergehende Behandlung, viele Schwachstellen eliminiert wurden.

Fotoresisttechnik

- **Probenpräparation**
Um gut haftende, spaltfreie Fotofilme zu erhalten, ist eine aufwendige Probenpräparation notwendig. Das Applizieren von gleichmässig dünnen Filmen sowie das Freilegen der Messflächen nimmt mehrere Stunden in Anspruch und erfordert spezielle Geräte. Auch die Probenpräparation ist recht aufwendig. So müssen die Proben exakt planparallel sein, da sonst beim Belichten ein Spalt zwischen Maske und Probe entsteht.
- **Ausgangszustand**
Neben dem Ätzen führen auch die Chemikalien, die für das Weglösen der unbelichteten Lackbereiche verwendet werden, zu einem undefinierten Ausgangszustand. Die freigelegten Oberflächen können wegen des aufgetragenen Films vor den Messungen auch nicht überschliffen oder poliert werden.
- **Oberflächengüte**
Für gut haftende Filme ist eine hohe Oberflächengüte erforderlich. Bei einigen Anwendungen muss nebst polieren auch noch geläppt werden. Da solche Oberflächen nicht technischen Oberflächen entsprechen, ist die Praxistauglichkeit eingeschränkt.
- **Filmeigenschaften**
Einer grossen, mit Fotoresist beschichteten Fläche steht eine kleine Messfläche gegenüber. Die Filmeigenschaften können nicht vernachlässigt werden. Der Widerstand der beschichteten Fläche ist nicht unendlich gross und macht sich bei passiven Werkstoffen störend bemerkbar. Auch die Kapazität des Fotofilms beeinflusst die Messresultate.

- Spaltkorrosion
Die Gefahr von Spaltkorrosion ist nur bei optimalen Filmen gering. Für das Einstellen eines definierten Ausgangszustands werden die Proben oft kurzzeitig kathodisch vorpolarisiert. Die dabei auf der Oberfläche entstehenden Gase (Wasserstoffentwicklung) führen zu einem Ablösen des Films. Bei der folgenden Messung tritt Spaltkorrosion auf.

Durchgeführte Untersuchungen

Eindrucktechnik

Pingel und Smith entwickelten diese Technik, um die Potentiale von Korngrenzen und Korninnerem verschiedener Aluminiumlegierungen in Blechform und normaler Korngrösse zu messen [69]. Budd und Both optimierten die Vorrichtung zum Durchstechen des Lackes [78]. Um die Genauigkeit beim Positionieren des Mikrohärtemessers zu erhöhen, fertigten sie die ganze Vorrichtung aus einem Stück und schraubten sie wie ein Objektiv an ein Mikroskop (Abb. A8a). Die Eindruckspitze schliesst den Stromkreis sobald der Lackfilm durchstossen wird. Auch bei diesen Untersuchungen wird der Lack fast immer vom Elektrolyten unterwandert (Abb. A9a). Beck verfolgte das Lochwachstum bei «rostfreien» Stählen in Natriumchloridlösungen [70].

Lajain hat als einer der ersten Stromdichte-Potentialkurven im Mikrobereich aufgenommen [96,97]. Er untersuchte Schweissnähte in einer 0.5 N KCl-Lösung. Die Messwerte interpretierte er als gut reproduzierbar und übereinstimmend mit makroskopischen Messungen. Lediglich der kathodische Bereich ist zu negativeren Potentialwerten verschoben. Bei genauerem Betrachten muss jedoch festgestellt werden, dass nicht nur das Ruhepotential zu tief ist, sondern auch die Werte der Stromdichte im Passivbereich für eine so kleine Messfläche um einige Grössenordnungen zu hoch liegen. Der Film hat sich wahrscheinlich während des Freilegens der Oberfläche durch den Mikrohärteeindruck von der Probe abgelöst. Die Messfehler sind dann auf das Unterwandern des Lacks mit Elektrolyt zurückzuführen. Die Haftung des Films ist vermutlich durch den Beginn der Messung im sehr tiefen kathodischen Bereich (-1200 mV) noch zusätzlich vermindert worden. Auch die Auflösung des Potentiostaten ist ungenügend.

Fotoresisttechnik

In der Elektrochemie wird diese Methode seit Anfang der 80er Jahre intensiv eingesetzt. Einen guten Überblick über die verschiedenen Präparationsverfahren zur Mikrostrukturierung gab 1991 McCarley et al. [98].

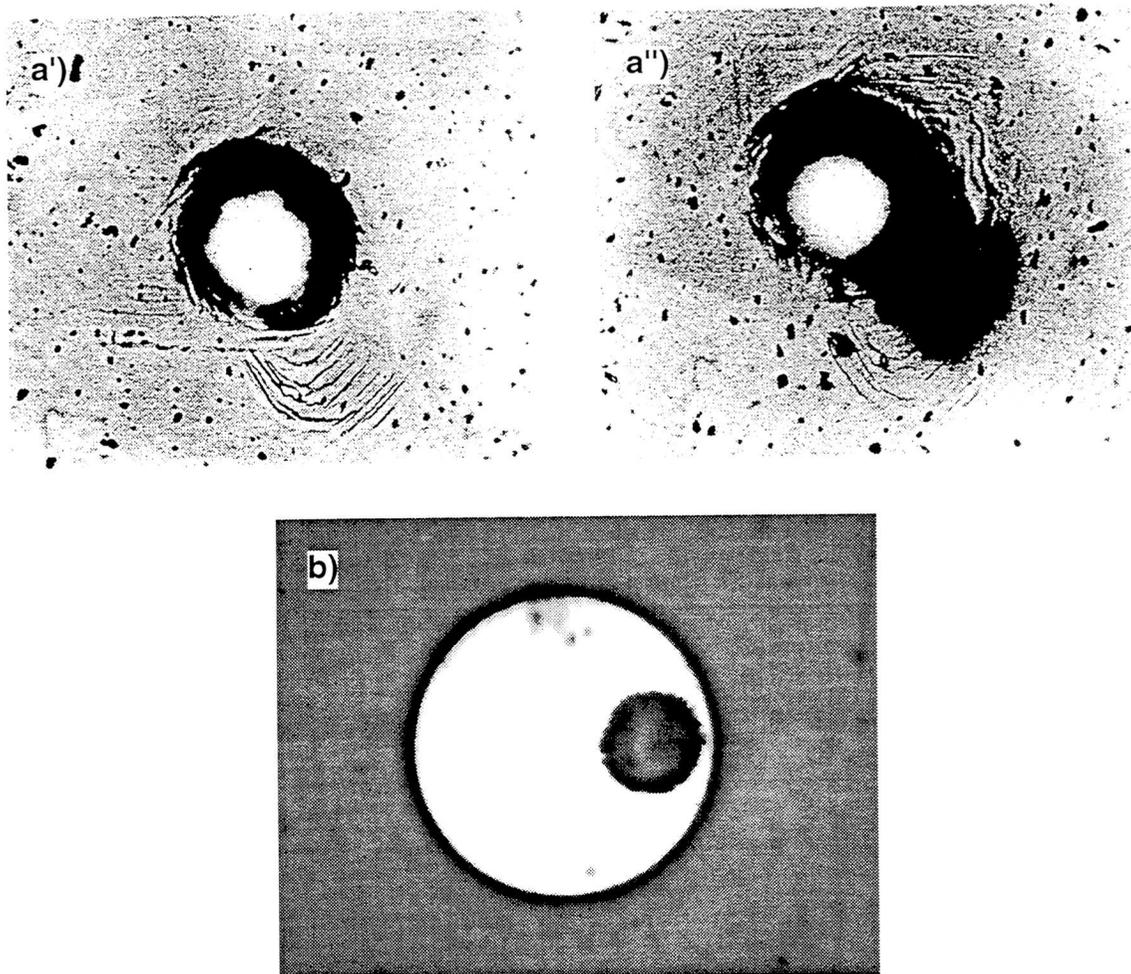


Abb. A9: Freigelegte Messflächen
 a) 35 μm Eindruck in Äthylen-Cellulose-Überzug: a') vor dem Eintauchen in den Elektrolyten und a'') nach 3-stündigem Eintauchen (Budd [78])
 b) 100 μm Messfläche mit 34 μm Loch: 18/8 CrNi-Stahl in 1 M H_2SO_4 + 0.1 M NaCl bei + 600 mV (SCE) (Alkire [68])

In der Korrosionsforschung wendete Brandel diese Technik an. Sie entwickelte 1987 ein Verfahren, das sie elektrochemische Messmethode im Mikrobereich (EMM) nennt [71,72]. Die Methode erlaubt, bei dünnen Resist-schichten Strukturen bis zu 2 μm Durchmesser mit einem klar definierten Randschluss freizulegen. Ihr vorgeschlagenes Filmherstellungsverfahren ist aber äusserst aufwendig. Sie ist in der Lage, reproduzierbare Stromdichte-Potentialkurven an Silberhartlötverbindungen zu messen. Aufgrund der beschränkten Stromauflösung (ca. 3 nA) der Messapparatur kann sie nur

Ensembles von Mikroflächen untersuchen. Die Weiterentwicklung der Resist-technik erfolgt vorwiegend in der Mikroelektronik resp. Mikrosensorik. Dank besserer Geräte und einfacherer Verfahren wird diese Technik vermehrt eingesetzt. Alkire und seine Mitarbeiter erforschten das Lochwachstum an 18/8 CrNi-Stählen. Sie verfolgten das Wachstum einzelner Löcher auf einer Messfläche mit 100 µm Durchmesser (Abb. A9b). Aus den Resultaten folgerten sie, dass das Lochwachstum durch die Auflösung eines FeSO₄-Salzfilms kontrolliert wird. Ein paar Jahre später untersuchten Ke und Alkire mit dieser Technik die Auflösungsreaktionen von aktiven Mangansulfideinschlüssen [99]. Rosset und West verfolgten schnelle Auflösungsreaktionen an dünnen Metallfilmen, die auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und mit einer Resistschicht abgedeckt wurden [100,101]. Der Angriff erfolgte von der Seite.

1.4.3.2 Einbettechnik

Prinzip

Das Einbetten von feinen Drähten oder dünnen Platten ist eine weitere Möglichkeit für mikroelektrochemische Punktmessungen. Beim Einbetten müssen die zum Teil nur einige µm dünnen Drähte abgestützt und ausgerichtet werden. Als Positionierhilfen dienen z. B. Mikroglaskapillaren. Abb. A10a zeigt eine mögliche Konstruktion. Als Einbettmittel wird üblicherweise Epoxidharz verwendet. Drahtproben werden auch für Messungen an künstlich erzeugten Löchern eingesetzt («Eindimensionale Lochelektrode», Abb. A10b). Bei solchen Elektroden gelten die aufgeführten Eigenschaften (schnellerer Stofftransport, kleinerer ohmscher Spannungsabfall und kleinere Doppelschichtkapazität) nicht mehr.

Vorteile

- Messfläche
Drähte weisen eine hohe Massgenauigkeit auf. Die Messflächen sind somit exakt definiert.
- Vorbehandlung
Im Gegensatz zu beschichteten Proben können vorhandene Oxidfilme kurz vor der Messung durch Schleifen oder Polieren entfernt werden. Auch kathodisches Vorpolarisieren ist problemlos möglich. Messresultate von Proben mit definiertem Ausgangszustand lassen sich vergleichen.

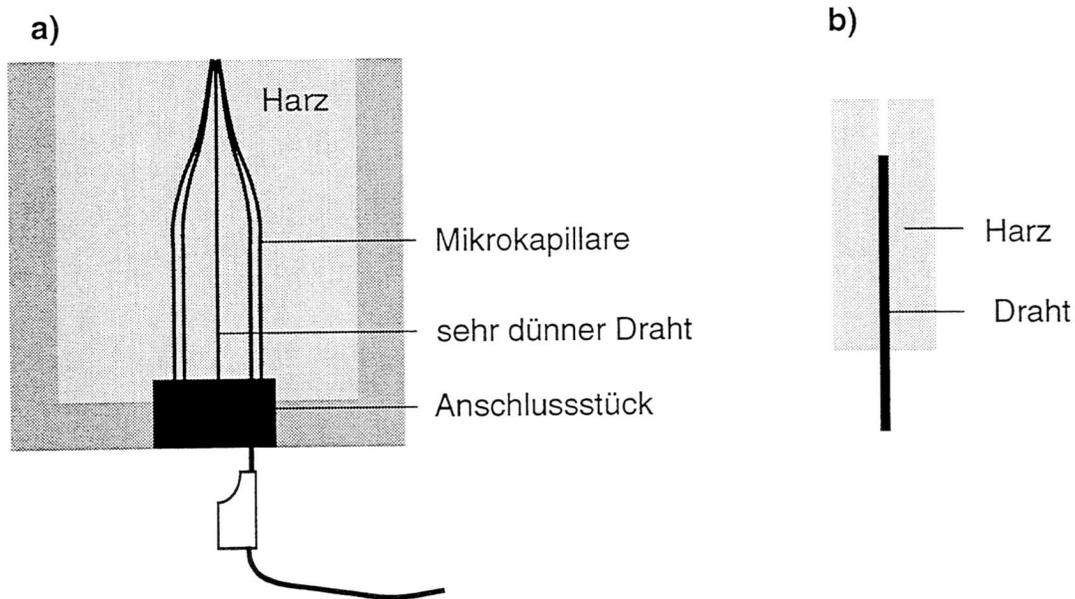


Abb. A10: Drahtproben
 a) Beispiel eines Probekörpers mit einem sehr dünnen Draht
 b) «Eindimensionale Lochelektrode»

- **Handhabung**
 Das Einbetten von Drähten oder Platten ist eine einfach zu handhabende Prozedur. Zudem kann die Probe nach einer Messung überschleifen und für weitere Messungen eingesetzt werden.
- **Spaltkorrosion**
 Analog zu makroskopischen Experimenten können durch Optimierung des Interfaces Draht/Harz fast spaltfreie Proben hergestellt werden.

Nachteile

- **Verfügbarkeit**
 Der Hauptnachteil dieser Technik liegt in der beschränkten Anzahl Werkstoffe, die in Form dünner Drähte verfügbar sind. Von den «rostfreien» Stählen sind nur die Stähle AISI 302 und 304 als 10 und 50 μm Drähte erhältlich.
- **Gefüge**
 Handelsübliche μm -Drähte besitzen ein stark kaltverformtes Gefüge. Für Untersuchungen an normalisiertem Gefüge sind Wärmebehandlungen notwendig. Dabei besteht die Gefahr das unerwünschte Gefügeumwandlungen ablaufen (z.B. Bildung von Chromkarbiden). Das Ziehen von dünnen Drähten ist nur mit «reinem», praktisch ausscheidungsfreiem Ausgangsmaterial möglich. Übliche technische Stahlqualitäten weisen ein viel heterogeneres Gefüge auf.

- **Oberflächengüte**
Durch grobes Schleifen wird Einbettmaterial auf den Draht geschmiert. Es entstehen Mikrospalten die schon bei tiefen Potentialen Spaltkorrosion auslösen. Dies kann nur durch feines Schleifen (> 2400er Grid) oder Polieren unterbunden werden.

Durchgeführte Untersuchungen

Bei früheren Arbeiten wurden vorwiegend «Lochelektroden» eingesetzt. Die Durchmesser der Drähte liegen im Millimeter- und Submillimeterbereich. Newman und Isaacs untersuchten die anodische Auflösung von 18/8 CrNi-Stählen in neutralen Natriumchloridlösungen [102]. Sie entdeckten, dass die maximale Auflösungsgeschwindigkeit bei einem bestimmten Potential nicht mit der höchst möglichen Konzentration zusammenfällt. Die gemessenen Strom-Konzentrationskurven korrelierten sie mit Lochfrass-Kenngrößen. Mit gleichen Elektroden erforschte Newman auch die Auflösungs- und Passivierungskinetik von molybdänhaltigen «rostfreien» Stählen [103]. Heimgartner und Hunkeler bestimmten den Potentialabfall über dem Salzfilm im Loch. Als Werkstoff verwendeten sie Nickel und «rostfreie» Stähle [104,105].

Neuere Arbeiten profitieren von der Verfügbarkeit immer dünnerer Drähte sowie hochauflösender Potentiostaten. 1991 erfasste Riley die Stromfluktuationen von planaren 10 μm Drahtelektroden in einer leicht chloridhaltigen Lösung [13] (Abb. A11). Die 18/8 CrNi-Stahldrähte verdrillt er mit dem Mittelleiter eines 50 Ω Koaxialkabels und steckt sie dann in eine Glaskapillare. Er detektiert eine grosse Zahl von Stromtransienten im pA-Bereich. Im Gegensatz zu grösseren Stromtransienten registrierte er andere Transientenformen. In den meisten Fällen folgte einem schnellen Stromanstieg ein langsamer Stromabfall. Er vermutete, dass es sich um Filmbruch- und Repassivierungsvorgänge handelt. Für 10 μm Drähte ist der gemessene Grundstrom jedoch um ein Vielfaches zu hoch. Wahrscheinlich trat Spaltkorrosion auf.

Kleine Messflächen haben den Vorteil, dass repassivierte Lochkeime unter dem REM auffindbar sind. Pistorius verwendete 50 μm Drähte (18/8 CrNi-Stahl) und leitet aus den gemessenen nA-Transienten und den entsprechenden Lochkeimen Kriterien für Lochfrass her [14,106]. Burstein untersuchte den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Lochfrassinitiierung mit den gleichen 50 μm Drähten [22]. Auch Newmann und seine Mitarbeiter verwendeten 10 und 50 μm Drähte für Lochelektroden [107]. Die

Resultate ihrer Messungen verknüpfen sie mit den Überlegungen anderer Autoren zu einer «allgemeinen» Theorie über Lochfrass.

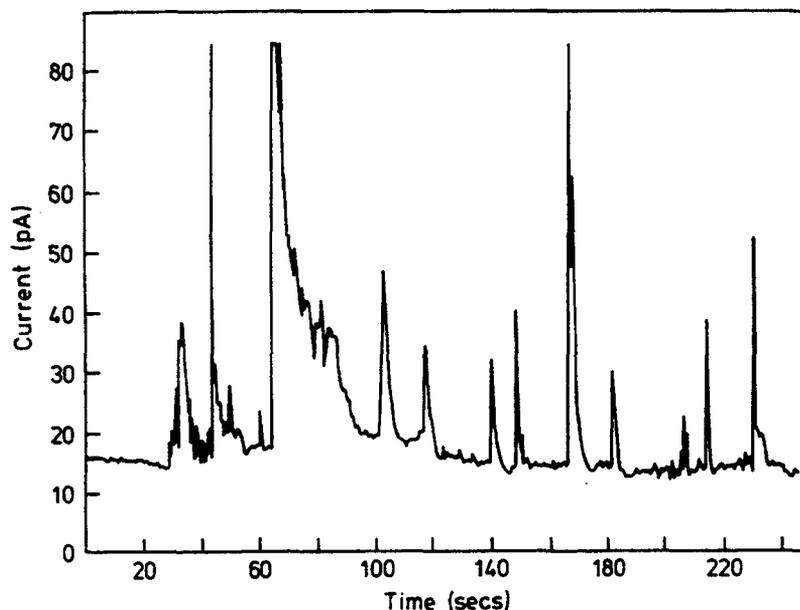


Abb. A11: Stromtransienten beobachtet an einem 10 µm Draht
18/8 CrNi-Stahl in 0.03 M NaCl + 0.3 M NaClO₄, Potentialscan von -200 mV mit
10⁻⁵ V/s⁻¹, Beobachtungspotential = 40 mV (Riley [13])

1.5 Nanoelektrochemische Messtechniken

In der Nanoelektrochemie ermöglichte die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM: Scanning Tunneling Microscopie) und der Atomkraftmikroskopie (AFM: Atomic force Microscopie) die Eigenschaften von Metalloberflächen bis in den nm-Bereich zu untersuchen [108]. Bei diesen Techniken werden allerdings nicht mehr Ströme von Ladungsträgern, sondern Tunnelströme (STM) bzw. atomare Anziehungskräfte (AFM) gemessen.

In der Korrosionsforschung beschränken sich die bisher durchgeführten Arbeiten weitgehend auf topographische Aufnahmen der Oberfläche. Als erste untersuchten Fan et al. das Verhalten von Stahloberflächen in Chloridlösungen [109]. Sie beobachteten eine mit der Messzeit zunehmende Aufräumung der Oberfläche. Tiefe pH-Werte verstärkten diesen Effekt. Erste potentialkontrollierte Untersuchungen führten Miyasaka et al. aus und bewiesen, dass mit in situ STM lokale Korrosionsreaktionen durchgeführt werden können [110]. Die zum grössten Teil an idealen Einkristallen gemachten Beobachtungen sind schlecht auf technische Werkstoffe übertragbar. Fundiertere Arbeiten

folgten in den Jahren 1992. Matsuoka et al. zeigten, dass Oxidfilme wegen ihres Halbleiterverhaltens nur bei hohen Tunnelspannungen ($U \geq 2.5V$) abgebildet werden können und die Filme dann durchtunnelt werden [111]. Somit wird nicht die Struktur des Oxides selbst, sondern das Interface Metall/Oxid abgebildet.

In situ AFM Arbeiten von Baker und Alkire et al. befassen sich mit der Rolle von Mangansulfid-Einschlüssen bei lokaler Korrosion [112,113]. Die Resultate zeigen, dass MnS bevorzugte Initiierungsorte für Lochfrass sind. Zur Untersuchung lokaler Korrosionsangriffe werden STM und AFM häufig als sogenannte «Vorher/Nachher-Technik» eingesetzt. Der Vergleich vom Ausgangszustand mit angegriffenem Endzustand erlaubt den Initiierungsort zu bestimmen.

In seiner Dissertation zeigte Schreyer, dass in situ AFM-Topographieaufnahmen möglich sind [114]. Auf technischen Werkstoffen lässt sich die Bildung eines Passivfilms jedoch nicht beobachten. Die notwendige laterale Auflösung ist mangels genügend flachen Proben nicht erreichbar. In situ STM Topographieaufnahmen sind nur auf oxidfreien Oberflächen sinnvoll. Die Tunnelbarriere fällt mit der Bildung des Passivfilms um mehrere Größenordnungen zusammen. Der Tunnelprozess erfolgt nicht zwischen STM-Spitze und Oxid sondern zwischen STM-Spitze und Metallmatrix. Somit wird nicht die Topographie des Passivfilms, sondern diejenige des darunterliegenden Metalls abgebildet.

1.6 Zusammenfassung und Beurteilung

Das Messen von Stromdichte-Potentialkurven ist die am häufigsten angewandte Messmethode, um lokale Korrosionsvorgänge von «rostfreien» Stählen zu untersuchen. Das Lochfrasspotential gibt Auskunft über das Einsetzen von stabilem Lochwachstum. Bei den Stromfluktuationen (Transienten) unterhalb des Lochfrasspotentials handelt es sich um Initiierungsprozesse, die nach kurzer Zeit repassivieren. Diese metastabilen Ereignisse (metastabiler Lochfrass) werden mehrheitlich mit potentiostatischen Sprungversuchen studiert.

Die Entwicklung unterschiedlicher makro- und mikroelektrochemischer Messvorrichtungen beruht auf messtechnischen Problemen. Bei grossflächigen Messungen kann bei der Probenhalterung auftretende Spalt-

korrosion die Resultate verfälschen. Bei kleinflächigen Messungen steht die Schwierigkeit der Lokalisierung im Vordergrund. Zusätzlich verschärft das ungünstige Verhältnis von Messfläche und Begrenzungslinie die Problematik der Spaltkorrosion. Im folgenden werden die verschiedenen Messtechniken bezüglich ihrer Tauglichkeit für Lochfrassuntersuchungen beurteilt. Neben der Spaltkorrosionsempfindlichkeit bestimmen zwei weitere Punkte die Qualität einer Technik:

- Handhabung
- Flexibilität resp. Einschränkungen der Messtechnik bezüglich Werkstoff, Probengeometrie und Elektrolyt

Makroelektrochemische Messtechniken

Zur schnellen Charakterisierung von «rostfreien» Stählen werden meistens elektrochemische Zellen mit einfacher Handhabung und hoher Flexibilität gewählt. Die «Standardzelle» ist ein typisches Beispiel. Die konstruktiv bedingten Spalten solcher Zellen lösen Spaltkorrosion aus. Lokale Korrosionserscheinungen auf freien Oberflächen lassen sich damit nicht verfolgen. Praxisnahe Spaltkorrosionstest sind aber gut möglich.

Zur Untersuchung von Lochinitiiierungsvorgängen werden von mehreren Autoren unterschiedliche Konstruktionen vorgeschlagen. Unter dem Gesichtspunkt der Spaltfreiheit ist die Drahtzelle wohl die optimale Messvorrichtung. Sie weist jedoch gravierende Nachteile auf. Die mögliche Probengeometrie sowie die Werkstoffauswahl sind stark eingeschränkt. Wer eine aufwendige Probenpräparation nicht scheut, erzielt mit der Einbettzelle gute Resultate. Zahlreiche Arbeiten attestieren diesem Zellentyp Spaltfreiheit. Bei der Punktzelle wird zwar Spaltkorrosion weitgehend vermieden, der auftretende «Kanteneffekt» wirkt aber ebenso störend. Eine vielversprechende Variante ist die AVESTA-Zelle. Neben weitgehender Spaltfreiheit und einfacher Handhabung ist auch die Freiheit bezüglich Probengeometrie wenig eingeschränkt. Sie ist allerdings die einzige Zelle, bei der die Probe zwingend waagrecht liegen muss. Eine störende Aufkonzentration von Korrosionsprodukten dürfte aber erst bei längerem aktiven Lochwachstum auftreten. Die nicht genau definierte Probenfläche schränkt eine quantitative Auswertung ein.

Mikroelektrochemische Messtechniken

Die mikroelektrochemischen Messtechniken lassen sich nach dem Prinzip der Lokalisierung einteilen. Man unterscheidet zwischen Scantechniken und Punktmessungen.

Bei den Scantechniken mit grossflächigem Elektrolytkontakt ist eine hohe laterale Auflösung nur in schlecht leitfähigen, verdünnten Medien erreichbar. Praxisnahe, höher konzentrierte Lösungen werden selten eingesetzt. Der geringe Abstand zwischen Probe und Mikroelektrode beim Abtasten erfordert eine gute Oberflächengüte und Planparallelität der Probe. Spaltkorrosion macht sich zwar störend bemerkbar, ist aber selten der limitierende Faktor. Scantechniken mit grossflächigem Elektrolytkontakt eignen sich nur beschränkt für lokale Korrosionsmessungen. Gut untersuchen lassen sich weniger beständige Stähle, die schon in verdünnten Lösungen lokale Angriffe zeigen. Der Einsatz bei höher legierten «rostfreien» Stählen ist nicht sinnvoll.

Bei der Scantechnik mit kleinflächigem Elektrolytkontakt erfolgt die Potentialmessung innerhalb eines Tropfens. Da nur eine kleine Oberflächenzone mit Elektrolyt benetzt ist, sind Polarisierungseffekte von weiter entfernten Bereichen ausgeschlossen. Diese erlaubt praxisnahe Lösungen mit höheren Leitfähigkeiten zu verwenden. Der stark limitierende Faktor dieser Messtechnik ist die stetige Elektrolytverdunstung. Es kommt zu einer Aufkonzentration im Tropfen. Für lokale Korrosionsuntersuchungen ist die Methode des schlep-penden Tropfens schlecht geeignet. Sie wird heute praktisch nicht mehr eingesetzt.

Bei der Fotoresisttechnik wird die Messfläche durch das Abdecken einzelner Bereiche von einer grossflächigen Probe verkleinert. Die Fotoresisttechnik erlaubt genau definierte Messflächen mit scharfem Randschluss freizulegen. Der Resistfilm wird in einem aufwendigen Verfahren aufgebracht. Gut haftende, spaltfreie Schichten erfordern planparallele Proben mit hoher Oberflächengüte. Bei sauber hergestellten Proben eignet sich die Fotoresisttechnik gut für lokale Korrosionsmessungen. Der grosse präparative Aufwand und die hohen Anforderungen an die Oberflächengüte schränken die Einsatzmöglichkeiten ein.

Das Einbetten von feinen Drähten in Kunstharz ist eine einfache Technik für mikroelektrochemische Punktmessungen. Analog zu makroskopischen Experimenten können durch Optimierung des Interfaces Draht/Harz fast spaltfreie Proben hergestellt werden. Dazu müssen die Proben jedoch fein geschliffen

oder poliert werden. Der Hauptnachteil dieser Technik liegt in der beschränkten Anzahl Werkstoffe, die in Form dünner Drähte erhältlich sind. Die Einbettechnik eignet sich zwar für lokale Korrosionsuntersuchungen, es sind aber nur 2 «rostfreie» Stahlsorten in Form von 10 bis 50 μm Drähten erhältlich.

Die Problematik von Spaltkorrosion wird in Arbeiten über mikroelektrochemische Messtechniken selten erwähnt. Eigene Messungen zeigten jedoch, dass bei allen Verfahren nur polierte Oberflächen Spaltfreiheit gewährleisten. Da die angegebenen Oberflächenrauigkeiten zum Teil erheblich höher sind, dürfte bei vielen Messungen Spaltkorrosion die Resultate beeinträchtigt haben.

2. Anforderungskatalog

Bei den schon existierenden Messtechniken für mikroelektrochemische Untersuchungen schränken Nachteile deren Anwendungsgebiete ein (Kap. 1.4). Bei passiven Werkstoffen lassen sich lokale Korrosionsprozesse nur bedingt untersuchen. Eine neue mikroelektrochemische Messtechnik sollte deshalb möglichst viele Vorteile aber möglichst wenige Nachteile der schon bestehenden Techniken aufweisen.

Vor den eigentlichen Entwicklungsarbeiten ist es sinnvoll, einen Anforderungskatalog für die neue Messtechnik zu erstellen. Dieser Katalog enthält neben **Festanforderungen** (alle Festanforderungen sind zu erfüllen) auch **Wunschanforderungen** (möglichst viele Wunschanforderungen sollten erfüllt werden).

2.1 Festanforderungen

- Grössenvariation der Messfläche von $100 \mu\text{m}^2$ - 1mm^2 (F)
Die Möglichkeit, die Grösse der zu untersuchenden Fläche im gesamten Mikrometerbereich stufenlos variieren zu können, ist eine zentrale Forderung. Die untere Grenze von $100 \mu\text{m}^2$ (Fläche mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$) erlaubt das Korrosionsverhalten von einzelnen Gefügeinhomogenitäten (Einschlüssen, Korngrenzen, Ausscheidungen, Mikrorisse etc.) zu studieren. Die obere Grenze von 1mm^2 (Fläche mit einem Durchmesser von ca. 1mm) ermöglicht nahtlos an die Grösse der Messflächen von «konventionellen Makromessungen» anzuschliessen.
- Exakte Lokalisierung der Messfläche (F)
Ätzen wird oft angewandt, um Gefügeinhomogenitäten sichtbar zu machen. Bei diesem Prozess werden Schwachstellen angegriffen oder aufgelöst; ihr Korrosionsverhalten kann nicht mehr untersucht werden. Mit der neuen Messtechnik muss es daher möglich sein, interessante Bereiche bei nicht geätzten Proben zu lokalisieren.

- Proben mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten (F)
Eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit senkt die Korrosionsbeständigkeit [14,16,18,22,115]. Da sich praxisrelevante Messresultate hauptsächlich an grob geschliffenen Proben erzielen lassen, müssen Untersuchungen an Proben mit unterschiedlichen Rauigkeiten möglich sein.
- Messfläche muss polarisierbar sein (F)
Nur wenn ein lokaler Bereich polarisierbar [71] ist, kann sein Korrosionsverhalten umfassend beurteilt werden. Diese Forderung ist gleich bedeutend mit:
 - Lokale Stromdichte-Potentialkurven müssen messbar sein.
 - Lokale potentiostatische Messungen müssen durchführbar sein.
- Messen von Stromdichten $\leq 0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (F)
Beim Messen von Stromdichte-Potentialkurven in neutralen Lösungen beträgt die Passivstromdichte von passivierbaren Werkstoffen ca. 0.5 bis $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Für eine genügend gute Auflösung sind Stromdichten $\leq 0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Voraussetzung. Diese Forderung stellt hohe Ansprüche an die zu entwickelnde Messtechnik. Bei einer Messfläche von $100 \mu\text{m}^2$ ergeben sich Ströme von ca. 50 fA.
- Deckschichtfreie Proben als Ausgangszustand (F)
Bei Korrosionsuntersuchungen lassen sich reproduzierbare Messresultate am besten an deckschichtfreien Proben erzielen (definierter Ausgangszustand). Aus diesem Grund erfolgt bei makroskopischen Messungen das Schleifen und/oder Polieren der Proben meistens kurz vor dem Versuch. Diese Vorbehandlung muss auch bei den zu untersuchenden Mikroflächen möglich sein.
- Spaltfreies Messen (F)
Das Hauptproblem vieler mikroelektrochemischer Messtechniken ist das Auftreten von Spaltkorrosion am Interface Metall/Einbettmittel oder Metall/Lack. Die Spaltkorrosion verunmöglicht die Untersuchung lokaler Korrosionsvorgänge. Massgebend ist nur, wie ausgeprägt der Spalt ist. Mikroelektrochemische Messungen sind nur sinnvoll, wenn es gelingt, Spaltkorrosion zu vermeiden.

- Schnelle Datenerfassung (F)
Das Studium von Initiierungsvorgängen lokaler Korrosion ist ein wichtiges Anwendungsgebiet der neuen Messtechnik. Damit die zum Teil schnell ablaufenden Prozesse detektiert werden können, ist eine Datenerfassungsrate von > 5 Hz erforderlich.

2.2 Wunschanforderungen

Die folgenden Wunschanforderungen beinhalten keine Verbesserung der Orts- oder Stromauflösung; sie erleichtern die Handhabung. Gesicherte Aussagen sind bei kleinflächigen Untersuchungen nur mit einer grösseren Anzahl von Messungen (Statistik) möglich. Deshalb ist die Handhabung ein wichtiges Qualitätsmerkmal einer mikroelektrochemischen Messtechnik. Je einfacher die Handhabung, desto mehr Experimente können durchgeführt werden, das heisst desto wirtschaftlicher ist die Technik.

Die Wirtschaftlichkeit einer Messtechnik lässt sich definieren als:

$$W_{\text{Messtechnik}} = \frac{\text{Gesamtzeit pro Versuch}}{\text{eigentliche Messzeit}} \quad (2)$$

Die Gesamtzeit pro Versuch beinhaltet neben der eigentlichen Messzeit die Zeit für Probenpräparation, sonstige Vorbereitungsarbeiten (Lösungen herstellen und spülen, Messgeräte eichen, ...) und Datenauswertung.

Angestrebt wird ein Faktor $W_{\text{Messtechnik}}$, der möglichst nahe bei 1 liegt. Bei Makromessungen liegt dieser für Stromdichte-Potentialkurven zwischen 1.5 und 2. Bei Mikromessungen ist ein ähnlich guter Wert nur erreichbar, wenn die neue Messtechnik die meisten Wunschanforderungen erfüllt.

- Einfache und schnelle Probenpräparation (W)
Je weniger Anforderungen bezüglich Oberflächengüte und Planparallelität die zu untersuchenden Proben erfüllen müssen, desto kürzer wird die Probenpräparation. Aufwendige Prozeduren wie Hochglanzpolieren, Planschleifen und Läppen sollten nicht notwendig sein.
- Unterschiedliche Probenformen (W)
Mit der neuen Technik werden nicht nur Platten- und Stangenmaterial, sondern auch technische Bauteile oder Konstruktionen (z.B. Schrauben, Schweissnähte, gerippte Baustähle, ...) mikroelektrochemisch unter-

sucht. Die Möglichkeit, Proben mit unterschiedlichen Formen zu testen, verkürzt die Probenherstellung stark.

- Kurze Vorbereitungsarbeiten (W)

Das Messen von extrem kleinen Strömen bedingt gut justierte, stabile Messgeräte. Die Forderung nach kurzen Eich- resp. Justierprozeduren stellt hohe Ansprüche an die Messgeräte. Ein einfaches Suchen einer geeigneten Messfläche hilft ebenfalls, die Vorbereitungsarbeiten zu verkürzen.

- Messmöglichkeit in normalen Laborräumen (W)

Bei der neuen Messtechnik ist auf eine gute Unterdrückung äusserer Störungen (Erschütterungen, elektromagnetische Störfelder,...) zu achten. Nur ein Arbeiten in normalen, nicht speziell abgeschirmten Laborräumen gewährleistet eine einfache Handhabung.

- Benutzerfreundliche Messsoftware (Datenerfassung) (W)

Die Anforderungen, die an die neue Messtechnik gestellt werden, erfordern die Kombination verschiedener, hochauflösender Messgeräte. Zum Ansteuern und zur Datenerfassung ist die Entwicklung einer eigenen Messsoftware unvermeidlich. Dass ein benutzerfreundliches Messprogramm die Handhabung einer Messtechnik wesentlich vereinfacht, ist einleuchtend. Es ist jedoch äusserst schwierig zu definieren, wie ein benutzerfreundliches Programm aussehen soll. Es wurde versucht, die Software unter dem Motto zu entwickeln:

Ein Programm ist um so benutzerfreundlicher, je schneller andere Anwender (z.B. Studenten) das Programm korrekt benützen können.

3. Idee

Mit der neuen Messtechnik müssen lokale Flächen polarisierbar sein (Festanforderung). Dies setzt voraus, dass nur der zu untersuchende, lokale Bereich dem Angriffsmedium ausgesetzt ist. Bei den meisten schon existierenden Messtechniken erfolgt dies durch eine Probenmodifikation. Entweder werden kleine Proben (eingebettete, dünne Drähte) verwendet oder grosse Teile einer Probe werden mit einem Lack abgedeckt. Da eine Optimierung einer dieser Techniken wenig erfolgreich erschien, wurde eine neue Möglichkeit gewählt:

Prinzip: Die elektrochemische Zelle wird verkleinert!

Der Einsatz von Mikrokapillaren ermöglicht, die Messfläche stark zu verringern. Abb. A12 verdeutlicht, wie sich das Korrosionsverhalten einzelner Gefügeinhomogenitäten durch gezieltes Positionieren einer Mikrokapillare untersuchen lässt.

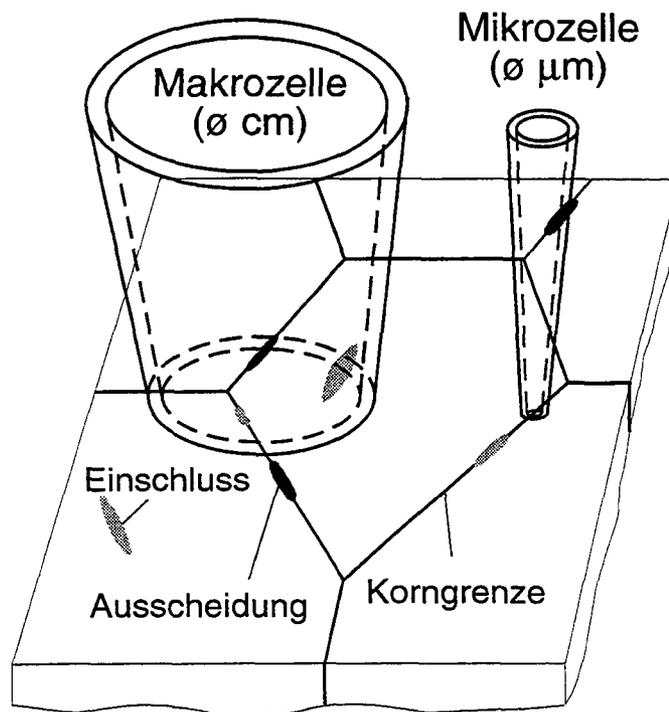


Abb. A12: Reduzierung der Messfläche durch den Einsatz von Mikrokapillaren

4. Messanlage

In Abb. A13 ist die neu entwickelte Messanlage dargestellt. Für den Aufbau wurde ein metallurgisches Metallmikroskop (Nikon OPTIPHOT) mit Videokamera (Bischke CCD-5230P) verwendet. Bei Korrosionsuntersuchungen wird die Probe auf dem Mikroskoptisch fixiert, während die elektrochemische Mikrozelle (beschichtete Mikrokapillare mit Halter) wie ein Objektiv an den Objektivrevolver festgeschraubt wird. Dank dieser Anordnung kann zuerst ein interessanter Bereich auf der Probe mit verschiedenen Vergrößerungen (200x - 600x) gesucht und nachher die Mikrozelle an dieser Stelle positioniert werden. Durch Betrachtung der untersuchten Fläche nach dem Versuch können die gemessenen Ströme Korrosionsangriffen zugeordnet werden.

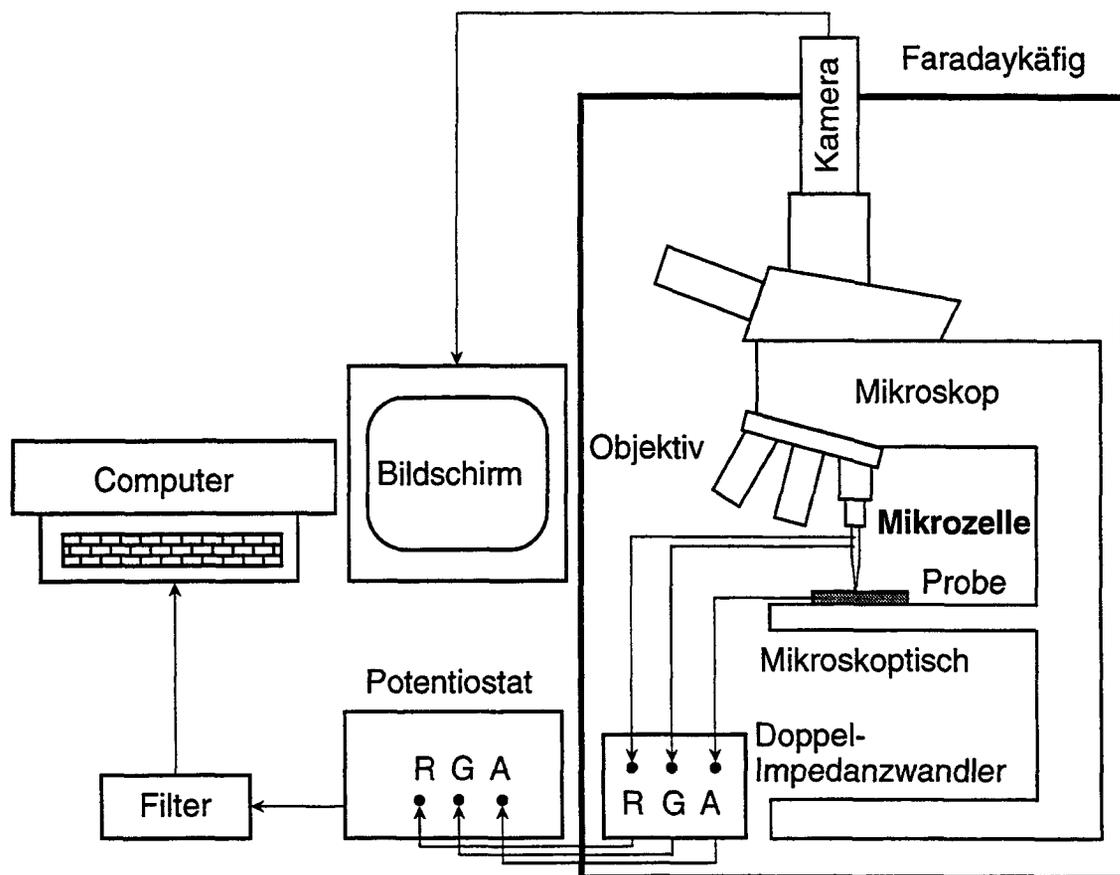


Abb. A13: Messanlage für mikroelektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Im Gegensatz zu grossflächigen Experimenten bewegen sich die Ströme (von passiven Werkstoffen) bei mikroelektrochemischen Untersuchungen nicht mehr im Bereich von μA und nA sondern im Bereich von pA und fA . Das Messen solch kleiner Ströme erfordert neben einem hochauflösenden, rauscharmen Potentiostaten eine gute Abschirmung gegen elektromagnetische Felder. Der Aufbau erfolgte deshalb in einem Kupfer-Faradaykäfig. Bei der Datenerfassung ermöglicht ein selbst gebauter Filter, noch vorhandene Störsignale (z.B. 50 Hz Netzbrummen) zu reduzieren. Die ganze Messanlage wurde auf einem erschütterungsfreien Wägetisch aufgebaut.

5. Mikrozelle

Abb. A14 zeigt den Aufbau der verwendeten, elektrochemischen Mikrozelle. Im wesentlichen besteht sie aus einer Mikrokapillare und einem Halter. Die Mikrokapillare besteht aus einer gezogenen, plangeschliffenen und dann beschichteten Glaskapillare, die mit Elektrolyt gefüllt ist. Der Spitzendurchmesser der Mikrokapillare kann zwischen 2 und 1000 μm variieren. Der Dichtungsring (Schicht aus Silikonkautschuk) auf der Stirnfläche verhindert ein Auslaufen des Elektrolyten. Ein 0.5 mm dicker Platindraht dient als Gegenelektrode. Als Referenzelektrode wird eine Kalomelektrode verwendet, die über eine Elektrolytbrücke mit der Glaskapillare verbunden ist.

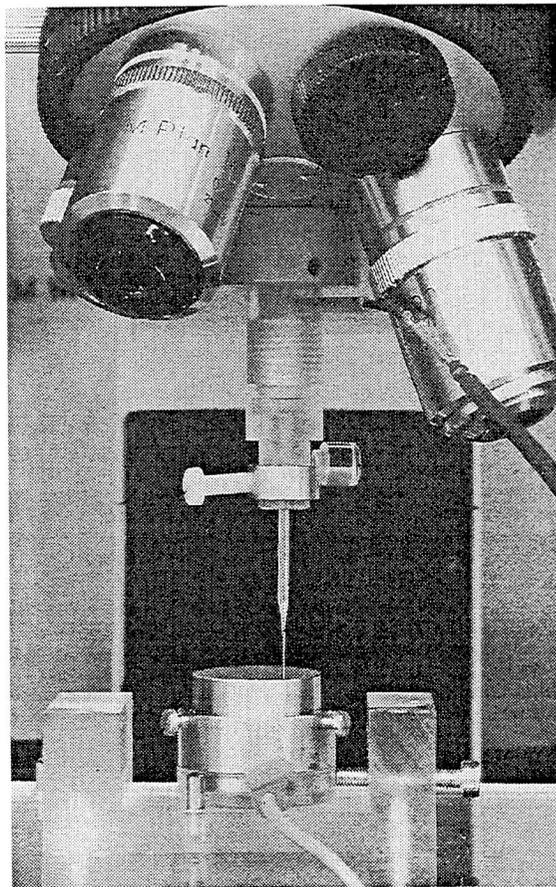
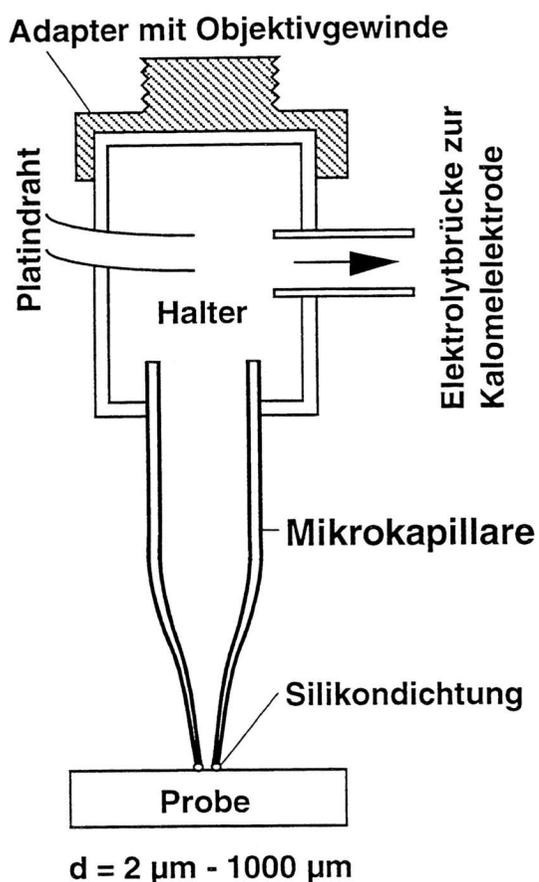


Abb. A14: Elektrochemische Mikrozelle
 links: schematisch
 rechts: real (Die Elektrolytbrücke zur Kalomelektrode ist verdeckt.)

5.1 Mikrokapillare mit Dichtung

5.1.1 Herstellung

Die Herstellung von Mikrokapillaren mit Dichtung umfasst vier Phasen (Tab. A4). Unter Berücksichtigung der Ausschussrate beträgt die Herstellungszeit für eine gute Kapillare ca. zwei Stunden. Die Materialkosten belaufen sich auf etwa 2 Franken. Die Lebensdauer liegt zwischen 50 und 150 Messungen.

Phase	Arbeit	Zeit [Min.]	Ausschuss [%]
1	Ziehen der Glaskapillare	1	5
2	Planschleifen der Kapillarenspitze	10	10
3	Aufbringen der Dichtung	60	15
4	Qualitätskontrolle	50	20
Gesamtzeit und Ausschussrate		120	50

Tab. A4: Verfahrensschritte bei der Herstellung von beschichteten Mikrokapillaren

Die Werkstoffe und Geräte, die für die Herstellung benötigt werden, sind in Tab. A5 aufgelistet.

Werkstoff/Gerät	Hersteller	Modell	Funktion
Borosilikat-Glaskapillaren	World Precision Instruments WPI	Single-barrel glass capillaries	Ausgangsmaterial für Mikrokapillaren
kaltaushärtender Einkomponenten-Silikonkautschuk	Dow Corning Corp.	Silastic®	Dichtungswerkstoff
Glaskapillaren-Ziehgerät	World Precision Instruments WPI	Micropipette Puller PUL-1	Herstellung (Ziehen) von Mikrokapillaren
Schleifscheiben (Metallurgie)	Struers	Knuth-Rotor 2	Planschleifen der Mikrokapillaren
Durchlichtmikroskop	Leica	Biomed	verschiedene Funktionen bei der Herstellung

Tab. A5: Für die Herstellung von Mikrokapillaren notwendige Werkstoffe und Geräte

1. Phase: Ziehen der Glaskapillare

Für das Kapillarenziehen wurden mehrheitlich dickwandige (OD/ID = 1,5/0.84 mm), aber auch dünnwandige (OD/ID = 1,5/1.12 mm) Borsilica-Glaskapillaren verwendet. Das Kapillarziehen erfolgte mit einem horizontalen Ziehgerät. Aus 15 cm langen Glaskapillaren lassen sich 4 Mikrokapillaren mit einem Spitzendurchmesser $< 1\mu\text{m}$ herstellen. Durch Variation der Heiztemperatur, Heizdauer sowie der beim Ziehen herrschenden Zugkraft lässt sich die Länge der Verjüngungszone verändern (Abb. A15).

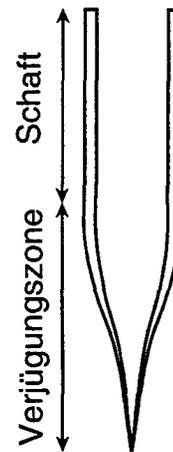


Abb. A15: gezogene Mikrokapillare

Für mikroelektrochemische Untersuchungen wurden Kapillaren mit Verjüngungszonen mit einer Länge zwischen 0.5 cm und 1.5 cm eingesetzt. Die Schaftlänge variierte zwischen 0.5 cm und 2.5 cm. Eine lange Verjüngungszone erleichtert das Planschleifen der Kapillaren, während eine kurze Verjüngungszone zu einem kleineren R_{Ω} führt (Kap. 4.1.2.2).

2. Phase: Planschleifen der Kapillarenspitze

Das Planschleifen der Kapillarenspitze erwies sich zuerst als Problem. Konventionell erhältliche Schleifvorrichtungen¹ zum Anspitzen von Mikrokapillaren sind wegen der geringen Abtragsrate ungeeignet. Bei metallographischen Schleifscheiben weisen die Schleifpapiere immer kleine Unebenheiten auf. Diese führen beim Schleifen sofort zum Brechen der empfindlichen Kapillarspitzen. Folgender Trick erlaubte ein einfaches und schnelles Planschleifen der Kapillaren:

Beim Schleifen sorgt ein etwa 10 kg schwerer, auf einem Wasserfilm gleitender Stahlklotz für eine absolut plane Schleiffläche (Abb. A16). Eine Haltevorrichtung verhindert sein Wegschleudern. Das Anlegen der Kapillare

¹ In der Medizin und Biologie werden häufig «angespitzte» Mikrokapillaren verwendet. Bei Kapillardurchmessern im Submikrometerbereich erleichtern schräg angeschliffene Spitzen das «Einstechen» in Zellen. Der grosse ohmsche Widerstand von Submikrometerspitzen lässt sich ebenfalls reduzieren. Das Anspitzen erfolgt üblicherweise auf planen, rotierenden Scheiben, auf die eine Emulsion mit Schleifpartikeln (z.B. Aluminiumoxid) aufgetragen wird. Grössere Abtragsraten sind mit solchen Schleifscheiben aber nicht möglich.

an den Stahlklotz erleichtert das senkrechte Halten¹. Dadurch lassen sich plane Frontflächen senkrecht zur Kapillarenachse erzeugen.

Die Bestimmung des Spitzendurchmessers erfolgt unter einem Durchlichtmikroskop.

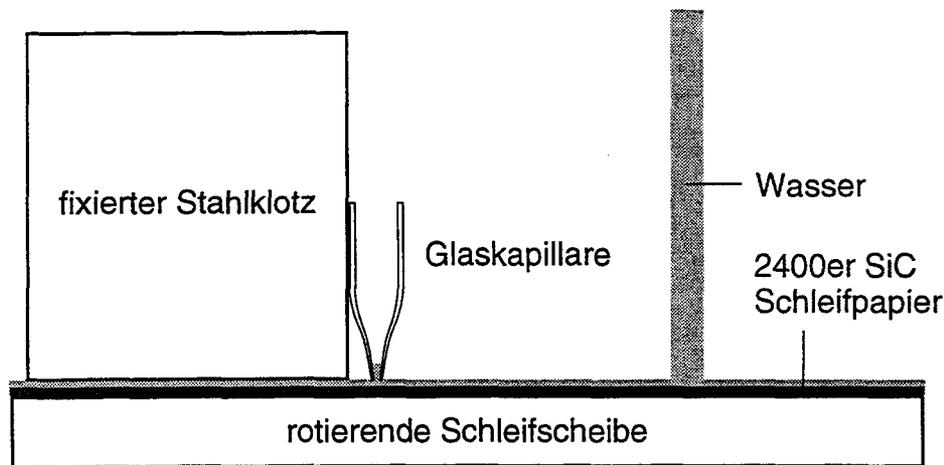


Abb. A16: Planschleifen von Kapillarspitzen

Kapillaren mit Spitzendurchmessern $< 5 \mu\text{m}$ sind einfacher herzustellen. Unter dem Durchlichtmikroskop lässt sich die Kapillarenspitze an einer polierten Stirnfläche eines Plexiglasstabs brechen. Der Bruch erfolgt bei solch kleinen Durchmessern meistens senkrecht zur Kapillarenachse. Das im Plexiglasstab sichtbare Spiegelbild ermöglicht ein exaktes Brechen der Kapillare.

3. Phase: Aufbringen der Dichtung

Vorversuche zeigten, dass für gut reproduzierbare Resultate die Silikon-dichtung einer Kapillare relativ dick sein muss. (Die Dichtung muss «gut knautschbar» sein².) Ideal sind Dicken, die etwa dem halben Spitzendurchmesser entsprechen. Um ausreichend grosse Schichtdicken zu erreichen, wird eine Dichtung in mehreren Zyklen «aufgebaut». Jeder Zyklus beinhaltet vier Schritte (Abb. A17):

-
- ¹ Das Fixieren der Kapillare in einer Halterung erwies sich als ungeeignet. Das weniger starre Halten von Hand, führt zu deutlich weniger unerwünschten Brüchen.
 - ² Sehr dünne Dichtungsfilme ($\leq 1 \mu\text{m}$) haben zwei Nachteile:
 1. Bei nicht absolut planen Frontflächen besteht die Gefahr, dass die Kapillarenspitze nicht vollständig auf der Probe aufliegt. Die Folge ist eine ungenügende Abdichtung.
 2. Im Gegensatz zu relativ dicken Dichtungen kann Spaltkorrosion auftreten.

1. Durch Eintauchen in kaltaushärtenden 1 Komponenten-Silikonkautschuk wird die Dichtungsmasse aufgetragen. Dieser Schritt erfolgt unter dem Mikroskop.
2. Ein Durchspülen mit Alkohol entfernt den Siliconkautschuk innerhalb der Kapillare.
3. Die nach dem Durchspülen oft unebene Silikonschicht wird vor einem erneuten Auftrag geglättet. Flüssige Seife auf dem Plexiglasstab verhindert ein Festkleben des Siliconkautschuks. Dieser Schritt erfolgt ebenfalls unter dem Mikroskop.
4. Durch Eintauchen der Kapillare in Alkohol wird die noch vorhandene flüssige Seife auf der Silikonschicht entfernt.

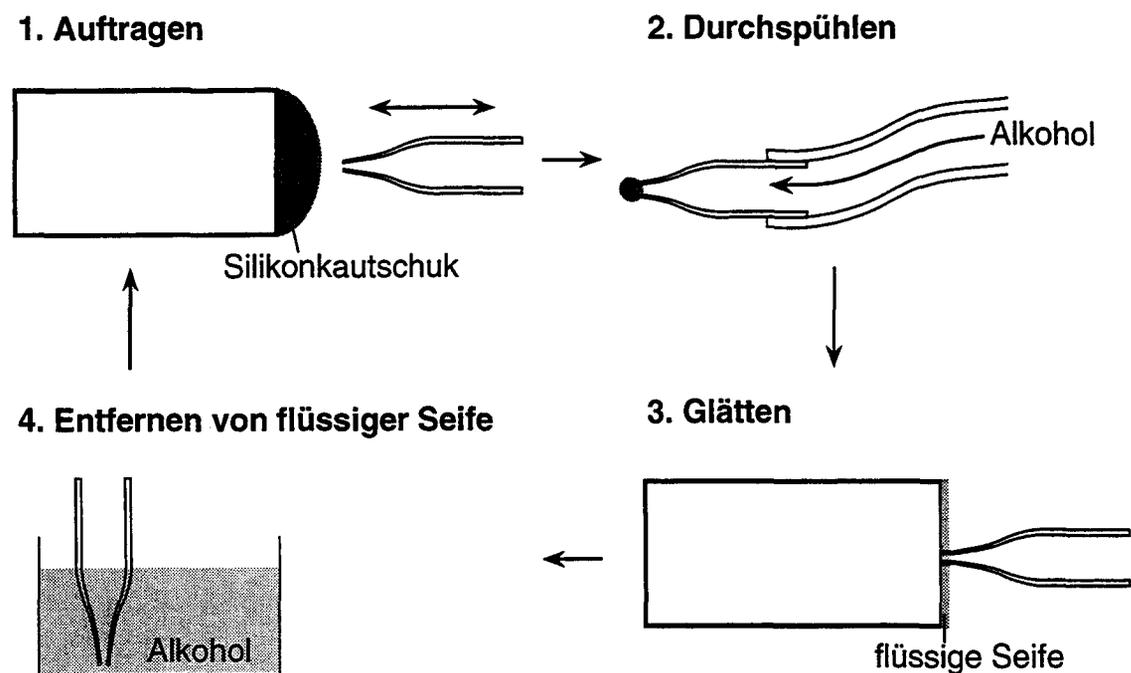


Abb. A17: Teilschritte beim Aufbringen der Dichtung

4. Phase: Qualitätskontrolle

Die Qualitätskontrolle besteht bei jeder Mikroelektrode aus drei Prüfungen:

- Knautschprüfung der Dichtung
- Dichtigkeitsprüfung der Dichtung
- Prüfung der Spaltfreiheit

- Knautschprüfung

Die Verformbarkeit der Silikondichtung lässt sich unter dem Mikroskop prüfen. Bei einer guten Kapillare lässt sich die Dichtung um mehr als 1/4 des Spitzendurchmessers knautschen (Abb. A18a). Zum Testen wird die Kapillare gegen einen Plexiglasstab gepresst (Abb. A18b). Um einen Verschluss zu vermeiden, darf sich die Dichtungsmasse beim Knautschen nicht nach innen wölben.

- Dichtigkeitsprüfung

Zum Prüfen der Dichtigkeit wird die Kapillare auf einen planen Untergrund aufgesetzt und mit leichtem Druck Alkohol durch die Kapillare gepresst. Bei einer guten Kapillare tritt kein Alkohol aus.

- Prüfung der Spaltfreiheit

Die Prüfung der Spaltfreiheit erfolgt anhand von Stromdichte-Potentialkurven des «rostfreien» Stahls DIN 1.4301 in 1 M NaCl-Lösung. Nach einer Messung sind bei guten Kapillaren unter dem Mikroskop keine Spaltangriffe sichtbar.

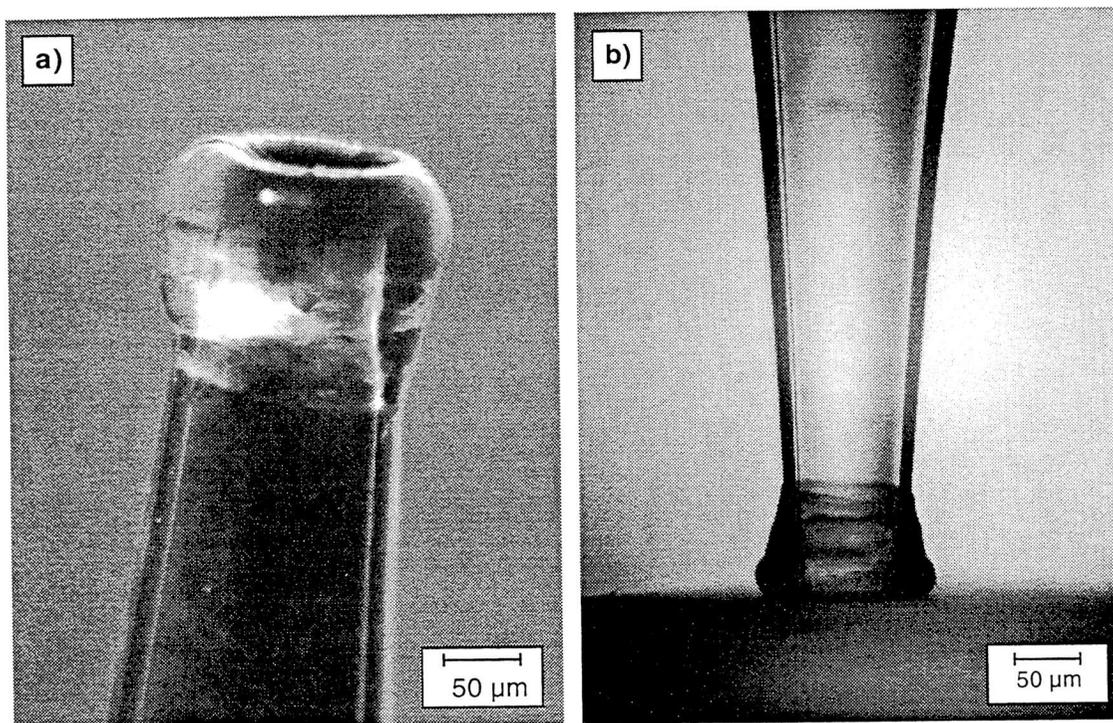


Abb. A18: a) Mikrokapillare mit Silikondichtung (Spitzendurchmesser = 100 µm)
b) Prüfung der Knautschbarkeit der Silikondichtung unter dem Mikroskop

5.1.2 Eigenschaften

5.1.2.1 Überblick

Tab. A6 gibt einen Überblick über wichtige Eigenschaften der Mikrokapillare.

Werkstoff			
Glasart	Borosilicatglas		
Erweichungstemperatur	°C	530	
spezifischer Widerstand	Ωm	>10 ¹³	
chemische Beständigkeit (25°C)	Salzlösungen	Säuren	Basen
	ausgezeichnet	ausgezeichnet	sehr gut
Dimensionen			
OD/ID Ausgangskapillare	mm	1.5/0.83 oder 1.5/1.15	
Spitzendurchmesser _{gezogene Kapillare}	µm	ca. 0.3	
Spitzendurchmesser _{geschliffene Kapillare}	µm	2 - 1000	
Länge Schaft	cm	0.5 - 2.5	
Länge Verjüngungszone	cm	0.5 - 1.5	

Tab. A6: Eigenschaften der Glaskapillaren

Erläuterungen:

- Erweichungstemperatur
Die tiefe Erweichungstemperatur des Borosilicatglases ermöglicht ein einfaches Ziehen von Mikrokapillaren.
- Spezifischer Widerstand
Der hohe spezifische Widerstand verhindert das Auftreten von Kriechströmen.
- Chemische Beständigkeit
Die gute chemische Beständigkeit erlaubt Korrosionsuntersuchungen in aggressiven Lösungen.
- Form (Dimensionen)
Die Kapillarenform (hauptsächlich die Länge des Schaftes und der Verjüngungszone) beeinflussen die Grösse des ohmschen Spannungsabfalls.

(Siehe Kap. 5.1.2.2 «Ohmscher Spannungsabfall»)

Tab. A7 gibt einen Überblick über wichtige Eigenschaften der Mikrokapillare.

Werkstoff			
Elastomer	Silikonkautschuk		
Verarbeitbarkeit	Einkomponentensystem (kaltaushärtend) mit thixotropem Verhalten		
Benetzbarkeit	Silikonkautschuk ist stark hydrophob und antiadhäsiv		
Zusatzstoffe (Lösungsmittel)	keine		
Verformbarkeit	%	ca. 400	
Druckverformungsrest	% (20°-100°C)	<5	
spezifischer Widerstand	Ωm	1×10^{15}	
Gasdurchlässigkeit	Im Vergleich mit anderen Elastomeren	hoch	
Alterungsbeständigkeit	Sauerstoff	Ozon	Licht
	ausgezeichnet	ausgezeichnet	ausgezeichnet
chemische Beständigkeit (25°C)	Salzlösungen	Säuren	Basen
	ausgezeichnet	ausreichend	ausreichend
Dimensionen			
Höhe des Dichtungsringes	ca. $\frac{1}{2}$ Spitzendurchmesser _{geschliffene Kapillare}		

Tab. A7: Eigenschaften der Dichtung

Erläuterungen:

- **Verarbeitbarkeit**

Das Aufbringen von Dichtungen im Mikrometer-Massstab ist häufig mit Schwierigkeiten verbunden. Die Konsistenz der verwendeten Dichtungsmasse (gelartig) ist für die Verarbeitung ideal. Die thixotrope Eigenschaft des Silikonkautschuks führt zu Dichtungsringen mit glatten Oberflächen. Im Gegensatz zu warmtaushärtenden oder Zweikomponenten-Dichtungsmassen lässt sich die verwendete Dichtungsmasse (kaltaushärtendes Einkomponentensystem) bedeutend einfacher verarbeiten.

- **Benetzbarkeit**

Die ausgezeichnete Spaltfreiheit der Dichtung ist höchstwahrscheinlich auf die schlechte Benetzbarkeit der Silikonmasse zurückzuführen.

(Siehe Kap. 5.1.2.3 «Spaltfreiheit der Silikondichtung»)

- **Zusatzstoffe (Lösungsmittel)**

Um eine Kontamination des Elektrolyten zu vermeiden, darf die ausgehärtete Dichtungsmasse keine löslichen Stoffe (z.B. Weichmacher) enthalten. Beim Aushärten des Silikonkautschuks wird Essigsäure freigesetzt, das ausgehärtete Elastomer ist aber frei von Zusätzen. Da Silikonkautschuk keine Weichmacher, Alterungsschutzmittel oder sonstige diffundierende Zusätze enthält, wird es auch für medizinische Zwecke verwendet.
- **Verformbarkeit**

Grundvoraussetzung für eine gute Knautschbarkeit der Silikondichtung ist eine große Verformbarkeit.
- **Druckverformungsrest**

Der kleine Druckverformungsrest ist für die Formstabilität der Silikondichtung verantwortlich. Selbst nach über 100 Messungen weist der Dichtungsring immer noch die ursprüngliche Form auf.
- **Spezifischer Widerstand**

Der hohe spezifische Widerstand verhindert das Auftreten von Kriechströmen.
- **Gasdurchlässigkeit**

Wegen der relativ hohen Gasdurchlässigkeit des Silikonkautschuks sind mehrstündige Messungen in sauerstofffreien Lösungen nur bedingt möglich. Da sämtliche Messungen im Rahmen dieser Arbeit in luftgesättigten Lösungen erfolgten, ist dies jedoch unbedeutend.
- **Alterungsbeständigkeit**

Die ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit verhindert eine Versprödung der Silikondichtung. Die Lebensdauer einer Mikrokapillare hängt nicht vom Altern der Silikondichtung ab. Der limitierende Faktor ist unvorsichtiges Hantieren, das zum Brechen der Kapillarenspitze führt.
- **Chemische Beständigkeit**

Die chemische Beständigkeit von Silikonkautschuk gegenüber starken Säuren und Laugen wird oft als relativ gering bezeichnet [116,117]. Solche Lösungen können auf die Dauer die Silikongrundkette zerstören (hydrolysieren). Die angegebenen Konzentrationen bei denen eine

Zerstörung stattfindet, sind aber sehr hoch. Wie Tab. A8 zeigt, ist die chemische Beständigkeit selbst bei mehrmolaren Säuren und Basen noch gut. Im Einsatz zeigen die Silikondichtungen auch nach längeren Messzeiten in aggressiven Elektrolyten nie Anzeichen (z.B. Versprödung) eines beginnenden Kettenabbaues.

Medium	Gewichts%	Molarität [M]	Beständigkeit
Salzsäure	15%	4.5	1
	38%	12.5	3
Schwefelsäure	10%	1.1	2
	30%	4	4
Salpetersäure	10%	1.8	3
	25%	4.5	4
Natronlauge	10%	2.5	1
	25%	7	2
Natriumchlorid	5.5%	1	1
	22%	5	1

Tab. A8: Beständigkeit von Silikonkautschuk in verschiedenen Lösungen

Legende:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------------|
| 1 ausgezeichnete Beständigkeit | kein Angriff |
| 2 gute Beständigkeit | Angriff nach längerer Zeit möglich |
| 3 mittlere Beständigkeit | Angriff nach längerer Zeit wahrscheinlich |
| 4 unbeständig | Angriff schon nach relativ kurzer Zeit |

- Höhe des Dichtungsringes

Die Höhe des Dichtungsringes bestimmt die Grösse der Knautschbarkeit und somit die grösstmögliche Oberflächenrauigkeit der Proben.

(Siehe Kap. 5.1.2.4 «Messen auf rauhen Oberflächen»)

5.1.2.2 Ohmscher Spannungsabfall

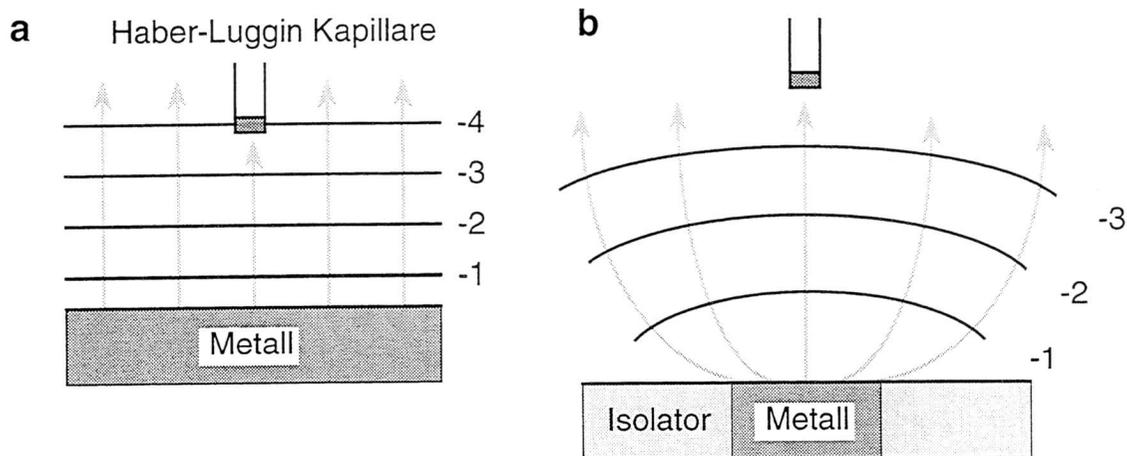
Der Elektrolytwiderstand, der sich als ohmscher Spannungsabfall auswirkt, ist gleich dem Widerstand zwischen der Oberfläche der Elektrode und der Äquipotentialfläche, die durch die Spitze der Haber-Luggin Kapillare geht.

$$U_{\Omega} = I \cdot R_{\Omega} \quad (3)$$

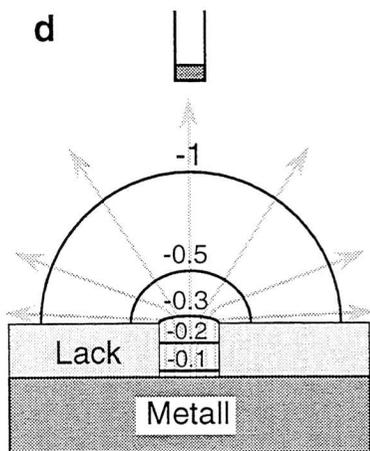
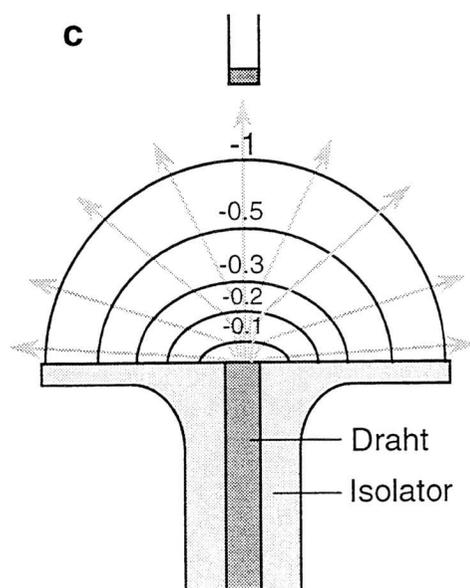
mit:	U_{Ω}	ohmscher Spannungsabfall	[V]
	I	Korrosionsstrom	[A]
	R_{Ω}	ohmscher Widerstand	[Ω]

Abb. A19 zeigt den Elektrolytwiderstand bei grossflächigen (Abb. A19a und b) und kleinflächigen (Abb. A19c und d) Elektroden sowie bei Mikrokapillaren (Abb. A19e).

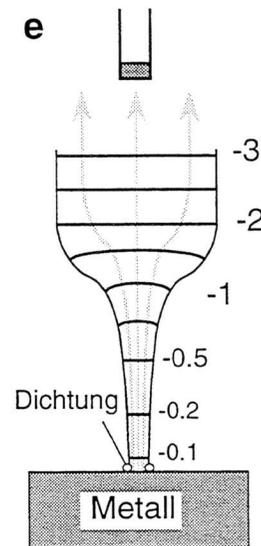
Makroelektroden



Mikroelektroden



Mikrokapillare



— Äquipotentiallinien
 - - - - - Stromlinien

Abb. A19: Vergleich des Potentialabfalls bei Makro- und Mikroelektroden, sowie Mikrokapillaren (schematisch)

- a) Metallelektrode unendlich ausgedehnt (abgeändert nach McDonald [3])
- b) endliche Makroelektrode ($\approx 1 \text{ cm}^2$) (abgeändert nach McDonald [3])
- c) Draht-Mikroelektrode (abgeändert nach Newmann [118])
- d) Fotoresist-Mikroelektrode (abgeändert nach Brunn [119])
- e) Elektrolytabgrenzung durch Mikrokapillare

Elektrolytwiderstand bei Makroelektroden und Mikroelektroden

Makroelektroden

Bei ebenen (theoretisch unendlich ausgedehnten) Makroelektroden verlaufen die Äquipotentialflächen parallel zur Oberfläche (Abb. A19a). Die Grösse des Elektrolytwiderstandes wird in diesem Fall durch den Abstand der Haber-Luggin Kapillare bestimmt:

$$R_{\Omega} = \frac{d}{\kappa \cdot A} \quad (4)$$

mit:	R_{Ω}	Elektrolytwiderstand (ohmscher Widerstand)	$[\Omega]$
	d	Abstand zwischen Elektrode und der Spitze der Haber-Luggin Kapillare	$[m]$
	κ	spezifische Elektrolytleitfähigkeit	$[\Omega^{-1} m^{-1}]$
	A	Elektrodenfläche	$[m^2]$

Gleichung 4 gilt streng genommen nur für Flächen $> 10 \text{ cm}^2$. Bei kleineren Flächen ist der experimentell bestimmte ohmsche Widerstand stets kleiner [120], da die Äquipotentialflächen nicht mehr parallel zur Oberfläche verlaufen (Abb. A19b).

Mikroelektroden

Bei ebenen Mikroelektroden (metallische Mikroscheibe in isolierender Fläche) verlaufen die Äquipotentialflächen annähernd kreisförmig (Abb. A19c). Die Geometrieverhältnisse wechseln also im Vergleich zu Makroelektroden von einer eindimensionalen, planaren zu einer dreidimensionalen, näherungsweise hemisphärischen Geometrie. Der Elektrolytwiderstand ergibt nach Newman [118]:

$$R_{\Omega} = \frac{1}{4 \cdot \kappa \cdot r} \quad (5)$$

mit:	R_{Ω}	Elektrolytwiderstand (ohmscher Widerstand)	$[\Omega]$
	κ	spezifische Elektrolytleitfähigkeit	$[\Omega^{-1} m^{-1}]$
	r	Radius der metallischen Mikroscheibe	$[m]$

Gleichung 5 gilt für Mikroelektroden, bei denen die Mikroelektrodenfläche und die viel grössere, isolierende Fläche in einer Ebene liegen, z. B. bei eingebetteten dünnen Drähten.

Bei Mikroelektroden, die nach der Fotoresisttechnik hergestellt werden, liegt die freigelegte Metallfläche nicht in der gleichen Ebene wie der isolierende

Fotolack (Abb. A19d). Aufgrund der resultierenden Randbedingungen ergeben sich für die mathematische Behandlung komplexe Probleme. Nach Brunn [119] weist die folgende, vereinfachte Berechnung des Elektrolytwiderstandes aber höchstens einen Fehler von 3% auf:

$$R_{\Omega} = R_p + R_s \quad (6a)$$

$$R_{\Omega} = \frac{d_p}{\pi \cdot \kappa \cdot r^2} + \frac{1}{4 \cdot \kappa \cdot r} \quad (6b)$$

mit:	R_{Ω}	Elektrolytwiderstand (ohmscher Widerstand)	[Ω]
	R_p	Porenwiderstand (Widerstand über der freigelegten Mikrofläche)	[Ω]
	R_s	Ausbreitungswiderstand (Elektrolytwiderstand im Elektrolytraum)	[Ω]
	d_p	Porentiefe (= Dicke des Fotoresist)	[m]
	κ	spezifische Elektrolytleitfähigkeit	[$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]
	r	Radius der freigelegten Metallfläche	[m]

Setzt man näherungsweise $\pi = 4$, erhält man Gleichung 7a. Entspricht die Dicke des Fotoresist dem Radius der freigelegten Metallfläche, ist der Elektrolytwiderstand ca. doppelt so gross wie bei einer gleich grossen Draht-Mikroelektrode (Gleichung 7b):

$$R_{\Omega} = \frac{1}{4 \cdot \kappa \cdot r} \cdot \left(\frac{d_p}{r} + 1 \right) \quad (7a)$$

$$R_{\Omega} = \frac{2}{4 \cdot \kappa \cdot r} \quad (7b)$$

mit:	R_{Ω}	ohmscher Widerstand	[Ω]
	κ	spezifische Elektrolytleitfähigkeit	[$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]
	r	Radius der freigelegten Metallfläche	[m]
	d_p	Porentiefe (= Dicke des Fotoresist)	[m]

Fazit. Der Elektrolytwiderstand bei Makroelektroden ist proportional zum Abstand zwischen Elektrode und Spitze der Haber-Luggin Kapillare. Der Elektrolytwiderstand von Mikroelektroden ist umgekehrt proportional zum Radius der (freigelegten) Metall-Mikrofläche. Da der Korrosionsstrom proportional mit der Elektrodenfläche ansteigt (ausser bei lokaler Korrosion), ist der ohmsche Spannungsabfall bei Makroelektroden immer um ein vielfaches grösser als bei Mikroelektroden.

$$R_{\Omega, \text{norm}} (\text{Makroelektroden}) \gg R_{\Omega, \text{norm}} (\text{Mikroelektroden}) \quad (8)$$

mit: $R_{\Omega, \text{norm}}$ flächennormierter Elektrolytwiderstand [$\Omega \text{ cm}^2$]

Elektrolytwiderstand bei Mikrokapillaren

Die Verhältnisse bei Mikrokapillaren liegen zwischen denen von Makroelektroden und Mikroelektroden. Aufgrund der relativ komplexen Form der Mikrokapillaren ist eine geschlossene, mathematische Lösung für die Strom- resp. Potentialverteilung nicht möglich. Der Elektrolytwiderstand lässt sich aber numerisch ermitteln. Abb. A20 zeigt die Vorgehensweise bei der Berechnung des ohmschen Widerstandes.

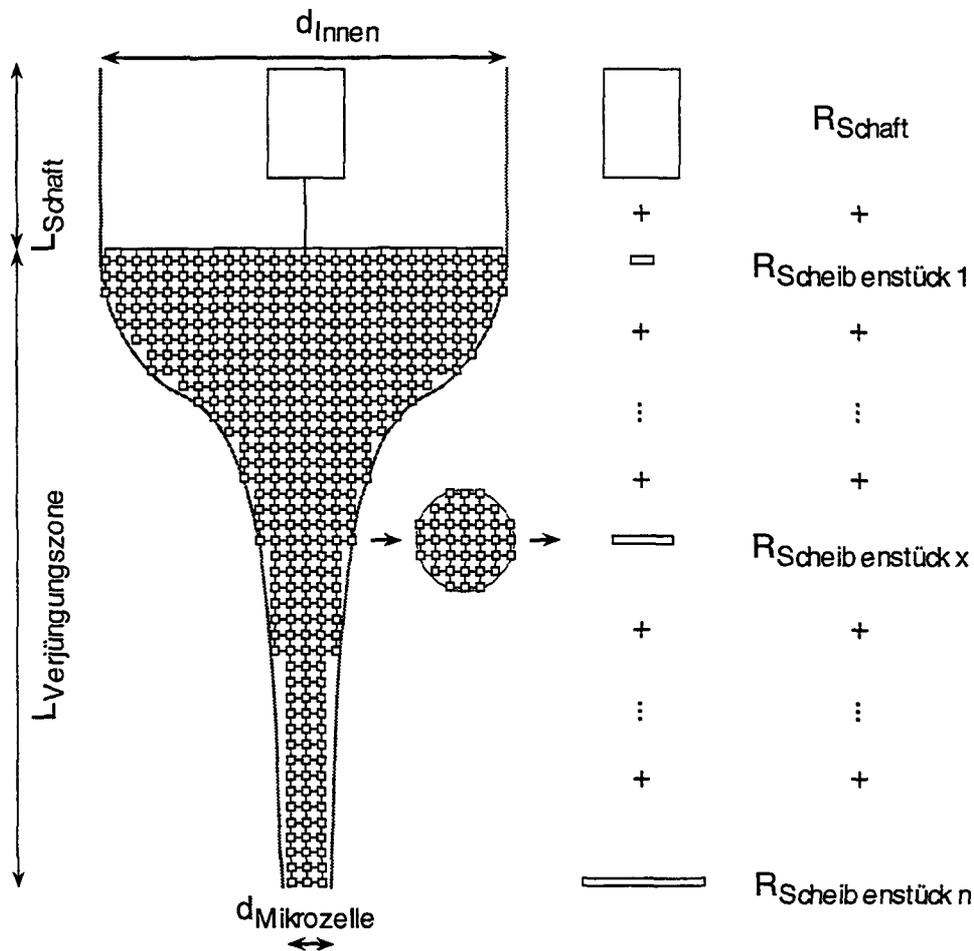


Abb. A20: Berechnungsschritte zur Ermittlung des Elektrolytwiderstandes bei Mikrokapillaren

Die Berechnung des Elektrolytwiderstandes erfolgt in 3 Schritten:

1. Der Elektrolytwiderstand innerhalb einer Mikrokapillare setzt sich aus dem Widerstand des Schafts und der Verjüngungszone zusammen:

$$R_{\Omega} = R_{\text{Schaft}} + R_{\text{Verjüngungszone}} \quad (9)$$

Während sich R_{Schaft} einfach berechnen lässt, wird $R_{\text{Verjüngungszone}}$ numerisch ermittelt. Dazu wird das Elektrolytvolumen in viele inkrementale Einzelvolumina unterteilt. Eine modifizierte Area Funktion

(inverse hyperbolische Funktion) ergibt eine gute, näherungsweise Beschreibung der Kapillarenform (Abb. A21).

Arsinhx Funktion:

$$y = \operatorname{arsinh} x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$$

Näherungsfunktion für Kapillarenform:

$$y = \operatorname{arsinh} x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 3000}) \quad (10)$$

Variation von x: $-1200 < x < 300$



Abb. A21: Form der Verjüngungszone
 schwarze Fläche: Makroaufnahme einer schwarz gefärbten Kapillarenspitze
 graue Linie: nach Gleichung (10) berechnete Kapillarenform

2. Der Elektrolytwiderstand eines Scheibenstückes ($R_{\text{Scheibenstück } x}$) wird berechnet.
3. Die Addition der Widerstände $R_{\text{Scheibenstück } 1} + \dots + R_{\text{Scheibenstück } n} + R_{\text{Schaft}}$ ergibt den Elektrolytwiderstand innerhalb der Mikrokapillare.

Dass die numerisch berechneten Elektrolytwiderstände gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen, ist aus Abb. A22 ersichtlich. Die Elektrolytwiderstände wurden mit Impedanzmessungen bestimmt. Bei Spitzendurchmessern $< 250 \mu\text{m}$ sind die flächennormierten Elektrolytwiderstände kleiner als bei Makroelektroden. Bei grösseren Durchmessern wird der Elektrolytwiderstand des Schaftes dominant; $R_{\Omega, \text{norm}}$ steigt an. Bei Korrosionsuntersuchungen an aktiv korrodierenden Werkstoffen kann der ohmsche Spannungsabfall bei grösseren Durchmessern zu hoch werden. Drei Massnahmen (Abb. A23) erlauben, den Elektrolytwiderstand zu senken:

- Kürzere Verjüngungszone

Eine kürzere Verjüngungszone senkt den Elektrolytwiderstand bei grösseren Durchmessern nur geringfügig, erschwert aber das Planschleifen der Kapillare. Deshalb wurde auf diese Massnahme weitgehend verzichtet.

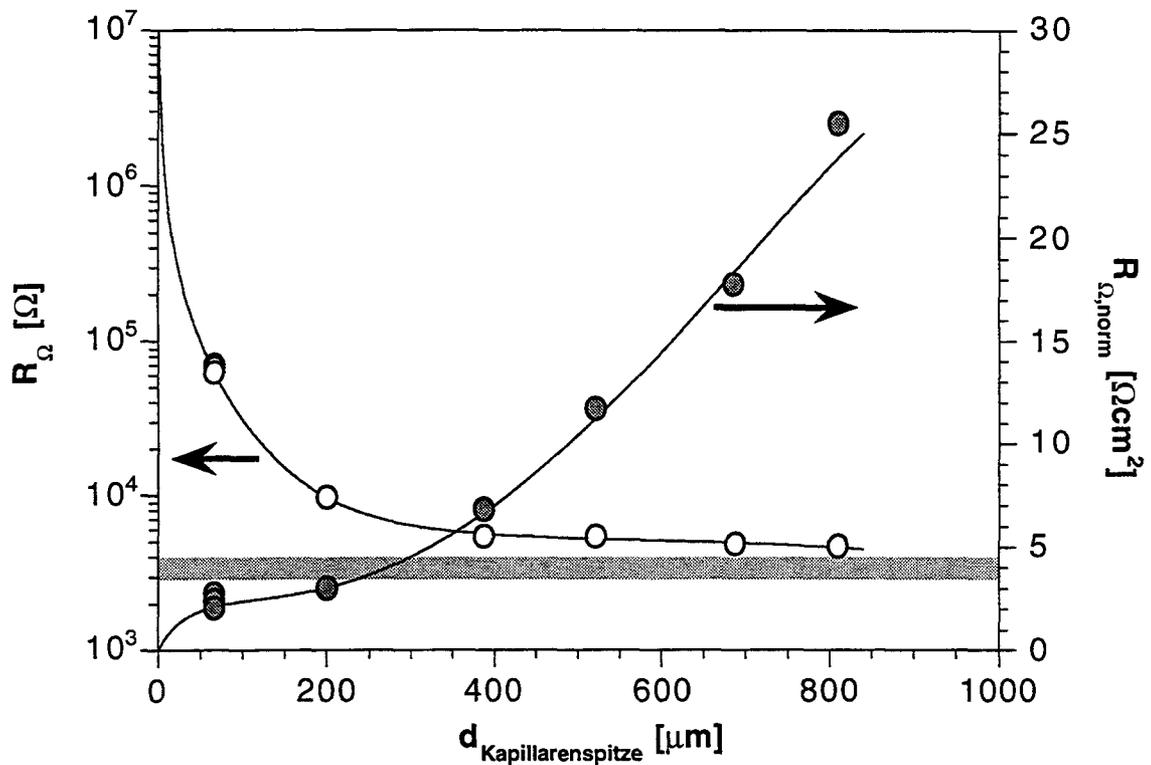


Abb. A22: Einfluss des Spitzendurchmessers auf den Elektrolytwiderstand einer dickwandigen Mikrokapillare gefüllt mit 1 M NaCl ($\kappa = 100 \text{ mS/cm}$)
 Punkte: gemessene Elektrolytwiderstände
 ausgezogene Linien: berechnete Elektrolytwiderstände
 grauer Balken: flächennormierte Elektrolytwiderstände ($R_{\Omega, \text{norm}}$) bei üblichen, grossflächigen Messungen

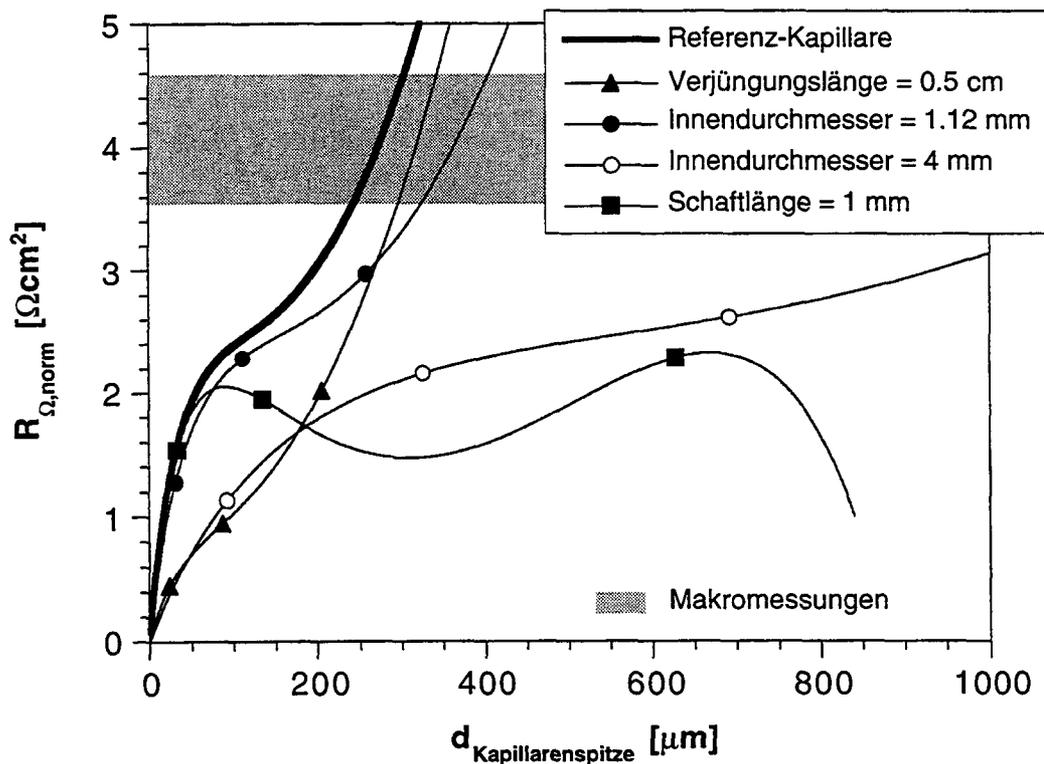


Abb. A23: Möglichkeiten den Elektrolytwiderstand bei Mikrokapillaren zu senken
 Referenz-Kapillare: dickwandige Mikrokapillare mit Innendurchmesser = 830 μm

- Größerer Innendurchmesser

Damit auch bei einem Spitzendurchmesser von $\approx 1 \text{ mm}$ $R_{\Omega, \text{norm}}$ kleiner wird als bei Makroelektroden, müsste der Innendurchmesser der Kapillare auf etwa 4 mm vergrößert werden. Der Einsatz von dünnwandigen Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 1,12 mm senkt den Elektrolytwiderstand nur unwesentlich. Deshalb wurden solche Kapillaren nur selten eingesetzt.

- Kürzere Schaftzone

Durch Verkürzen der Schaftzone kann der Elektrolytwiderstand markant gesenkt werden. Für das Befestigen der Kapillare muss die Schaftzone aber mindestens 5 mm betragen. Da für den ohmschen Widerstand nur die stromdurchflossene Elektrolytstrecke massgebend ist, kann durch Verlängerung der (nicht stromdurchflossenen) Elektrolytbrücke die «dominante» Schaftzone verkleinert werden. Das Verlängern der Elektrolytstrecke erfolgt mit Hilfe einer etwa 0,2 mm dünnen, biegsamen Kunststoffkapillare (Abb. A24). Polypropylenspitzen für Einwegspritzen lassen sich über einem Bunsenbrenner zu feinen Kapillaren ziehen. Die biegsame Kunststoffkapillare wird bis zur Verjüngungszone in die Mikrokapillare eingeführt.

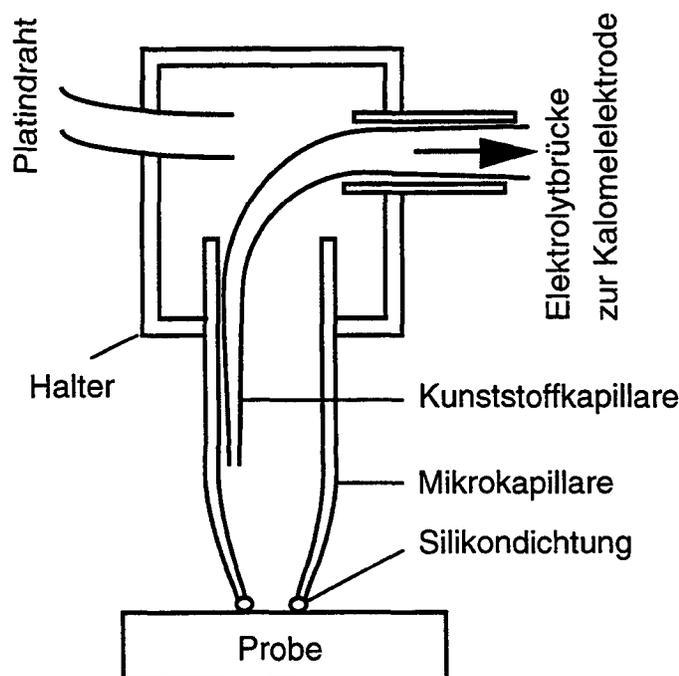


Abb. A24: Modifizierte elektrochemische Mikrozelle
Die Verlängerung der Elektrolytbrücke mit einer biegsamen Kunststoffkapillare reduziert den Elektrolytwiderstand und damit den ohmschen Spannungsabfall.

Fazit: Der Elektrolytwiderstand von Mikrokapillaren mit Spitzendurchmessern $< 250 \mu\text{m}$ liegt zwischen denen von Mikro- und Makroelektroden.

Der Elektrolytwiderstand von Mikrokapillaren mit Spitzendurchmessern $> 250 \mu\text{m}$ ist grösser als derjenige von Makroelektroden. Der Elektrolytwiderstand lässt sich aber mit Hilfe einer Kunststoffkapillare stark reduzieren. Dazu wird diese bis zur Verjüngungszone in die Mikrokapillare eingeführt.

5.1.2.3 Spaltfreiheit der Silikondichtung

Aussagekräftige Lochfrasspotentiale lassen sich nur bestimmen, wenn keine Spaltkorrosion auftritt. Die Spaltfreiheit der Silikondichtung erweist sich im Mikrometerbereich als ausgezeichnet. Daher werden auch für grossflächige Untersuchungen Silikon O-Ringe zum Abdichten der Proben eingesetzt (Abb. A25).

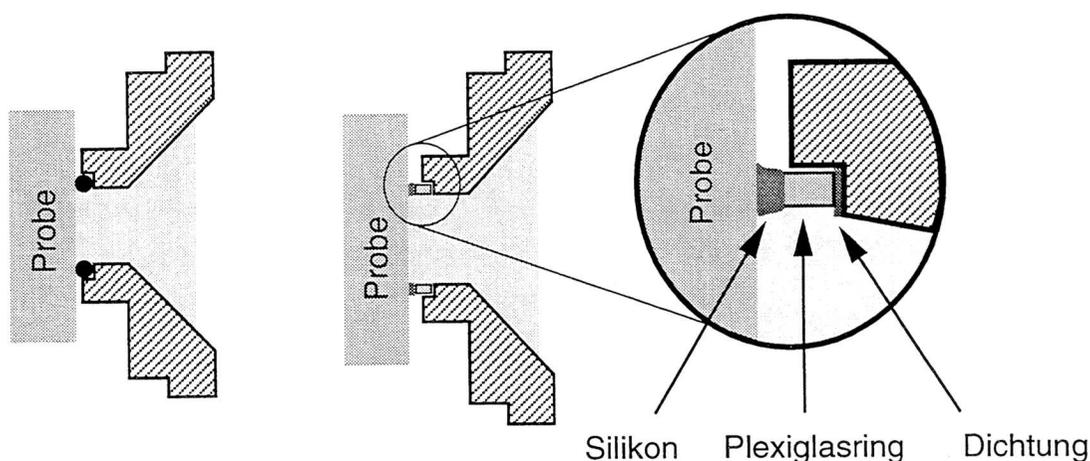


Abb. A25: Abdichtungen bei grossflächigen Korrosionsuntersuchungen
links: Abdichtung mit NBR O-Ring (NBR: Acrylnitril-Butadien-Elastomer)
rechts: Abdichtung mit Silikon O-Ring (Silikon beschichteter Plexiglasring)

Da die Lochfrasspotentiale «rostfreier» Stähle stark von der Grösse der untersuchten Fläche abhängen (Teil B Kap. 3.1.2.1), wird die Spaltfreiheit anhand von grossflächigen Messungen aufgezeigt. Am Interface O-Ring/Probe treten immer Spalten auf. Beim Messen von Stromdichte-Potentialkurven in 1 M NaCl-Lösung verursachen handelsübliche NBR O-Ringe beim «rostfreien» Stahl DIN 1.4301 Spaltkorrosion (Abb. A26). Werden dagegen Silikon O-Ringe verwendet, versagt der Stahl praktisch immer durch Lochfrass. Das Durchbruchpotential steigt von 120 mV (NBR O-Ring) auf 380 mV (Silikon O-

Ring) an. Nach den Versuchen sind auch deutlich unterschiedliche Korrosionsangriffe sichtbar.

Die weicheren Silikon O-Ringe werden beim Anpressen stärker verformt und weisen eine ungünstigere Geometrie auf. Trotzdem tritt nur selten Spaltkorrosion auf. Die stark wasserabweisende Silikonoberfläche verhindert vermutlich das Eindringen des Elektrolyten in den Spalt zwischen Probe und Dichtungsring. Eine Aufkonzentration schädlicher Chloride wird dadurch verringert oder ganz unterbunden.

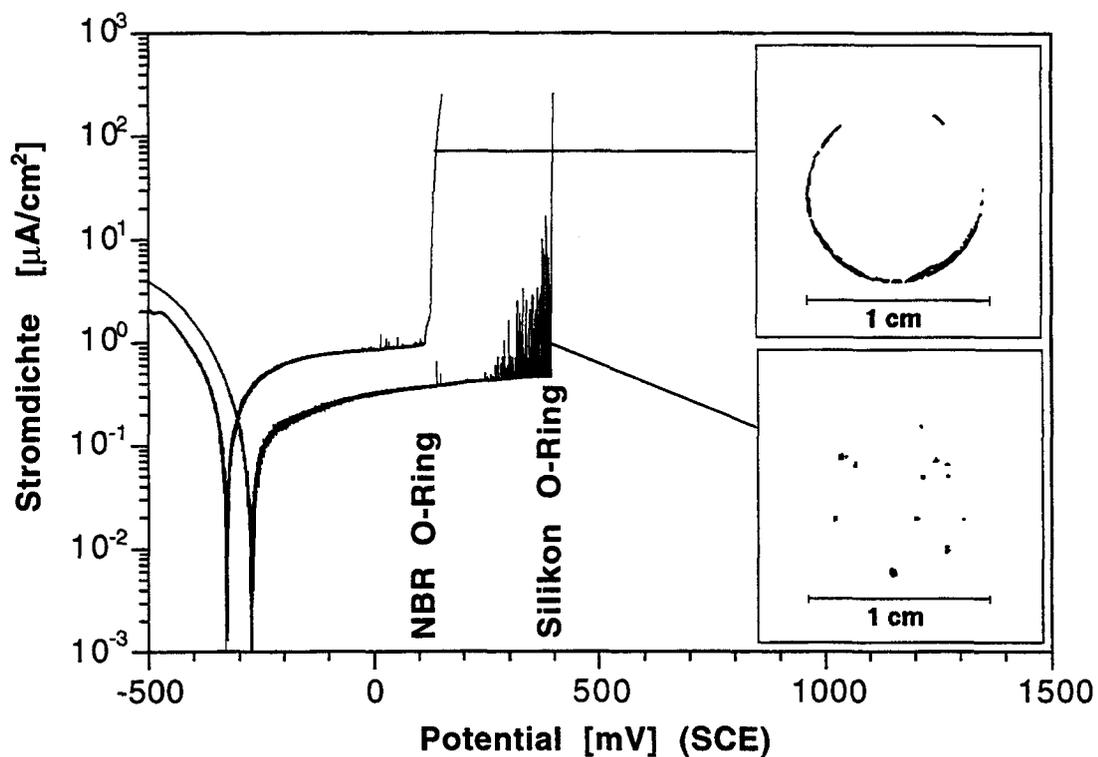


Abb. A26: Vergleich der Spaltfreiheit zwischen NBR und Silikon O-Ring (Abdichtungsring) Stromdichte-Potentialkurven des Stahls DIN 1. 4301 (0.001%S) in 1 M NaCl, $de/dt = 0.2$ mV/s; Probe geschliffen mit 1000er SiC-Papier

5.1.2.4 Messen auf rauhen Oberflächen

Oberflächen von technischen Bauteilen

Wirkliche Oberflächen

Die wirkliche Oberfläche eines Bauteiles weist immer fertigungsbedingte Abweichungen von der geometrisch idealen Oberfläche auf. Die messtechnisch erfassbare Oberfläche wird als Istoberfläche bezeichnet. Die Gesamtheit aller Abweichungen von der geometrisch idealen Oberfläche bezeichnet man als Gestaltabweichungen. Diese werden in 4 Ordnungen unterteilt:

1. Ordnung: Formabweichung



2. Ordnung: Welligkeit



3. Ordnung: Rauheit (Rillen)



4. Ordnung: Rauheit (Riefen, Schuppen)



Profile

Das Istprofil (P-Profil) stellt die Summe aller ertasteten Abweichungen dar (Abb. A27a). Das Rauheitsprofil (R-Profil) entsteht aus dem Ist-Profil durch Unterdrückung der Welligkeitsanteile (Abb. A27b).

Rauheitsmessgrößen

Die Rauheitsmessgrößen werden aus dem Rauheitsprofil ermittelt und in μm angegeben.

Der Mittenrauhwert R_a ist der arithmetische Mittelwert aller Abstände des Profils von der Mittellinie (Abb. A27b).

Die Glättungsrauhtiefe R_p entspricht der grössten Abweichung des Rauheitsprofils von der Mittellinie (Abb. A27b).

Die gemittelte Rauhtiefe R_z stellt das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen ($z_1 - z_5$) von fünf aufeinanderfolgenden Einzelstrecken dar (Abb. A27c).

Die maximale Rauhtiefe R_{max} (R_t) ist die grösste Einzelrauhtiefe, die auf der Messstrecke vorkommt (Abb. A27c).

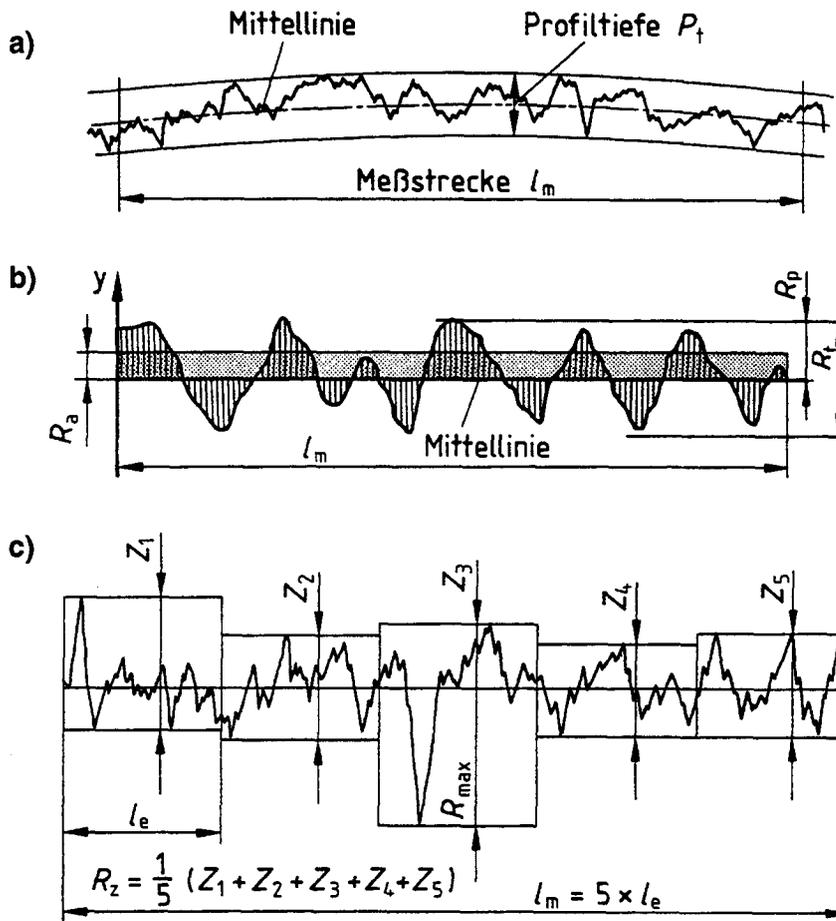


Abb. A27: Oberflächenprofile
 a) Istprofil (P-Profil)
 b) Rauheitsprofil (R-Profil)
 c) maximale und gemittelte Rauhtiefe

Fertigungsverfahren und Rauheit

Je nach Fertigungsverfahren kann die Oberflächengüte von technischen Bauteilen zwischen $R_z = 0.04 \mu\text{m}$ und $R_z \approx 1000 \mu\text{m}$ variieren (Tab. A9).

Fertigungsverfahren		gemittelte Rauhtiefe R_z [μm]																							
		0.04	0.06	0.1	0.16	0.25	0.4	0.63	1	1.6	2.5	4	6.3	10	16	25	40	63	100	160	250	400	630	1000	
Urformen	Sandformgiessen																								
	Kokillengießen																								
Umformen	Schmieden																								
	Formwalzen																								
	Ziehen																								
Trennen	Strahlen																								
	Längsdrehen																								
	Polierlappen																								

Tab. A9: Erreichbare Rauhtiefe bei verschiedenen Fertigungsverfahren (nach DIN 4766)

Zulässige Rauhtiefe bei Mikrokapillaren

Häufig ist das Korrosionsverhalten von Bauteilen oder Werkstoffen mit fertigungsbedingter Oberflächengüte von Interesse. Polierte Oberflächen, wie in der Korrosionsforschung üblich, kommen in der Praxis selten vor. Die Möglichkeit auch auf relativ rauhen Oberflächen messen zu können, ist ein grosser Vorteil von Mikrokapillaren.

Die Dicke (und somit die Knautschbarkeit) des Dichtungsringes nimmt proportional mit dem Durchmesser der Kapillarspitze zu. Dieser Durchmesser bestimmt die maximale Rauhtiefe¹ R_{\max} einer Probe (Abb. A28). Ein Vergleich mit Tab. A9 zeigt, dass schon mit 100 μm Mikrokapillaren die meisten in der Praxis vorkommenden Oberflächengüten untersucht werden können.

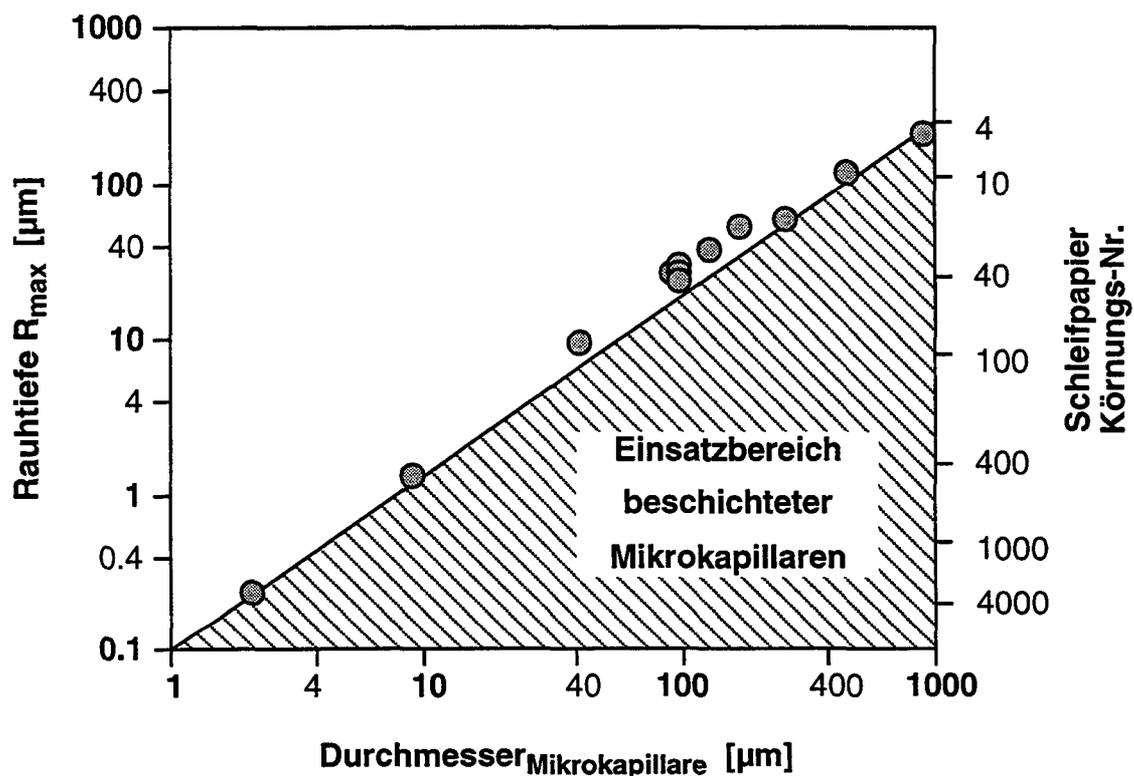


Abb. A28: Zulässige Oberflächenrauigkeiten für beschichtete Mikrokapillaren
Die maximalen Rauhtiefen (Punkte) wurden auf geschliffenen Proben und auf unterschiedlich groben Flachfeilen ermittelt.

¹ Die Rauigkeit wird heute meistens mit R_z angegeben. Für die Dichtigkeit der Silikon-dichtung ist R_{\max} und nicht R_z massgebend. Wenn die Einzelstrecken bei der R_z -Bestimmung in der Grössenordnung des Kapillardurchmessers liegen gilt aber: $R_{\max} \approx R_z$

5.2 Mikrokapillarenhalter

Bei Messungen mit Mikroelektroden bereiten vor allem Gasblasen Probleme. In ungünstigen Fällen unterbrechen diese den Stromkreislauf. Der Mikrokapillarenhalter hat neben der eigentlichen Haltefunktion noch weitere Anforderungen zu erfüllen.

- Beim Füllen des Halters mit Elektrolyt entstehen oft kleine Luftbläschen. Dringen diese während eines Experimentes in die Kapillare oder in die Elektrolytbrücke ein, unterbrechen sie den Stromkreislauf. Der Halter muss ein kräftiges Durchspülen erlauben; dadurch lassen sich die meisten Luftbläschen entfernen.
- Die bei elektrochemischen Messungen an der Gegenelektrode entstehenden Gase, müssen sich an einem «unkritischen» Ort auffangen lassen.
- Der Halter sollte durchsichtig sein. So lässt sich einfach beurteilen, ob dieser ohne Gasblasen gefüllt ist.
- Der Halter muss eine gute chemische Beständigkeit aufweisen.

Der Mikrokapillarenhalter (Abb. A29) besteht aus Plexiglas.

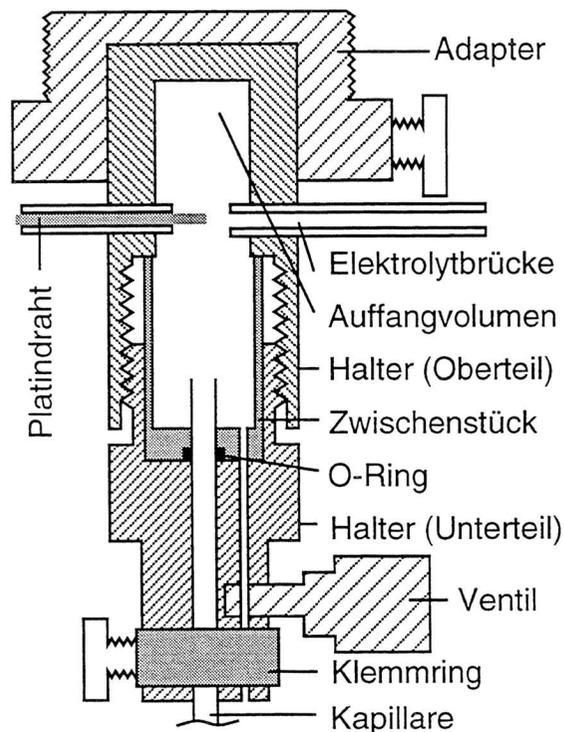


Abb. A29: Schematischer Aufbau des Mikrokapillarenhalters

Ein O-Ring, der durch ein Zwischenstück gehalten wird, dient als Dichtung. Ein Klemmring aus Aluminium verhindert ein Verschieben der Kapillare in Längsrichtung. Durch eine Bohrung lässt sich der Halter durchspülen. Ein Plexiglasventil erlaubt diese Bohrung zu schliessen. Während der Messung entstehende Gase diffundieren ins «unkritische» Auffangvolumen. Ein Adapter aus PVC ermöglicht das Anschrauben des Halters mit Kapillare an den Objektivrevolver des Metallmikroskops.

5.3 Handhabung

5.3.1 Suchen einer Messfläche

Das Befestigen der Mikrokapillare am Objektivrevolver erlaubt eine zuerst ausgewählte Stelle zu untersuchen. Aus zwei Gründen liegt die Kapillarenspitze selten exakt auf der «Objektivachse».

- Die Kapillaren weisen nach dem Ziehen eine leichte Krümmung auf.
- Da der Halter (und dessen Adapter) aus Kunststoff bestehen, ist ein absolut exaktes Befestigen nicht möglich.

Mit Hilfe einer Videokamera mit angeschlossenem Bildschirm kann beim Suchen der Messfläche die Mikrokapillare genau (auf 1 μm) positioniert werden (Abb. A30).

Vorgehensweise zu exakten Positionierung der Mikrokapillare:

1. Zuerst wird eine Stelle gesucht. (Hier als Beispiel ein Einschluss.)
2. Die Probe wird soweit verschoben, dass beim folgenden kurzzeitigen Aufsetzen der Mikrokapillare der Einschluss nicht «getroffen» wird.
3. Der beim Aufsetzen entstandene Elektrolyttropfen wird durch das Objektiv betrachtet und auf dem Bildschirm markiert.
4. Die Probe wird so verschoben, dass die gewünschte Stelle mit der Markierung übereinstimmt.
5. Die Mikrokapillare kann nun exakt auf der ausgewählten Stelle aufgesetzt werden.

Eine modifizierte Vorgehensweise ermöglicht auch Gefügeinhomogenitäten, die unter dem Lichtmikroskop nicht sichtbar sind (z.B. Korngrenzen), zu untersuchen. Die Probe wird mit einem Raster von Mikrohärteteindrücken

versehen. Die Messstellen liegen zwischen diesen Eindrücken. Nach mehreren Messungen wird die Probe geätzt. Die Ätzstrukturen zeigen die untersuchten Probenstellen. Diese Vorgehensweise hat allerdings einen Nachteil: Machen die zu untersuchenden Gefügeinhomogenitäten nur einen kleinen Bruchteil der Probenoberfläche aus, trifft die Mikrokapillare nur bei wenigen Messungen eine gewünschte Stelle.

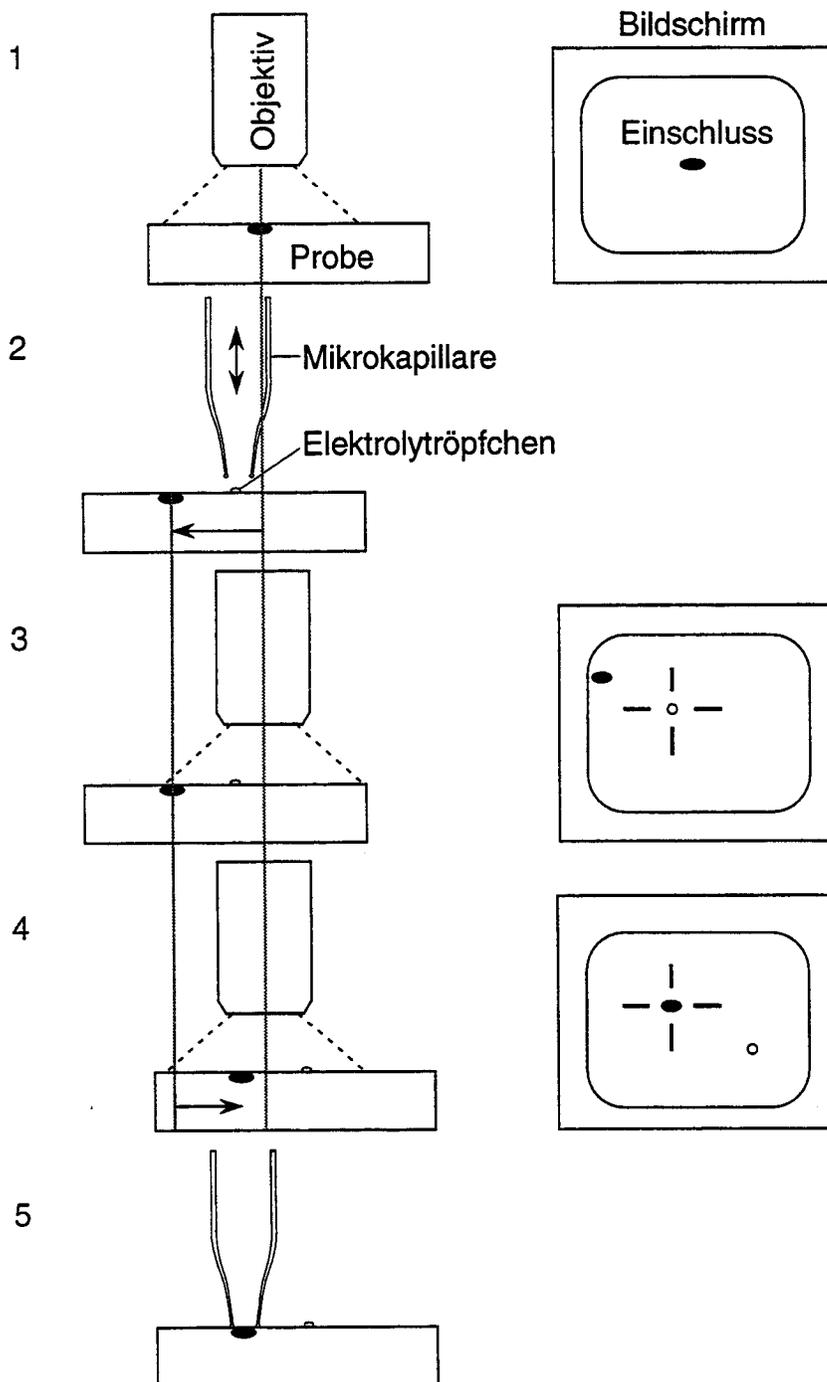


Abb. A30: Exaktes Positionieren der Mikrokapillare über einer ausgewählten Messstelle

5.3.2 Aufsetzen der Mikrokapillare

Beim Aufsetzen der Mikrokapillare auf die Probe sind zwei Punkte zu beachten:

- Immer gleiche Deformation der Silikondichtung
- Vermeiden von Temperaturschwankungen (bei Kapillaren mit kleinem Spitzendurchmesser)

Immer gleiche Deformation der Silikondichtung

Nur wenn die Silikondichtung der aufgesetzten Mikrokapillare immer die gleiche Deformation aufweist, ergeben sich reproduzierbare Untersuchungsflächen. Das Aufsetzen der Kapillare erfolgt mit Hilfe eines geneigten «Fernrohrs» (Abb. A31).

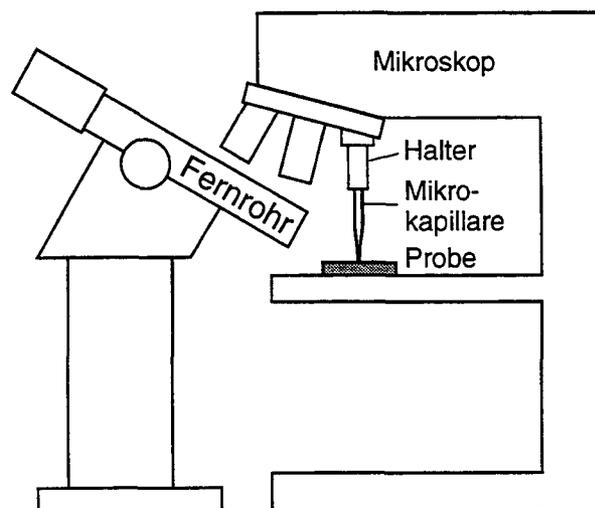


Abb. A31: Aufsetzen der Mikrokapillare auf die Probe mit Hilfe eines «Fernrohres»

Vermeiden von Temperaturschwankungen

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Mikrokapillare (Borosilicatglas), des Kapillarenhalters (Plexiglas) und des Mikroskopstativs (Aluminiumlegierung) (Abb. A31) sind unterschiedlich gross. Um ein Abheben von Kapillaren mit kleinen Spitzendurchmesser (und entsprechend kleiner Knautschzone der Silikondichtung) zu vermeiden, sollte die Umgebungstemperatur während dem Aufsetzen und der folgenden Messung möglichst konstant sein. Ist die Temperatur beim Messen um 1°C geringer als beim Aufsetzen (Erwärmung z.B. durch Beleuchtungsquelle), hebt sich die Kapillare um ca. 1.3 µm von der Probe ab (Tab. A10). Bei Kapillaren mit 10 µm Spitzendurchmesser sind Temperaturdifferenzen ab etwa 2°C problematisch. Aus diesem Grunde wurde für das Aufsetzen eine Kaltlichtbeleuchtung verwendet.

Objekt	Material	Länge l [mm]	α [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	Δl [μm]
Mikroskopstativ	Aluminium	70	≈ 20	1.4
Glaskapillare	Borosilicatglas	35	3.25	0.1
Halter	Plexiglas	35	≈ 75	2.6
Abheben	$\Delta l_{\text{Mikroskopstativ}} - \Delta l_{\text{Glaskapillare}} - \Delta l_{\text{Halter}}$			-1.3

Tab. A10: Abheben der Mikrokapillare von der Probe bei einer Abkühlung von ca. 1°C

5.3.3 Serienmessungen

Die gewählte Messanordnung erlaubt, auf einfache Weise Serienmessungen durchzuführen. Bei Serienmessungen muss die Mikrozelle nur bei der ersten Messung montiert werden. Bei den folgenden Messungen wird die Probe nach Messende abgesenkt und die Mikrozelle weggeschwenkt. Nach einem gründlichen Durchspülen der Kapillare (über die Elektrolytbrücke) kann diese an einer neuen Stelle aufgesetzt werden. Die Vorbereitungsarbeiten verkürzen sich so auf 1 - 2 Minuten. Selbst wenn die Probe vor jeder Messung zur Entfernung des Oxidfilms neu geschliffen wird, dauern die Vorbereitungsarbeiten nur etwa 5 Minuten.

6. Messen von pA- und fA-Strömen

Der Messaufbau zur Erfassung der elektrochemischen Größen bei Untersuchungen im Mikrometerbereich ist schematisch in Abb. A32 dargestellt, und in Tab. A11 sind die verwendeten Messgeräte aufgelistet.

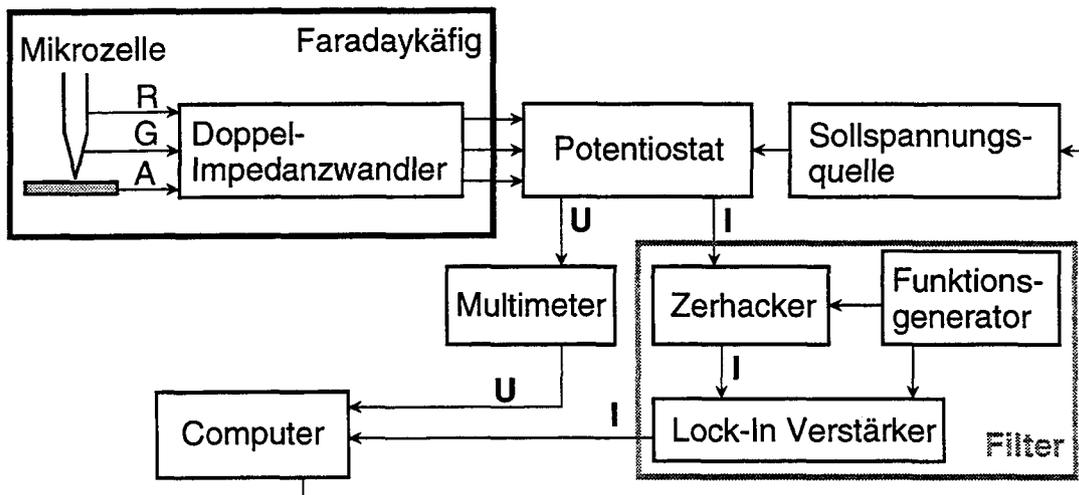


Abb. A32: Blockschema der elektronischen Komponenten der mikroelektrochemischen Messanlage

Gerät	Hersteller	Modell	Besonderes
Doppel-Impedanzwandler	Jaissle	Typ 1003	RE-Eingangsimpedanz: $10^{15} \Omega$
Potentiostat	Jaissle	IMP 83PCT-BC	Strombereich: 10 fA - 100 mA
Sollspannungsquelle	Intelligent Controls CLZ GmbH	Prodis 1/18I	rauscharm
Multimeter	Keithley	DMM 196	-
Zerhacker	Eigenbau: (E. Bleiker Elektronikdienste, ETHZ)	-	-
Funktionsgenerator	Wavetek	Modell 184	-
Lock-In Verstärker	EG&G	Modell 5210	Zweiphasen-LIA
Computer (Dos-Rechner)	Digital	Celebris 590	Geräteansteuerung über GPIB

Tab. A11: Zusammenstellung der verwendeten elektronischen Komponenten

Damit Ströme im pA- und im fA-Bereich noch sauber detektiert werden können, sind mehrere Massnahmen notwendig:

1. Gute Abschirmung gegenüber elektromagnetischen Störfeldern
2. Verwendung eines hochauflösenden, rauscharmen Potentiostaten
3. Verringerung des Signalrauschens mit Hilfe eines Lowpassfilters

Mit diesen Massnahmen wurde eine Stromauflösungsgrenze von ≈ 10 fA erreicht.

6.1 Abschirmung

6.1.1 Abschirmungen gegen verschiedene Felder

Elektromagnetische Störfelder können mit Faradaykäfigen zumindest teilweise abgeschirmt werden. Bei der Betrachtung der Wirkmechanismen von Abschirmungen für elektromagnetische Störfelder ist eine Unterscheidung von elektrischer und magnetischer Feldkomponente vorzunehmen. Elektromagnetische Felder lassen sich in ruhende und veränderliche Felder einteilen (Tab. A12)

Feld	Frequenzbereich	Feldtypen
statisch	0 Hz	<ul style="list-style-type: none"> • elektrostatische Felder • magnetostatische Felder
langsam veränderlich (quasistatisch)	0 Hz bis MHz -Bereich	<ul style="list-style-type: none"> • elektrisches Wechselfeld • magnetisches Wechselfeld
schnell veränderlich	MHz -Bereich und höher	<ul style="list-style-type: none"> • elektromagnetische Welle

Tab. A12: Einteilung elektromagnetischer Felder

Elektrostatische Felder

Auf einen leitenden Hohlkörper von genügend grosser Wandstärke ($>10 \mu\text{m}$), der sich in einem elektrostatischen Feld befindet, wirken auf die verschiebliche Ladung im Schirmmaterial Feldkräfte. Durch diese Kräfte erfolgt eine Umverteilung der Ladung, die ihr Ende findet, wenn die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke an der Schirmoberfläche gleich Null ist (Abb. A33). Das äussere Feld E_a und das Feld der verschobenen Ladungen ergänzen sich im Schirminnenen an jeder Stelle zu

Null. Bei einem homogenen fügenlosen Schirm ist die Schirmdämpfung gegenüber elektrostatischen Feldern unendlich gross.

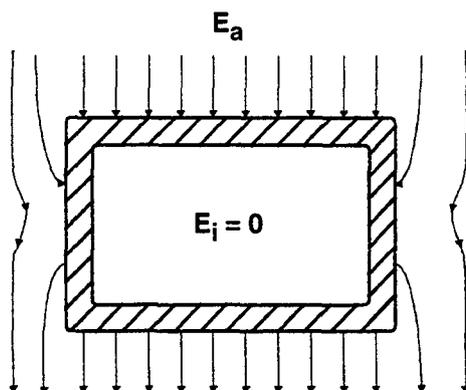


Abb. A33: Abschirmung elektrischer Felder

Magnetostatische Felder

Magnetische Feldlinien werden an der Grenzfläche von Abschirmungen gebrochen. In dickwandigen, hochpermeablen Schirmen verläuft der magnetische Fluss überwiegend in der Wand. Die magnetische Schirmwirkung ist im Gegensatz zu den elektrostatischen Feldern nicht unendlich gross. Sie ist abhängig von der Wandstärke, der Schirmoberfläche, der geometrischen Anordnung sowie der magnetischen Leitfähigkeit (Permeabilität) μ_r des Schirmmaterials (Abb. A34).

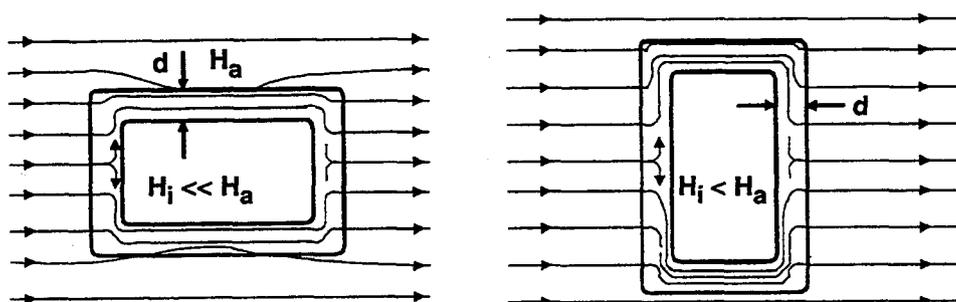


Abb. A34: Abschirmung magnetischer Felder

Der Schirmfaktor ist das Verhältnis zwischen der äusseren Störfeldstärke und der Restfeldstärke im Innern des Schirms:

$$S = \frac{H_a}{H_i} \quad (11)$$

mit:	S	Schirmfaktor	[-]
	H_a	äussere Störfeldstärke	[A m ⁻¹]
	H_i	Restfeldstärke im Innern	[A m ⁻¹]

Da S proportional zu μ_r ist, werden als Schirmmaterialien vor allem weichmagnetische Werkstoffe mit hohen Permeabilitätszahlen eingesetzt. Optimale Abschirmungen lassen sich nur mit spannungsfreien Abschirmungen erzielen [121]. Aus Halbzeug hergestellte Teile müssen nach ihrer endgültigen Formgebung noch einer sorgfältigen, aufwendigen Wärmebehandlung unterzogen werden.

Elektrische Wechselfelder

Bei elektrischen Wechselfeldern liegt ein ähnlicher Wirkmechanismus wie bei den elektrostatischen Feldern vor. Die Schirmdämpfung ist jedoch durch die eintretende Phasenverschiebung bei zunehmenden Frequenzen nicht unendlich hoch. Dieser Effekt tritt aber erst bei höheren Frequenzen auf, so dass in der Praxis von den gleichen Randbedingungen wie beim elektrostatischen Feld ausgegangen wird.

Dieser Ansatz ist aber nur bei homogenen Schirmen anwendbar. Technische Realisierungen sind immer mit Fugen und Spalten behaftet. Die einzelnen Teile sind hier nicht elektrisch miteinander verbunden und nehmen das Potential des jeweiligen Feldortes an. Die Wände zwingen dem Feld Aquipotentialflächen auf; der Schirm ist praktisch wirkungslos.

Ein annähernd wirkungsloser Schirm ist in Abb. A35a dargestellt. Es bildet sich ein schwimmendes Potential aus. Genügt bei niedrigen Frequenzen eine Kontaktierung an einzelnen Punkten, so muss bei höheren Frequenzen in wesentlich kürzeren Abständen kontaktiert werden. Die Potentialausgleichsströme müssen auf kürzesten Wegen fließen.

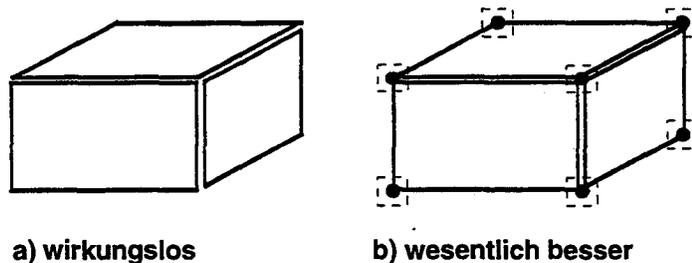


Abb. A35: Schirmung gegen elektrische Wechselfelder

Bei allseitig geschlossenen Metallschirmungen ist zur völligen Abschirmung des Inneren eine Erdung nicht erforderlich. Offene Abschirmbleche sind unbedingt zu erden.

Magnetische Wechselfelder

Ein zeitlich veränderliches Magnetfeld induziert in leitfähigen Schirmwänden Spannungen. Die fließenden Ströme erzeugen ein Magnetfeld, das dem erzeugenden Feld entgegen gerichtet ist. Die Überlagerung beider Felder führt im Schirminneren zu einem resultierenden Feld mit geringer Feldstärke.

Der Schirmmechanismus von magnetischen Wechselfeldern läuft im wesentlichen durch den Stromfluss in der Schirmwand ab. Eine Unterbindung von Spalten und Fugen ist unbedingt notwendig. Es ist nicht ausreichend, einige Punkte zu verbinden, sondern die Inhomogenitäten sind vollständig niederohmig kurzzuschliessen (Abb. A36).

Mit Erhöhung der Leitfähigkeit des Schirmmaterials vergrößern sich die induzierten Schirmströme, und die Schirmdämpfung steigt. Nichtferromagnetische Schirmmaterialien erzielen somit in quasistatischen Magnetfeldern mit wachsender Frequenz steigende Schirmwirkungen.

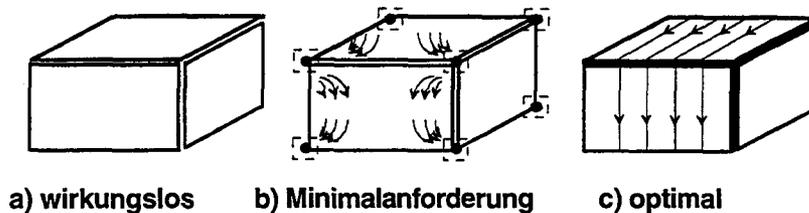


Abb. A36: Schirmung gegen magnetische Wechselfelder

Elektromagnetische Wellen

Bei elektromagnetischen Wellen ist das elektrische und magnetische Feld miteinander gekoppelt. Deshalb tritt auch ein elektrisches Rückwirkungsfeld auf. Der Schirm strahlt eine elektromagnetische Welle ab. Zur Berechnung der Schirmwirkung sind die Maxwell'schen Gleichungen heranzuziehen.

6.1.2 Eingesetzte Abschirmungen

Elektromagnetischen Störfeldern, die in Laborräumen auftreten, sind hauptsächlich statische oder sich langsam veränderliche Felder (vor allem 50 Hz Netzbrummen). Es sind Abschirmungen gegen solche Felder einzusetzen.

Abschirmung elektrischer Felder

Elektrostatistische Felder sowie elektrische Wechselfelder lassen sich durch Faradaykäfige praktisch vollständig abschirmen. Nach Theorie müssen solche Käfige nicht aus Vollblech bestehen. Lochbleche zeigen die gleiche Abschirmwirkung, solange die Lochgrösse kleiner als die halbe Wellenlänge ist und der Abstand zur Käfigwand nicht zu klein gewählt wird. Bei Maschengeflechten lässt die gute Schirmwirkung erst oberhalb 30 MHz nach [121].

Zu Beginn dieser Arbeit wurden zwei verschiedene, geerdete Faradaykäfige unter den gleichen Laborbedingungen getestet:

- Faradaykäfig aus Kupfer-Vollblech
- Faradaykäfig aus Stahl-Lochblech

Mit einem rauscharmen Potentiostaten (Kap.5.2 «Potentiostat») wurde ein 10 G Ω -Widerstand ausgemessen, der in der Mitte des Käfig plaziert war. Die Ströme wurden mit einem x-t-Schreiber registriert. Abb. A37a zeigt einen Zyklus der angelegten Spannung sowie die zu erwartende Stromantwort im pA- und fA-Bereich. Wie die gemessenen Ströme (Abb. A37b und c) verdeutlichen, ist im Gegensatz zur Theorie die Schirmwirkung des Kupferblech-Faradaykäfigs bedeutend besser als diejenige des Stahlblech-Faradaykäfigs. Die im Kupferkäfig bei normalem Laborbetrieb gemessene Kurve weist keine Störungen auf, während Personenbewegungen bei der «Stahlkäfig-Messung» erhebliche Störungen verursachen.

Als Folge wurde die Messanlage in einem Faradaykäfig aus 3 mm dickem Kupferblech aufgebaut.

Abschirmung magnetischer Felder

Im Vergleich zu elektrischen Störfeldern lassen sich magnetische Störfelder weniger einfach abschirmen. Auf einen zweiten «inneren» Faradaykäfig aus weichmagnetischem Werkstoff wurde verzichtet. Dafür wurden für sämtliche Anschlüsse möglichst kurze und magnetisch abgeschirmte BNC-Kabel verwendet. Durchgeführte Testmessungen wiesen bei normalem Laborbetrieb keine Störungen mehr auf.

Fazit: Mit den eingesetzten Abschirmungen lassen sich selbst fA-Ströme bei normalem Laborbetrieb störungsfrei messen.

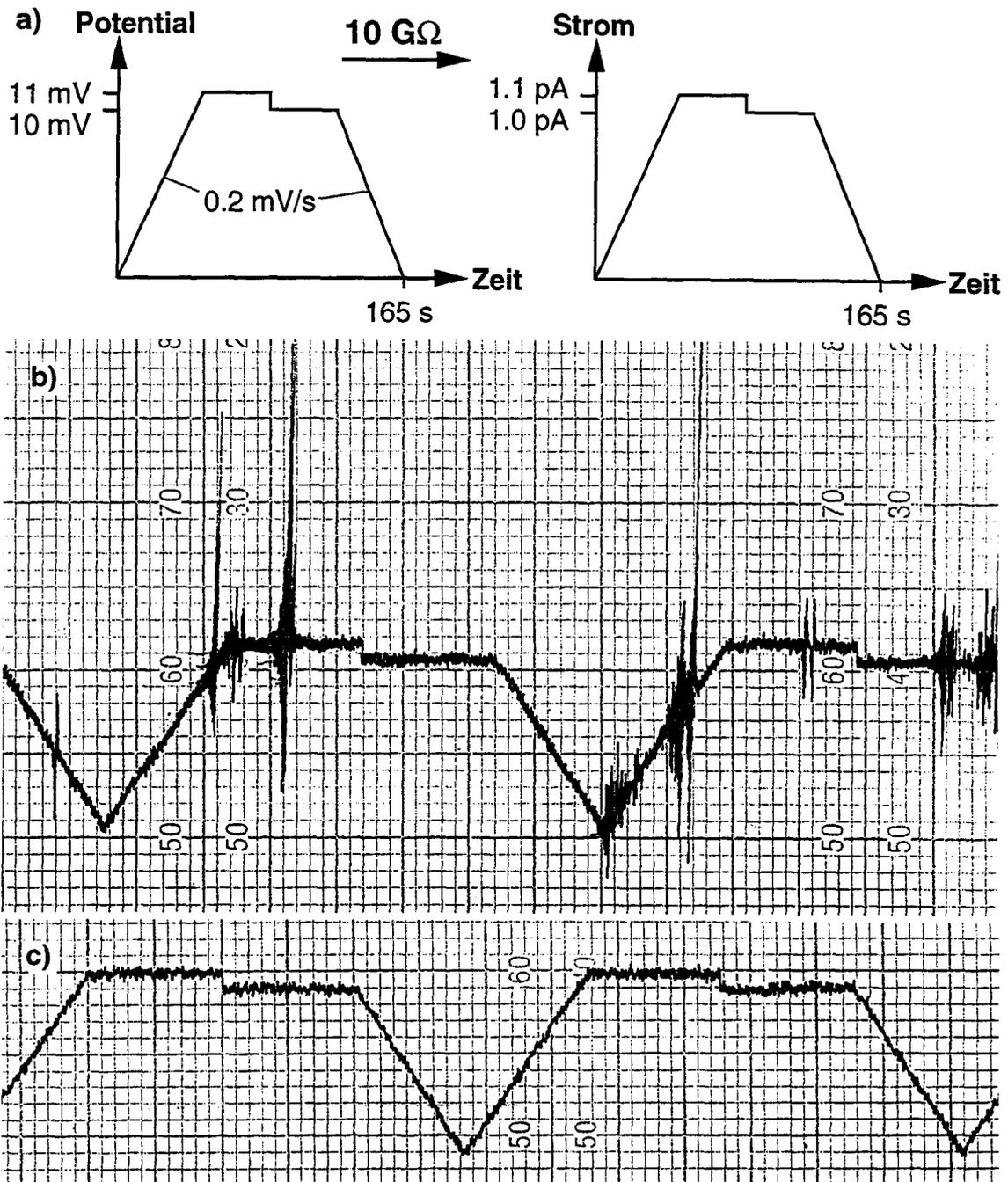


Abb. A37: Vergleichstest zwischen Kupfer-Vollblech- und Stahl-Lochblech-Faradykäfig unter Laborbedingungen

- a Sollspannungsverlauf und erwartete Stromantwort des $10\text{ G}\Omega$ -Widerstands
- b gemessener Stromverlauf des $10\text{ G}\Omega$ -Widerstands im Stahl-Faradaykäfig
- c gemessener Stromverlauf des $10\text{ G}\Omega$ -Widerstands im Kupfer-Faradaykäfig

6.2 Potentiostat

Für alle mikroelektrochemischen Messungen wurde ein rauscharmer, batteriebetriebener Jaissle Potentiostat verwendet, der Ströme bis in den fA-Bereich regeln kann.

Es handelt sich um einen modifizierten Potentiostaten des Typs 1002T-NC, der einen speziellen Operationsverstärker enthält. Dieser wird auch für Rauschmessungen eingesetzt. Dadurch wurde die Stromauflösungsgrenze von 50 pA auf ca. 10 fA verbessert. Da Rechner gesteuerte Geräte mit einer Clock (Taktgeber) ausgerüstet sind, werden Störsignale (Rauschen) «eingeschleppt». Aus diesem Grund handelt es sich beim verwendeten Potentiostaten um ein rein analoges Gerät. In Kombination mit dem verwendeten Doppel-Impedanzwandler ergibt sich ein Eingangswiderstand von $10^{15} \Omega$ und ein Eingangsstrom von unter 10 fA. Ein rauscharmer Signalgenerator dient als Sollspannungsquelle.

6.2.1 Auflösungs-grenze

Soll die Stromauflösungsgrenze eines Potentiostaten bestimmt werden, muss bei Testmessungen neben dem Eigenrauschen des Potentiostaten auch das thermische Rauschen (Johnson Rauschen) der verwendeten Testwiderstände berücksichtigt werden¹. Es gilt:

$$U_{\text{RMS}} = \sqrt{4kTR\Delta\nu} \quad (12a)$$

$$U_{\text{RMS}} \sim \sqrt{R} \quad (12b)$$

$$I_{\text{RMS}} = \sqrt{4kT \frac{1}{R} \Delta\nu} \quad (13a)$$

$$I_{\text{RMS}} \sim \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (13b)$$

mit:	U_{RMS}	Effektivwert des Spannungsrauschens	[V]
	I_{RMS}	Effektivwert des Stromrauschens	[A]
	k	Boltzmann-Konstante	[J K ⁻¹]
	T	Temperatur	[K]
	$\Delta\nu$	Frequenzbandbreite	[s ⁻¹]
	R	Widerstand	[Ω]

¹ Selbst bei «idealen» Widerständen lässt sich thermisches Rauschen nicht vermeiden. Das Eigenrauschen von realen Widerständen ist immer grösser als das thermische Rauschen. Bei grösserem Stromfluss müssen auch noch andere Rauschkomponenten berücksichtigt werden. Werden (fast ideale) Metallfolien-Widerstände verwendet und ist der Stromfluss klein, kann in erster Näherung das Eigenrauschen des Widerstandes dem thermischen Rauschen gleichgesetzt werden.

Der Effektivwert (ausgedrückt als RMS-Wert; RMS = Root Mean Square) des Spannungsrauschens nimmt mit der Wurzel des Widerstandswertes zu, während der Effektivwert des Stromrauschens um den gleichen Faktor abnimmt. Je hochohmiger ein Widerstand ist, desto kleiner ist sein Stromrauschen. Deshalb wurden speziell hergestellte $10\text{ G}\Omega$ ($10^{10}\ \Omega$) Metallfolien-Widerstände verwendet. Abb. A38 zeigt den Sollspannungsverlauf und den gemessenen Stromverlauf einer Testmessung.

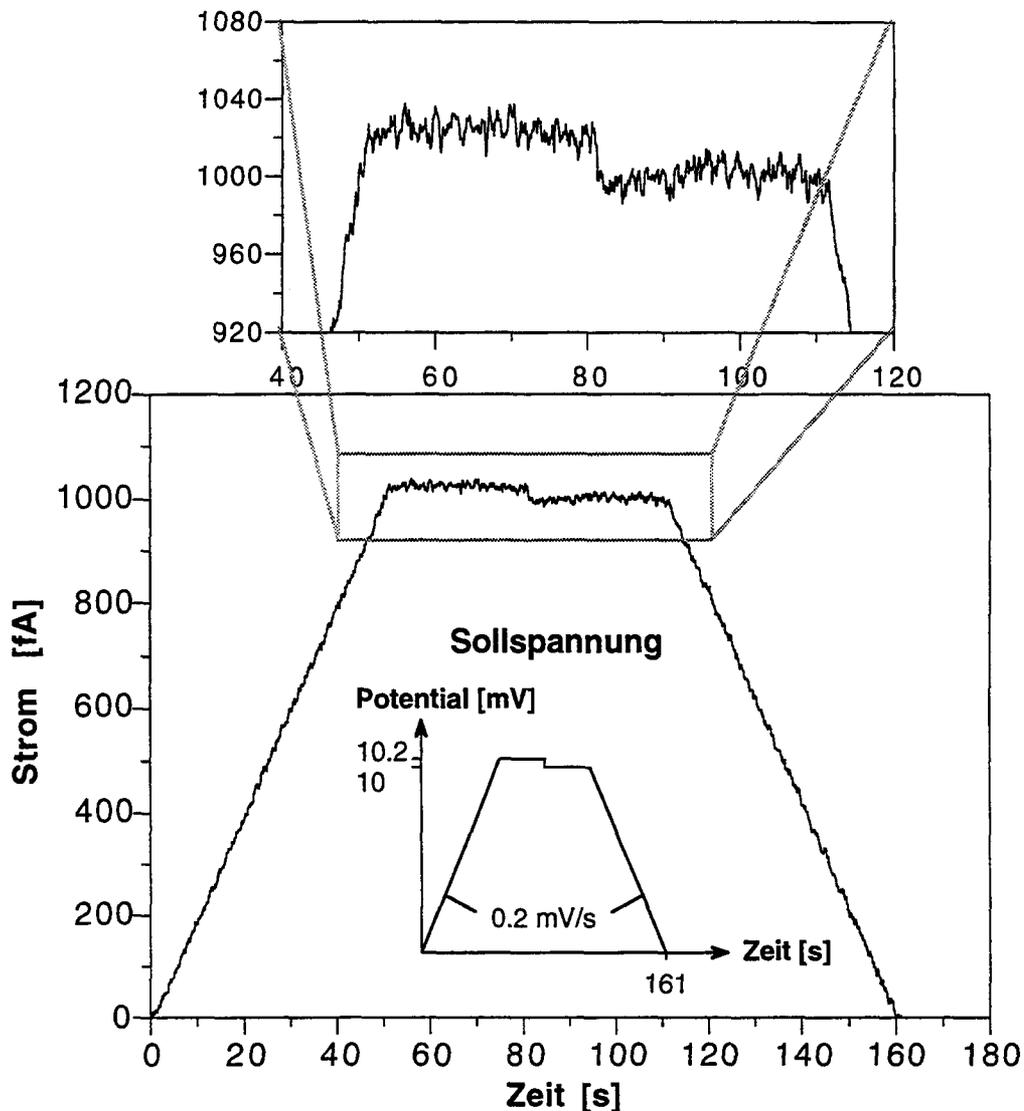


Abb. A38: Stromauflösungsvermögen des Potentiostaten
Die Testmessung erfolgte mit einem $10\text{ G}\Omega$ -Widerstand. Der 20 fA Stromsprung bei 81 s verdeutlicht die hohe Stromauflösung von ca. 10 fA.

Der Potentialvorschub der beiden Rampen beträgt $0,2\text{ mV/s}$. Dieser Vorschub wird auch beim Messen von Stromdichte-Potentialkurven verwendet. Der Stromsprung bei 81 s beweist, dass die Auflösungsgrenze bei 20 fA noch nicht erreicht ist. Die Stromauflösung des Potentiostaten beträgt ca. 10 fA. Das

Stromrauschen I_{RMS} der beiden Plateaux (Sollspannung 10 mV und 10.2 mV) beträgt ca. 5.5 fA. Das Messen des Stromverlaufes erfolgte mit einem 10 Hz-Lowpassfilter (Kap. 6.3 «Lowpassfilter mit Lock-In Technik»). Die Messfrequenz betrug 10 Hz.

6.2.2 Fehlstrommessung

Fehlströme des Potentiostaten oder des Doppel-Impedanzwandlers können Messungen im fA-Bereich verfälschen.

Zur Charakterisierung der Messeinrichtung wurde das Fehlstromverhalten vermessen. Dazu wurden bei offenem Messelektrodeneingang die Eingänge der Referenz- und Gegenelektrode kurzgeschlossen. Der gemessene Fehlstrom zeigte ein schwach ohmsches Verhalten gekoppelt mit einer leicht kapazitiven Umladung (Abb. A39). Die Spannungsabhängigkeit des Fehlstroms beträgt 5 fA/V. Der kapazitive Umladungsstrom beträgt 5 fA. Der Potentialbereich der durchgeführten Messungen war stets kleiner als 2 V. Da der Fehlstrom nicht grösser als das Stromauflösungsvermögen von ca. 10 fA ist, war keine Korrektur notwendig.

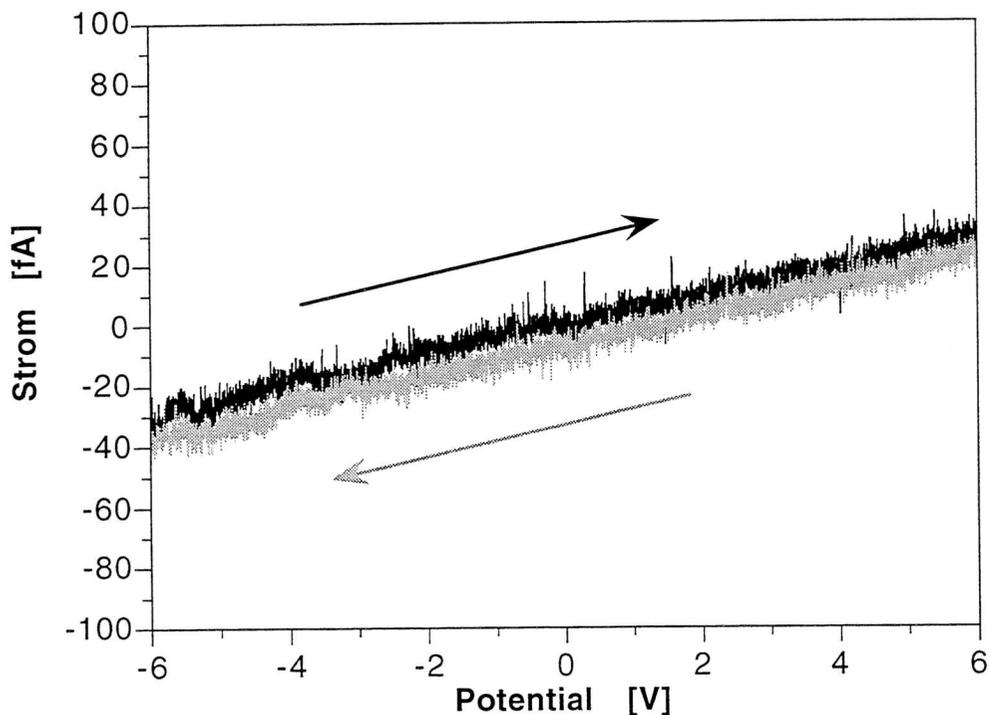


Abb. A39: Fehlstrom des Strommesskreises (Potentiostat mit Doppel-Impedanzwandler) als Funktion der angelegten Sollspannung; $de/dt = 10 \text{ mV/s}$

6.3 Lowpassfilter mit Lock-In Technik

Trotz Abschirmung lassen sich Störeinflüsse nicht immer vollständig unterdrücken. Der Einsatz eines Lowpassfilters für μV DC-Spannungen erlaubte, die noch vorhandenen Störungen (vorwiegend 50 Hz) des Messsignals weiter zu verringern. Das Messsignal ist ein Gleichspannungssignal, das proportional zum fließenden Strom ist. Die Amplitude kann zwischen 100 nV und 10 V variieren¹. Da die zur Verfügung stehenden DC-Filter nicht in der Lage waren, Gleichspannungssignale im μV -Bereich sauber zu verarbeiten, wurde ein selbst entwickelter Filter verwendet. Der Filter basiert auf der Lock-In Technik (Abb. A40).

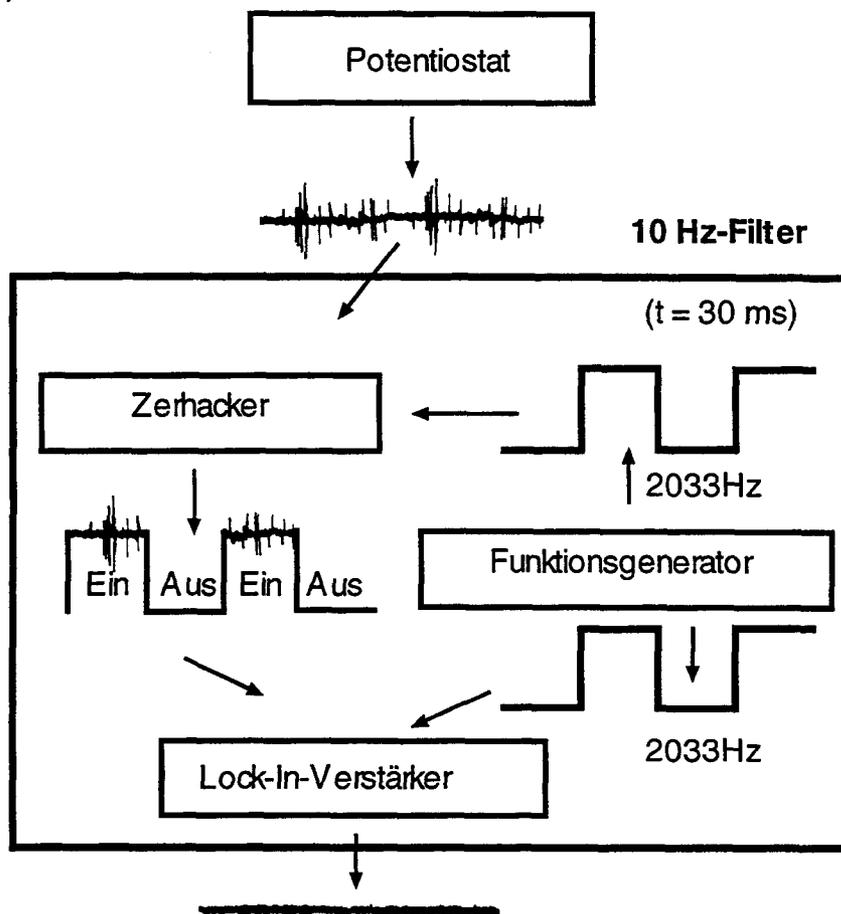


Abb. A40: Funktionsprinzip des verwendeten, auf der Lock-In Technik basierenden Lowpassfilters

¹ Vor einer Messung wird am Potentiostaten ein geeigneter Strombereich eingestellt. Um Offset-Ungenauigkeiten und Umschaltpeaks zu vermeiden, wird dieser während der Messung konstant gehalten. Da bei Stromdichte-Potentialkurven der Korrosionsstrom um 6 bis 7 Zehnerpotenzen variieren kann, beträgt der Spannungsbereich des Ausgangssignals ebenfalls 6 bis 7 Zehnerpotenzen.

Die Lock-In Technik erlaubt Wechselspannungen bestimmter Frequenz aus einem verrauschten Signal zu verstärken und herauszufiltern. Dabei liegt als Ausgangssignal eine zur Amplitude proportionale und zeitlich gemittelte Gleichspannung vor. Das Messsignal des Potentiostaten wird mit einem Zehner elektronisch in ein Wechselspannungssignal umgewandelt. Die Zehner-Frequenz (2033 Hz) dient dem Lock-In Verstärker gleichzeitig als Referenzsignal. Durch die Wahl dieser relativ hohen Frequenz und einer Zeitkonstante von 30 ms können auch Ereignisse wie Stromtransienten, die eine Lebensdauer im Bereich von 0.1 s haben, erfasst werden.

6.4 Messprogramm

Die Datenerfassung erfolgte mittels eines selbst geschriebenen Programms. Als Programmiersprache wurde Quick-Basic 4.5 (von Microsoft) gewählt. Auf Einzelheiten des umfangreichen Programms wird hier nicht näher eingegangen. Nur zwei wichtige Punkte, in denen das Programm von kommerziellen Programmen abweicht, werden erwähnt:

- Registrieren des Korrosionsstroms mit optimierter Bereichsumschaltung

Für die Datenerfassung (Digitalisierung analoger Signale) werden heutzutage normalerweise 12 Bit (4096 Punkte) oder 14 Bit (16'384 Punkte) seltener 16 Bit (65'536 Punkte) AD-Wandler verwendet. Da die Ströme bei Stromdichte-Potentialkurven um mehr als den Faktor 10^7 variieren können, sind Bereichsumschaltungen unumgänglich. Bei Potentiostaten mit Computerinterface wird meistens der Strombereich angepasst; bei der hier beschriebenen Messtechnik wird der Bereich des Lock-In Verstärkers (Filter) angepasst. Bereichsumschaltungen verursachen immer Störungen. Um solche messtechnisch bedingte Strompeaks zu vermeiden, ist die Datenerfassung nach jedem Umschaltvorgang für eine gewisse, gerätespezifische Zeit zu unterbrechen.

Jedes Messsignal ist mit einem Signalrauschen behaftet. Liegt der Mittelwert des Messsignals im Bereich eines Umschaltwertes kann das Rauschen bei Potentiostaten mit automatischer Bereichsumschaltung ein ständiges Hin- und Herschalten zwischen zwei Bereichen bewirken. Bei schneller Datenerfassung kommt es entweder zu «Datenlücken» oder die Messdaten weisen Störsignale auf.

Deshalb werden als Umschaltkriterien mehrere berechnete Mittelwerte herangezogen. Ein ständiges Umschalten lässt sich wirkungsvoll unterdrücken. Bei der Parametereingabe kann der Benutzer bis zu vier «Mittelwertbildner» definieren, mit denen sich die Bereichsumschaltung steuern lässt. Jedem «Mittelwertbildner» werden eine Integrationszeit sowie ein oberer und unterer Schwellwert zugeordnet. Überschreitet der, während der Integrationszeit berechnete Mittelwert den oberen Schwellwert, schaltet der Lock-In Verstärker in den nächst grösseren Bereich. Umgekehrt führt ein Unterschreiten des unteren Schwellwertes zu einem Umschalten in den nächst kleineren Bereich. Die Verwendung mehrerer «Mittelwertbildner» erlaubt, die Bereichsumschaltung zu optimieren.

- Darstellen der Messdaten in linearer und halblogarithmischer Form

Computer gesteuerte Messanlagen haben neben vielen Vorteilen den Nachteil, dass der Benutzer nicht das selbe «Gefühl» für das zu untersuchende System entwickelt, wie bei rein analogen Messanlagen. Durch den Zwang die Bereichsumschaltung sowie die Datenerfassung manuell durchzuführen, werden bei analogen Geräten mehr Details wahrgenommen. Dies wird bei Computer gesteuerten Anlagen durch eine halblogarithmische Bildschirmdarstellung, wie bei Stromdichte-Potentialkurven allgemein üblich, noch verstärkt. Halblogarithmische Graphen erlauben zwar einen sehr grossen Strombereich darzustellen, verlieren aber stark an Detailinformationen.

Die gleichzeitige Darstellung der Messdaten in halblogarithmischer und linearer Form verringert diesen Nachteil. Während der halblogarithmische Graph die ganze Stromdichte-Potentialkurve zeigt, wird in der linearen Darstellung der jeweils aktuelle Potentialbereich vergrössert wiedergegeben. Diese gewählte Darstellungsform erlaubt, die ablaufenden Prozesse (z.B. Stromtransienten) besser zu verfolgen.

7. Testmessungen an einem realen System

Die folgenden Testmessungen zeigen die Möglichkeiten der neu entwickelten Messtechnik sowie die Vorteile von mikroelektrochemischen Untersuchungen. Im weiteren geben sie erste Hinweise über den Flächeneinfluss von einzelnen Messgrößen. Bei diesen Messungen wurde die Mikrokapillare an zufälligen Probestellen aufgesetzt. Die folgenden Größen werden mit grossflächigen Messungen verglichen:

- Passivstromdichte
- Stromtransientenaktivität
- Lochfrasspotential
- Signal-Rauschverhältnis

Die Abb. A41 und A42 zeigen vergleichend Makro- und Mikromessungen des «rostfreien» Stahls DIN 1.4301 (0.003% S) in 1 M Na₂SO₄- und in 1 M NaCl-Lösung. In den Abb. A41 sind potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven und in den Abb. A42 potentiostatische Sprungversuche dargestellt¹. Der Durchmesser der Makro-Messfläche beträgt 1 cm und derjenige der Mikro-Messfläche 100 µm. Das Flächenverhältnis ist 1:10'000.

Ein Vergleich zwischen Makro- und Mikro-Messungen ergibt:

- Passivstromdichte (Abb. A41 und A42)

Messtechnische Artefakte würden vor allem die sehr kleinen Passivströme der Mikromessungen verfälschen. Die Passivstromdichte zeigt dann ein flächenabhängiges Verhalten [97]. Berücksichtigt man die Tatsache, dass in neutralen Lösungen die Passivstromdichte schon bei grossflächigen Messungen bis zu etwa 100% variieren kann, weisen die Makro- und Mikrokurven eine erstaunlich gute Übereinstimmung auf.

¹ Stahlzusammensetzung und Versuchsdurchführung: Siehe Teil B Kap. 2

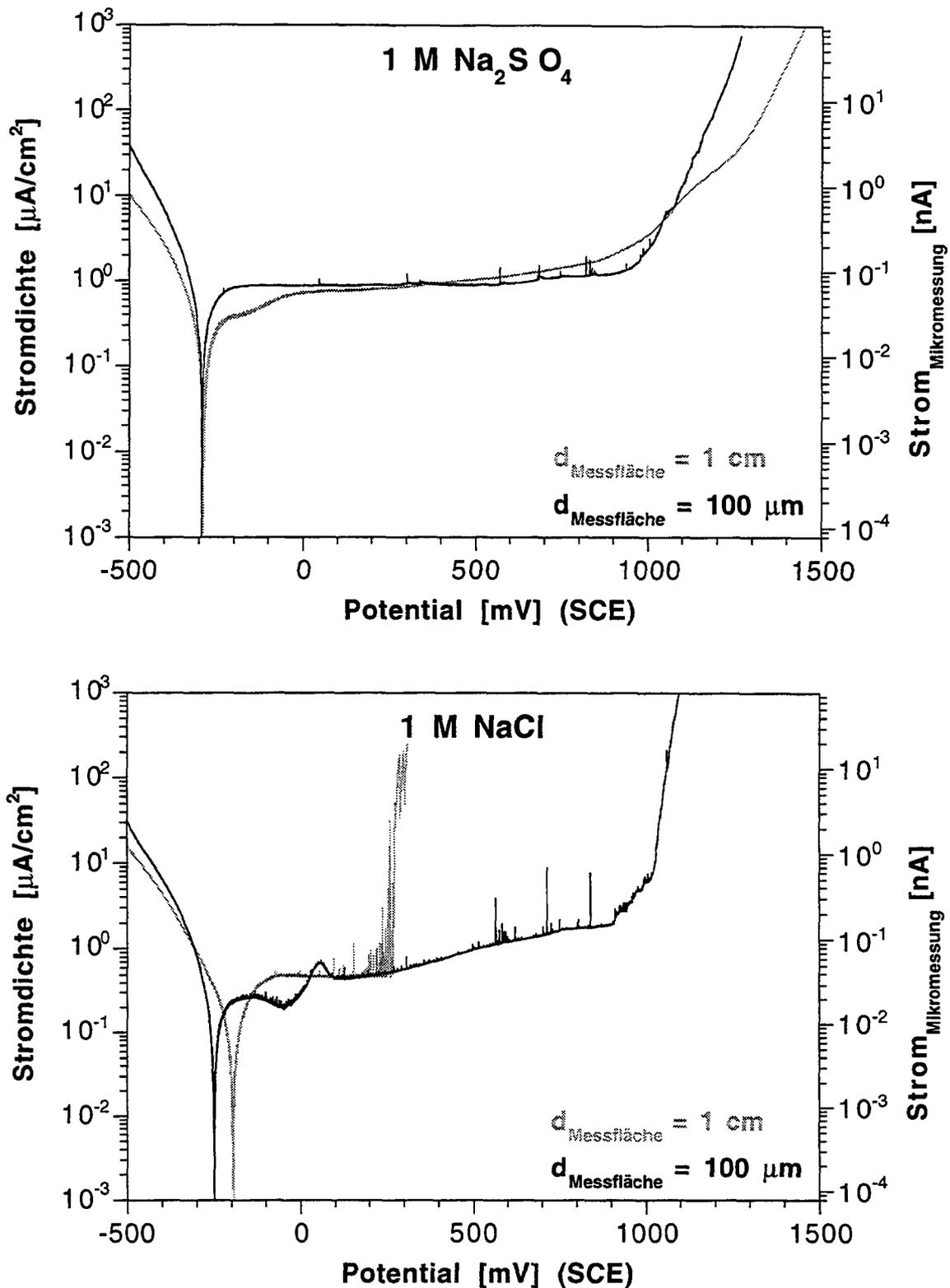


Abb. A41: Stromdichte-Potentialkurven des Stahls DIN 1.4301 in 1 M Na₂SO₄ und in 1 M NaCl
 $d\epsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe geschliffen mit 1000er SiC; zufällige Messstelle
 Die grossflächigen Messungen sind grau, die kleinflächigen schwarz dargestellt.

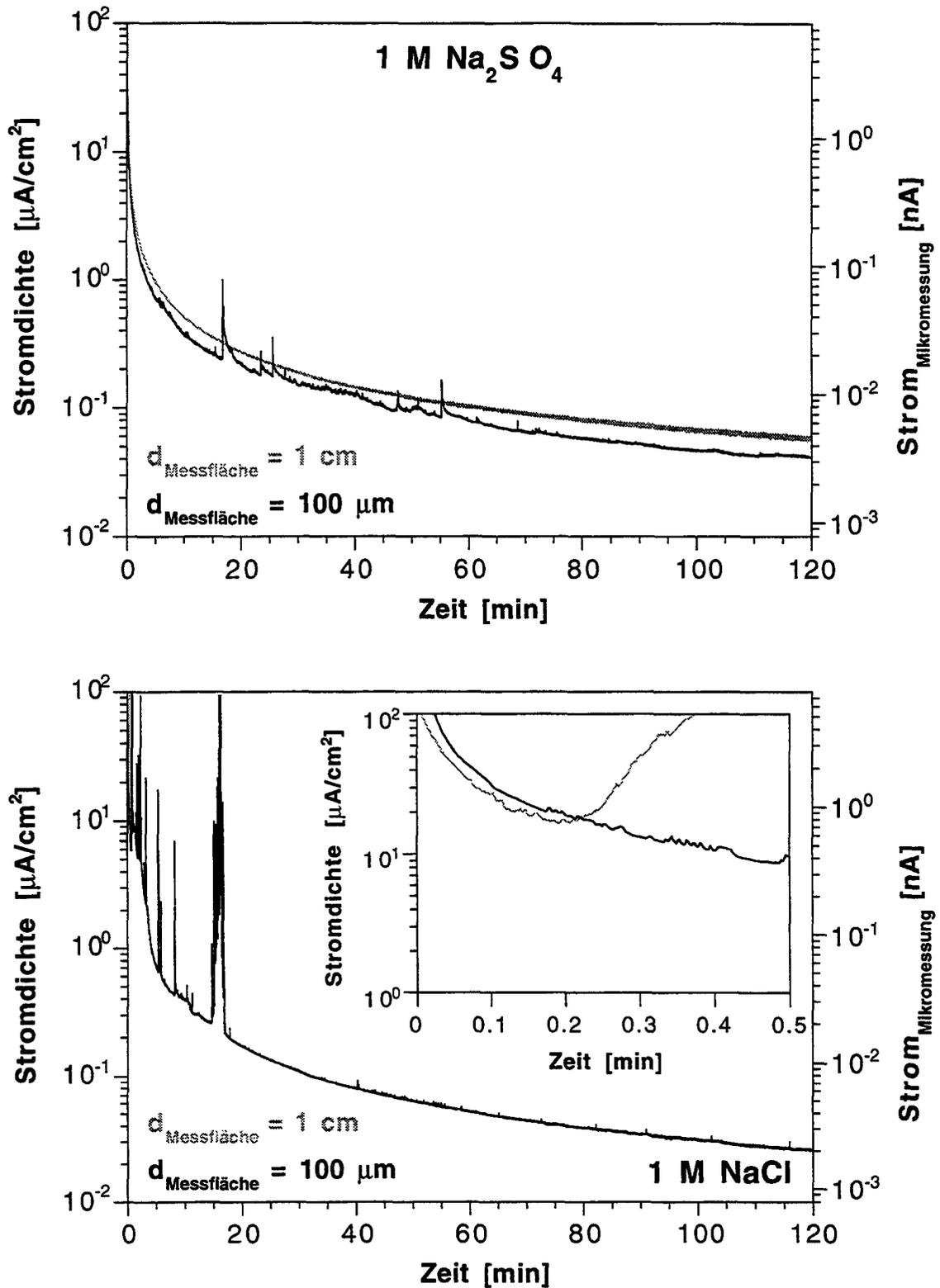


Abb. A42: Potentiostatische Sprungversuche des Stahls DIN 1.4301 in 1 M Na₂SO₄ und in 1 M NaCl
 Potential = +300 mV; Probe geschliffen mit 1000er SiC; zufällige Messstelle
 Die grossflächigen Messungen sind grau, die kleinflächigen schwarz dargestellt.

- Stromtransientenaktivität (Abb. A41 und 42)

Unerwartet und im Unterschied zu den makroskopischen Messungen weisen in der chloridfreien Na_2SO_4 -Lösung auch die mikroskopischen Messungen Stromtransienten ("Mikrotransienten") auf. Bei Wiederholungsmessungen variierte die Anzahl der Mikrotransienten zwischen 10 und 100. Die Grösse schwankte zwischen 0.2 pA und ca. 30 pA. Diese Mikrotransienten gehen bei grossflächigen Messungen im Rauschen unter oder tragen zu diesem bei. Berechnet man die Anzahl der Transienten, die auf einer Fläche von 1 cm² im Potentialbereich zwischen 100 und 1000 mV auftreten, so kommt man auf 100'000 - 1'000'000.

In NaCl-Lösung nimmt die Anzahl und die Grösse der Mikrotransienten zu. In diesem Elektrolyt weisen auch grossflächige Messungen Stromtransienten auf.

- Lochfrasspotential (Abb. A41 unten und A42 unten)

In 1 M NaCl ist das Lochfrasspotential der grossflächigen Stromdichte-Potentialkurve um mehr als 600 mV tiefer als dasjenige der kleinflächigen (Abb. A42). Der Anstieg des Lochfrasspotentials bei kleinerer Messfläche zeigt sich auch bei potentiostatischen Messungen (Abb. A34). Während bei grösseren Flächen schon nach wenigen Sekunden stabiler Lochfrass auftritt, beobachtet man im Mikrobereich nur metastabilen Lochfrass.

- Signal-Rauschverhältnis (Abb. A41 und 42)

Der Informationsgehalt von Messwerten hängt stark vom Signal-Rauschverhältnis ab. Das Signal-Rauschverhältnis ist definiert als das Verhältnis zwischen Signalleistung und Rauschleistung:

$$\frac{S}{N} \quad (14)$$

S	Signalleistung	[W]
N	Rauschleistung	[W]

Je grösser dieses Verhältnis ist, desto mehr Details lassen sich aus einer Kurve herauslesen. Bei Transientenmessungen wird ein verrauschter Grundstrom mit herausragenden Stromtransienten erfasst. Abb. A43 zeigt einen vergrösserten Ausschnitt der Stromdichte-Potentialkurve von Abb. A41 in linearer Darstellung.

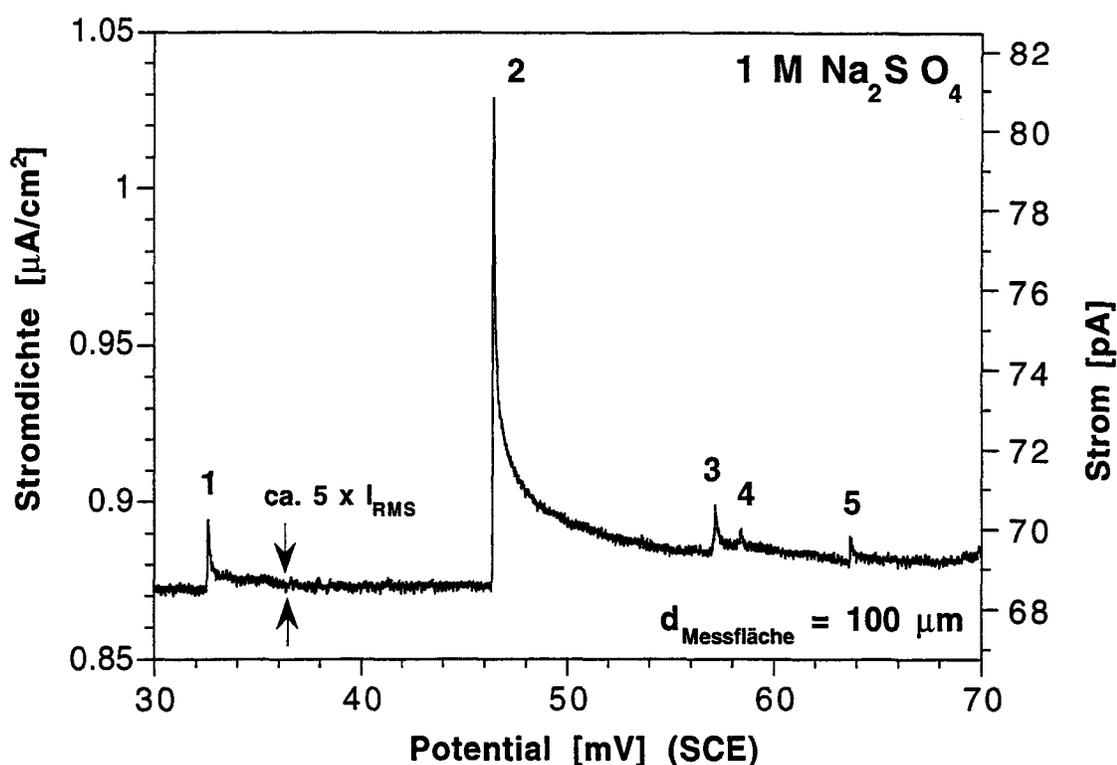


Abb. A43: Potentialbereich mit Mikrotransienten (Stahl DIN 1.4301 in 1 M Na₂SO₄)
Dargestellt ist ein Ausschnitt der Stromdichte-Potentialkurve von Abb. A41

Transienten lassen sich nur detektieren, wenn sie eindeutig grösser als das Stromrauschen sind. So heben sich die Transienten 1 bis 3 noch eindeutig vom Rauschen ab. Die «Transienten» 4 und 5 tun das nicht mehr. Für die Erkennung von Transienten ist weniger der Effektivwert des Rauschens als viel mehr der sogenannte peak-to-peak Rauschwert I_{p-p} ausschlaggebend. Das peak-to-peak-Rauschen entspricht dem, was man von Auge als Rauschbandbreite bezeichnen würde. Statistisch betrachtet enthält das Fünffache von I_{RMS} mehr als 99% des peak-to-peak Rauschens [122]. Deshalb gilt üblicherweise:

$$I_{p-p} \approx 5 \cdot I_{RMS} \quad (15)$$

mit: I_{p-p} peak-to-peak Rauschstrom [A]

I_{RMS} Effektivwert des Stromrauschens [A]

(RMS = Root Mean Square)

Bei verschiedenen Potentialen resp. Zeiten wurde das Stromrauschen (I_{RMS}) für unterschiedliche Messflächen bestimmt. In beiden Versuchslösungen verschlechtert eine Verkleinerung der Messfläche das Signal-Rauschverhältnis nicht. Für das Stromrauschen gilt:

$$I_{RMS} \sim \text{Messfläche}^x \quad \text{mit: } 1 < x < 1.1 \quad (16)$$

Das Stromrauschen von potentiostatischen Messungen in 1 M Na₂SO₄-Lösung ist in Abb. A44 dargestellt. Die Rauschwerte wurden 2 Stunden nach Messbeginn ermittelt. Ausgewertet wurden Kurvenbereiche ohne grössere Transienten. Die ausgewählten Bereiche umfassten jeweils 5'000 Messpunkte. Bei konstanten Stromdichten nehmen die Ströme linear mit der Fläche ab. Da auch das Stromrauschen praktisch linear mit der Fläche abnimmt, wird die kleinste Messfläche nicht durch das Stromrauschen, sondern durch das Auflösungsvermögen des Potentiostaten bestimmt.

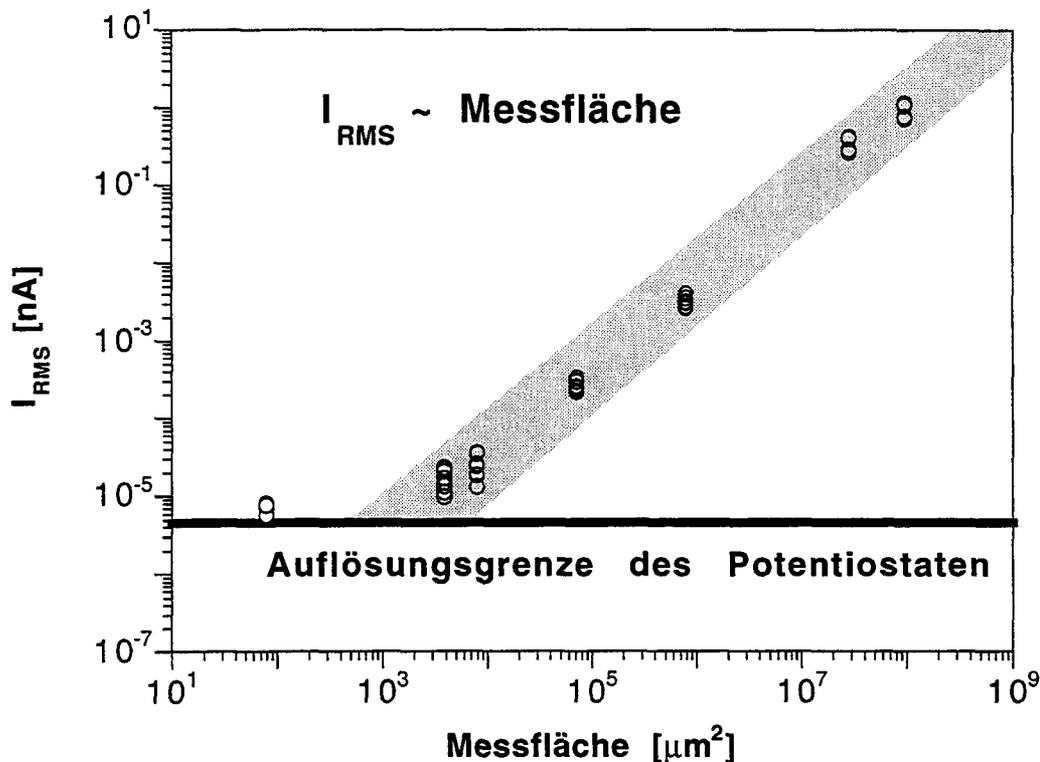


Abb. A44: Abhängigkeit des Stromrauschens von der Messfläche (Stahl DIN 1.4301 in 1 M Na₂SO₄ bei + 300 mV). Die Rauschwerte wurden 2 Stunden nach Messbeginn ermittelt.

Fazit: Bei mikroelektrochemischen Messungen nehmen die Passivströme linear mit der Fläche ab. Dies führt zu flächenunabhängigen Stromdichten. Eine Flächenreduzierung bewirkt auch eine lineare Abnahme des Stromrauschens (I_{RMS}). Das Signal-Rauschverhältnis ist ebenfalls flächenunabhängig. Die starke Abnahme des Stromrauschens erlaubt Vorgänge zu detektieren, die bei grossflächigen Messungen im Rauschen untergehen. So lassen sich bei «rostfreien» Stählen metastabile Ereignisse auch in chloridfreien Lösungen erfassen.

Im Gegensatz zur allgemeinen Meinung handelt es sich beim Lochfrasspotential um eine flächenabhängige Werkstoffkenngrösse.

8. Zusammenfassung

Die schon existierenden mikroelektrochemischen Messtechniken eignen sich nur bedingt für Untersuchungen von Lochinitiierungsvorgängen auf passiven Werkstoffen. Ohne Spaltkorrosion lassen sich nur Proben mit hoher Oberflächengüte testen. Bei diesen Techniken wird entweder eine grossflächige Probe mit einer Mikrosonde abgetastet, oder die Probe wird modifiziert, d.h. verkleinert.

In dieser Arbeit wurde ein grundsätzlich anderer Weg beschritten; die elektrochemische Zelle wurde verkleinert. Die entwickelte Mikrozelle besteht aus einer mit Elektrolyt gefüllten Mikrokapillare. Bei der Herstellung wurden gezogene Glaskapillaren an der Spitze plangeschliffen und anschliessend mit einem kaltaushärtenden Silikonkautschuk beschichtet. Der ausgehärtete Silikon verhindert als Dichtung ein Auslaufen des Elektrolyten. Die Mikrozelle wird wie ein Objektiv an einem Mikroskop befestigt und die Probe auf dem Mikroskoptisch montiert. Diese Messanordnung erlaubt, eine Messstelle mit wählbarer Vergrösserung zu suchen. Nach Drehen des Objektivrevolvers kann die Kapillare an der entsprechenden Stelle aufgesetzt werden. Bei Mehrfachmessungen wird die Probe zwischen zwei Experimenten abgesenkt, verschoben und die durchgespülte Mikrozelle an der neuen Messstelle aufgesetzt. Im Vergleich zu makroskopischen Messungen ist der Aufwand für Probenpräparation und die Versuchsdurchführung etwa gleich gross, für Serienmessungen sogar geringer.

Die Vorteile der entwickelten Messtechnik beruhen hauptsächlich auf den guten Eigenschaften des Silikondichtungsringes. Die grosse Verformbarkeit erlaubt, auch Proben mit praxisnahen, rauen Oberflächen zu untersuchen. Dass selbst bei grosser Oberflächenrauigkeit nie Spaltkorrosion auftritt, ist auf die hydrophoben Eigenschaften des verwendeten Silikons zurückzuführen.

Der ohmsche Spannungsabfall nimmt im Vergleich zu anderen mikroelektrochemischen «Messtechniken» mit kleiner werdender Messfläche weniger stark ab. Der Elektrolytwiderstand des Kapillarschafts macht sich besonders negativ bemerkbar. Der ohmsche Spannungsabfall ist bei Mikrokapillaren mit einem Spitzendurchmesser unter 250 μm kleiner als bei grossflächigen

Messungen. Über 250 μm wird er grösser. Die stromdurchflossene Elektrolytstrecke lässt sich aber mit Hilfe von biegsamen Kunststoffkapillaren stark verkleinern. Der ohmsche Spannungsabfall wird dadurch reduziert.

Bei mikroelektrochemischen Messungen bewegen sich die Korrosionsströme nicht mehr im nA- und μA -Bereich sondern im fA- und pA-Bereich. Eine Stromauflösungsgrenze von ca. 10 fA wurde durch die Kombination mehrerer Massnahmen erreicht:

- Gute Abschirmung gegenüber elektromagnetischen Störfeldern
- Verwendung eines hochauflösenden, rauscharmen Potentiostaten
- Verringerung des Signalrauschens mit Hilfe eines Lowpassfilters

Der wohl entscheidende Vorteil von mikroelektrochemischen Messungen ist das stark reduzierte Stromrauschen. Testmessungen zeigten, dass dieses linear mit der Messfläche abnimmt. Somit lassen sich auch kleinste Transienten von Lochinitiationsprozessen erfassen, die bei grossflächigen Messungen im Stromrauschen untergehen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher und J. Robinson
Instrumental Methods in Electrochemistry
New York: Ellis Horwood Limited, (1985).
- [2] R. E. White, J. M. Bockris, B. E. Conway und E. Yeager
Experimental Methods in Electrochemistry
Vol. 8, New York: Plenum Press, (1984).
- [3] D. D. McDonald
Transient Techniques in Electrochemistry
New York: Plenum Press, (1977).
- [4] H. Kaesche
Die Korrosion der Metalle
3. Auflage, Berlin: Springer Verlag, (1990).
- [5] B. E. Wilde und E. Williams
The Use of Current/Voltage Curves for the Study of Localized Corrosion and Passivity
Breakdown on Stainless Steel in Chloride Media
Electrochim. Acta **16** (1971) 1971-1985.
- [6] W. Schwenk
Theory of Stainless Steel Pitting
Corr. **20** (1964) 129-130.
- [7] G. Herbsleb und W. Schwenk
Elektrochemische Untersuchung der Lochkorrosion austenitischer CrNi-Stähle mit rd.
0 bis 4 Gew.-% Mo unter besonderer Berücksichtigung der Messverfahren und der
Messschaltung
Werkst. u. Korr. **26** (1975) 5-18.
- [8] T. Shibata und T. Takeyama
Stochastic Theory of Pitting Corrosion
Corr. **33** (1977) 243-251.
- [9] L. Stockert
Metastabile Lochfrasskorrosion: Neue Erkenntnisse über Loch- und Spaltkorrosions-
phänomene hochlegierter Stähle
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 8632, (1988).
- [10] H. Böhni und L. Stockert
Die Bedeutung der metastabilen Lochkorrosion bei hochlegierten Stählen
Werkst. u. Korr. **40** (1989) 63-70.

- [11] G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler und H. Böhni
Metastable Pitting of Stainless Steel
Corr. **43** (1987) 429-436.
- [12] D. E. Williams, C. Westcott und M. Fleischmann
Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels II. Measurement and Interpretation of Data at Constant Potential
J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 1804-1811.
- [13] A. M. Riley, D. B. Wells und D. E. Williams
Initiation Events for Pitting Corrosion of Stainless Steel?
Corr. Sci. **32** (1991) 1307-1313.
- [14] P. Pistorius
Stability and Metastability of Corrosion Pits on Stainless Steel
Dissertation University of Cambridge, (1991).
- [15] P. C. Pistorius und G. T. Burstein
Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel in Chloride Solution Containing Dilute Sulphate
Corr. Sci. **33** (1992) 1885-1897.
- [16] L. Jansen
Pitting Corrosion of Stainless Steel; The Role of Inclusions and the Effect of Surface Deformation
Dissertation TU Delft, (1993).
- [17] C. Gabrielli, F. Huet und M. Keddam
Investigation of Metallic by Electrochemical Noise Techniques
Proc. Conf. Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, M. G. S. Ferreira, C. A. Melendres (eds), Kluwer Academic Publishers (1991) 135-190.
- [18] R. Morach
Zur Entstehung lokaler Korrosionsangriffe auf passiven Metallen, Metastabile Korrosionsprozesse und ihre Einflussgrößen bei nichtrostenden, austenitischen Stählen
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 10677, (1994).
- [19] T. Handa, Y. Miyata und H. Takazawa
An Analysis of the Current Fluctuations During Pit Initiation in Stainless Alloys
Corrosion Engineering (Japan) **38** (1989) 567-574.
- [20] M. Hashimoto, S. Miyajima und T. Murata
A Stochastic Analysis of Potential Fluctuation During Passive Film Breakdown and Repair on Iron
Corr. Sci. **33** (1992) 885-904.
- [21] J. R. Scully, S. T. Pride, H. S. Scully und J. L. Hudson
Some Correlations Between Metastable Pitting and Pit Stabilization in Metals
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion II, P. M. Natishan, R. G. Kelly, G. S. Frankel, R.C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. **95-15** (1996) 15-29.

- [22] G. T. Burstein und S. P. Mattin
The Nucleation and early Stages of Growth of Corrosion Pits
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion II, P. M. Natishan, R. G. Kelly, G. S. Frankel, R.C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. **95-15** (1996) 1-14.
- [23] D. T. Sawyer und J. J. L. Roberts
Experimental Electrochemistry for Chemists
New York: Wiley (Interscience), (1974).
- [24] E. Yeager, J. O. M. Bockris, B. E. Conway und S. Sarangapani
Electrodeics: Experimental Techniques
Vol. 9, New York: Plenum Press, (1984).
- [25] B. Elsener
Untersuchungen zum Einfluss des Wassergehalts auf den Aktiv/Passiv Übergang, am Beispiel von nichtrostendem Chromnickelstahl in salzsäurehaltigem Ethanol
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 7444, (1983).
- [26] L. Stockert, F. Hunkeler und H. Böhni
A Crevice-Free Measurement Technique to Determine Reproducible Pitting Potentials
Corr. **41** (1985) 676-677.
- [27] P. Eskelinen, O. Forsen, H. Hänninen und S. Yläsaari
The Use of Different Techniques for Determination of Pitting Corrosion Potential of Austenitic Stainless Steel
Proc. of EMCR IV, Helsinki (SF), 1991, Materials Science Forum **111-112** (1992) 515-523.
- [28] G. Herbsleb und W. Schwenk
Lochfrasskorrosion an Schnitt- und Walzflächen von Blech aus Stahl 18%Cr und 10%Ni
Stahl und Eisen **12** (1967) 709-713.
- [29] P. E. Manning, D. J. Duquette und W. F. Sauvage
The Effect of Test Method and Surface Condition on Pitting Potential of Single and Duplex Phase 304L Stainless Steel
Corr. **35** (1979) 151-157.
- [30] L. Soria und E. J. Herrera
A Technique to Measure Reliable Pitting Potentials of Stainless Steels in Chloride Media
Proc. 11th Int. Corrosion congres, Florenz (I) **5** (1990) 5.485-5.493.
- [31] T. Hakkarainen
A Method to Avoid Crevice Corrosion in Electrochemical Determination of Pitting Potentials
Laboratory Corrosion Tests and Standards, ASTM STP 866, G. S. Haynes, R. Baboian (eds) (1985) 91-107.
- [32] R. Qvarfort
New Electrochemical Cell for Pitting Corrosion Testing
Corr. Sci. **28** (1988) 135-140.

- [33] E. Alfonsson und R. Qvarfort
Investigation of the Applicability of some PRE Expression for Austenitic Stainless Steel
Proc. of EMCR IV, Helsinki (SF), 1991, Materials Science Forum **111-112** (1992) 483-491.
- [34] K. Sugimoto, S. Matsuda, Y. Ogiwara und K. Kitamura
Microscopic Ellipsometric Observation of the Change in Passive Film on 18Cr-8Ni Stainless Steel with the Initiation and Growth of Pit
J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 1791-1795.
- [35] K. Sugimoto und S. Matsuda
Analysis of Passive Films on Austeno-Ferritic Stainless Steel by Microscopic Ellipsometry
J. Electrochem. Soc. **130** (1983) 2323-2329.
- [36] C. C. Streinz, J. W. Wagner und J. Kruger
Analysis of Passiv Film Growth by Dynamic Imaging Microellipsometry
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 711-715.
- [37] A. Michaelis und J. Schultze
Optical In-situ Methods of High Local Resolution for the Investigation of Corrosion Processes
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 431-435.
- [38] M. A. Butler
Photoelectrochemical Imaging
J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 2185-2190.
- [39] M. Kozłowski, W. H. Smyrl, L. Atanasoska und R. Atanasoski
Local Film Thickness and Photoresponse of Thin Anodic TiO₂ Films on Polycrystalline Titanium
Electrochim. Acta **34** (1989) 1763-1768.
- [40] D. Shukla und U. Stimming
On the Application of the PECLI Technique (Photoelectrochemical Laser Imaging) to Corrosion Studies
Werkst. u. Korr. **40** (1989) 43-49.
- [41] J. W. Schultze, K. Bade und A. Michaelis
Laser Induced Reactions in and at Thin Semiconductor Films
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 1349-1361.
- [42] D. E. Williams, A. R. J. Kucernak und R. Peat
Photoelectrochemical Imaging-Part I. Background and Theory
Electrochim. Acta **38** (1993) 57-69.
- [43] P. Schmuki und H. Böhni
Large Area Photocurrent Behavior and Laser Spot Scanning of Passivated Stainless Steels
J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 362-366.

- [44] G. Razzini, L. P. Bicelli, B. Scrosati, P. Salvador, M. Pujadas und F. Decker
Electrolyte Electroreflectance and Photoelectrochemical Topological Investigation of Polycrystalline CuInSe₂ Electrodes by Scanning Light-Spot Optical Microscopy
J. Electrochem. Soc. **135** (1988) 1934-1938.
- [45] G. Schlichthörl, G. Beck, J. Lilie und H. Tributsch
Microwave Photoconductivity Scanning Microscope Studies of Silicon Surfaces
Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 2992-3003.
- [46] G. Schlichthörl und H. Tributsch
Microwave Photoelectrochemistry
Electrochim. Acta **37** (1992) 919-931.
- [47] R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople und R. Wightman
Spatiotemporal Description of the Diffusion Layer with a Microelectrode Probe
Anal. Chem. **59** (1987) 2005-2010.
- [48] I. L. Rosenfeld und I. S. Danilov
Electrochemical Aspects of Pitting Corrosion
Corr. Sci. **7** (1967) 129-142.
- [49] H. S. Isaacs und M. W. Kendig
Determination of Surface Inhomogeneities Using a Scanning Probe Impedance Technique
Corr. **36** (1980) 269-274.
- [50] H. S. Isaacs
The Effect of Height on the Current Distribution Measured with a Vibrating Electrode Probe
Electrochem. Soc. **138** (1991) 722-728.
- [51] H. S. Isaacs
Limitations of In Situ Current Density Mapping for Vibrating Electrodes Close to Metal Surfaces
Corr. **46** (1990) 677-679.
- [52] H. S. Isaacs
The Localized Breakdown and Repair of Passive Surfaces During Pitting
Corr. Sci. **29** (1989) 313-323.
- [53] H. S. Isaacs
The Measurement of the Galvanic Corrosion of Soldered Copper Using the Scanning Vibrating Electrode Technique
Corr. Sci. **28** (1988) 547-558.
- [54] H. S. Isaacs
Initiation of Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Dilute Thiosulfate Solution
J. Electrochem. Soc. **135** (1988) 2180-2183.

- [55] H. S. Isaacs
The Use of the Scanning Vibrating Electrode Technique for Detecting Defects in Ion Vapor-Deposited Aluminum on Steel
Corr. **43** (1987) 594-598.
- [56] H. S. Isaacs und B. Vyas
Scanning Reference Electrode Techniques in Localized Corrosion
Electrochemical Corrosion Testing, F. Mansfeld, U. Bertocci (eds), ASTM, Philadelphia PA (1981) 3-33.
- [57] R. S. Lillard, P. J. Moran und H. S. Isaacs
A Novel Methode for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 1007-1012.
- [58] J. Kruger, R. S. Lillard und C. C. Streinz
Effect of Microstructure on Passive Film Formation and Breakdown of Al-Ta Alloys
Faraday Disc. **94** (1992) 127-136.
- [59] M. Stratmann, H. Streckel und R. Freser
A New Technique to Measure Directly the Delamination of Organic Polymer Films
Corr. Sci. **32** (1991) 467-470.
- [60] M. Stratmann
Die Korrosion von Metalloberflächen unter dünnen Elektrolytfilmen
Vol. Reihe 5 Nr. 339, Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, (1994).
- [61] R. C. Engstrom
Scanning Electrochemical Microscopy
Anal. Chem. **61** (1989) 1099A-1104A.
- [62] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak und O. Lev
Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles
Anal. Chem. **61** (1989) 132-138.
- [63] A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler und D. O. Wipf
Scanning Electrochemical Microscopy: A New Technique for the Characterization and Modification of Surfaces
Acc. Chem. Res. **23** (1990) 357-363.
- [64] J. Kwak und A. J. Bard
Scanning Electrochemical Microscopy. Apparatus and Two-Dimensional Scans of Conductive and Insulating Substrates
Anal. Chem. **61** (1989) 1794-1799.
- [65] L. McVay, R. H. Muller und C. W. Tobias
Application of Videomicroscopy to In Situ Studies of Electrodeposition
J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 3384-3387.
- [66] K. Bade, O. Karstens, A. Michaelis und J. W. Schultze
Localization of Electrode Reactions by a Focused Laser Beam
Faraday Disc **94** (1992) 45-62.

- [67] K. Bade
Elektrochemische Prozesse an Mikroelektroden
Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (1993).
- [68] R. C. Alkire und K. P. Wong
The Corrosion of Single Pits on Stainless Steel in Acidic Chloride Solution
Corr. Sci. **28** (1988) 411-421.
- [69] L. W. Smith und V. J. Pingel
A Micro Solution-Potential Measuring Technique
J. Electrochem. Soc. **98** (1951) 48-50.
- [70] T. R. Beck und S. G. Chan
Experimental Observations and Analysis of Hydrodynamic Effects on Growth of Small Pits
Corr. **37** (1981) 665-671.
- [71] W. Brandl
Beitrag zum Messen elektrochemischer Kennwerte im Mikrobereich: Korrosion an thermischen Spritzschichten und Loetverbindungen
Vol. 15, 1. Auflage, Duesseldorf: DVS-Verlag, (1987).
- [72] W. Brandl
Practicability of Electrochemical Measurement in Microareas
Electrochim. Acta **37** (1992) 2263-2268.
- [73] B. Sakmann
Elementare Ionenströme und synaptische Übertragung
Angew. Chem. **104** (1992) 844-856.
- [74] R. S. Thornhill und U. R. Evans
The Electrochemistry of the Rusting Process along a Scratch-line on Iron
J. Chem. Soc. (1938) 614-621.
- [75] R. S. Thornhill und U. R. Evans
The Electrochemistry of the Corrosion of Partly Immersed Zinc
J. Chem. Soc. (1938) 2109-2114.
- [76] U. R. Evans
Report on Corrosion Research Work at Cambridge University Interrupted by the Outbreak of War
J. Iron and Steel Inst. **141** (1940) 219-234.
- [77] U. R. Evans
Passivity of Iron to Natural Waters
Nature **142** (1938) 160-161.
- [78] M. K. Budd und F. F. Booth
Methoden zur Messung des Korrosionspotentials kleiner Bezirke auf einer Metalloberfläche
Metalloberfläche **19** (1965) 197-204.

- [79] P. Doig und J. W. Edington
Use of Microelectrodes in the Study of Stress Corrosion in Aged Al-7.2 wt-% Mg and Al-4.4 wt-% Cu Alloys
Br. Corr. J. **2** (1974) 88-90.
- [80] C. Illschner-Gensch
Elektrochemische Sondenmessungen an Metalloberflächen und ihre Anwendung zur Auffindung von Gefügeinhomogenitäten
Technische Mitteilungen Krupp 18 (1960) 29-36.
- [81] A. Bäuml
Korrosionsprognose für den Bereich der Schweißnaht
Werkst. u. Korr. **23** (1972) 546-554.
- [82] A. Bäuml
Einfluss von Seigerungen auf das Korrosionsverhalten von austenitischem nichtrostendem Schweissgut
Werkst. u. Korr. **27** (1976) 687-693.
- [83] H. Hildebrand und W. Schwenk
Potential- und Polarisationsmessungen an Korrosionselementen
Werkst. u. Korr. **23** (1972) 364-370.
- [84] L. J. Gainer und G. R. Wallwork
An Apparatus for the Examination of Localized Corrosion Behavior
Corr. **35** (1979) 61-67.
- [85] C. D. S. Tuck
The Use of Micro-Electrodes in the Study of Localised Corrosion in Aluminium Alloys
Corr. Sci. **23** (1983) 379-389.
- [86] J. V. Standish und H. L. Jr
The Electrical Properties of Organic Coatings on a Local Scale-Relationship to Corrosion
Corr. **36** (1980) 390-395.
- [87] R. J. O'Halloran, L. F. G. Williams und C. P. Lloyd
A Microprocessor Based Isopotential Contouring System for Monitoring Surface Corrosion
Corr. **40** (1984) 344-349.
- [88] S. J. Bates, S. R. Gosden und D. A. Sargeant
Design and Development of Scanning Reference Electrode Technique for Investigation of Pitting Corrosion in FV 448 Gas Turbine Disc Steel
Mat. Sci. Tech. **5** (1989) 356-361.
- [89] D. A. Sargeant, J. G. C. Hainse und S. Bates
Microcomputer Controlled Scanning Reference Electrode Technique Apparatus Developed to Study Pitting Corrosion of Gas Turbine Disc Materials
Mat. Sci. Tech. **5** (1989) 487-491.

- [90] K. R. Trethewey, D. A. Sargeant, D. J. Marsh und A. A. Tamimi
Applications of the Scanning Reference Electrode Technique to Localized Corrosion
Corr. Sci. **35** (1993) 127-134.
- [91] H. S. Isaacs und G. Kissel
Surface Preparation and Pit Propagation in Stainless Steels
J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 1628-1632.
- [92] X.-C. Jiang, T. Yoshimura und Y. Ishikawa
Investigation of Alpha Prime Precipitation in Aged Duplex Stainless Steel
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 1001-1006.
- [93] E. H. Dix
Acceleration of Corrosion by High Constant Stresses
Trans. A.I.M.M.E. **137** (1940) 11.
- [94] N. Ibl
Current Distribution
Comprehensive Treatise of Electrochemistry, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, S. Sarangapani (eds), Plenum, New York **6** (1983) 239-315.
- [95] M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolison und P. P. Schmidt
Ultramicroelectrodes; Microelectrode Advantages and Disadvantages 276-288
Datatech System Inc., (1987).
- [96] H. Lajain
Messen des Korrosionspotentials an Schweissverbindungen im Kleinbereich
Zeitschrift für Werkstofftechnik **2** (1971) 19-25.
- [97] H. Lajain
Das elektrochemische Verhalten von Schweissverbindungen
Werkst. u. Korr. **23** (1972) 537-545.
- [98] R. L. McCarley, M. G. Sullivan, S. Ching, Y. Zhang und R. W. Murray
Lithographic and Related Microelectrode Fabrication Techniques
Microelectrodes: Theory and Applications, NATO ASI Ser E 197, M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach (eds), Kluwer, Dordrecht (1991) 205-226.
- [99] R. Ke und R. Alkire
Surface Analysis of Corrosion Pits Initiated at MnS Inclusions in 304 Stainless Steel
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 1573-1580.
- [100] E. Rosset, M. Datta und D. Landolt
Electrochemical Dissolution of Stainless Steels in Flow Channel Cells With and Without Photoresist Masks
J. Appl. Electrochem. **20** (1990) 69-76.
- [101] A. C. West, C. Madore, M. Matlosz und D. Landolt
Shape Changes during Through-Mask Electrochemical Micromachining of Thin Metal Films
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 499-506.

- [102] R. C. Newman und H. S. Isaacs
Diffusion-Coupled Active Dissolution in the Localized Corrosion of Stainless Steels
J. Electrochem. Soc. **130** (1983) 1621-1624.
- [103] R. C. Newman
The Dissolution and Passivation Kinetics of Stainless Alloys containing Molybdenum -
II. Dissolution Kinetics in Artificial Pits
Corr. Sci. **25** (1985) 341-350.
- [104] P. Heimgartner und H. Böhni
Mechanistic Aspects of Pit Growth on Nickel in Diluted Chloride Solutions
Corr. **41** (1985) 715-719.
- [105] F. Hunkeler, A. Krolikowski und H. Böhni
A Study of the Solid Salt Film on Nickel and Stainless Steel
Electrochim. Acta **32** (1987) 615-620.
- [106] P. C. Pistorius und G. T. Burstein
Detailed Investigation of Current Transients from Metastable Pitting Events on
Stainless Steel - The Transition to Stability
Proc. Cong. EMCR IV, Helsinki (SF) 1991, Materials Science Forum **111-112** (1992)
429-452.
- [107] N. J. Laycock, M. H. Moayed und R. C. Newman
Prediction of Pitting Potentials and Critical Pitting Temperatures
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion II, P. M. Natishan, R. G. Kelly, G.
S. Frankel, R.C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. **95-15** (1996) 68-78.
- [108] G. Bennig und H. Rohrer
Scanning tunneling microscopy
Helv. Phys. Acta **55** (1982) 726-735.
- [109] F. F. Fan und A. J. Bard
In Situ Scanning Tunneling Microscopic Study of the Corrosion of Type 304L
Stainless Steel in Aqueous Chloride Media
J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 166-170.
- [110] A. Miyasaka und H. Ogawa
In Situ Observation of a Stainless Steel Surface in Aqueous Solutions Using Scanning
Tunneling Microscope
Corr. Sci. **31** (1990) 99-104.
- [111] S. Matsuoka, H. Masuda, Y. Ikeda, K. Akaika und Y. Ochi
STM Images of Surface Films Produced at Elevated Temperatures
JSME International Journal **35** (1992) 456-460.
- [112] M. A. Baker
The Application of Surface Imaging Techniques to the Study of Pitting Corrosion
Initiation in Stainless Steels
Surface and Interface Analysis **20** (1993) 535-543.

-
- [113] R. M. Rynders, C. H. Paik, R. Ke und R. C. Alkire
Use of In Situ Atomic Force Microscopy to Image Corrosion at Inclusions
J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 1439-1455.
- [114] A. Schreyer
In-situ Raster-Sonden-Methoden zur Charakterisierung von passivierbaren
Metalloberflächen
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 11216, (1995).
- [115] G. E. Coates
Effect of some Surface Treatments on Corrosion of Stainless Steel
Material Performance (1990) 61-65.
- [116] B. Dolezel
Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi
Carl Hauser Verlag, (1978).
- [117] O. Schwarz
Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der
Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere
4. Auflage, Vogel Buchverlag, (1992).
- [118] J. Newman
Resistance for Flow of Current to a Disk
J. Electrochem. Soc. **113** (1966) 501-502.
- [119] P. O. Brunn
Diffusion Through Membranes: Effect of a Nonzero Membrane Thickness
Mech. appl. Math. **37** (1984) 311-324.
- [120] K. Schwabe, W. Elsner und K. D. Zushke
Automatic Compensation of Ohmic Potential Drop by the Interruption Method in
Potentiostatic Experiments
Prot. Metal. **15** (1979) 126-133.
- [121] K.-D. Goepel und D. Genz
Die Konzeption von EMV-Messplätzen: Grundlagen, Messgeräte, Freifeldmessplätze,
geschirmte Messplätze, Absorberräume, Feldstärkemessungen, EMV-Messsysteme
Franzis, (1995).
- [122] Keithley
Low Level Measurements (Firmenschrift)
Keithley Instruments, Inc., 4th Edition, (1992).

Leer - Vide - Empty

Teil B

Mikroelektrochemische Untersuchungen von Lochinitierungen bei austenitischen «rostfreien» Stählen

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

1. Literaturübersicht	115
1.1 Passivfilm	115
1.2 Lokale Korrosion.....	120
1.2.1 Lochinitiierung.....	121
1.2.1.1 Medium.....	121
1.2.1.2 Zerstörung des Passivfilms.....	123
1.2.2 Lochwachstum und Repassivierung	126
1.2.3 Einfluss der Legierungszusammensetzung.....	127
1.2.4 Einschlüsse als Schwachstellen.....	130
1.2.4.1 Einschlusscharakteristik.....	130
1.2.4.2 Aktive/inaktive Einschlüsse	132
1.2.4.3 Kritische Einschlussgrösse.....	133
1.2.4.4 Lochinitiierung bei Einschlüssen	135
1.2.4.5 Auflösungsreaktionen von Mangansulfiden.....	136
1.2.5 Korngrenzen als Schwachstellen.....	137
1.2.6 Oberflächenfehler als Schwachstellen.....	139
1.3 Zusammenfassung.....	141
2. Experimentelles	144
2.1 Probenmaterial.....	144
2.2 Versuchslösungen.....	146
2.3 Versuchsdurchführung	146

3.	Resultate und Diskussion.....	148
3.1	Einschlüsse.....	148
3.1.1	Messungen in Na ₂ SO ₄ -Lösung.....	148
3.1.1.1	Messstellen mit Einschlüssen < 1 µm.....	148
3.1.1.2	Messstellen mit Einschlüssen > 1 µm.....	152
3.1.1.3	Transientenformen aktiver Einschlüsse.....	154
3.1.1.4	Auflösungsreaktionen aktiver Einschlüsse.....	156
3.1.1.5	Detektionsgrenze aktiver Einschlüsse	158
3.1.1.6	Mikrotransientenaktivität: Einfluss Molybdän.....	158
3.1.2	Messungen in NaCl.....	161
3.1.2.1	Lochfrasspotential: Einfluss Messfläche.....	161
3.1.2.2	Lochfrasspotential: Einfluss Schwefelgehalt	163
3.1.2.3	Einschlüsse als Startpunkte für Lochfrass.....	164
3.1.2.4	Mikrotransientenaktivität: Einfluss Cl ⁻ -Gehalt.....	167
3.1.2.5	Mikrotransientenaktivität: Einfluss Molybdän.....	167
3.1.2.6	Mikrotransientenaktivität: Einfluss Potential.....	170
3.1.2.7	Grossflächige Untersuchungen.....	172
3.1.2.8	Kritische Betrachtungen zum Schwefelgehalt.....	177
3.2	Korngrenzen.....	178
3.2.1	Untersuchungen an wärmebehandelten Proben	178
3.2.2	Untersuchungen an nicht wärmebehandelten Proben.....	180
3.3	Zusammenfassung der Experimente.....	182
4.	Modell: Einschlussgrösse und Lochfrasspotential.....	184
4.3.1	Klassifizierung des Stromrauschens.....	186
4.3.2	Simulation des Stromrauschens.....	192
4.3.3	Verknüpfung: Lochfrasspotential - Einschlussgrösse	200
4.3.4	Folgerungen.....	201
5.	Literaturverzeichnis.....	203

1. Literaturübersicht

Die folgende Literaturübersicht umreißt den heutigen Kenntnisstand lokaler Korrosionsvorgänge an hochlegierten Stählen. Zuerst werden die Verhältnisse beim «ungestörten» Passivfilm betrachtet und anschliessend die Kriterien beleuchtet, die für Lochinitiation und Lochwachstum notwendig sind. Das Ausmass lokaler Korrosionsangriffe hängt von verschiedenen Einflussgrössen ab. Der Einfluss der Legierungszusammensetzung, der Korngrenzen und der Oberflächenrauigkeit werden kurz vorgestellt. Einschlüsse spielen als Schwachstellen, die Lochfrass auslösen, eine zentrale Rolle. Ihre Bedeutung und Wirkung wird detailliert behandelt. Die Literaturübersicht schliesst mit einer Zusammenfassung.

1.1 Passivfilm

Die gute Beständigkeit «rostfreier» Stähle ist auf einen dünnen, wenige nm dicken Passivfilm mit schlechter Ionenleitfähigkeit zurückzuführen. Obwohl seit mehreren Jahren hochauflösende oberflächenanalytische Methoden (XPS, SAM, SIMS, Ellipsometrie,...) zur Analyse eingesetzt werden, bestehen bezüglich Struktur, Zusammensetzung und Dicke noch Unklarheiten [1].

Filmbildung

«Rostfreie» Stähle (Eisen-Basislegierungen) stellen ein schnell passivierendes System dar. Die Filmbildung lässt sich nur schwer verfolgen. Deshalb versucht man Beobachtungen, die an Systemen mit langsamerer Kinetik gemacht werden, darauf zu übertragen. Verschiedene Autoren gehen davon aus, dass sich der Passivfilm an energetisch günstigen Schwachstellen zu bilden beginnt [2,3]. Bei diesen Initiierungsstellen kann es sich um Versetzungen, Leerstellen oder Oberflächendefekte handeln. Die wachsenden Filmkeime bilden grössere Bereiche, sogenannte Patches. Durch das Zusammenwachsen der Patches entsteht ein flächenhafter Film. Die Resultate von Rätzer-Scheibe, der Titan in 1 M NaCl untersuchte, untermauern diese Theorie [3]. Mit in situ STM Untersuchungen war es Bardwaj gelungen, die Filmbildung bei Eisen in Boratpuffer zu verfolgen [4]. Auch er beobachtete, dass der Film von mehreren Startpunkten aus zusammenwächst.

Filmstruktur

Der Passivfilm wird mit zunehmendem Chromgehalt des Stahls amorpher (Tab. B1) [5]. Baroux und Clayton gehen von einem weitgehend amorphen Passivfilm aus, der durch Deprotonierung mit der Zeit immer kristalliner wird [6,7].

Cr [%]	Kristallinität	Filmdicke [Å]
0	geordneter Spinell	36
5	geordneter Spinell	27
12	ungeordneter Spinell	21
19	hauptsächlich amorph	19
24	vollständig amorph	18

Tab. B1: Einfluss des Chromgehalts auf die Kristallinität und Filmdicke bei Eisen-Chrom-Legierungen (Revesz [8])

Früher wurde die Meinung vertreten, dass Passivfilme eine weitgehend wasserfreie, kristalline Struktur aufweisen. Heute wird angenommen, dass der Film zumindest kurz nach der Bildung Wasser enthält [9-11]. Da der Nachweis meistens mit oberflächenanalytischen ex-situ Untersuchungen erfolgt, besteht allerdings die Gefahr, dass durch das Ultrahochvakuum oder Ionensputtern Wasser ausgetrieben wird. Man erfasst einen falschen, d.h. zu tiefen Wassergehalt [5,12]. Okamoto formulierte ein umfassendes Modell der Passivschicht austenitischer Stähle [10]. Der Passivfilm besteht aus einem hydratisierten Oxidfilm mit einer gelartigen Struktur (Abb. B1).

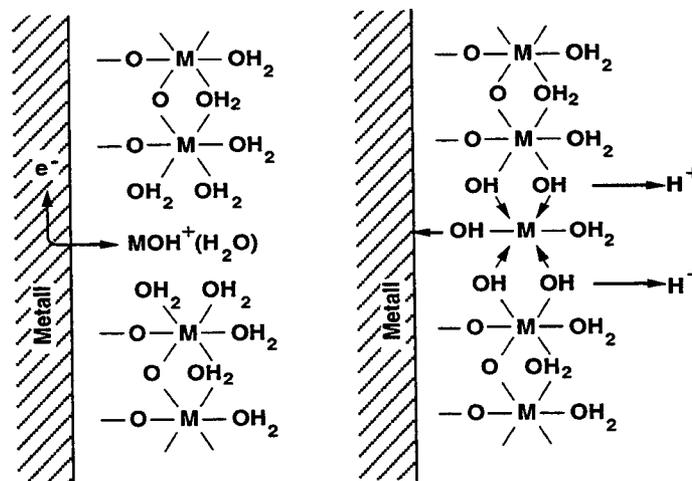


Abb. B1: Modell des Passivfilms (nach Okamoto [10])
 links: Metallionen bilden eine MOH⁺-Verbindung
 rechts: Einbau des Metallions in die Passivfilmstruktur und Deprotonisierung

Frisch gebildete Filme aus MOH^+ , welche mit umgebenden Wassermolekülen reagiert haben, enthalten eine grosse Menge von gebundenem Wasser. Drei verschiedene Arten von Brücken verbinden Metallionen: $-\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{H}_2\text{O}-$, $-\text{HO}-\text{M}-\text{HO}-$ und $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$. Das Ausmass des Protonenverlustes bestimmt deren Anteil. Mit der Zeit bildet sich vor allem das stabile Oxid $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$. Die Menge des gebundenen Wassers nimmt mit zunehmendem anodischen Potential ab. Sakashita und Sato erweiterten dieses Modell [13]. Sie postulierten die Bildung einer Duplex-Schicht. Der hochhydratisierte Film aus anionenselektiven $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wandelt sich mit der Zeit um. An der Seite, die dem Elektrolyten zugewandt ist, entstehen kationenselektive CrO_4^{2-} . Die Duplex-Schicht besteht also aussen aus einer kationenselektiven und innen aus einer anionenselektiven Schicht (Abb. B2). Die selektive Wirkung erschwert sowohl die Diffusion von Chloriden als auch von Metallionen.

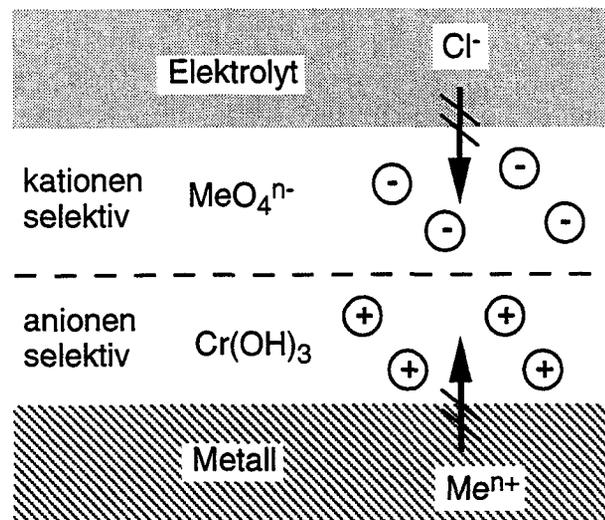


Abb. B2: Schematische Darstellung des bipolaren Modells der Passivschicht hochlegierter Stähle (nach Clayton [9])

Die meisten Autoren gehen von einer zweischichtigen Struktur aus, die äussere Schicht enthält vor allem Chrom und Eisenhydroxide die innere besteht aus Chromoxiden [14-16]. Landolt et al. detektierten hydroxidische Anteile ($\text{M}-\text{OH}-$) nur an der Phasengrenze Film/Elektrolyt. Sie schlugen eine weitgehend oxidische Filmstruktur vor [17].

Filmzusammensetzung

Chrom

Chrom wird im Passivfilm stark angereichert. Die gemessenen Werte betragen bis zu 80% [14,18]. Elsener untersuchte den Stahl DIN 1.4301 in Schwefelsäure bei verschiedenen Potentialen und pH-Werten [18]. Die höchsten

Chromanreicherungen beobachtete er bei tiefen pH-Werten und tiefen Potentialen (Abb. B3). Unterhalb von 500 mV (SCE) weist Chrom in neutralen Lösungen die Oxidationsstufe III auf, oberhalb die Oxidationsstufe VI [19,20]. Die kinetisch gehemmte Aufoxidation von Cr^{III} zu Cr^{VI} ist bei Stromdichte-Potentialkurven in Form eines Buckels sichtbar. Bei potentiostatischen Sprungversuchen registrierte Morach eine erhöhte Transiententätigkeit in diesem Potentialbereich [21].

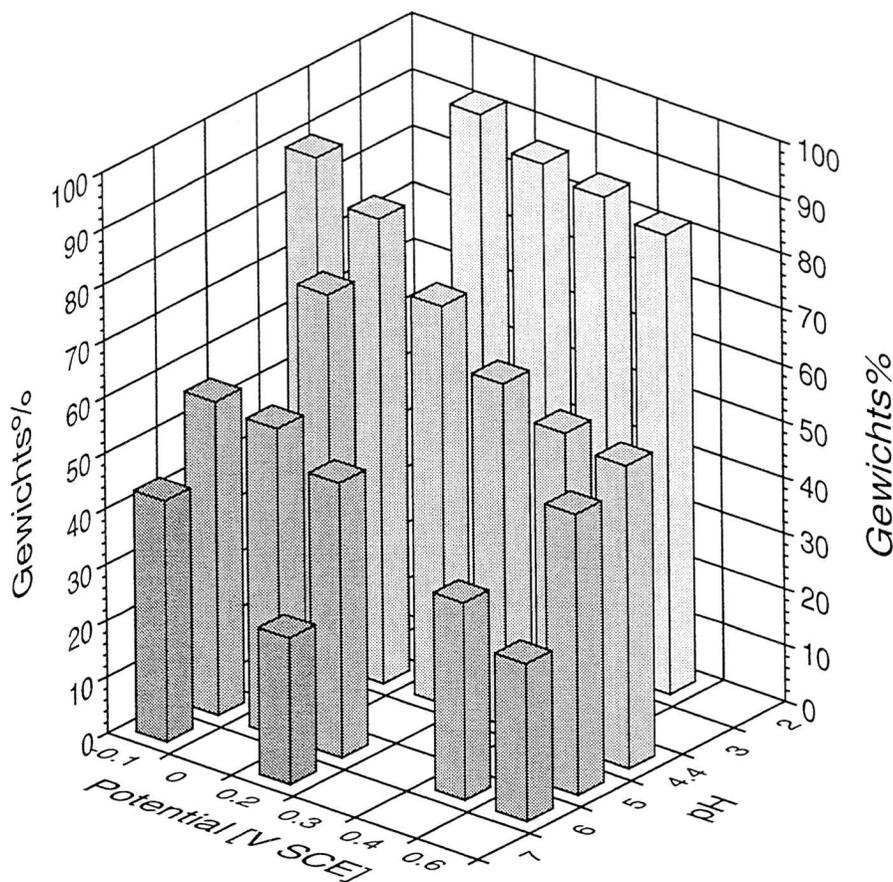


Abb. B3: Chromanreicherung im Passivfilm des Stahls DIN 1.4301 (nach Elsener [18])

Nickel

Nickel kommt im Passivfilm nicht oder nur in geringen Konzentrationen vor [22,23]. Eine deutliche bis starke Anreicherung wird jedoch an der Grenzfläche Metallmatrix/Film gemessen [14]. Olefjord und später Elsener fanden mittels XPS-Messungen bei hochlegierten Stählen in sauren und neutralen Medien eine potentialabhängige Anreicherung [24]. Zusammen mit der ebenfalls beobachteten Molybdänanreicherung entsteht in dieser Zone eine Art Nickelbasislegierung. Die schnellere Auflösung von Eisen und die Anreicherung von Chrom im Passivfilm führen zum höheren Nickelgehalt am Interface Grundmetall/Film.

Molybdän

Die positive Wirkung von Molybdän auf die Korrosionsbeständigkeit ist schon seit langem bekannt. Über den Einbau von Molybdän in Passivschichten gibt es jedoch widersprüchliche Angaben. Sie reichen von Aussagen, dass kein Molybdän eingebaut wird [25], dass Molybdän im Film vorkommt [14,26] bis zu der Aussage, dass Molybdän erst ab einem Legierungsgehalt von 6% im Passivfilm zu finden sei [27]. Einige Autoren sind auch der Meinung, dass Molybdän im Passivbereich gelöst wird und an der Phasengrenze Film/Elektrolyt adsorbiert wird [28].

Eisen

Bei tieferen Potentialen liegt Eisen im Passivfilm als Fe^{II} vor und bei höheren Potentialen als Fe^{III} [29]. Nach Pourbaix liegt der pH abhängige Übergangsbereich in neutralen Lösungen bei etwa +200 mV (SCE). Die Eisenkonzentration hängt stark vom Legierungsgehalt von Chrom und Molybdän ab. Während Eisen nach Ogawa mit steigendem Potential durch Chrom verdrängt wird [28], beobachtete Elsener eine Zunahme des Eisengehalts bei höheren Potentialen [30].

Abb. B4 zeigt ein mögliches Modell für den Aufbau der Passivschicht eines 18/10 CrNi-Stahls mit 1% Molybdän [31].

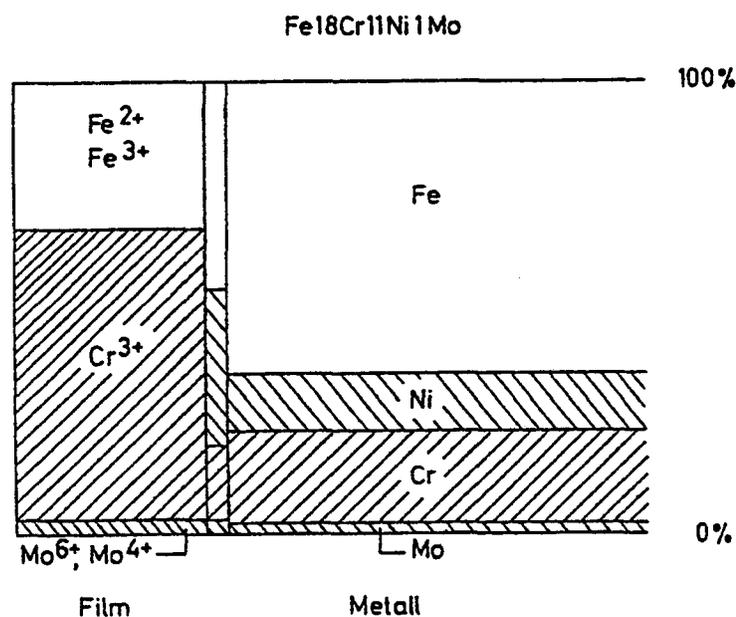


Abb. B4: Aufbau der Passivschicht auf einem 18/10 CrNi-Stahl mit 1% Mo
(nach Knote [31])

Filmdicke

Für die Passivfilmdicke in neutralen bis sauren Medien werden Werte zwischen 1 nm und 7 nm angegeben. Die Zunahme der Filmdicke wird unter anderem auf folgende Faktoren zurückgeführt:

- Höheres anodisches Potential
- Höherer pH-Wert
- Höherer Molybdän- und Chromgehalt

Anhand von XPS-Messungen stellte Elsener beim Stahl DIN 1.4301 eine stetige Zunahme der Filmdicke mit steigendem pH-Wert und steigendem anodischen Potential fest [18]. Die gemessenen Werte variieren dabei von 2 nm (pH = 2, Potential = 0 mV) bis zu knapp 6 nm (pH = 7, Potential = 600 mV). Sugimoto beobachtete bei ellipsometrischen Messungen an verschiedenen «rostfreien» Stählen in 1 N H₂SO₄, dass die Filmdicke sowohl mit dem Potential als auch mit dem Cr- und Mo-Gehalt zunimmt [23]. Hashimoto dagegen fand keine Verdickung des Passivfilms mit dem Molybdän [32]. Vereinzelt wurde auch keine Potentialabhängigkeit der Schichtdicke festgestellt.

1.2 Lokale Korrosion

Flächenhafte Korrosion tritt bei «rostfreien» Stählen selten auf. Die Schadensursache ist praktisch immer auf lokale Korrosionsangriffe zurückzuführen. Solche Schädigungen laufen in zwei Phasen ab. Nach der Lochinitiierung folgt entweder stabiles Lochwachstum oder Repassivierung. Sowohl die Initiierung als auch das Wachstum sind Gegenstand intensiver Forschung¹. Der Übergang von der ersten zur zweiten Phase ist oft fließend und eine klare Unterscheidung nicht möglich. Die Entwicklung hochauflösender Potentiostaten führt dazu, dass immer kleinere und kurzlebige Stromfluktuationen erfasst werden können. nA-Transienten, die früher als Rauschen bezeichnet und Initiierungsvorgängen zugerechnet wurden, identifiziert man heute als Wachstumsphase. Burstein, der 50 µm Drähte aus «rostfreiem» Stahl untersuchte, ordnete nur Transienten mit einer Amplitude kleiner als ca.

¹ Szklarska-Smialowska hat 1989 die bis zu diesem Zeitpunkt schon stark angewachsene Literatur gesichtet und in einem umfangreichen Werk zusammengestellt [33].

500 pA und einer Lebensdauer kürzer als 1s der Lochinitierung zu [34]. Grössere und langlebigere Transienten beinhalten bereits eine Wachstumsphase.

1.2.1 Lochinitierung

1.2.1.1 Medium

Obwohl lokale Angriffe auch in reiner Thiosulfat-Lösung beobachtet werden [35,36], sind prinzipiell aggressive Halogenionen für Lochfrass notwendig. Die mit Abstand wichtigsten Anionen sind Chloride. Nach Szklarska-Smialowska sind drei Gründe für die negative Wirkungsweise der Chloride verantwortlich [33]:

- Chloride sind in der Lage, mit Kationen (Metallionen) und Hydroxidionen Komplexe zu bilden.
- Chloride führen zu einer pH-Absenkung innerhalb eines Loches.
- Chloride können bei tiefen pH-Werten am Lochgrund einen Salzfilm bilden.

Chloridkonzentration

Einigkeit herrscht darin, dass das Lochfrasspotential durch höhere Chloridkonzentrationen gesenkt wird. Herbsleb und Schwenk untersuchten mehrere CrNiMo-Stähle in Lösungen mit unterschiedlichen Chloridkonzentrationen. Der gemessene Konzentrationseinfluss geht aus Abb. B5 hervor. Die Abhängigkeit des Lochfrasspotentials von der Ionenkonzentration wird auch mathematisch beschrieben [33,37,38]:

$$E_{LF} = A - B \log C_x \quad (1)$$

mit:	E_{LF}	Lochfrasspotential	[V]
	A, B	Konstanten	[V]
	C_x	Konzentration des aggressiven Ions	[mol l ⁻¹]

Galvele listete in einem Reviewartikel gemessene Werte der Konstante B auf [39]. Aufgrund reiner Migrationsvorgänge müsste der Wert 0.059 V betragen. Abweichungen führte er auf die Wirkung anderer Anionen und auf messtechnische Artefakte zurück. Die meisten Autoren beobachteten, dass für Lochfrass eine minimale Chloridkonzentration notwendig ist. Für 18/8 CrNi-Stähle liegt diese bei ca. 0.1 M Cl⁻.

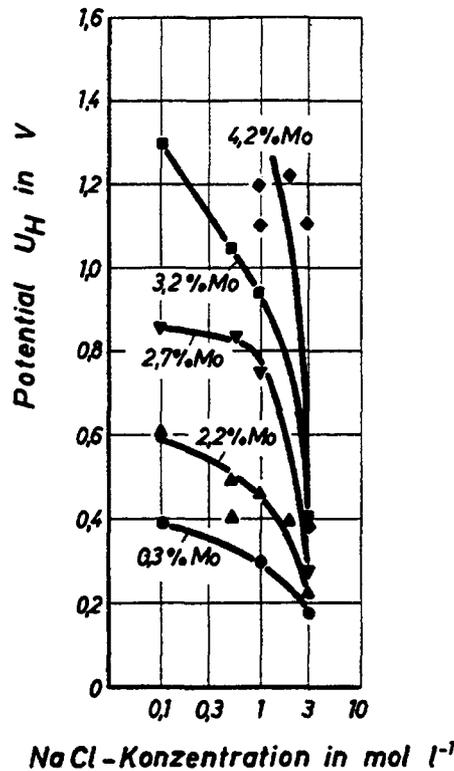


Abb. B5: Einfluss der Chloridkonzentration auf das Lochfrasspotential von CrNiMo-Stählen (nach Herbsleb zitiert in [40])

pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Lochfrassbeständigkeit ist umstritten. In den meisten Arbeiten wird über einen weiten pH-Bereich kein Einfluss auf das Lochfrasspotential festgestellt [33,41]. Andererseits gibt es auch Autoren, die einen geringen bis starken Einfluss beobachteten. Vor allem bei sehr hohen pH-Werten nimmt die Beständigkeit gegenüber Lochfrass zu [42]. In sauren Lösungen registrierten Jansen und Stockert eine markante Zunahme der Transiententätigkeit [41,43]. Pistorius dagegen stellte keine Änderung fest [44].

Andere Anionen

Enthält der Elektrolyt noch andere Anionen, verändert sich die Wirkung der Chloride. Viele Anionen wirken inhibierend, d.h. sie führen zu einer höheren Korrosionsbeständigkeit. Beispiele sind Chromate, Sulfate, Nitrate und Molybdate. Diese Ionen verdrängen die Chloride teilweise und senken somit die Aggressivität des Lochelektrolyten [37,45,46]. Auch die pH erhöhende Wirkung einiger Ionen übt einen positiven Einfluss aus. Besonders wirksam sind Chromate und Molybdate. Sie werden an der Grenze Film/Elektrolyt adsorbiert und verstärken die Wirkung des bipolaren Films.

Nur wenige Anionen erhöhen die Anfälligkeit auf Lochfrass. Einige Schwefelverbindungen zeigen eine negative Wirkung. In geringen Konzentrationen wirkt Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) negativ [35,47], in hohen Konzentrationen jedoch positiv [48]. Ebenfalls lochfrassfördernd wirken Sulfide (S^{2-}), Tetrathionate ($S_4O_6^{2-}$) und Thiocyanate (SCN^-) [48,49].

1.2.1.2 Zerstörung des Passivfilms

Die Korrosionsbeständigkeit passiver Werkstoffe hängt von der Homogenität des Passivfilms ab. Defekte im Passivfilm, wie Heterogenitäten in der Zusammensetzung und Strukturfehler stellen potentielle Initiierungsorte für Lochfrass dar. Auch Matrixfehler bewirken, dass der Passivfilm «rostfreier» Stähle nie defektfrei ist. Über Versetzungen, Ausscheidungen und Einschlüssen weist er eine andere Dicke und Zusammensetzung auf oder fehlt ganz. Ferner führen unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Matrix und Film zu Zug- und Druckspannungen. Neben Reviewartikeln [39,50,51] liefern auch verschiedene Proceedings eine Fülle von Informationen zu diesem Themenkreis.

Über den Angriffsmechanismus der Chloride bei diesen Schwachstellen herrscht noch Unklarheit. Im folgenden werden die drei derzeit diskutierten Lochbildungsmechanismen vorgestellt (Abb. B6).

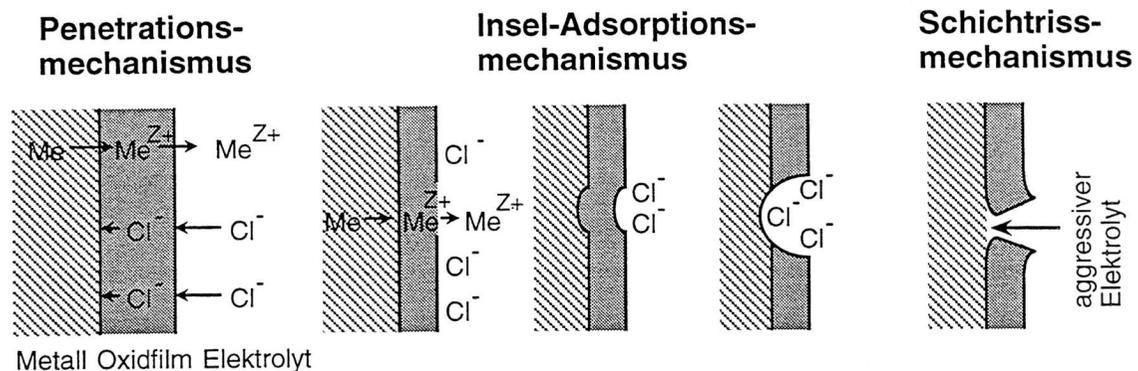


Abb. B6: Filmzerstörungsmechanismen

(nach Kaesche [38])

Penetrationsmechanismus

Der entscheidende Schritt beim Penetrationsmechanismus ist die Migration der Chloride durch den Passivfilm zur Phasengrenze Metall/Film. Für diesen Penetrationsvorgang sind hohe elektrische Feldstärken von 10^6 bis 10^7 V/cm erforderlich [52]. Als erste schlugen Hoar et al. diese Hypothese vor [53]. Das Eindringen kleiner Ionen ist eher möglich als dasjenige von grossen. Damit

lässt sich die zentrale Rolle von Chloriden gegenüber anderen Ionen wie z. B. Br^- , I^- , CN^- und ClO_4^- erklären. Die eingedrungen Chloride treten mit Hydroxidionen in Konkurrenz. Salzverbindungen ersetzen dann teilweise Hydroxidverbindungen. Dadurch entstehen lokale Pfade mit hoher Leitfähigkeit. Der Passivfilm verliert seine schützende Wirkung. Metallionen gelangen viel schneller von der Matrix in den Film. Befürworter dieser Theorie erklären, dass Defekte im Passivfilm die Diffusion und Migration der Chloride erleichtern. MacDonald et al. stellten ein Defektmodell auf, in dem sie Lochfrasspotentiale und Inkubationszeiten mit Chloridkonzentrationen verknüpften [54]. Fromhold und Heusler betrachteten Poren und Versetzungen im Film als Diffusionspfade [55,56]. Die Argumente der Gegner beruhen vor allem auf oberflächenanalytischen Messungen. So fanden einige Autoren keine Chloride im Film oder nur in den äussersten Atomlagen [17,57]. In einem Forschungsprogramm der EU (COST 502) wies eine Arbeitsgruppe nach, dass Chloride nicht durch die Passivschicht wandern [51,58]. Sie schloss somit eine Lochbildung nach dem Penetrationsmechanismus aus.

Insel-Adsorptionsmechanismus

Beim Insel-Adsorptionsmechanismus werden Chloride an energetisch bevorzugten Stellen adsorbiert. An solchen Stellen ist eine potentialgesteuerte Anreicherung zu finden. Die adsorbierten Chloride führen zu einer Dünnung des Passivfilms, infolge einer Erhöhung des Metallionentransfers in das korrosive Medium. Die geminderte Passivfilmdicke erhöht die elektrische Feldstärke innerhalb der Passivschicht und bewirkt eine verstärkte Migration der Metallionen. Je nach Bedingungen kann dies zu einer örtlichen Entfernung des Passivfilms führen. Die Folge ist eine örtlich begrenzte Korrosionsrate, die mehrere Grössenordnungen über der Auflösungs geschwindigkeit der unversehrten Passivschicht liegt [38,56,59]. Gemäss Lin handelt es sich bei den energetisch bevorzugten Stellen um anodische Bereiche [60]. Auch bei Einschlüssen, Versetzungen, Schleifspuren oder durchstossenden Gleitlinien werden adsorbierte Chloridinseln beobachtet. Sowohl Befürworter als auch Gegner dieser Theorie führen Schichtdickenmessungen als Beweis an. Während Landolt et al. keine Filmabdünnung feststellten [17], beobachtete Strehlow eine Abnahme der Schichtdicke in chlorid- und fluoridhaltigen Lösungen [52]. In dem schon erwähnten Forschungsprogramm COST 502 zeigten zwei weitere Arbeitsgruppen, dass die Lochbildung über mehrere Stufen abläuft, deren erstes Kennzeichen eine Blasenbildung ist. An den Stellen der Blasenbildung

wurden adsorbierte Chloride nachgewiesen [51,58].

Schichtrissmechanismus

Der Schichtrissmechanismus geht von Druck und Zugspannungen aus, die zu lokalen Deformationen im Passivfilm führen. Reicht an einer Stelle die Filmfestigkeit nicht aus, um die Zugspannungen aufzufangen, kommt es zum Filmbruch. Dadurch ist die Metallmatrix lokal dem aggressiven Medium ausgesetzt. Als Spannungsquellen gelten:

- Grenzflächenspannungen
- Elektrostriktionsdrücke, verursacht durch das hohe elektrische Feld im Film
- Innere Spannungen, verursacht durch Volumenausdehnung des Films
- Lokale Spannungen, verursacht durch Verunreinigungen

Erstmals schlugen Veter und Strehblow den Schichtrissmechanismus vor [61]. Sie untersuchten Eisen in Phtalatpuffer (pH = 5) mit Chlorid- und Sulfationen. An mechanisch und durch Potentialsprünge elektrisch gestörten Passivschichten beobachteten sie eine erhöhte Lochkeimbildung. Die Lochkeimbildung deuten sie als mechanisches Aufreissen des Passivfilms. In früheren Arbeiten mit grossflächigen Proben sprachen vor allem die längeren Inkubationszeiten gegen diese Theorie. In neueren Arbeiten, bei denen der Korrosionsstrom einer kleinen Messflächen mit hochauflösenden Potentiostaten verfolgt wird, beobachtet man eine grosse Zahl von schnellen Lochinitierungen [34]. Die meisten Initiierungsstellen repassivierten nach kurzer Zeit, nur bei wenigen setzte Lochwachstum ein. Bis der Auflösungsstrom eines wachsenden Lochkeims den Gesamtstrom einer grossflächiger Proben übertrifft, dauert es jedoch eine gewisse Zeit.

1.2.2 Lochwachstum und Repassivierung

Nach der lokalen Zerstörung des Passivfilms kann stabiles Lochwachstum einsetzen, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Dem aktiven, anodischen Lochkeim steht eine grosse, kathodische Passivfläche gegenüber. Eine sofortige Repassivierung lässt sich durch zwei grundsätzlich verschiedene Varianten verhindern:

Salzfilmtheorie

Ein Salzfilm, der sich am Lochgrund gebildet hat, bewirkt einen ohmschen Spannungsabfall. Das Potential des Lochkeims liegt im aktiven Bereich während die restliche Oberfläche passiv ist. Die Potentialdifferenz zwischen aktivem und passivem Bereich beträgt je nach Werkstoff bis zu mehreren hundert mV. In Abb. B7a sind die Verhältnisse anhand von Stromdichte-Potentialkurven schematisch dargestellt. Das grossflächig gemessene Lochfrasspotential setzt sich aus den beiden Potentialen zusammen.

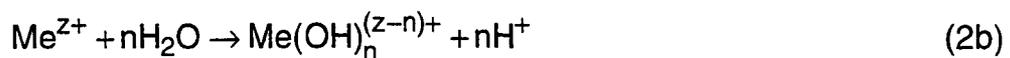
Säuretheorie

Bei diesem Modell ist die pH-Absenkung im Lochkeim der wesentliche Faktor. Die Hydrolyse der gelösten Metallkationen bewirkt die pH-Verschiebung.

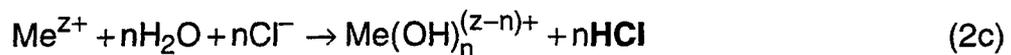
Auf die anodische Metallauflösung:



folgt die Hydrolyse:



Die höhere H^+ Konzentration führt zu einer beschleunigten Migration der Chloride in den Lochkeim. Es entsteht Salzsäure:



Der Elektrolyt wird aggressiver und das Lochwachstum schreitet immer weiter fort. Das Loch korrodiert «autokatalytisch». Die maximale Korrosionsgeschwindigkeit hängt von den Diffusions- und Migrationsgeschwindigkeiten der beteiligten Ionen ab. In Abb. B7b sind die Verhältnisse anhand von Stromdichte-Potentialkurven schematisch dargestellt.

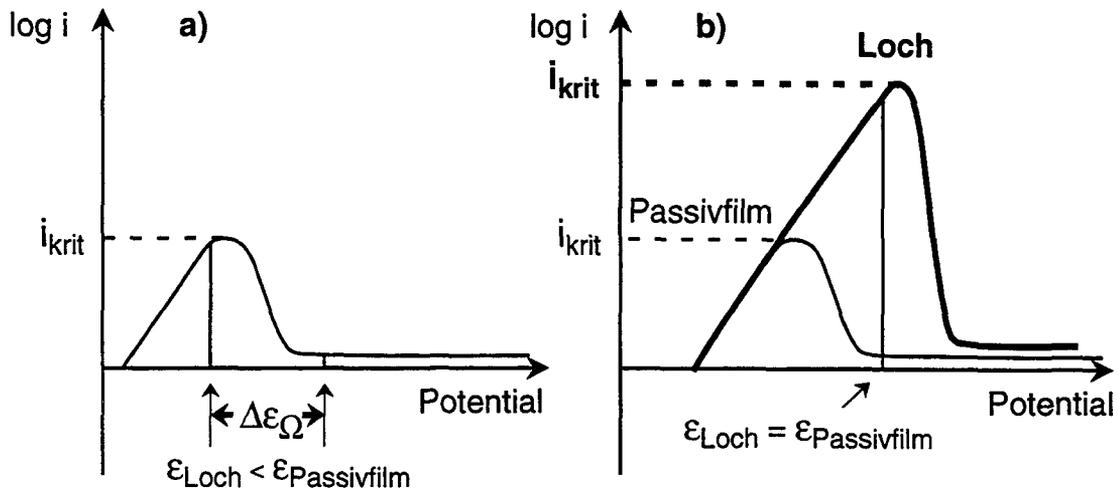


Abb. B7: Modelle des Elektrodenzustandes beim Lochwachstum

- Der ohmsche Spannungsabfall über einen Salzfilm stabilisiert das Lochwachstum. Die Stromdichte-Potentialkurve wird als konstant betrachtet.
- Die pH-Erniedrigung im Lochelektrolyten verändert die Stromdichte-Potentialkurve. Das Elektrodenpotential am Lochboden und auf dem Passivfilm wird als konstant betrachtet.

Heutzutage teilen die meisten Autoren die Auffassung, dass vor allem das Zusammenwirken beider Mechanismen zu stabilerem Lochfrass führt und eine behinderte Sauerstoffzufuhr die Bildung eines neuen Passivfilms erschwert [62,63]. Nach Pickering kommt der Potentialabfall nicht durch einen Salzfilm, sondern durch die Lochtiefe oder durch Gasblasen zustande [64,65]. Vorwiegend in Spalten sind solche Potentialabfälle denkbar. Um in der Startphase einen genügend aggressiven Elektrolyten zu erhalten, gehen einige Autoren von behinderten Transportvorgängen aus. Reste des Passivfilms bilden über dem Lochkeim einen Deckel und erschweren so den Elektrolytaustausch [41,44,66]. Wird der osmotische Druck im Loch zu gross, reißt der Deckel auf [67]. Der Zutritt frischer Lösung führt zur Repassivierung, sofern ein Salzfilm dies nicht verhindert. Auch vorhandene Spalten und aufgelöste, längliche Einschlüsse wirken einer Repassivierung entgegen (Abb. B8).

1.2.3 Einfluss der Legierungszusammensetzung

Von den Legierungselementen eines «rostfreien» Stahls üben einzelne einen positiven, andere einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Elemente, wie z. B. Mo, wirken mit anderen synergistisch. Abb. B9 zeigt die Wirkung wichtiger Legierungselemente auf das elektrochemische Verhalten.

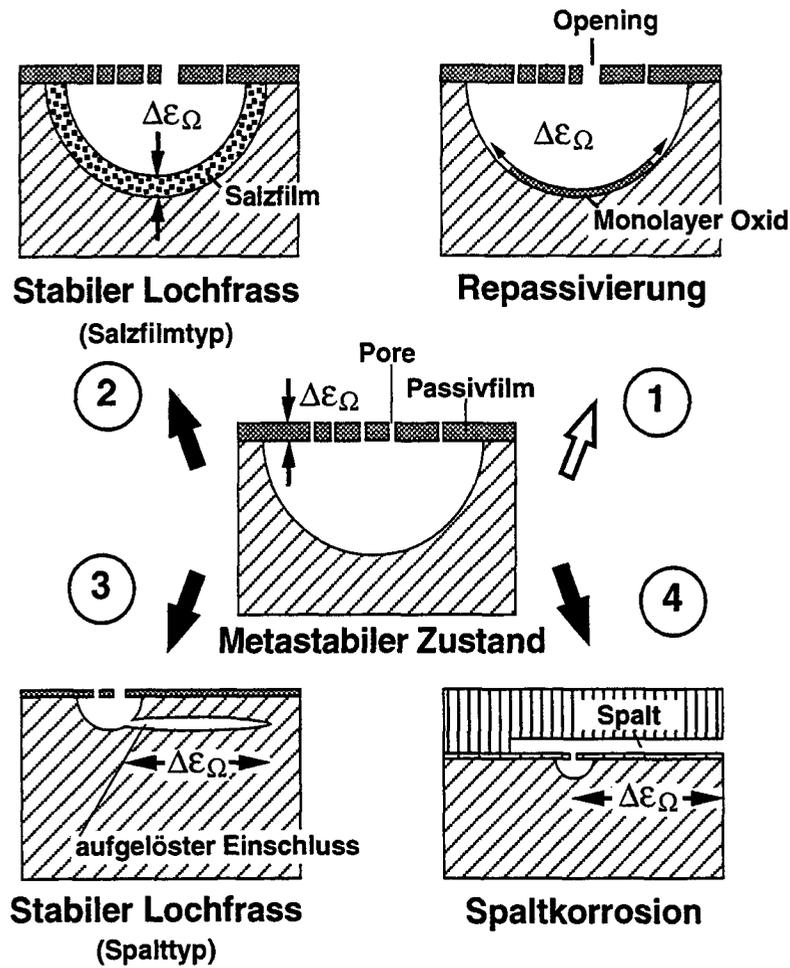


Abb. B8: Mögliche Weiterentwicklung eines metastabilen Zustands (nach Böhni [68])

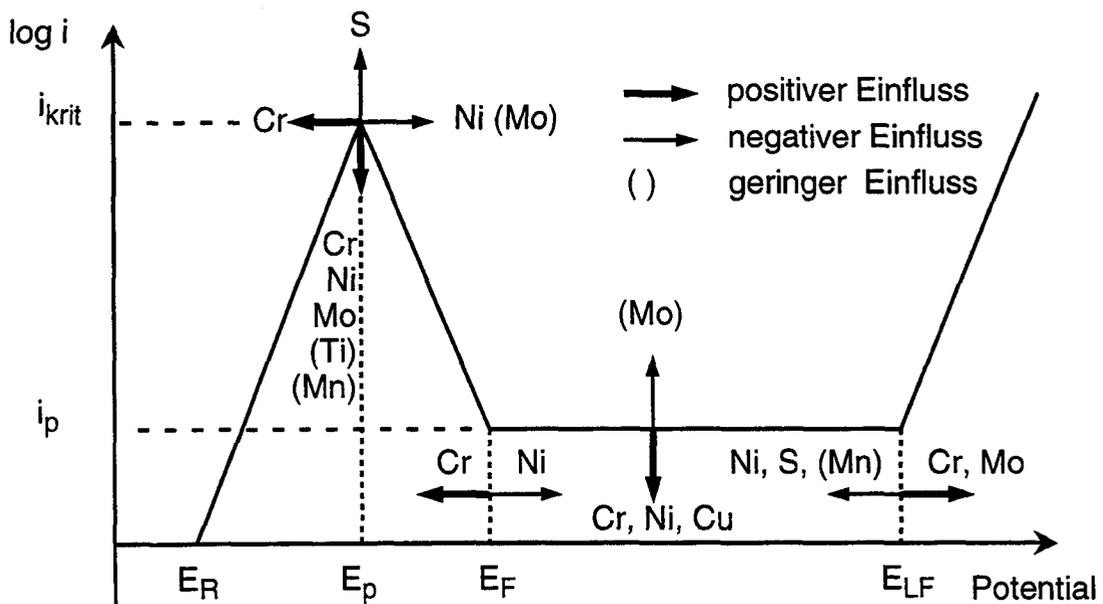


Abb. B9: Einfluss wichtiger Legierungselemente auf die Stromdichte-Potentialkurve hochlegierter Stähle (abgeändert nach Herbsleb [69])

Chrom

Unbestritten ist die positive Wirkung von Chrom [70,71]. So senkt dieses Element die kritische Stromdichte i_{krit} und die Passivstromdichte i_p , verschiebt das Passivierungspotential E_p zu negativeren und das Lochfrasspotential E_{LF} zu höheren Werten. Voraussetzung für die positive Wirkung von Chrom ist eine homogene Verteilung. Liegt Chrom in Form von Karbiden oder Nitriden an den Korngrenzen vor, werden die chromverarmten, korngrenzenahen Bereiche lokal angegriffen (interkristalline Korrosion) [40].

Molybdän

Molybdän trägt zusammen mit Chrom entscheidend zur Verbesserung der Lochkorrosionsbeständigkeit «rostfreier» Chrom- und Chrom-Nickel Stähle bei. Austenitische Stähle enthalten dieses Legierungselement in Gehalten bis zu 6 Massen%. Dem aus korrosionschemischen Gründen wünschenswerten Zulegen in noch höheren Gehalten sind Grenzen gesetzt. Molybdän scheidet sich im Temperaturbereich oberhalb etwa 700°C in Form von intermetallischen Verbindungen (Chi-, Sigma- und Laves-Phasen) aus. Die positive Wirkung des Molybdäns wird auf folgende Gründe zurückgeführt [33]:

- Verbesserte Repassivierung
- Weniger Fehlstellen im Passivfilm
- Grössere Schichtdicke

Molybdän wirkt nur in Verbindung mit Chrom positiv [71]. In rein binären Verbindungen ohne Chrom beobachtete Stout et al. eine Verschlechterung der Beständigkeit [72].

Nickel

Der Einfluss von Nickel auf das Lochfrasspotential ist gering [70,71]. In grösseren Mengen verbessert Nickel allerdings die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion [73]. Die minimale Wirkung von Nickel liegt bei ca. 8%.

Schwefel

Die schädliche Wirkung von Schwefel liegt in der Tendenz, sich in Form von Sulfiden auszuschcheiden. Diese sind dann bevorzugte Initiierungsstellen für Lochfrass (Kap. 1.2.4). Um die negativen Auswirkungen dieses Elements einzuschränken, ist der maximal zulässige Schwefelgehalt in der DIN-Norm für die meisten «rostfreien» Stähle auf 0.03% begrenzt.

Mangan

In Abwesenheit von Schwefel verändert Mangan das Korrosionsverhalten nur geringfügig [70,71]. Zusammen mit Schwefel bildet Mangan schädliche Mangansulfide. Die Beständigkeit gegen lokale Angriffe nimmt stark ab [51,74,75].

1.2.4 Einschlüsse als Schwachstellen

Bei der Stahlherstellung scheiden sich Verunreinigungen aber auch geringe Mengen einzelner Legierungselemente in Form von Einschlüssen aus. Die negative Auswirkung von Einschlüssen auf die Lochfrassbeständigkeit ist seit mehreren Jahrzehnten bekannt und allgemein akzeptiert. Schon in den fünfziger Jahren wurde erkannt, dass vor allem Sulfideinschlüsse als Ursache für lokale Korrosion in Frage kommen [33].

1.2.4.1 Einschlusscharakteristik von «rostfreien» Stählen

Mehrere Autoren bestimmten die Anzahl und die chemische Zusammensetzung von Einschlüssen bei «rostfreien» Stählen. Neben lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden noch weitere Methoden eingesetzt:

- Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedisperser Analyse (EDX)
- Mikrosonde (wellenlängendisperse Analyse)
- Scanning Augermikroskopie (SAM) mit EDX

Häufig wurden die Stähle AISI 304 und 304L (DIN 1.4301 und DIN 1.4306) sowie AISI 316 und 316L (DIN 1.4401 und DIN 1.4435) untersucht. Die Stähle, die in der amerikanischen Bezeichnung AISI ein L aufweisen, enthalten weniger als 0.03% Kohlenstoff. Dadurch sind sie gegen interkristalline Korrosion beständig.

Daufin et al. untersuchten mit Mikrosondenanalysen zwei Stähle AISI 304L mit unterschiedlichem Schwefelgehalt [76]. Der Stahl mit 0.010% S wies 1242 Einschlüsse pro mm² auf, derjenige mit 0.007%S nur 600. Die grossen Mangan-Chromsulfide des höher geschwefelten Stahls enthielten viele kleine Kalzium-Aluminiumsilikat Einschlüsse und die oxidischen Einschlüsse waren gelegentlich mit einem sulfidischen Mantel umgeben.

Castle [77] und Ke [78] benutzten ein hochauflösendes SAM mit EDX um die Oberflächenchemie von Einschlüssen zu erfassen. Castle entdeckte beim

Stahl AISI 316 mit 0.009% S zwei Typen von Einschlüssen. Die ersteren bestanden aus einzelnen Sulfidpartikeln und die zweiten waren Sulfide, die oxidische Einschlüsse enthalten. Ke beobachtete beim AISI 304 drei unterschiedliche Einschlusstypen:

- Oxidische Einschlüsse mit unterschiedlicher Zusammensetzung, hauptsächlich aber Cr_2O_3 und MnO mit kleinen Mengen von Al_2O_3
- Mangansulfide MnS
- Oxidisch/sulfidische Einschlüsse

Stewart et al. bestimmten die Einschlusscharakteristik von drei verschiedenen Stählen AISI 304 [79]. Der Schwefelgehalt der Legierungen betrug 0.003% (hohe Reinheit), 0.011% (handelsübliche Reinheit) und 0.080% (hoher Schwefelgehalt). Einige Resultate der umfangreichen Untersuchungen sind in umgerechneter Form in Tab. B2 aufgelistet. Der reinste Stahl enthält mehr, dafür kleinere Einschlüsse als der kommerzielle Stahl. Wie erwartet ist der Anteil sulfidischer Einschlüsse kleiner.

Eigenschaft	304L (0.003%S)	304L (0.011%S)	304L (0.080%S)
Einschlüsse /mm ²	1166	747	1847
%Fläche der Einschlüsse	0.202	0.178	0.436
Standardabweichung	0.108	0.116	0.200
Durchschnittslänge [μm]	1.83	2.63	2.15
Standardabweichung	1.03	1.96	1.02
Durchschnittsfläche [μm^2]	1.77	2.46	2.34
Standardabweichung	2.79	3.60	2.24
Anteil der Sulfide [%]	13	25	81

Tab. B2: Einschlusscharakteristik verschiedener Stähle AISI 304 (nach Stewart [79])

Mit REM/EDX Analysen erfasste Jansen die Einschlussverteilung von sieben «rostfreien» Stählen [43]. Ihre Resultate zeigten, dass die Anzahl und die Grössenverteilung der Einschlüsse weitgehend durch den Schwefelgehalt bestimmt wird. Mehr Schwefel führt zu mehr und grösseren Einschlüssen. Der Anteil an Sulfideinschlüssen nimmt in erster Näherung linear mit dem Schwefelgehalt zu. Bei allen Stählen sind deutlich mehr als 50% der Sulfideinschlüsse kleiner als $1 \mu\text{m}^2$. Abb. B10 zeigt als Beispiel die Grössenverteilung der Stähle AISI 304 und 316.

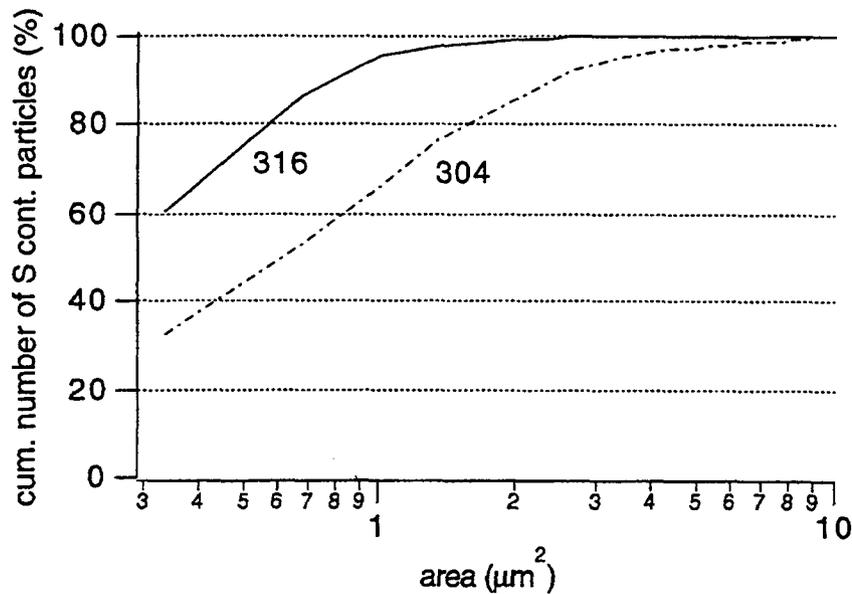


Abb. B10: Fläche von Sulfideinschlüssen der Stähle AISI 304 und 316 (nach Jansen [43])

Diese Übersicht verdeutlicht, dass selbst innerhalb einer Stahlsorte die Einschlusscharakteristik sehr verschieden sein kann. In den folgenden Punkten herrscht jedoch Übereinstimmung:

- «Rostfreie» Stähle enthalten drei Typen von Einschlüssen: sulfidische, oxidische und sulfidische/oxidische Mischeinschlüsse.
- Ein höherer Schwefelgehalt erhöht die Einschlusszahl, die Einschlussgrösse sowie den Anteil an Sulfideinschlüssen.
- Einer grossen Zahl von kleinen Einschlüssen ($< 1\mu\text{m}^2$) stehen wenige grosse Einschlüsse ($1\mu\text{m}^2$ bis $10\mu\text{m}^2$) gegenüber. Einschlussflächen $> 10\mu\text{m}^2$ sind selbst bei Stählen mit einem hohen Schwefelgehalt selten.

1.2.4.2 Aktive/inaktive Einschlüsse

Die chemische Beständigkeit verschiedener Einschlüsse ist sehr unterschiedlich. Einige Einschlüsse sind gegenüber dem Grundmaterial edler, andere unedler. Sie verhalten sich somit aktiv, aber auch inaktiv.

In einer vielzitierten Arbeit unterschied Wranglén schon 1974 zwischen aktiven und inaktiven Sulfideinschlüssen [80]. Nach seinen Aussagen leiten bei unlegierten Stählen als «aktiv» bezeichnete Sulfide lokale Korrosion leichter ein, als andere, die als «inaktiv» bezeichnet werden. Aktive und

inaktive Einschlüsse können mit einem Mikrokorrosionstest¹ unterschieden werden. Bei «rostfreien» Stählen beginnt die Korrosion am Sulfideinschluss selbst, der weniger edel ist, als der umgebende Oxidfilm und breitet sich dann auf das aktive Metall unter den Sulfideinschlüssen aus. Auch Szklarska-Smialowska zeigte in mehreren Veröffentlichungen das unterschiedliche Verhalten verschiedener Einschlüsse auf [81,82]. Bevorzugte Initiierungsstellen bei «rostfreien» Stählen sind vor allem Mangan- und Eisensulfide, die Aluminiumoxid- und Chromoxidpartikel enthalten oder von solchen umgeben sind. Bei unlegierten Stählen beginnt Lochfrass bevorzugt an einzelnen reinen Mangansulfiden. Anhand seiner Experimente teilte Ives die Einschlüsse in 5 Klassen ein [83]. Die Einschlüsse der Klassen I und V verhalten sich inaktiv, diejenigen der Klassen II bis IV aktiv, wobei zuerst die Einschlüsse der Klasse II und zuletzt diejenigen der Klasse IV angegriffen werden.

Klasse	Einschlusstyp	Beispiel
I	repassivierende	kleine Einschlüsse
II	sulfidische/oxidische	Oxide in einer MnS-Hülle
III	anodische	Sulfide, Kalziumoxid
IV	kathodische	Oxide
V	inerte	unlösliche Sulfide

Tab. B3: Einteilung der Einschlüsse nach ihrem elektrochemischen Verhalten (Ives [83])

1.2.4.3 Kritische Einschlussgrösse

Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die Grösse und Form der Einschlüsse für die Lochfrassbeständigkeit ausschlaggebend. Kleine Einschlüsse werden zwar angegriffen und aufgelöst, aber die entstandenen Löcher repassivieren [83]. Damit stabiles Lochwachstum auftritt, ist eine genügend aggressive Umgebung erforderlich. Die notwendige Konzentration an Chloriden und Protonen ist in grösseren Löchern leichter erreichbar.

¹ Der sogenannte Mikrokorrosionstest wurde von Noren-Brandel entwickelt. Er erlaubt zwischen aktiven und inaktiven Sulfiden zu unterscheiden. Dazu wird die frisch polierte Probenoberfläche während 30 Sekunden einer 3% NaCl-Lösung ausgesetzt. Anschliessend werden die aktiven Angriffsstellen gezählt und mit der Anzahl Sulfide verglichen. Das Auszählen erfolgt unter dem Mikroskop bei 400-facher Vergrösserung.

Osozawa beobachtete, dass das Lochfrasspotential bei gleichbleibendem Schwefel- und Mangangehalt durch feinere Einschlüsse zu höheren Werten verschoben wird [84]. In 4 % NaCl-Lösung untersuchte er vier «rostfreie» Stähle (21Cr-12Ni-2.5Mo-0.2N) mit unterschiedlich grossen Sulfideinschlüssen. Bei diesem Stahl lösen Sulfide mit einem Durchmesser unter 2.5 μm keinen Lochfrass aus (Abb. B11). Viele Autoren stellten bei «rostfreien» Stählen eine kritische Einschlussgrösse von ca. 1 μm fest. Sakairi und Stewart benutzten für ihre Untersuchungen laserumgeschmolzene Proben [79,85]. Durch diese Wärmebehandlung konnten sie die Einschlussgrösse unter 1 μm senken. Auch die oberflächenanalytischen Untersuchungen von Ke deuten auf eine kritische Grösse von 1 μm hin [78]. Kraak testete das Korrosionsverhalten von homogenen PVD-Schichten des Stahls DIN 1.4301 [86]. Die weitgehend einschlussfreien Schichten sind in 5 M NaCl-Lösung bis in den transpassiven Bereich beständig.

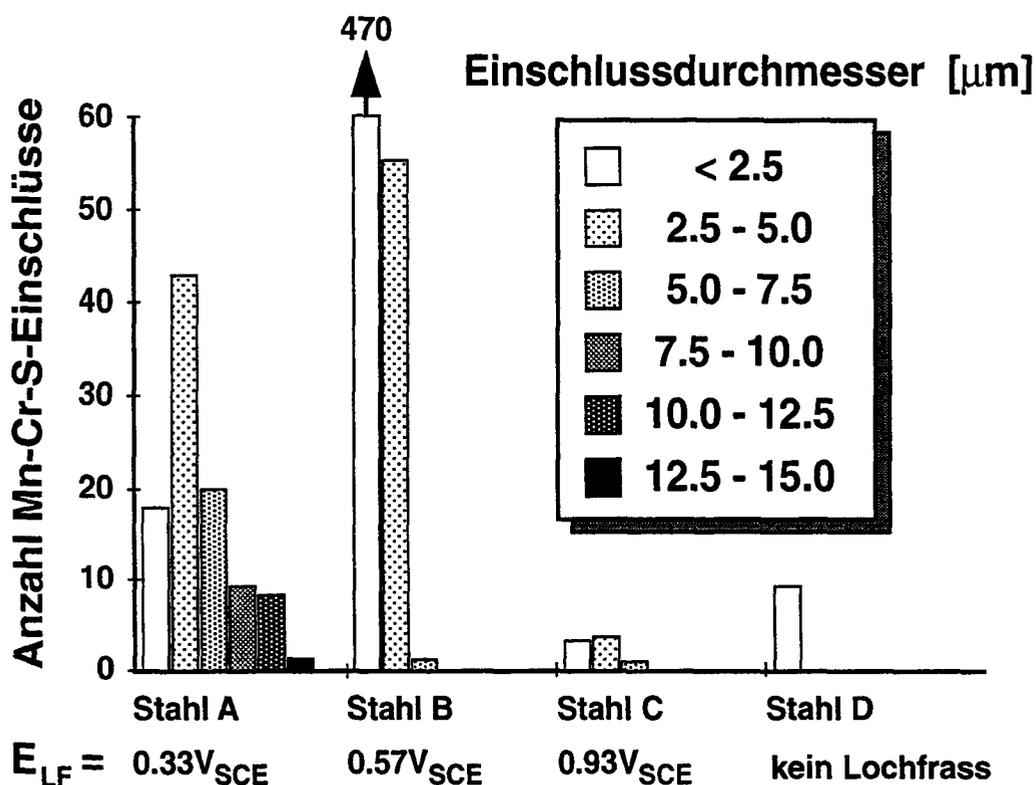


Abb. B11: Einfluss der Einschlussgrösse auf das Lochfrasspotential (nach Osozawa [84])

Die Form der Einschlüsse ist für die Art des Korrosionsangriffs ebenfalls massgebend. Scotto verglich das Verhalten von Einschlüssen die längs und quer zur Walzrichtung liegen [87]. Er stellte fest, dass Einschlüsse, die tief in den Werkstoff reichen, am reaktivsten sind und am ehesten aktives Lochwachstum auslösen. Die aufgelösten Einschlüsse hinterlassen tiefe

Löcher, die als Mikrospalten wirken. Experimente anderer Autoren bestätigten diesen Effekt [87,88]. Werden bei Glühprozessen längliche Einschlüsse zu runden umgeformt, erhöht sich die Lochfrassbeständigkeit [74,75].

1.2.4.4 Lochinitierung bei Einschlüssen

Ives erforschte die Lochinitierung an nichtmetallischen Einschlüssen von «rostfreien» Stählen [89]. Dazu setzte er Proben kurze Zeiten einer chloridhaltigen Lösung aus. Die Einschlüsse, die lokal angegriffen aber nicht vollständig aufgelöst wurden, untersuchte er lichtmikroskopisch sowie mit REM und EDX. Seine beobachteten Angriffsformen umfassen die gängigen Modellvorstellungen. Die Lochinitierung an Einschlüssen lässt sich in vier Kategorien einteilen (Tab. B4):

	Angriffsform	Mechanismus	
		Einschluss	benachbarte Matrix
I	Einschluss löst sich auf. 	instabil (aktiv)	geschützt (passiv)
II	Einschluss löst sich partiell auf. 	einzelne Bereiche des Einschlusses sind instabil	geschützt (passiv)
III	Matrix löst sich auf. 	stabil (inaktiv)	instabil (aktiv)
IV	Vorhandener Spalt am Interface wirkt als Initiierungsort. 	inaktiv ausser in aggressivem Spaltelektrolyt	passiv ausser in aggressivem Spaltelektrolyt

Tab. B4: Verschiedene Lochinitierungstypen bei Einschlüssen (nach Ives [89])

Bei Typ I werden die Einschlüsse in der aggressiven Umgebung aufgelöst, während die Matrix geschützt (passiv) ist. Typische Beispiele sind homogene Sulfideinschlüsse (vorwiegend Mangansulfide) in neutraler oder saurer Umgebung [77-80,90].

Bei Typ II liegen mehrphasige Einschlüsse vor, wobei nur eine Phase angegriffen wird. Wie bei Typ I verhält sich die Matrix passiv. Typische Beispiele sind sulfidische/oxidische Einschlüsse und oxidische Einschlüsse mit einem Mangansulfidmantel [77,87,90,91].

Bei Typ III verhalten sich die kathodischen Einschlüsse edler als die Matrix. Typische Beispiele sind inaktive Oxideinschlüsse [89].

Bei Typ IV ist am Übergang Einschluss/Matrix ein Spalt vorhanden. Im Spalt konzentriert sich der Elektrolyt auf. Der Einschluss und/oder die Matrix verhalten sich unter diesen aggressiven Bedingungen aktiv. Solche Spalten bilden sich beim Herstellungsprozess oder beim Kaltverformen. Beim Herstellungsprozess führen unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Einschluss und Matrix zu Spalten [91,92].

Bei «rostfreien» Stählen werden von vielen Autoren Typ I und II favorisiert. Auch bei diesen Angriffsformen beginnt die Korrosion bevorzugt an der Grenzfläche Sulfideinschluss/Metallmatrix. Die ungeordnete Struktur erleichtert offenbar den Chloridangriff. So meint z.B. Eklund, dass MnS-Einschlüsse zu Potentialen polarisiert werden, bei denen sich der Stahl im passiven Zustand befindet [93]. Bei diesem Potential sind die Sulfide thermodynamisch instabil und lösen sich auf. Da die elektrische Leitfähigkeit der Sulfide gegenüber der Matrix kleiner ist, beginnt die Auflösung des Einschlusses an der Grenzfläche Einschluss/Matrix.

Bis heute ungeklärt ist die Frage, ob Einschlüsse mit einem Passivfilm bedeckt sind oder nicht. Wranglén nahm an, dass sich über einem Einschluss kein Oxidfilm befindet [80]. Er geht von einer gegenüber dem Oxidfilm höheren elektrochemischen Leitfähigkeit aus. Dadurch werden an der Einschlussoberfläche Cl⁻ adsorbiert und so der Einschluss aufgelöst. Die Stahlfläche wird exponiert und angegriffen. Die Anhänger der «Deckeltheorie» sind dagegen der Auffassung, dass Einschlüsse nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyt stehen. Die oft beobachtete Inkubationszeit bis zum Auftreten von Stromtransienten spricht auch für bedeckte Einschlüsse.

1.2.4.5 Auflösungsreaktionen von Mangansulfiden

Bei «rostfreien» Stählen spielen Mangansulfide als lochfrassauslösende Schwachstellen eine zentrale Rolle. Viele Arbeiten befassen sich mit den Auflösungsreaktionen dieser schädlichen Einschlüsse.

Wranglén, Keller, Baker und Szklarska-Smialowska nahmen an, dass sich MnS in sauren Chloridlösungen gemäss Gleichung 3a auflöst [67,80,82,94]:

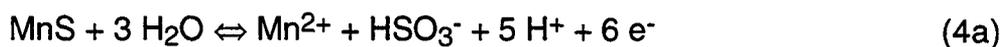


Die Bildung von Schwefelwasserstoff, dem eine katalytische Wirkung zugeschrieben wird, zeigt sich in Form von Blasen an der Metalloberfläche. Nach Keller et al. beträgt die Korrosionsgeschwindigkeit im gesamten passiven Bereich ca. 10 mg/cm²h. Bei einem pH-Wert > 3 nimmt sie stark ab. Sie wird kleiner als 1 mg/cm²h.

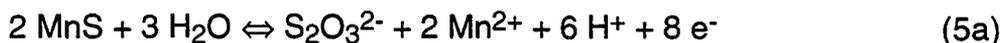
In neutralen Lösungen entsteht durch die elektrochemische Auflösung von MnS elementarer Schwefel [43,94] :



Castle und Ke vermutete, dass sich elementarer Schwefel erst ausserhalb des Loches aus HSO₃⁻ bildet [77]:



Lott und Alkire schlugen als ersten Reaktionsschritt die Bildung von Thiosulfat vor [78,95]:



Erreicht die Thiosulfat- und Chloridkonzentration einen kritischen Wert, wird die Metallmatrix angegriffen. Die pH-Absenkung bewirkt einen verstärkten Angriff des Einschlusses.



In neutralen Lösungen wird bei allen Reaktionen elementarer Schwefel gebildet, der auch von etlichen Autoren in Form von Schwefelablagerungen um das Loch nachgewiesen wird. Marcus und Stewart schlugen vor, dass adsorbierter Schwefel die aktive Auflösung beschleunigt und die Repassivierung «vergiftet» [79,96,97]. Reicht der Schwefel, der bei der Auflösung des Einschlusses gebildet wird, zur Bedeckung des wachsenden Loches nicht aus, so repassiviert dieses.

1.2.5 Korngrenzen als Schwachstellen

Wie Einschlüsse sind auch Korngrenzen Gefügeheterogenitäten. Während Einschlüsse einen stark negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit «rostfreier» Stählen ausüben, ist die Wirkung der Korngrenzen - wenn

vorhanden - bedeutend geringer. Der Einfluss von Korngrenzen ist nur schwer zu ermitteln. Folgende störende Einflüsse müssen beachtet werden:

- Um verschiedene Korngrößen respektive unterschiedlich viele Korngrenzen zu erhalten, werden die Proben häufig gegläht. Bei Glühbehandlungen besteht die Gefahr, dass entlang den Korngrenzen Ausscheidungen (Chromkarbide) gebildet werden, die interkristalline Korrosion auslösen.
- Einschlüsse bilden sich bei der Herstellung bevorzugt an Korngrenzen. Bei gefügeverändernden Wärmebehandlungen können diese Einschlüsse «einsammeln». Ist die Einschlusssichte im Bereich der Korngrenzen höher als im Korninneren, wird weniger der Einfluss der Korngrenzen als vielmehr die Wirkung der Einschlüsse untersucht.
- Da Korngrenzen die Korrosionsbeständigkeit nur geringfügig verändern, besteht die Gefahr, dass andere Faktoren den zu untersuchenden Einfluss «überdecken». Mögliche unerwünschte Störquellen sind Spaltkorrosion bei der Probenhalterung oder Einschlüsse, die selbst bei «hochreinen» Stählen in geringer Zahl vorhanden sind.

Neben Inturi waren auch Tomashov und Morach der Meinung, dass weniger Korngrenzen, d.h. grobkörnigeres Gefüge die Korrosionsbeständigkeit erhöht [21,98,99]. Tomashov testete Proben des Stahls DIN 1.4301 mit unterschiedlichen Korngrößen in 0.1 M NaCl. Bei potentiostatischen Versuchen stellte er ein Anwachsen des Lochfrasspotentials mit zunehmender Korngröße fest. In der gleichen Lösung untersuchte Morach DIN 1.4301 Stahldrähte. Durch Kaltverformen und anschließende Wärmebehandlungen variierte er den Korndurchmesser von 8 μm bis 80 μm . Auch er beobachtete ein Ansteigen des Lochfrasspotentials mit zunehmendem Korndurchmesser (Abb. B12).

Nanokristalline Werkstoffe weisen trotz einer grossen Zahl von Korngrenzen eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf [86,99]. Als Begründung für dieses Verhalten gelten:

- Kleinere oder fehlende Einschlüsse
- Geringere Eigenspannungen im Passivfilm
- Erhöhte Chromdiffusion an den Korngrenzen
- Gleichmässiger Chloridadsorption an den vielen Korngrenzen

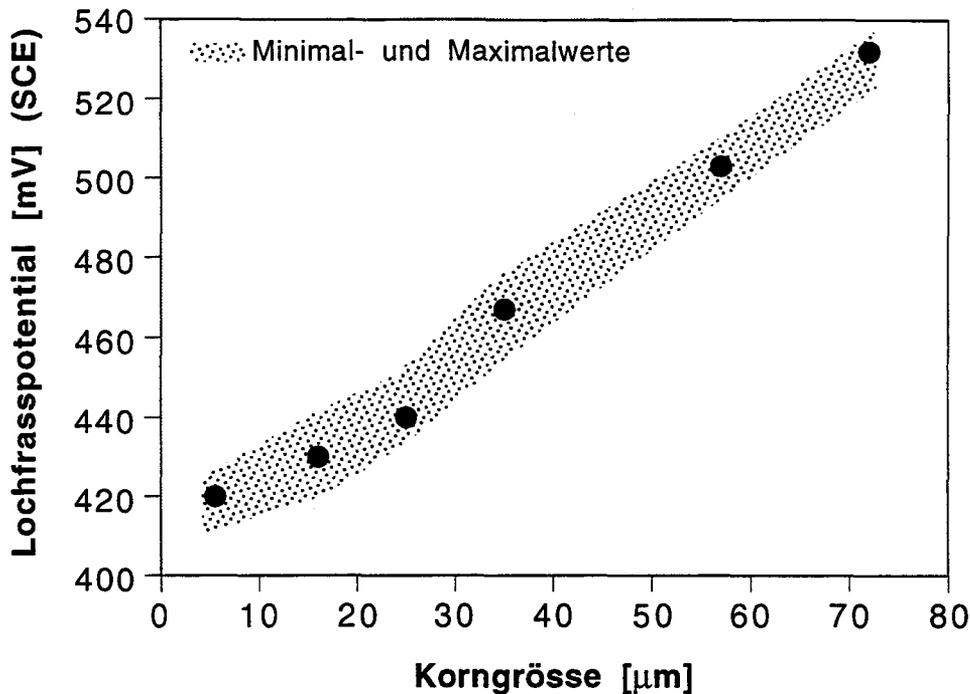


Abb. B12: Einfluss der Korngrösse auf das Lochfrasspotential

(nach Morach [21])

1.2.6 Oberflächenfehler als Schwachstellen

Neben Gefügeheterogenitäten wie Einschlüsse und Korngrenzen weisen technische Bauteile auch herstellungsbedingte Oberflächenfehler auf. Kerben, Kratzer, Rillen und Überwerfungen wirken als Mikrospalten und verringern die Korrosionsbeständigkeit. Der kritische Einschlussdurchmesser zeigt, dass Löcher in der Größenordnung von 1 bis 2 μm ausreichen, um das Lochwachstum zu stabilisieren. Da viele Defekte von technischen Oberflächen bedeutend grösser sind (Teil A Kap. 5.1.2.4), enthalten die meisten Bauteile eine hohe Zahl potentieller Lochfrassstellen. Um Oberflächenfehler zu «entschärfen» oder zu entfernen werden technische Bauteile nach der Fertigung oft gebeizt. Bei diesem Prozess werden die Bauteile kurze Zeit einem aggressiven Medium (Säuren mit Inhibitoren) ausgesetzt. Die Entfernung von Schmutzschichten, das Auflösen von Einschlüssen und speziell das Vorpasivieren der Oberfläche führen zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.

Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Korrosionsverhalten wird mit zwei unterschiedlichen Methoden studiert. Das veränderte Initiierungsverhalten lässt sich anhand von Stromtransienten (metastabile Korrosion) verfolgen. Lochfrasspotentiale respektive Spaltkorrosionspotentiale werden herangezogen, um das Einsetzen von stabiler Korrosion zu beurteilen.

Metastabile Korrosion (Initiierung)

Jansen registrierte eine starke Zunahme der Transiententätigkeit bei Erhöhung der Rauigkeit [43]. Im Vergleich zu polierten Proben wiesen die geschliffenen Proben deutlich mehr Initiierungsstellen auf. Sie führte dies auf eine grössere Zahl von Belüftungselementen mit entsprechend mehr lokalen Korrosionsereignissen zurück.

Pistorius und Burnstein, die das gleiche Phänomen an unterschiedlich geschliffenen 50 μm Stahldrähten beobachteten, erklärten die erhöhte Transiententätigkeit mit Elektrolytänderungen in den Schleifspuren [100,101]. An 10 μm Stahldrähten stellte Burnstein allerdings ein anderes Verhalten fest [34]. Die mit 4000er Papier geschliffenen Proben zeigen deutlich mehr pA-Transienten als die Drähte, die mit 1200er Papier geschliffen wurden. Er erläuterte, dass feiner geschliffene Proben mehr Initiierungsprozesse (Stromtransienten < 500 pA) aufweisen. Angriffsstellen sind kleine Sulfideinschlüsse. Da eine hohe Oberflächengüte die Repassivierung erleichtert, wird nur selten der ganze Einschluss aufgelöst. Mehrere Initiierungsvorgänge am gleichen Einschluss sind möglich. Bei rauheren Oberflächen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Initiierungsstellen zu metastabilen Ereignissen «heranwachsen». In den meisten Fällen wird der ganze Einschluss aufgelöst. Gröber geschliffene Proben zeigen daher mehr grössere, aber weniger kleine Stromtransienten.

Morach verglich verschiedene «rostfreie» Stähle miteinander [21]. Während er beim Stahl DIN 1.4301 ebenfalls mehr Transienten mit zunehmender Rauigkeit erfasst, registrierte er beim höchstlegierten Stahl DIN 1.4529 weniger Initiierungsvorgänge. Beim Schleifen wird durch Verformung lokal Energie eingebracht, die bereits unter open-circuit-Bedingungen Filmwachstum auslöst. Je gröber geschliffen wird, desto mehr Stellen entstehen, an denen der Passivfilm zu wachsen beginnt. Die «Heilung» des Films kann entsprechend früh beginnen. Bei der anschliessenden potentiostatischen Messung müssen im Film weniger Fehlstellen ausgeheilt werden. Dieser positive Effekt des Schleifens kann gemäss Morach nur an einem spaltunempfindlichen Material zutage treten. Sobald bei einem spaltunempfindlichen Stahl wie dem DIN 1.4301 genügend grosse Spalten vorhanden sind, wird der Stahl durch Mikrosplattkorrosion versagen und der positive Einfluss der energetisch günstigen Stellen wird überdeckt.

Stabile Korrosion (Lochwachstum)

Die meisten Autoren beobachteten eine Zunahme des Lochfrasspotentials mit abnehmender Oberflächenrauigkeit. Die schlechtere Beständigkeit bei geringer Oberflächengüte führten Ericsson et al. auf mehr potentielle Angriffsstellen zurück [102]. Manning gab als Ursache mehr angeschnittene, d.h. aktivierte Sulfideinschlüsse an [103], und nach Hultquist werden diese ganz herausgelöst [104]. Einzig Jansen stellte bei einer grösseren Rauigkeit eine leichte Erhöhung des Lochfrasspotentials fest.

Einigkeit herrscht auch darüber, dass Beizen einen positiven Effekt ausübt. Ericsson führte diesen auf eine veränderte Zusammensetzung des Films zurück [102]. Sydberger beobachtete ein Herauslösen der Sulfideinschlüsse [105], wodurch die Anzahl der möglichen Lochfrassstellen reduziert wird.

1.3 Zusammenfassung

Die umfangreiche Literatur zum Thema lokale Korrosion enthält neben Übereinstimmungen auf verschiedenen Gebieten auch etliche kontrovers diskutierte Bereiche. In dieser Zusammenfassung wird versucht, einigen allgemein akzeptierten Aussagen umstrittene Punkte gegenüberzustellen. Betrachtet werden Passivfilm, Lochinitierung und Lochwachstum:

Passivfilm

Allgemein akzeptiert: Die Bildung des Passivfilms «rostfreier» Stähle erfolgt nicht gleichmässig auf der gesamten Oberfläche. Wachsende Filmkeime bilden zuerst Patches und dann einen flächenhaften Passivfilm. Im neutralen pH-Bereich beträgt seine Dicke wenige nm. Im Vergleich zum Grundmaterial wird Chrom im Film in Form von hydroxidischen oder oxidischen Verbindungen angereichert. Mit zunehmendem Chromgehalt wird der Film amorpher. Die Passivschicht enthält stets geringe Mengen an Wasser.

Kontrovers diskutiert: Die Anreicherung der Legierungselemente Ni und Mo im Passivfilm und am Interface Grundmetall/Film ist umstritten. Oberflächenanalytische Untersuchungen liefern auch divergierende Resultate bezüglich des OH⁻-Anteils im Passivfilm. Während einige Autoren die guten Eigenschaften des Passivfilms vorwiegend hydroxidischen Verbindungen zuschreiben, gehen andere von einem weitgehend oxidischen Film aus. Unterschiedliche Meinungen existieren zur Abhängigkeit der Filmdicke vom pH-Wert, von der Chloridkonzentration und vom Molybdängehalt.

Lochinitiation

Allgemein akzeptiert: Erst adsorbierte, aggressive Anionen (meistens Chloride) lösen an Fehlstellen im Passivfilm Initiierungsvorgänge aus. Als bevorzugte Startpunkte gelten Einschlüsse und im besonderen Mangansulfide. Wegen der hohen Defektstruktur ist das Interface Einschluss/Matrix bevorzugter Angriffsort. Im Vergleich zu runden Einschlüssen werden längliche schon in weniger aggressiven Lösungen angegriffen. Mediumseitig steigern höhere Chloridkonzentrationen die Anzahl der Initiierungsprozesse. Werkstoffseitig senken höhere Gehalte an Molybdän und Chrom die Anzahl der Angriffe. Schwefel, der sich bei der Herstellung in Form von Sulfiden ausscheiden kann, übt einen negativen Einfluss aus.

Kontrovers diskutiert: Über die Wirkungsweise der angreifenden Anionen existieren widersprüchliche Aussagen. Diskutiert werden drei unterschiedliche Modelle: Beim Penetrationsmechanismus werden Cl^- in den Passivfilm eingebaut. Die Lochinitiation erfolgt am Interface Oxid/Metall. Beim Insel-Adoptionsmechanismus werden Cl^- inselartig auf dem Passivfilm adsorbiert. Es kommt zu einer lokalen Auflösung des Passivfilms. Beim Schicht-rissmechanismus ermöglicht das «Aufreißen» des Passivfilms den Zutritt des aggressiven Elektrolyten zur ungeschützten Metalloberfläche.

«Rostfreie» Stähle enthalten drei Typen von Einschlüssen: oxidische, sulfidische und gemischt sulfidische/oxidische. Die meisten Autoren beobachteten Angriffe an den gemischt sulfidischen/oxidischen Einschlüssen, aber auch die rein sulfidischen und oxidischen werden als Initiierungsorte angesehen. Die Aussagen über die Wirkung anderer Schwachstellen ist widersprüchlich. Ausser bei nanokristallinen Sputterschichten wird den Korngrenzen mehrheitlich ein schwach negativer Einfluss zugeschrieben. Je nach Autor erhöht oder senkt eine grössere Oberflächenrauigkeit die Anzahl der Initiierungsstellen.

Lochwachstum

Allgemein akzeptiert: Damit stabiles Lochwachstum auftritt, sind Umgebungsbedingungen erforderlich, die eine Repassivierung verhindern. Das Zusammenwirken zweier Ursachen lässt einen Lochkeim stabil wachsen. Die notwendige Potentialdifferenz zwischen aktivem Loch und passiver Umgebung wird durch den ohmschen Spannungsabfall aufrecht erhalten. Die Hydrolyse der gelösten Metallkationen bewirkt eine lokale pH-Absenkung am Lochgrund. Der aggressive Elektrolyt verhindert eine Repassivierung.

Allgemein anerkannt ist, dass sämtliche Defekte oder Schwachstellen, die eine ungünstige Geometrie (Spalten) aufweisen, korrosionsfördernd sind. Längliche und grössere Einschlüsse sowie alle Oberflächenfehler (Rillen, Kratzer, ...) verstärken als Mikrospalten stabiles Lochwachstum.

Kontrovers diskutiert: Viele Autoren nehmen an, dass ein Salzfilm, der sich am Lochgrund gebildet hat, zum notwendigen ohmschen Spannungsabfall führt. Vertreten wird aber auch die Theorie, dass der Potentialabfall nicht durch einen Salzfilm sondern durch die Lochtiefe oder durch Gasblasen zustande kommt. Umstritten ist auch die Theorie, bei der Reste des Passivfilms über dem Lochkeim einen Deckel bilden und so zu Beginn des Lochwachstums den Elektrolytaustausch erschweren.

Die vielen vorgeschlagenen Auflösungsreaktionen von Mangansulfid zeigen, dass die Rolle dieser Einschlüsse bei Lochfrass noch weitgehend ungeklärt ist. Der Einfluss von freigesetztem, elementarem Schwefel auf die Lochstabilisierung ist unsicher.

2. Experimentelles

2.1 Probenmaterial

Chemische Zusammensetzung

Der Einfluss von Einschlüssen und Korngrenzen auf lokale Korrosion wurde an kommerziell erhältlichen, austenitischen, «rostfreien» Stählen untersucht. In der Tab. B5 ist die Zusammensetzung dieser Stähle aufgelistet.

DIN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	S	Lieferform	Zerspanbarkeit
1.4301	0.034	18.1	8.53	-	1.6	0.001	Platte	normal
1.4301	0.045	18.1	8.70	0.1	1.3	0.003	Platte	normal
1.4301	0.040	18.4	8.62	0.4	1.9	0.017	Stange	verbessert
1.4301	0.042	18.2	9.10	-	1.1	0.022	Stange	verbessert
1.4305	0.069	17.6	8.70	0.3	1.8	0.360	Stange	verbessert
1.4435	0.032	17.0	14.60	2.6	1.5	0.003	Platte	normal
1.4435	0.020	17.1	12.60	2.6	1.1	0.020	Stange	verbessert
1.4439	0.027	17.3	12.7	4.3	1.0	0.004	Platte	normal
1.4529	0.012	20.8	24.90	6.4	0.8	0.002	Platte	normal

Tab. B5: Analyse der verwendeten kommerziellen Stähle in Gew.-%

Gefüge / Einschlüsse

Alle Stähle weisen ein rekristallisiertes Gefüge auf. Der mittlere Korndurchmesser beträgt 40 - 70 μm (Abb. B13). Die Stähle mit einem Schwefelgehalt unter 0.004% enthalten kaum Einschlüsse (Abb. B14). Der mittlere Einschlussdurchmesser liegt unter 2 μm . Bei den Stählen mit höherem Schwefelgehalt verbessern zahlreiche Einschlüsse die Zerspanbarkeit. Einschlüsse bis ca. 10 μm x 5 μm treten auf. Der stark geschwefelte Stahl DIN 1.4305 enthält teilweise noch grössere Einschlüsse.

Bei allen Stählen wurden runde, ovale und eckige Einschlüsse beobachtet. Gemäss EDX-Analysen (Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop) handelt es sich bei den ovalen Einschlüssen ausschliesslich um Sulfide, während die runden auch aus Al_2O_3 bestehen können. Die eckigen Einschlüsse bestehen aus Cr_2O_3 . Die meisten Sulfide sind Mangansulfide. Diese enthalten praktisch immer auch Chrom, im Mittel etwa 10%. Es handelt

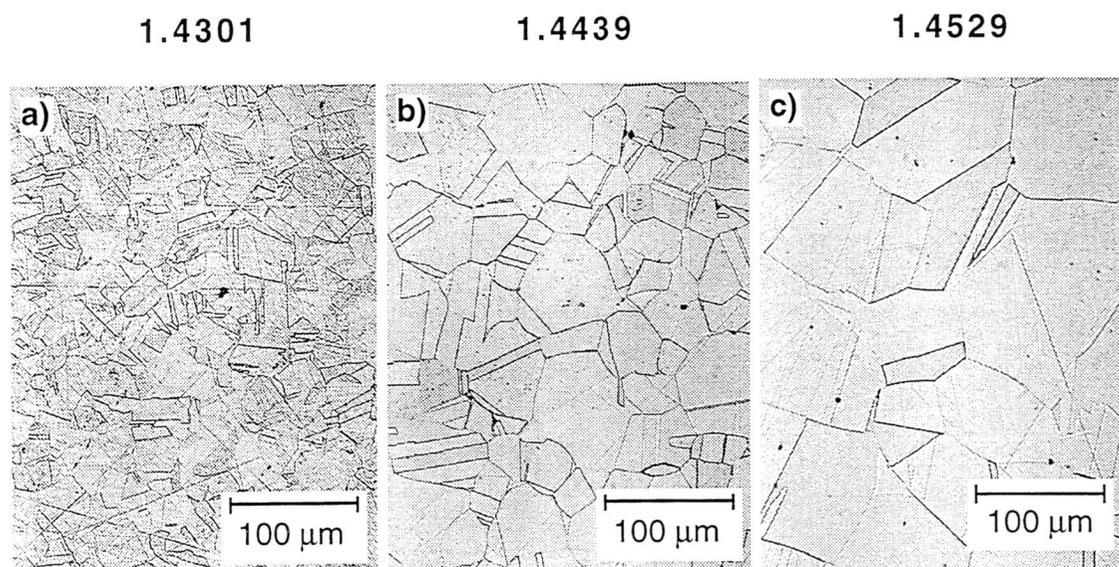


Abb. B13: Typische Gefüge der Stähle (geätzt)

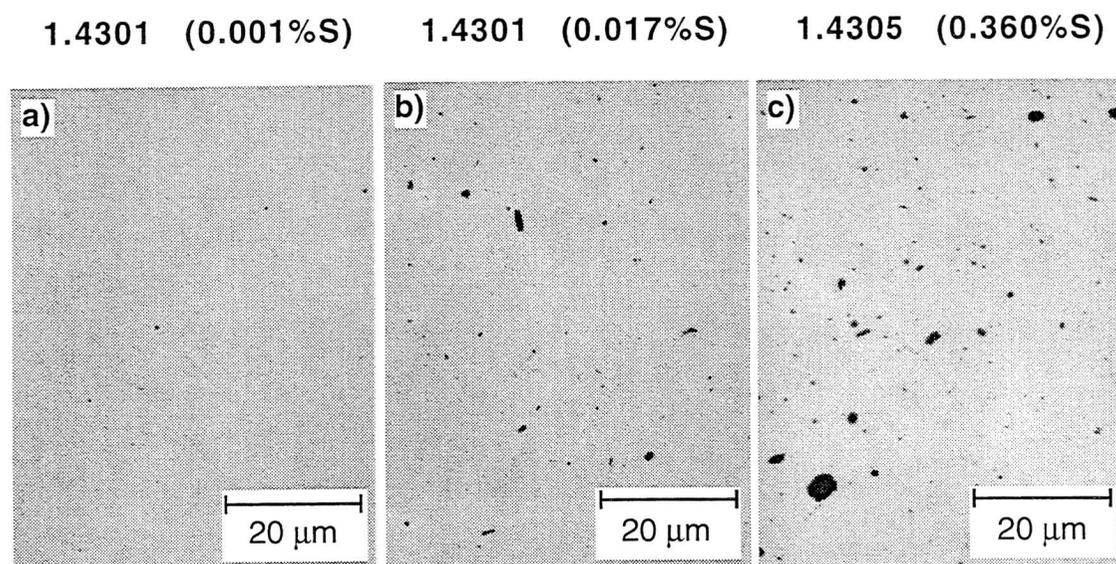


Abb. B14: Typische Gefüge der Stähle (nicht geätzt)

sich also eher um $(\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{S}$ -Einschlüsse als um MnS -Einschlüsse. Einige MnS -Einschlüsse enthalten neben Chrom noch Aluminium und Sauerstoff. Bei den Stählen mit verbesserter Zerspanbarkeit wurde in vielen MnS -Einschlüssen auch Kalzium nachgewiesen.

2.2 Versuchslösungen

Die Versuchslösungen wurden mit pro Analysis-Chemikalien und total entsalztem Wasser hergestellt. Tab. B6 zeigt die Leitfähigkeit und den pH-Wert der verwendeten Lösungen.

Lösung	spezifische Leitfähigkeit	pH
1 M Na ₂ SO ₄	125 mS	5.4
0.1 M NaCl	12 mS	5.4
1 M NaCl	125 mS	5.5
0.1 M NaCl	13 mS	5.5

Tab. B6: Leitfähigkeit und pH-Wert der Versuchslösungen

2.3 Versuchsdurchführung

Für mikroelektrochemische ($d_{\text{Messfläche}} \leq 1 \text{ mm}$) Messungen wurde die in Teil A beschriebene Messapparatur und für grossflächige ($d_{\text{Messfläche}} = 1 \text{ cm}$) Messungen die IBWK-Standardzelle (Teil A Kap. 5.1.2.3) benutzt. Als Proben wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 2 cm und ca. 5 mm Dicke verwendet. Beim Stangenmaterial erfolgte die Probenentnahme senkrecht zur Stabachse.

5 - 10 Minuten vor einer elektrochemischen Messung wurden die Proben geschliffen, drei Minuten in Ethanol mit Ultraschall gereinigt und anschliessend getrocknet. Das Auffinden von Einschlüssen unter dem Mikroskop gelingt nur bei guter Oberflächengüte. Schleifen mit 4000er Papier oder Polieren ist notwendig. Wird die Mikrokapillare an einer zufällig ausgewählten Stelle aufgesetzt, sind auch rauhere Oberflächen möglich. Um besser abgestützte Aussagen machen zu können, wurden bei zufällig ausgewählten Messstellen die Untersuchungen mindestens dreimal wiederholt.

Sowohl beim Messen von potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven wie auch bei den potentiostatischen Sprungversuchen wurden die Proben während 2 Minuten bei -500 mV kathodisch vorpolarisiert. Anschliessend wurde das Potential bei den Stromdichte-Potentialkurven mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $d\epsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$ erhöht. Bei den Sprungversuchen folgte ein Potentialsprung auf das gewünschte Potential. Nach einigen mikroelektrochemischen Messungen wurde die Messstelle markiert, mit

Alkohol gereinigt und anschliessend mit dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet und mit EDX analysiert. Der Sauerstoff liess sich mit dem verwendeten EDX-Gerät (Tracor Northern) nur qualitativ aber nicht quantitativ bestimmen.

3. Resultate und Diskussion

3.1 Einschlüsse

Der Einfluss von Einschlüssen auf die Korrosionsbeständigkeit von «rostfreien» Stählen wurde sowohl in chloridfreien als auch in chloridhaltigen Lösungen studiert.

In der chloridfreien Na_2SO_4 -Lösung verhalten sich nur Einschlüsse aktiv. Das Grundmaterial ist passiv. In dieser wenig aggressiven Lösung laufen die Auflösungsreaktionen der Einschlüsse relativ langsam ab. Bei kleinflächigen Messungen (Mikromessungen) lassen sie sich in Form von pA- und fA-Transienten gut verfolgen. Bei grossflächigen Messungen (Makromessungen) gehen die Transienten im viel grösseren Stromrauschen unter.

In der chloridhaltigen NaCl-Lösung beschleunigen sich nicht nur die Auflösungsreaktionen der Einschlüsse, es laufen auch Aktivierungs- und Repassivierungsvorgänge des Grundmaterials ab. Die grösseren der μA - bis fA- Transienten dieser Reaktionen (metastabiler Lochfrass) treten nicht nur bei klein- sondern auch bei grossflächigen Kurven auf.

Die zwei Lösungen erlauben die Rolle von Einschlüssen als Startpunkte für Lochfrass zu untersuchen.

3.1.1 Messungen in Na_2SO_4 -Lösung

3.1.1.1 Messstellen mit Einschlüssen $< 1 \mu\text{m}$

In Abb. B15a und B15b sind gross- und kleinflächige Stromdichte-Potentialkurven abgebildet. Untersucht wurden drei Stähle DIN 1.4301 mit unterschiedlichem Schwefelgehalt. Bei den lokalen Messungen wurden unter dem Mikroskop möglichst einschlussfreie Messstellen ausgewählt.

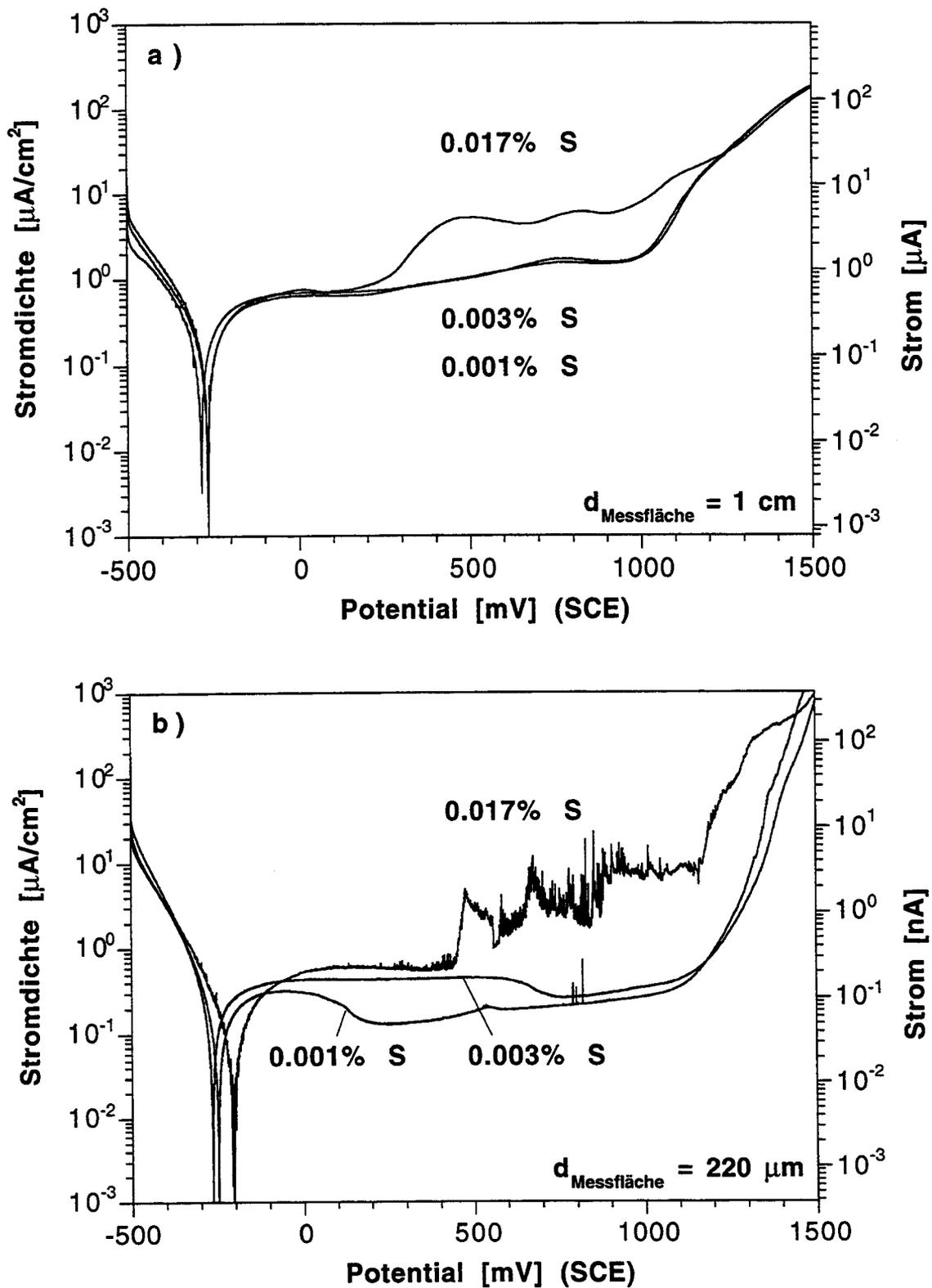


Abb. B15: Stromdichte-Potentialkurven dreier Stähle DIN 1.4301 mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in 1 M Na_2SO_4
 $d\varepsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe poliert mit 1 μm Diamant; zufällige Messstelle
 a) grossflächige Messungen b) kleinflächige Messungen

Die Kurve des Stahls mit dem höchsten Schwefelgehalt weist im Passivbereich eine grosse Zahl von pA-Transienten auf (Abb. B15b). Die beiden «reineren» Stähle zeigen kaum Mikrotransienten. Im Potentialbereich 100 mV bis 1000 mV ergeben sich für den «reinsten» Stahl 50'000 bis 100'000 Mikrotransienten/cm² und für den Stahl mit 0.017% S ca. 2 Millionen. Da die Zusammensetzung der drei Stähle bis auf den Schwefelgehalt praktisch identisch ist, verursachen vermutlich kleine, aktive MnS-Einschlüsse diese Mikrotransienten. Bei den grossflächigen Messungen gehen diese im Rauschen unter (Abb. B15a). Gemessen werden Kurven ohne sichtbare Transienten. Die erhöhte Transientenaktivität beim Stahl mit 0.017% S führt im Potentialbereich zwischen +400 mV und +1000 mV zu einem grösseren, «ausgemittelten» Passivstrom.

Die Abb. B16a und B16b zeigen gross- und kleinflächige Sprungversuche. Der Schwefelgehalt der untersuchten Stähle variiert von 0.001% bis 0.360%. Das Finden von lokalen Messstellen mit Einschlüssen < 1 µm ist beim Stahl DIN 1.4305 mit 0.360% S praktisch unmöglich. Die Einschlussgrösse ist in diesem Fall < 2 µm.

Der Strom des Stahls DIN 1.4301 mit 0.001% S fällt während der ganzen Messung gemäss der Potenzfunktion :

$$I = k \cdot t^n \quad (6)$$

mit:	I	Strom	[A]
	k	Konstante	[A s ⁿ]
	t	Zeit	[s]
	n	Exponent (für «rostfreie» Stähle gilt: n ≈ 0.5)	

Der Strom der beiden anderen Stähle fällt nur zu Beginn. Danach weisen die Kurven ein Plateau auf. Solche Plateaux zeigen sich bei Makro- und bei Mikromessungen. Mehrere Untersuchungen belegen, dass die Höhe dieser Plateaux vom Schwefelgehalt der untersuchten Stähle abhängt. Der Auflösungsstrom vieler kleiner, aktiver Einschlüsse führt zu diesem Kurvenverlauf. Sind die meisten aktiven Einschlüsse aufgelöst, fällt der Strom wieder. Die gemessenen Plateauzeiten variierten zwischen 0.5 und ca. 8 Stunden.

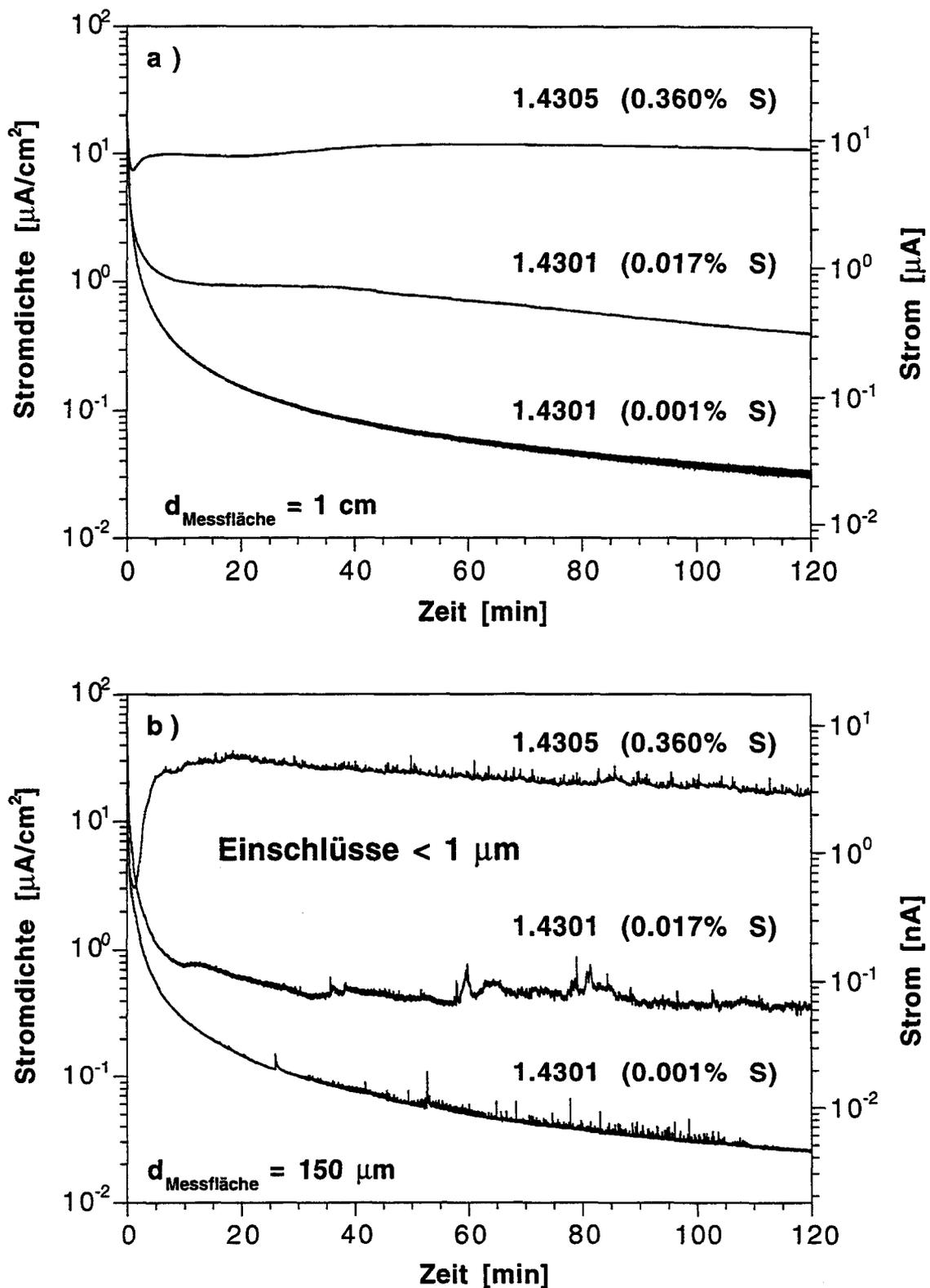


Abb. B16: Potentiostatische Sprungversuche «rostfreier» Stähle mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in 1 M Na_2SO_4
 Potential = +300 mV; Probe poliert mit 1 μm Diamant; zufällige Messstelle
 a) grossflächige Messungen b) kleinflächige Messungen

3.1.1.2 Messstellen mit Einschlüssen > 1 μm

Um die These von aktiven MnS-Einschlüssen in Na_2SO_4 -Lösung zu verifizieren, wurden Messstellen mit grösseren Einschlüssen untersucht:

Abb. B17a zeigt zwei lokale Stromdichte-Potentialkurven des Stahls DIN 1.4301 mit 0.017% S. Das aktive Verhalten eines $10\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ Einschlusses führt zu einem Stromtransienten im Potentialbereich von +400 mV bis +600 mV. Beim inaktiven $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ Einschluss ist kein Transient sichtbar (Abb. B17a). Um ein Auflösen des inaktiven Einschlusses im transpassiven Bereich zu vermeiden, wurde die Messung bei 1000 mV abgebrochen. REM-Aufnahmen (Abb. B17b) nach den Versuchen bestätigen, dass sich der aktive, runde Einschluss fast ganz aufgelöst hat, während der inaktive noch vollständig vorhanden ist. Die EDX Analysen¹ dieser Einschlüsse sind in Tab. B7 aufgeführt.

Einschluss	Grösse	Analysestelle	Fe	Cr	Ni	Mn	S	Al	O
oval, aktiv	$10\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$	1 (Lochgrund)	47	33.5	2.4	15.7	11.4	-	nein
oval, aktiv	$10\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$	2 (Lochrand)	62	22.2	8.5	3.4	2.7	1.2	ja
rund, inaktiv	$5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$	3	0.8	7.5	-	42.7	49	-	nein
Grundmaterial	-	-	69.9	21	7.7	1.4	-	-	nein

Tab. B7: EDX-Analyse [Atom%] des aktiven und inaktiven Einschlusses nach der Messung

Der Lochgrund des aufgelösten Einschlusses weist eine Chrom und Mangan-Anreicherung auf. Am Lochrand (nicht aufgelöster Rest des Einschlusses) wurden leicht erhöhte Schwefel- und Manganwerte sowie Spuren von Aluminium und Sauerstoff gemessen. Beim inaktiven Einschluss handelt es sich ebenfalls um einen MnS-Einschluss.

¹ EDX-Analysen sind relativ ungenau. Die angegebenen Werte haben nur vergleichenden Charakter. Obwohl sich der Elektronenstrahl auf weniger als $0.1\ \mu\text{m}^2$ fokussieren lässt, werden immer mehrere μm^3 Material angeregt. Das Messsignal enthält auch Anteile des Grundmaterials.

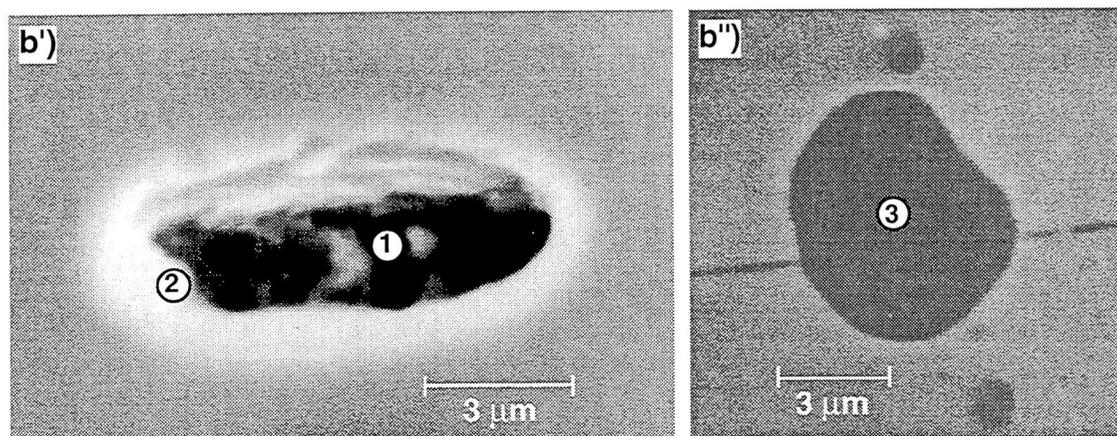
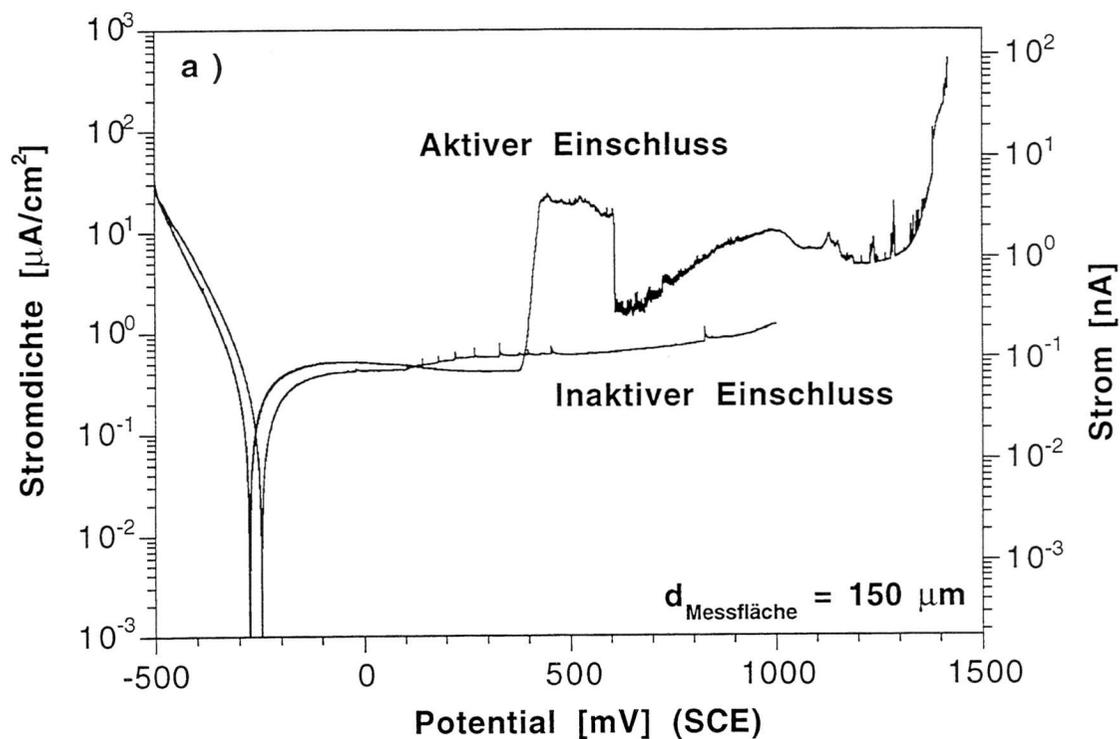


Abb. B17: Untersuchungen von einzelnen Sulfid-Einschlüssen in 1 M Na_2SO_4
 a) Stromdichte-Potentialkurven des Stahls DIN 1.4301 (0.017%S)
 $de/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe poliert mit $1 \mu\text{m}$ Diamant; ausgewählte Messstelle
 b') aktiver Einschluss b'') inaktiver Einschluss
 Die Auflösung des aktiven Einschlusses zeigt sich in einem grossen Peak zwischen +400 und +600 mV. Der inaktive Einschluss zeigt keinen Peak.

Die Abb. B18a und B18b zeigen lokale Sprungversuche der Stähle DIN 1.4301 mit 0.001% und 0.017% Schwefel. Bei inaktiven Einschlüssen (Abb. B18a) ist der Kurvenverlauf identisch zur Messung ohne grössere Einschlüsse (Abb. B16b). Die mit EDX untersuchten inaktiven MnS-Einschlüsse enthielten weder Aluminium noch Sauerstoff.

Auf dem Stahl DIN 1.4301 mit 0.001% S wurden drei aktive Einschlüsse untersucht. Der Doppelpeak von Abb. B18b deutet auf die Auflösung von nur zwei Einschlüssen hin. Nach den Messungen wurden jedoch drei Löcher beobachtet. Die Zusammensetzung des Lochgrundes (Tab. B8) entspricht in allen drei Fällen dem Grundmaterial. Die Auflösung eines runden $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ Einschlusses (beim Stahl DIN 1.4301 mit 0.017% S) zeigt sich in einem langlebigen Transienten. Auf dem Lochgrund wurde Aluminium und Sauerstoff nachgewiesen.

Schwefelgehalt des DIN 1.4301	Einschlussgrösse [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	Fe	Cr	Ni	Mn	S	Al	O
0.001	1.5 x 3.5	70.4	19.4	7.4	2.8	-	-	nein
0.001	1 x 1	69.6	21.5	7.4	0.6	0.9	-	nein
0.001	0.7 x 0.7	69.6	21.2	7.4	1.80	-	-	nein
0.017	4 x 4	5.0	18.8	0.8	21.2	-	54.2	ja

Tab. B8: EDX-Analyse [Atom%] auf dem Lochgrund der aufgelösten, aktiven Einschlüsse nach der Messung

3.1.1.3 Transientenformen aktiver Einschlüsse

Da in 1 M Na_2SO_4 -Lösung kein stabiler Lochfrass auftritt, lassen sich Stromtransienten, die in dieser Lösung gemessen werden, aktiven Einschlüssen zuordnen. Zwei verschiedene Transientenformen wurden beobachtet. Grössere Einschlüsse ($d_{\text{Einschluss}} > 2\ \mu\text{m}$) erzeugen meist rechteckige Transienten mit einer langen Lebensdauer (Abb. B19a). Der Beginn der Auflösung zeigt sich in einem Stromanstieg und die Auflösung selbst in einem Plateau. Die Auflösungsstromdichten schwanken zwischen $0.005\ \text{nA}/\mu\text{m}^2$ und $0.05\ \text{nA}/\mu\text{m}^2$. Ein Stromabfall kennzeichnet das Ende der Auflösung. Die Lebensdauer solcher Transienten variiert zwischen ein paar Minuten und 1 - 2 Stunden.

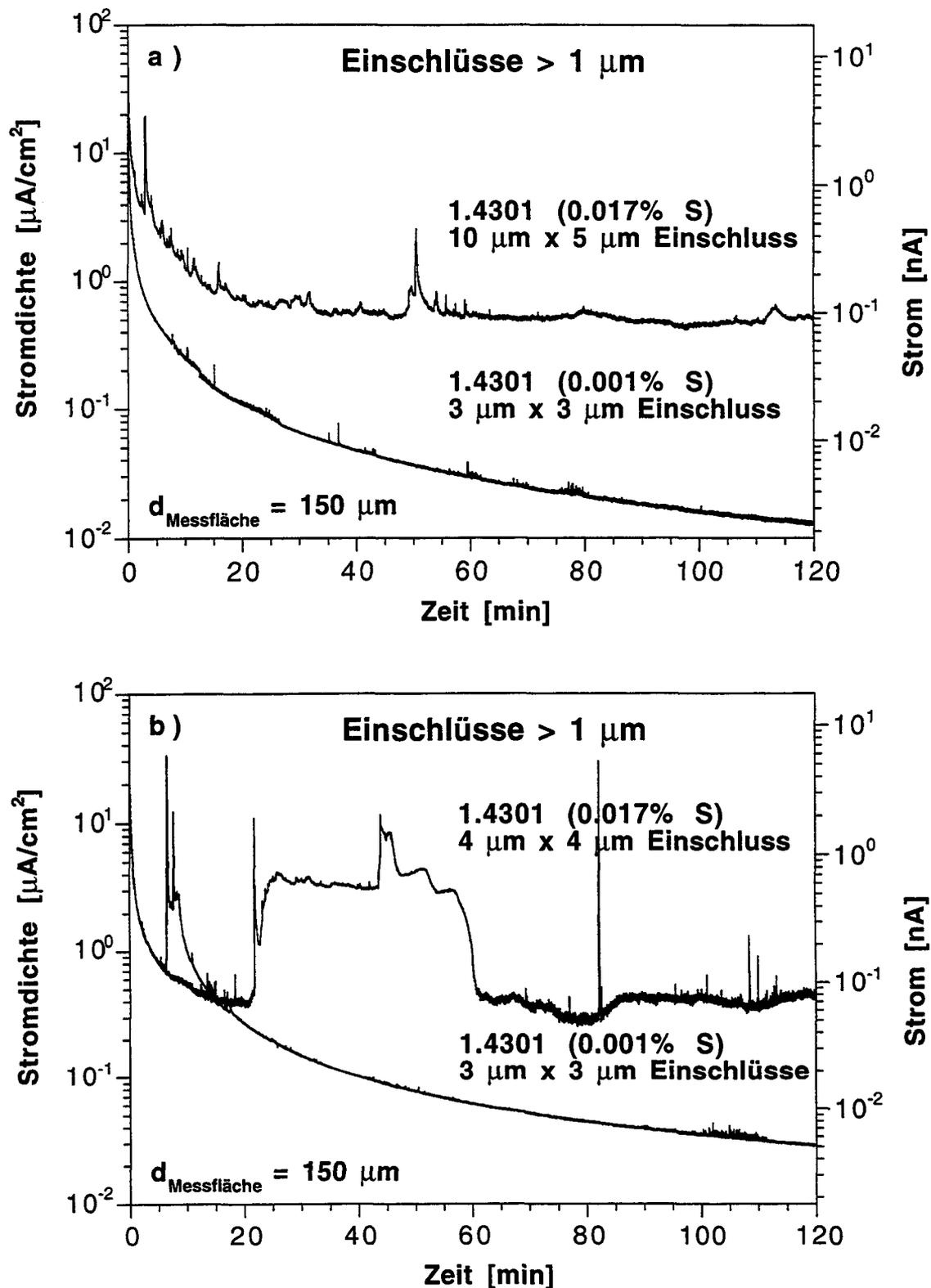


Abb. B18: Potentiostatische Sprungversuche «rostfreier» Stähle mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in 1 M Na_2SO_4
 Potential = +300 mV; Probe poliert mit 1 μm Diamant; ausgewählte Messstelle
 a) Messstelle mit inaktiven Einschlüssen
 b) Messstelle mit aktiven Einschlüssen

Kleinere Einschlüsse ($d_{\text{Einschluss}} < 2 \mu\text{m}$) zeigen mehrheitlich Transienten mit einem schnellen Anstieg und einem langsamen Abfall (Abb. B19b). Die Lebensdauer solcher Transienten ist deutlich kürzer. Wenn sich kleine Einschlüsse schnell auflösen und die freigelegte Oberfläche anschliessend repassiviert, kann eine solche Transientenformen entstehen.

Gelegentlich werden Einschlüsse nur am Interface zum Grundmaterial angegriffen. In diesem Fall zeigen die Transienten kein ausgeprägtes Plateau. Der Stromverlauf ist sehr unruhig (Abb. B19c).

3.1.1.4 Auflösungsreaktionen aktiver Einschlüsse

Für die Auflösung von MnS-Einschlüssen werden unterschiedliche Reaktionen vorgeschlagen (Kap. 1.2.4.5). Diese unterscheiden sich durch die pro MnS umgesetzten Elektronen. Aus Ladungsmengen von «Auflösungstransienten» lässt sich ihre Anzahl ermitteln:

$$Q = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F = \frac{\rho \cdot V}{M} \cdot z \cdot F \quad (7a)$$

$$z = Q \cdot \frac{M}{\rho \cdot V \cdot F} \quad (7b)$$

mit:	Q	Ladungsmenge	[C]
	n	Anzahl Mole	[mol]
	z	Anzahl Elektronen pro Formeleinheit	[-]
	F	Faradaykonstante	[C mol ⁻¹]
	m	Masse	[kg]
	ρ	Dichte von MnS	[kg m ⁻³]
	V	Volumen des Einschlusses	[m ³]
	M	Molekulargewicht von MnS	[kg mol ⁻¹]

Die Volumen der aufgelösten Einschlüsse wurden anhand von REM-Aufnahmen berechnet¹. Ladungsmengen wurden nur von rechteckigen Transienten bestimmt. Von insgesamt 28 Messungen mit aktiven Einschlüssen zeigten 12 diese Transientenform. Die Anzahl der berechneten Elektronen pro MnS variiert zwischen 2.5 und 6.9. Der Mittelwert beträgt 4.4.

¹ In erster Näherung wird angenommen:

- Einschlüsse sind Ellipsoide
- Die Einschlusstiefe entspricht dem kleineren Durchmesser

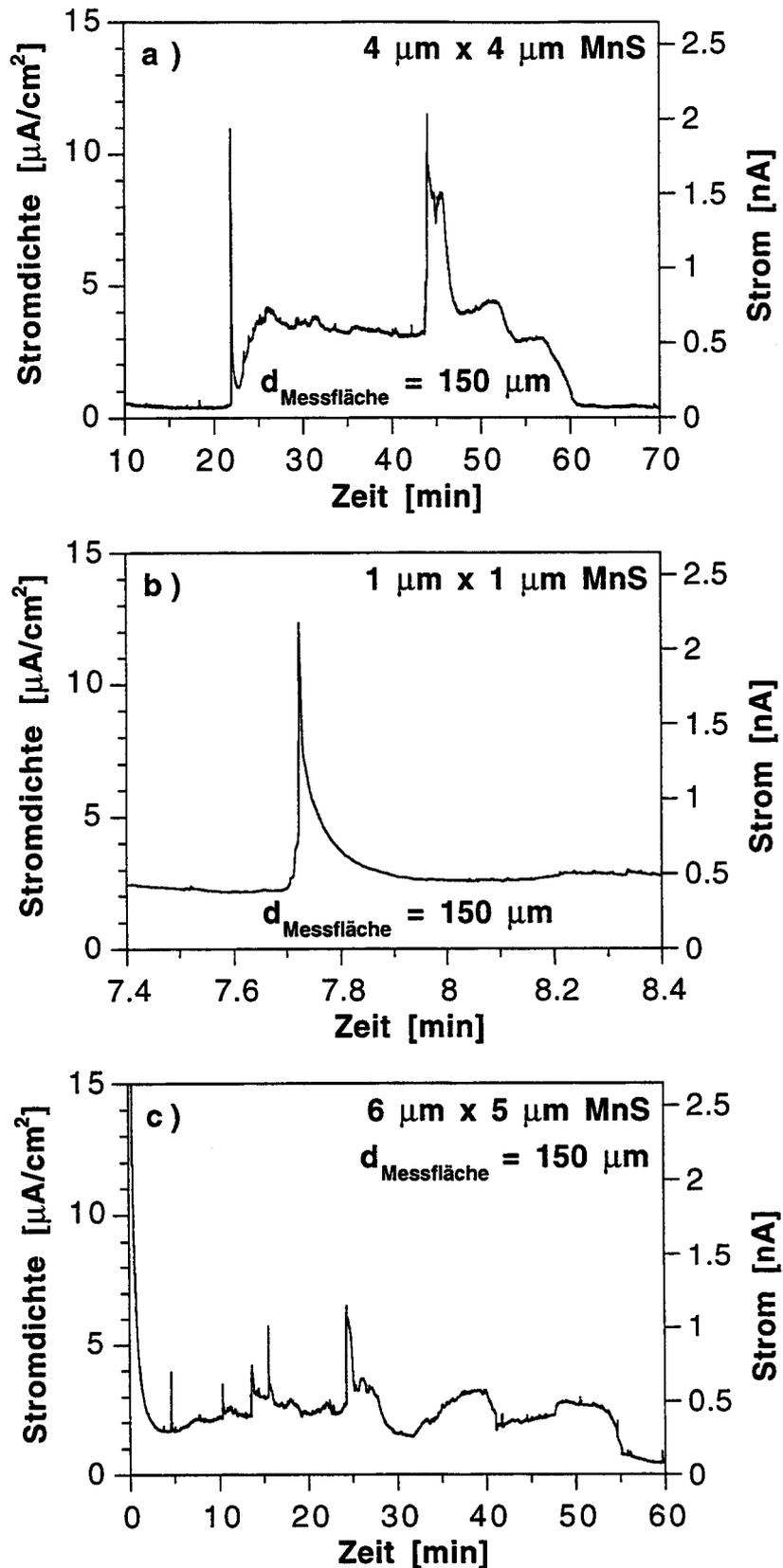
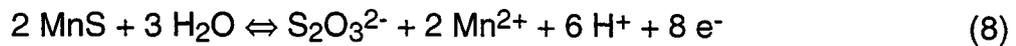


Abb. B19: Auflösungs-Stromtransienten von aktiven Einschlüssen
 a) grössere Einschlüsse ($d_{\text{Einschluss}} > 2 \mu\text{m}$)
 b) kleinere Einschlüsse ($d_{\text{Einschluss}} < 2 \mu\text{m}$)
 c) Spaltkorrosion am Interface zwischen Einschluss und Grundmaterial

Die grosse Streuung lässt keine definitiven Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen zu. Am wahrscheinlichsten ist aber der Reaktionsmechanismus, der von Lott und Alkire vorgeschlagen wurde [95]:



Ungefähr ein Drittel der untersuchten, grösseren MnS-Einschlüsse verhielten sich inaktiv. Bei grossflächigen Experimenten fanden Wranglén [80] und Ives [89] ein aktives und passives Verhalten dieser Einschlüsse in NaCl. Bei mikroelektrochemischen Messungen zeigt sich ein ähnliches Verhalten schon in der weniger aggressiven Na₂SO₄-Lösung. Aluminium und Sauerstoff wurden bei einigen aktiven, nicht aber bei inaktiven MnS-Einschlüssen nachgewiesen. Analog zu Ives verhalten sich auch in dieser Lösung oxidisch-sulfidische Einschlüsse eher aktiv. Rein oxidische Einschlüsse sind inaktiv.

3.1.1.5 Detektionsgrenze aktiver Einschlüsse

Die Grösse der kleinsten, noch erfassbaren Transienten hängt vom Stromrauschen ab. Bei Mikrozellen mit einem Spitzendurchmesser von 150 µm beträgt das Rauschen (peak to peak) für den Stahl DIN 1.4301 mit 0.001% S ca. 300 fA. 1 pA grosse Transienten lassen sich noch eindeutig vom Rauschen unterscheiden. Bei einer Lebensdauer von 1 s entsprechen diese Transienten 50 nm grossen Einschlüssen. Mit feineren Mikrokapillaren können Einschlüsse mit Durchmessern bis zu 10 nm erfasst werden. Schreyer wies Einschlüsse in dieser Grössenordnung mit dem STM und AFM nach [106].

3.1.1.6 Mikrotransientenaktivität: Einfluss von Molybdän

In chloridhaltigen Lösungen ist der positive Einfluss von Molybdän auf die lokale Korrosion «rostfreier» Stähle allgemein bekannt (Kap. 1.2.3). Welchen Einfluss Molybdän auf das Korrosionsverhalten von Einschlüssen in Na₂SO₄-Lösung ausübt, lässt sich an molybdänhaltigen Stählen prüfen.

Abb. B20 zeigt vergleichend die Sprungversuche der Stähle:

- DIN 1.4305 mit 0% Mo und 0.360% S
- DIN 1.4301 mit 0% Mo und 0.003% S
- DIN 1.4439 mit 4.3% Mo und 0.004% S
- DIN 1.4529 mit 6.4% Mo und 0.002% S

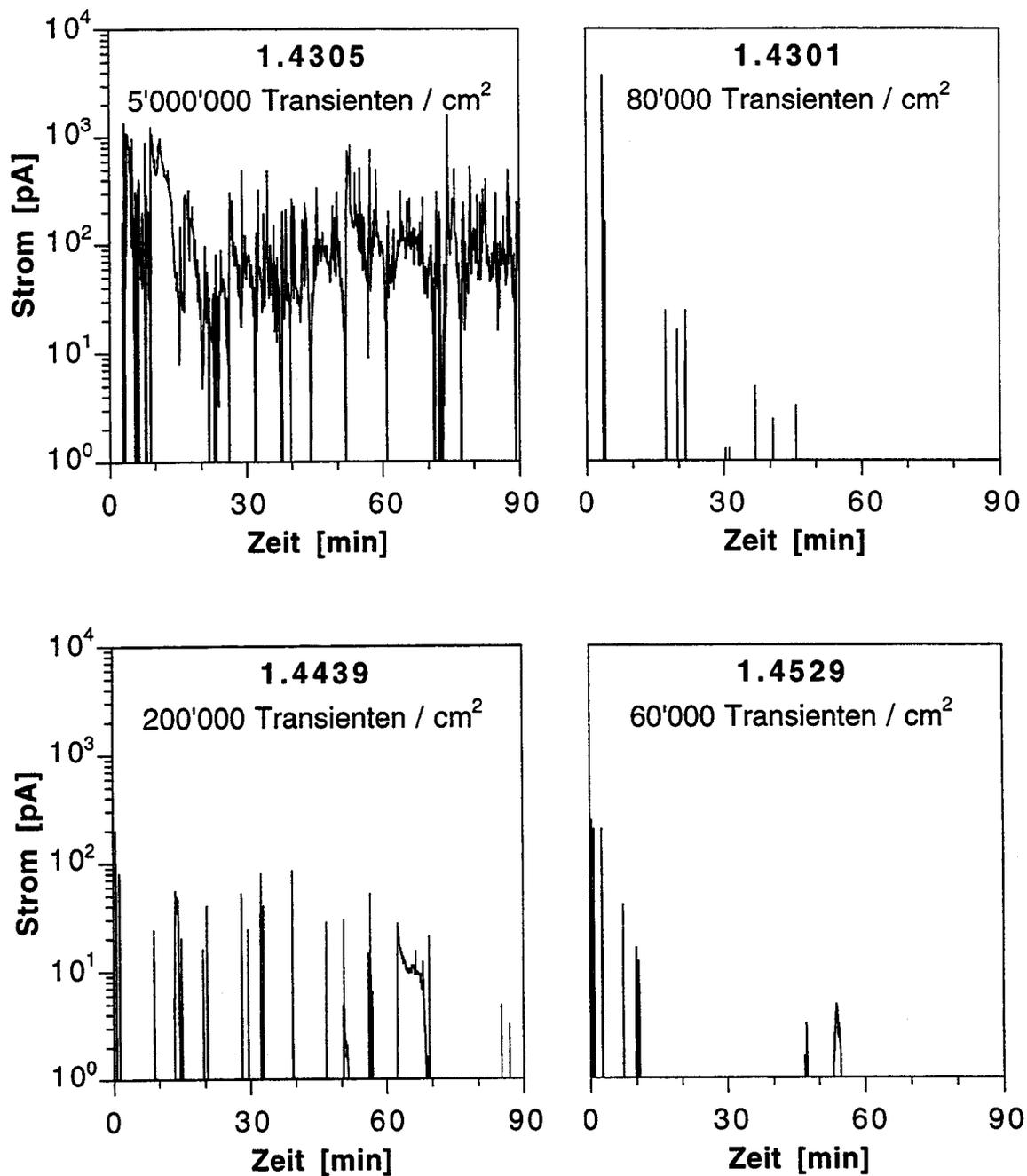


Abb. B20: Mikrotransientenaktivität ($d_{\text{Messfläche}} = 150 \mu\text{m}$) verschiedener «rostfreier» Stähle
Potentiostatische Sprungversuche in 1 M Na₂SO₄
Potential = +300 mV; Probe geschliffen mit 6 μm Diamant; zufällige Messstelle
Zur besseren Illustration der Mikrotransienten ist der Grundstrom subtrahiert.

Das Aufsetzen der Mikrokapillare erfolgte bei allen Messungen an einer zufälligen Probenstelle. Zur besseren Illustration der Mikrotransienten ist der Grundstrom gemäss Gleichung (6) subtrahiert.

Im Mikrotransientenverhalten unterscheidet sich der Stahl DIN 1.4305 deutlich von den anderen drei Stählen. Sein Stromverlauf besteht praktisch nur aus Transienten. Vergleicht man die Anzahl Transienten der einzelnen Stahlsorten miteinander, so ergibt sich:

$$\text{DIN 1.4305} \gg \text{DIN 1.4439} > \text{DIN 1.4301} > \text{DIN 1.4529}$$

Pro Versuch wurde nur eine kleine Fläche ausgemessen. Darstellungen mit nur einer Messung pro Stahlsorte zeigen deshalb nicht das ganze Verhalten. In Tab. B9 sind Mittelwert und Standardabweichung von je acht Messungen aufgeführt. Die Messdauer betrug jeweils 90 Minuten.

Stahl	Anzahl Mikrotransienten		Transienten/cm ²
	Mittelwert	Standardabweichung	
DIN 1.4305	1040	310	≈ 5'000'000
DIN 1.4301	15	7.7	≈ 80'000
DIN 1.4439	40	10	≈ 200'000
DIN 1.4529	11.5	4.7	≈ 60'000

Tab. B9: Mikrotransientenaktivität von 4 verschiedenen «rostfreien» Stählen: Mittelwert und Standardabweichung wurden von je acht 90-minütigen Messungen bestimmt.

Fazit Molybdän hat in 1 M Na₂SO₄-Lösung keinen sichtbaren Einfluss auf das Auflösungsverhalten von Einschlüssen. Die Transientenaktivität verhält sich analog zum Schwefelgehalt.

Diese Messresultate beweisen, dass entgegen den Aussagen [32,38,50,98] in der Literatur, Lochinitiierungsvorgänge auch in chloridfreien Lösungen ablaufen können. Hashimoto weist zwar explizit nach, dass Chloride für Stromtransienten notwendig sind. Mit Stromtransienten meint er allerdings Makrotransienten [107]. Die Ursache solcher Transienten ist aktive Metallauflösung. Bei den hier gemessenen pA-Transienten handelt es sich um reine Auflösungs transienten von Einschlüssen; aktive Metallauflösung wurde nie beobachtet.

3.1.2 Messungen in NaCl

3.1.2.1 Lochfrasspotential: Einfluss der Messfläche

Das Lochfrasspotential wird allgemein als Werkstoffkenngrösse betrachtet. Je nach Elektrolyt existiert für einen bestimmten Werkstoff ein spezifischer Wert. Lokale Stromdichte-Potentialkurven des Stahls DIN 1.4301 (0.003% S) in 1 M NaCl-Lösung zeigen jedoch, dass das Lochfrasspotential keine fixe Grösse ist (Abb. B21a). Bei üblichen, grossflächigen Untersuchungen erhält man einen Wert zwischen 300 und 400 mV. Bei einer Messfläche mit einem Durchmesser von 50 μm liegt das Lochfrasspotential im transpassiven Bereich bei ca. 1200 mV. Die Verkleinerung der Messfläche bewirkt diese drastische Steigerung von 900 mV. Abb. B21b zeigt das Lochfrasspotential als Funktion des Durchmessers der Messfläche. Das Lochfrasspotential bleibt bis 500 μm praktisch konstant. Wird der Durchmesser weiter verringert, steigt das Lochfrasspotential an. Im Gegensatz zu grossflächigen Untersuchungen erhält man bei lokalen Messungen keine gemittelten Werte. Daher weisen lokal gemessene Materialkennwerte eine grössere Streuung auf. Für die Lochfrasspotentiale gibt es einen, mit dem Durchmesser der Messfläche linear ansteigenden, oberen Grenzwert.

Durch eine Flächenreduzierung wird die Anzahl der Schwachstellen, die Lochfrass auslösen können, herabgesetzt. Das Lochfrasspotential steigt an. Bei diesen Schwachstellen kann es sich um Einschlüsse (vorwiegend Mangansulfide), Korngrenzen oder Versetzungen handeln.

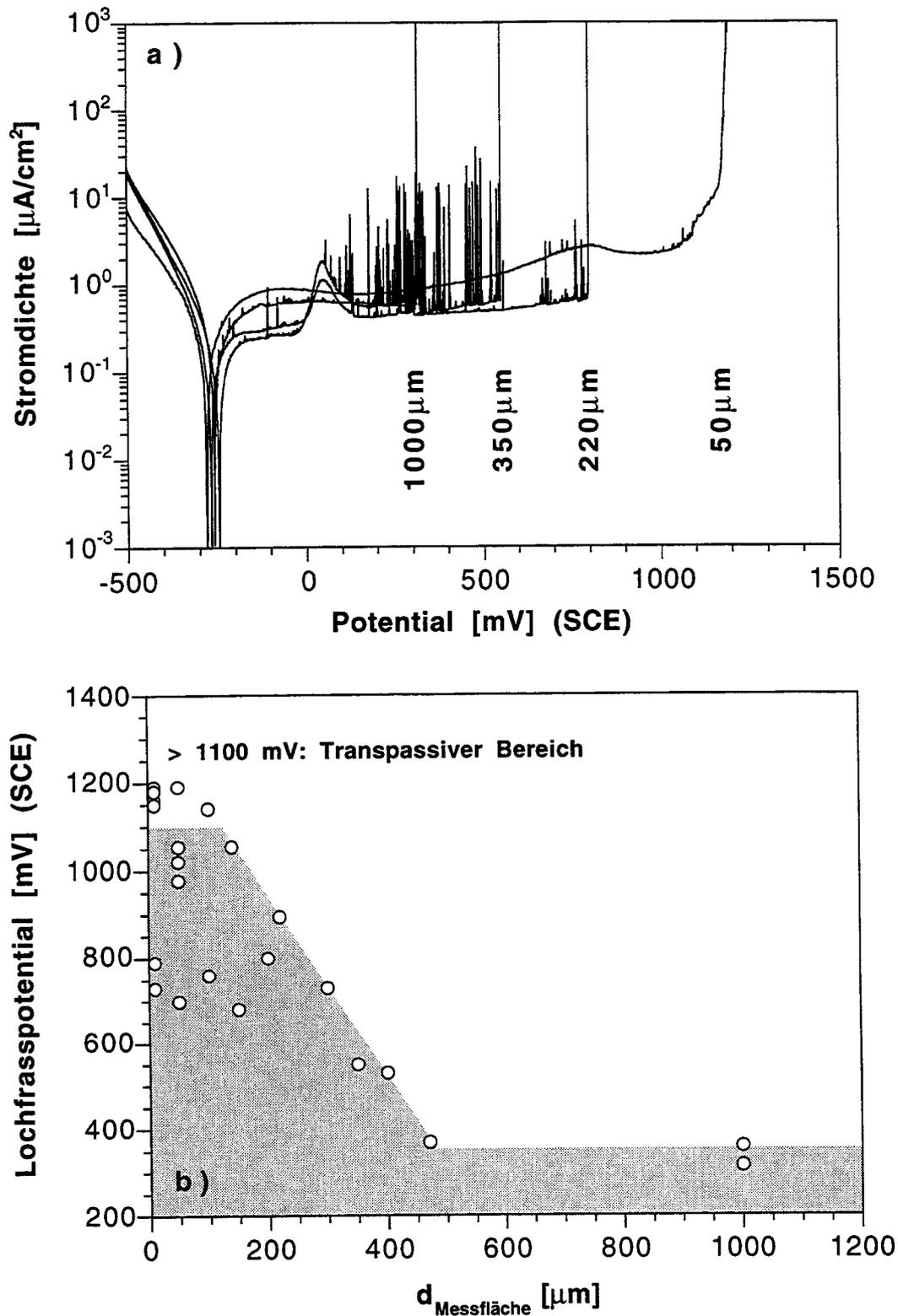


Abb. B21: Einfluss der Messfläche auf das Lochfrasspotential des Stahls DIN 1.4301 (0.003% S)

- a) typische lokale Stromdichte-Potentialkurven in 1 M NaCl
 $d\varepsilon/dt = 0.2\ \text{mV/s}$; Probe geschliffen mit 1000er SiC ; zufällige Messstelle
- b) Lochfrasspotential als Funktion von $d_{\text{Messfläche}}$
 (Im transpassiven Bereich lassen sich «Lochfrasspotentiale» nicht mehr eindeutig bestimmen.)

3.1.2.2 Lochfrasspotential: Einfluss des Schwefelgehaltes

Der Einfluss von Sulfid-Einschlüssen auf das Lochfrasspotential wurde an vier 18/10 CrNi-Stählen (DIN 1.4301 und DIN 1.4305) mit unterschiedlichem Schwefelgehalt untersucht. Die Gehalte der restlichen Legierungselemente waren praktisch identisch. In Abb. B22 sind die lokalen Stromdichte-Potentialkurven dieser Stähle abgebildet. Der Durchmesser der Messfläche betrug jeweils 240 μm . Wird der Schwefelgehalt von 0.003% auf 0.001% reduziert, bleibt das Lochfrasspotential beinahe konstant. Eine Erhöhung des Schwefelgehalts auf 0.017% resp. 0.360% bewirkt jedoch eine Senkung des Lochfrasspotentials auf 380 mV resp. 170 mV. Kleinere Messflächen zeigen also den gleichen Effekt wie eine Verringerung des Schwefelgehalts. In beiden Fällen wird die Anzahl der Sulfid-Einschlüsse reduziert und das Lochfrasspotential steigt an.

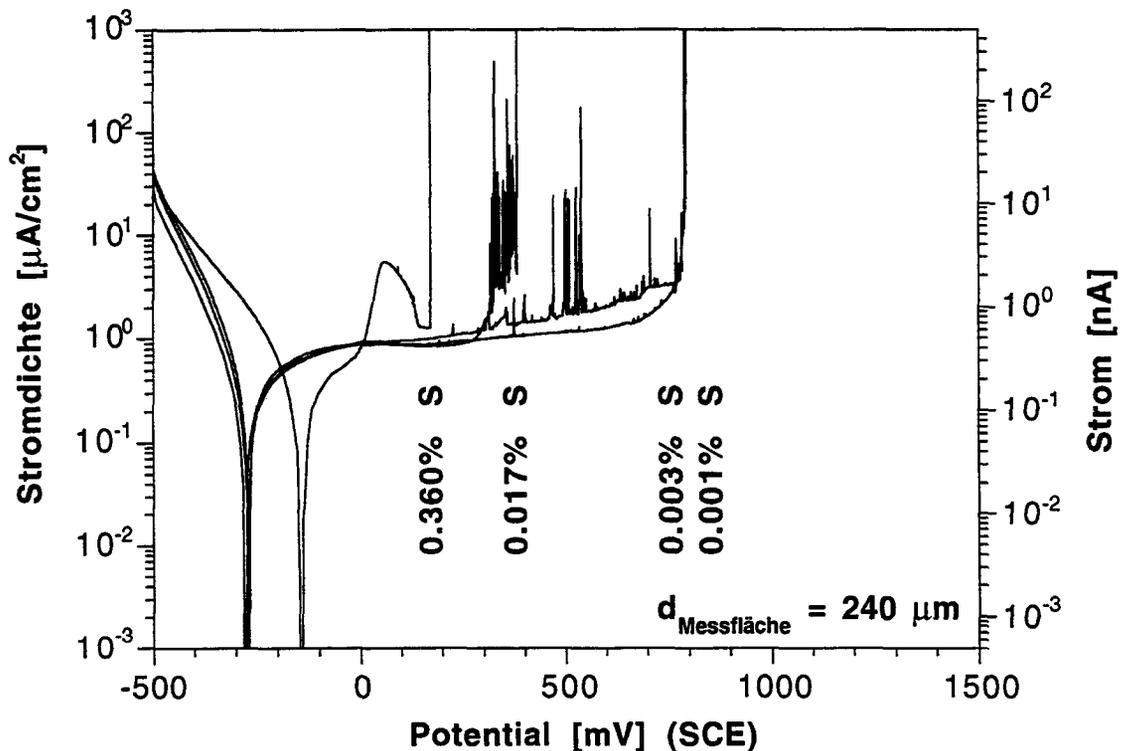


Abb. B22: Einfluss des Schwefelgehalts auf das Lochfrasspotential von 18/10 CrNi-Stählen
Lokale Stromdichte-Potentialkurven in 1 M NaCl
 $d\epsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe geschliffen mit 1000er SiC; zufällige Messstelle

3.1.2.3 Einschlüsse als Startpunkte für Lochfrass

Um das Korrosionsverhalten verschiedener Einschlüsse zu studieren, wurden Messstellen mit verschiedenen Einschlüssen geprüft. Beim Stahl DIN 1.4301 mit 0.022% S wurden mehrere Stromdichte-Potentialkurven exakt an der gleichen Stelle gemessen. Ein kurzes Polieren mit 1 μm Diamantpaste entfernte vor jeder Messung den Oxidfilm fast ohne Materialabtrag. Die Einschlüsse waren bei allen Messungen gleich gross. Überschritt der registrierte Korrosionsstrom das Stromlimit von 90 nA wurde die Messung abgebrochen. Dies verhinderte ein vollständiges Auflösen des angegriffenen Einschlusses. Mikroskopische Betrachtungen sowie REM/EDX Analysen vor und nach jedem Experiment erlauben, die gemessenen Ströme mit einzelnen Einschlüssen zu korrelieren. Abb. B23 (links oben) zeigt eine untersuchte Messstelle nach sechs Experimenten. Die Einschlüsse mit Nummern verhielten sich aktiv, diejenigen mit Buchstaben inaktiv. Da bei keiner Messung Spaltkorrosion auftrat, zeigt der beobachtete Stromanstieg Lochfrass an. Initiierungsorte lokaler Angriffe sind aktive Einschlüsse. Teilweise angegriffene und repassivierte Einschlüsse sind korrosionsbeständiger. Bei nachfolgenden Messungen wurden bevorzugt andere angegriffen. Solche mikroelektrochemischen Experimente erlauben, zentrale Fragen der Lochkorrosion zu untersuchen:

- Welche Art von Einschlüssen lösen Lochfrass aus?
- Wo werden Einschlüsse angegriffen?
- Welches ist die «kritische» Einschlussgrösse?

Lochfrassauslösende Einschlüsse

Die Nummern in Abb. B23 entsprechen der Reihenfolge der Korrosionsangriffe. Die Resultate der EDX-Analysen sind in Tab. B10 zusammengefasst.

Einschluss	Einschlussart	
1 (aktiv)	oxidisch/sulfidischer Einschluss	MnS mit Cr, Al, Ca, Cu und O
2 (aktiv)	oxidisch/sulfidischer Einschluss	MnS mit Cr, Al, Ca, Cu und O
3 (aktiv)	oxidisch/sulfidischer Einschluss	MnS mit Cr, Al und O
4 (aktiv)	sulfidischer Einschluss	MnS mit Cr
A (inaktiv)	sulfidischer Einschluss	MnS mit Cr
B (inaktiv)	oxidischer Einschluss	MnAl mit Cr, Ti und O

Tab. B10: EDX-Analyse [Atom%] der aktiven und inaktiven Einschlüsse in 1M NaCl

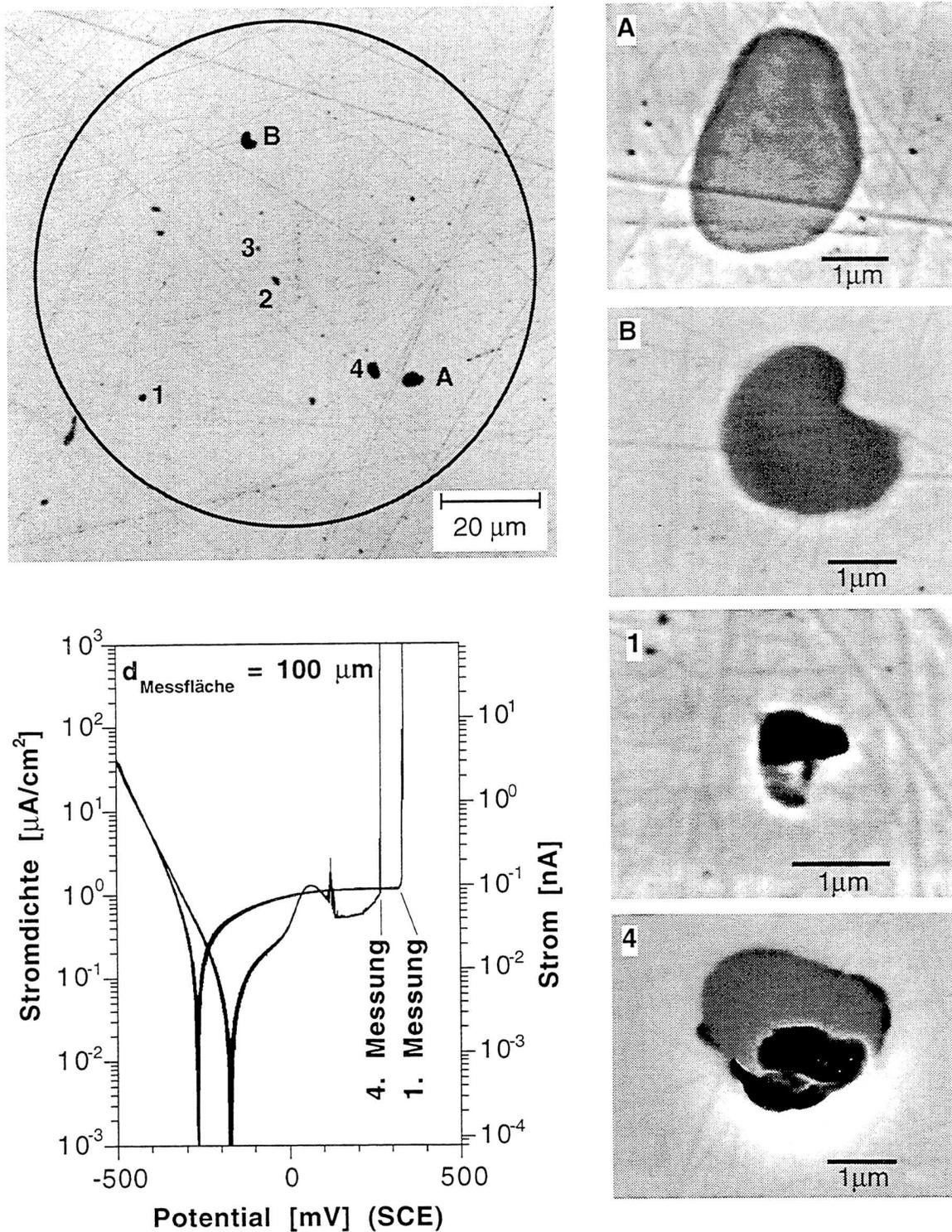


Abb. B23: Serienmessung an der gleichen Messstelle:
 Stahl DIN 1.4301 mit 0.017% S in 1 M NaCl
 Links oben: Messstelle nach sechs Stromdichte-Potentialkurven
 Links unten: 1. und 4. Stromdichte-Potentialkurve
 $d\varepsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe poliert mit $1 \mu\text{m}$ Diamant
 rechts: REM-Aufnahmen einzelner Einschlüsse
 Die Einschlüsse mit Buchstaben waren inaktiv.
 Die Einschlüsse mit Zahlen waren aktiv.

Analog zu den Messungen in 1 M Na₂SO₄-Lösung verhalten sich oxidisch/sulfidische Einschlüsse mit Aluminium und Sauerstoff aktiv, rein sulfidische Einschlüsse teilweise aktiv und teilweise inaktiv, während oxidische Einschlüsse inaktiv sind. Von den aktiven Einschlüssen werden die oxidisch/sulfidischen zuerst angegriffen.

Initiierungsorte

REM-Aufnahmen (Abb. B23) belegen, dass Einschlüsse am Interface zum Grundmaterial angegriffen werden. Mehrmals wurden nicht nur eine, sondern mehrere Initiierungsstellen bei einem Einschluss beobachtet. Einschluss 4 weist beispielsweise vier Initiierungsstellen auf.

Mit diesen Messungen konnte eindeutig gezeigt werden, dass Initiierungsprozesse, wie oft postuliert (Kap. 1.2.4.4), bevorzugt am Interface Metallmatrix/Einschluss ablaufen. Interessanterweise wird ein Einschluss selten nur an einem Punkt angegriffen, mehrere Initiierungsorte sind üblich. Es scheint, dass Auflösungsprodukte des korrodierenden Einschlusses die Umgebungsbedingungen soweit verschärfen, dass weitere Initiierungsreaktionen bevorzugt ablaufen. Dies bestätigt die Hypothese von Marcus [96,97], der von einer «vergifteten» Oberfläche rund um einen sich auflösenden Einschluss ausgeht.

«Kritische» Einschlussgrösse

Die zentrale Frage nach der kritischen Einschlussgrösse kann an dieser Stelle nur teilweise beantwortet werden. Die kleinste Einschlussgrösse, welche unter dem Lichtmikroskop noch erkennbar ist, beträgt knapp 1 µm. Eine gezielte Platzierung der Mikrokapillare auf einzelnen, kleineren Einschlüssen ist nicht möglich. REM- und EDX-Untersuchungen werden erst bei Grössen unter 0.3 µm problematisch. Somit lässt sich erst nachträglich eruieren, ob kleinere Einschlüsse untersucht wurden.

In 1 M NaCl-Lösung lösten alle aktiven Einschlüsse $\geq 1\mu\text{m}$ zwischen +300 mV und +400 mV Lochfrass aus. Bei «grösseren» Einschlüssen beeinflusst vor allem die Einschlussart die Reihenfolge der Korrosionsangriffe. Die untersuchte Messfläche enthielt auch einige Einschlüsse $< 1\mu\text{m}$. Obwohl diese teilweise eine fast gleiche chemische Zusammensetzung wie die grösseren, angegriffenen Einschlüsse aufwiesen, verhielten sie sich bei allen sechs Messungen inaktiv.

Fazit: Die «kritische» Einschlussgrösse liegt unter 1 µm.

3.1.2.4 Mikrotransientenaktivität: Einfluss des Chloridgehalts

Mit potentiostatischen Sprungversuchen lässt sich die Transiententätigkeit (metastabiler Lochfrass) nur unterhalb des Lochfrasspotentials untersuchen. Das Sprungpotential, der Chloridgehalt sowie die Grösse der Messfläche sind so zu wählen, dass kein stabiler Lochfrass auftritt. Bei +300 mV zeigt der Stahl DIN 1.4301 (0.003% S) in 1 M NaCl-Lösung eine deutlich stärkere Transiententätigkeit als in 1 M Na₂SO₄-Lösung (Testmessungen Teil A Abb. A42). Gelegentlich tritt bei diesem Stahl auch Lochfrass auf.

Um stabilen Lochfrass bei höheren Chloridgehalten auszuschliessen, wurde der Stahl DIN 1.4529 mit 6% Molybdän untersucht. Der Schwefelgehalt dieses Stahls beträgt 0.002%. Die Abb. B24 a bis c zeigen das Mikrotransientenverhalten in drei verschiedenen Elektrolyten. Durch die Zugabe von 0.1 M NaCl zur 1 M Na₂SO₄-Lösung erhöht sich die Transientenzahl von ca. 10 auf ca. 20. Die Zugabe von 1 M NaCl ergibt dagegen eine Transientenzahl von rund 250. Durch die Anwesenheit von Chloriden nimmt auch die Grösse der Mikrotransienten markant zu. In chloridhaltigen Lösungen werden mehr Schwachstellen "aktiviert". Dies führt zu einer starken Zunahme der Transiententätigkeit. Chloride hemmen auch die Repassivierung. Nach der Initiierung folgt häufig eine kurze Phase aktiver Metallauflösung. Die Mikrotransienten werden dadurch grösser.

3.1.2.5 Mikrotransientenaktivität: Einfluss von Molybdän

In reiner Na₂SO₄-Lösung entspricht die Anzahl der Lochinitierungsvorgänge verschiedener, «rostfreier» Stähle in etwa dem Schwefelgehalt. In chloridhaltigen Lösungen zeigt sich auch deutlich der Einfluss der Legierungselemente. So beeinflusst vor allem Molybdän das Repassivierungsverhalten. Die beiden Stähle DIN 1.4301 (0% Mo) und DIN 1.4529 (6.4% Mo) werden in Lösungen mit unterschiedlichen Chloridgehalten miteinander verglichen (Abb. B25). Beim molybdänfreien Stahl beträgt die Anzahl Mikrotransienten pro cm² schon in 0.1 M NaCl-Lösung ca. 1 Million. Eine Erhöhung des Chloridgehalts führt zu keiner weiteren Steigerung. Die Transienten werden jedoch grösser und Lochfrass tritt öfters auf. Beim Stahl DIN 1.4529 zählt man in 0.1 M NaCl 1/4 Million und erst in 1 M NaCl-Lösung 1 Million Transienten pro cm². Obwohl beide Stähle praktisch gleich viele Einschlüsse aufweisen, zeigt der molybdänfreie Stahl schon bei tieferen Chloridgehalten deutlich mehr metastabile Ereignisse.

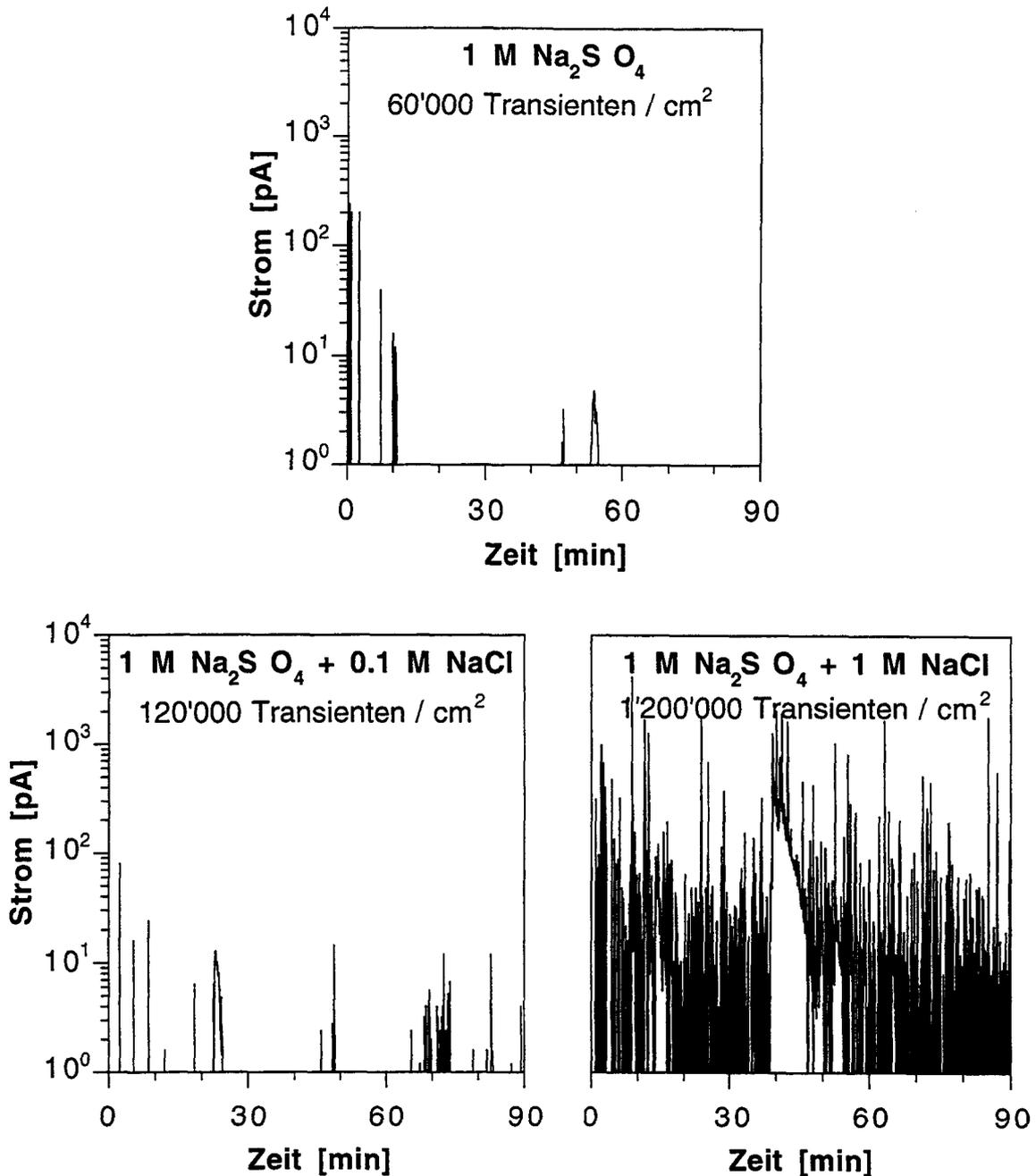


Abb. B24: Mikrotransientenaktivität ($d_{\text{Messfläche}} = 150 \mu\text{m}$) des Stahls DIN 1.4529 in Lösungen mit unterschiedlichem Chloridgehalt
 Potentiostatische Sprungversuche (nach Grundstrom-Subtraktion)
 Potential = +300 mV; Probe geschliffen mit 6 μm Diamant; zufällige Messstelle

Einen noch deutlicheren Unterschied beobachtete Morach bei grossflächigen Transientenmessungen [21]. In der Praxis sind Bauteile oft aggressiven Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Strassentunnel-Atmosphären zählen zu den aggressivsten. Unter solchen Bedingungen weisen Befestigungselemente aus dem Stahl DIN 1.4301 schon nach einigen Monaten deutliche Korrosionsangriffe auf, während Elemente aus dem Stahl DIN 1.4529 selbst nach mehreren Jahren noch völlig intakt sind [108,109].

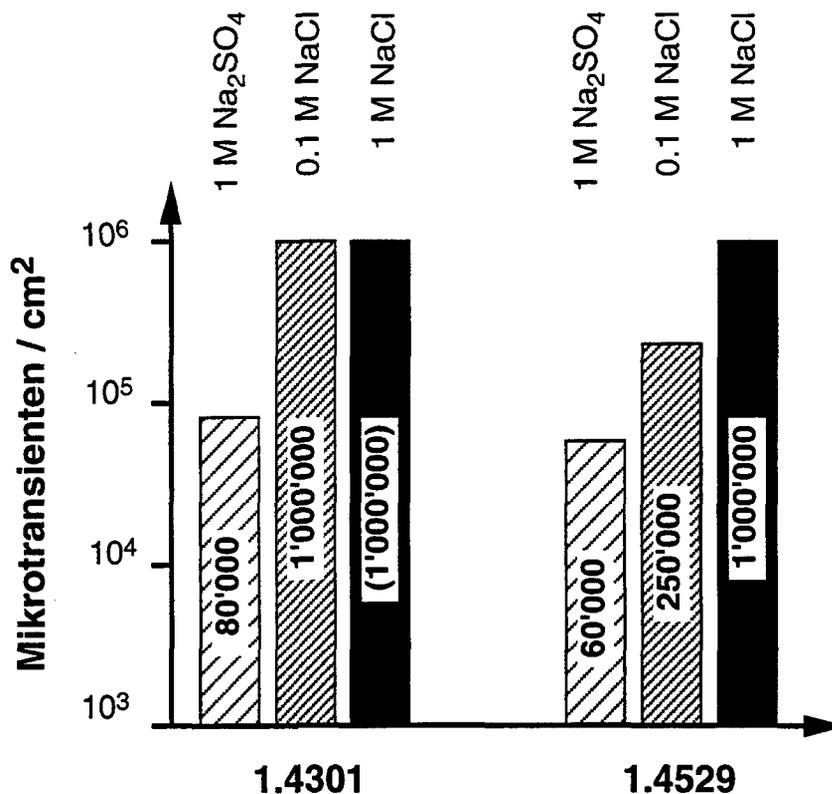


Abb. B25: Mikrotransientenaktivität der Stähle DIN 1.4301 und DIN 1.4529

Diese Vergleiche verdeutlichen, dass Molybdän die Lochfrass-Initiierung nur unwesentlich beeinflusst. Selbst in wenig aggressiven Lösungen können beim Stahl DIN 1.4529 mehrere hunderttausend Initiierungsstellen pro cm² erfasst werden. Die positive Wirkung dieses Elements macht sich beim Übergang von der Initiierung zum stabilen Lochfrass bemerkbar. Die Phase aktiver Metallauflösung ist beim Stahl DIN 1.4301 deutlich ausgeprägter. Im Gegensatz zum Stahl DIN 1.4529, der nach der Initiierung immer repassiviert, lösen beim molybdänfreien Stahl einige der Initiierungsstellen Lochfrass aus. Die schnelle Repassivierung bewirkt kurze Mikrotransienten, während die verzögerte Repassivierung zu Transienten mit langer Lebensdauer führt (Abb. B26).

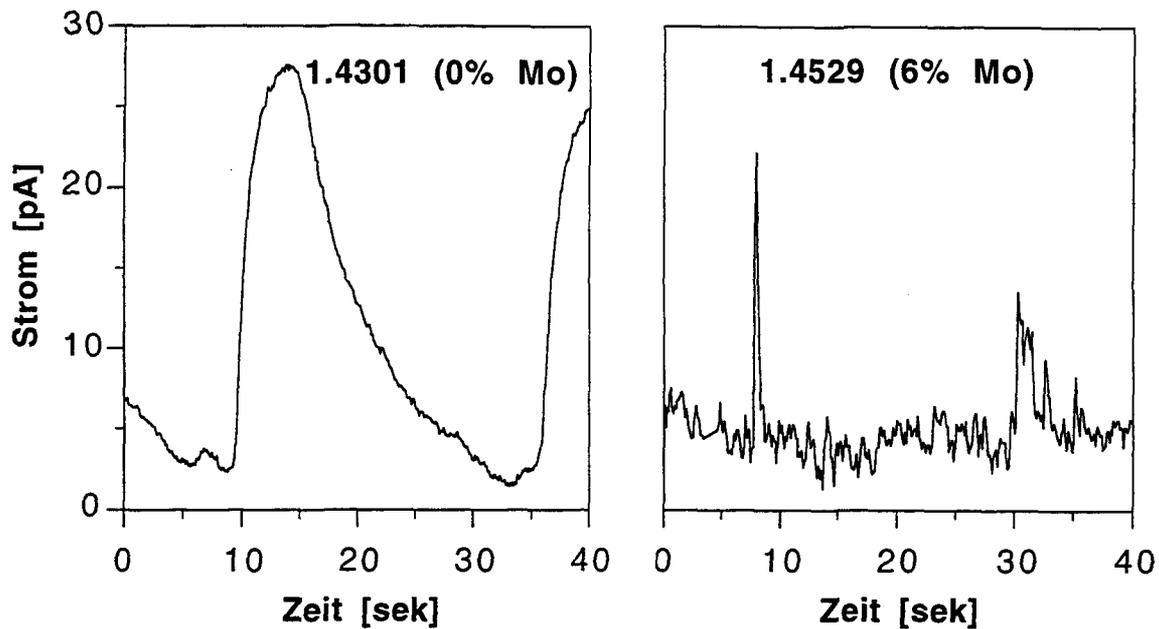


Abb. B26: Typische Mikrotransienten der Stähle DIN 1.4301 und DIN 1.4529 in 1 M NaCl

Fazit. Die positive Wirkung von Molybdän liegt weniger in einer erschwerten Initiierung als vielmehr in einem verbesserten Repassivierungsverhalten.

3.1.2.6 Mikrotransientenaktivität: Einfluss des Potentials

Die Potentialabhängigkeit der Mikrotransientenaktivität wurde in 1M NaCl-Lösung untersucht (Abb. B27). Pro Potential wurden jeweils zwei Messungen auf der gleichen Probe (Stahl DIN 1.4529) durchgeführt. Die zweite Messung erfolgte ca. 3 Stunden nach dem Schleifen. Die Untersuchungen ergaben:

- Die Mikrotransiententätigkeit nimmt mit steigendem Potential tendenziell zu.
- Bei tieferen Potentialen weisen die meisten Mikrotransienten die gleiche Transientenform auf: Schneller Stromanstieg und langsamer Stromabfall. Mit steigendem Potential werden die Mikrotransienten grösser. Bei höheren Potentialen treten auch Transienten auf, die deutlich grösser als 1 nA sind (Makrotransienten). Mit zunehmender Grösse weisen die Transienten vermehrt die übliche «Makrotransientenform» auf: langsamer Stromanstieg und schneller Stromabfall. Der Übergang von der Mikro- zur Makrotransientenform liegt zwischen 1 und 10 nA.

- Die ersten Mikrotransienten können bei -200 mV detektiert werden. Dies bestätigt die Hypothese von Schmuki, dass unterhalb des Flachbandpotentials keine Transienten auftreten [110]. Auch bei der Salzfilmthese von Hunkeler und Böhni dürfen aus Stabilitätsgründen unterhalb von -200 mV keine Transienten auftreten [111].
- Die Chromaufoxidation von Cr^{3+} zu Cr^{6+} zeigt sich bei Stromdichte-Potentialkurven von «rostfreien» Stählen oft in einem Buckel bei ca. 500 mV [19]. Bei Mikrotransientenmessungen führt die Chromaufoxidation zu einer erhöhten Transientenzahl im Potentialbereich um +500 mV.
- Bei +100 mV treten die meisten Transienten auf. Auch bei diesem Potential zeigen Stromdichte-Potentialkurven teilweise einen Peak. Bei großflächigen Messungen tritt er nur bei Stählen mit einem höheren Schwefelgehalt auf. Searson und Latanison folgerten von Messungen in sauren Lösungen, dass die anodische Auflösung von MnS -Einschlüssen diesen Buckel verursacht [112]. Stimmt diese Vermutung auch für neutrale Lösungen, sollten mikroelektrochemische Messungen (analog zu Kapitel 3.1.1.1) bei diesem Potential statt des Peaks viele Mikrotransienten aufweisen. Da lokale Messungen ebenfalls einen Buckel zeigen und Mikrotransienten nur auf der abfallenden Peakflanke auftreten, ergibt sich ein differenzierteres Bild:

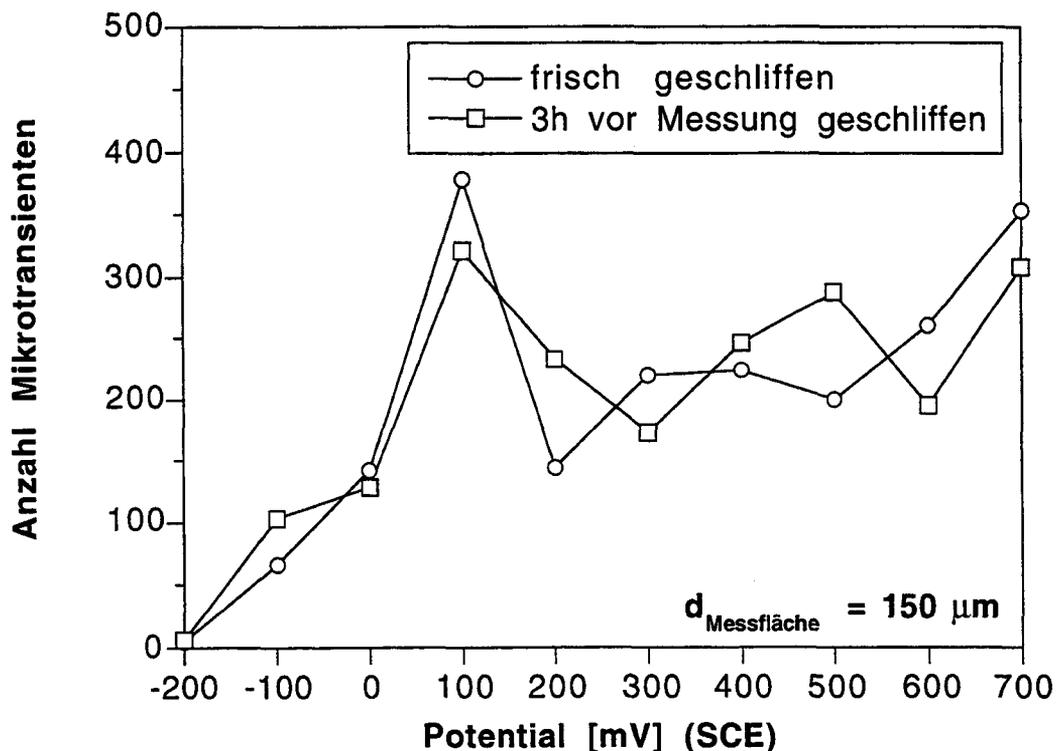


Abb. B27: Mikrotransientenaktivität des 1.4529 in 1 M NaCl bei verschiedenen Potentialen

Ein erhöhter Schwefelgehalt fördert vermutlich einen Oxidationsprozess. Gemäss Pourbaix [113] kommt bei diesem Potential die Afoxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in Frage. Der veränderte Passivfilm erleichtert dann die Auflösung einzelner Einschlüsse.

3.1.2.7 Tauchversuche und grossflächige Untersuchungen

Die mikroelektrochemischen Resultate werden mit grossflächigen Stromdichte-Potentialkurven und Tauchversuchen verglichen.

Potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven

Bei fünf «rostfreien» Stählen wurde die Beständigkeit gegen Spaltkorrosion und Lochfrass untersucht. Als Dichtungsringe für die elektrochemische Zelle kamen NBR O-Ringe und Silikon O-Ringe zum Einsatz. Messungen mit den spaltbehafteten NBR-Ringen ergaben Spaltkorrosionspotentiale und Messungen mit den spaltfreien Silikon O-Ringen Lochfrasspotentiale (Teil A Kap. 5.1.2.3). Tab. B11 enthält die Mittelwerte von je vier Messungen. Typische Kurven sind in Abb. B28 und B29 dargestellt.

«Rostfreier» Stahl	Spaltkorrosionspotential [mV]	Lochfrasspotential [mV]
DIN 1.4305 (0.360% S)	-19 ± 43	160 ± 15
DIN 1.4301 (0.022% S)	-74 ± 25	-71 ± 21
DIN 1.4301 (0.001% S)	90 ± 49	360 ± 34
DIN 1.4435 (0.020% S)	93 ± 26	108 ± 24
DIN 1.4435 (0.003% S)	265 ± 33	634 ± 19

Tab. B11: Spaltkorrosions- und Lochfrasspotentiale verschiedener «rostfreier» Stähle in 1 M NaCl

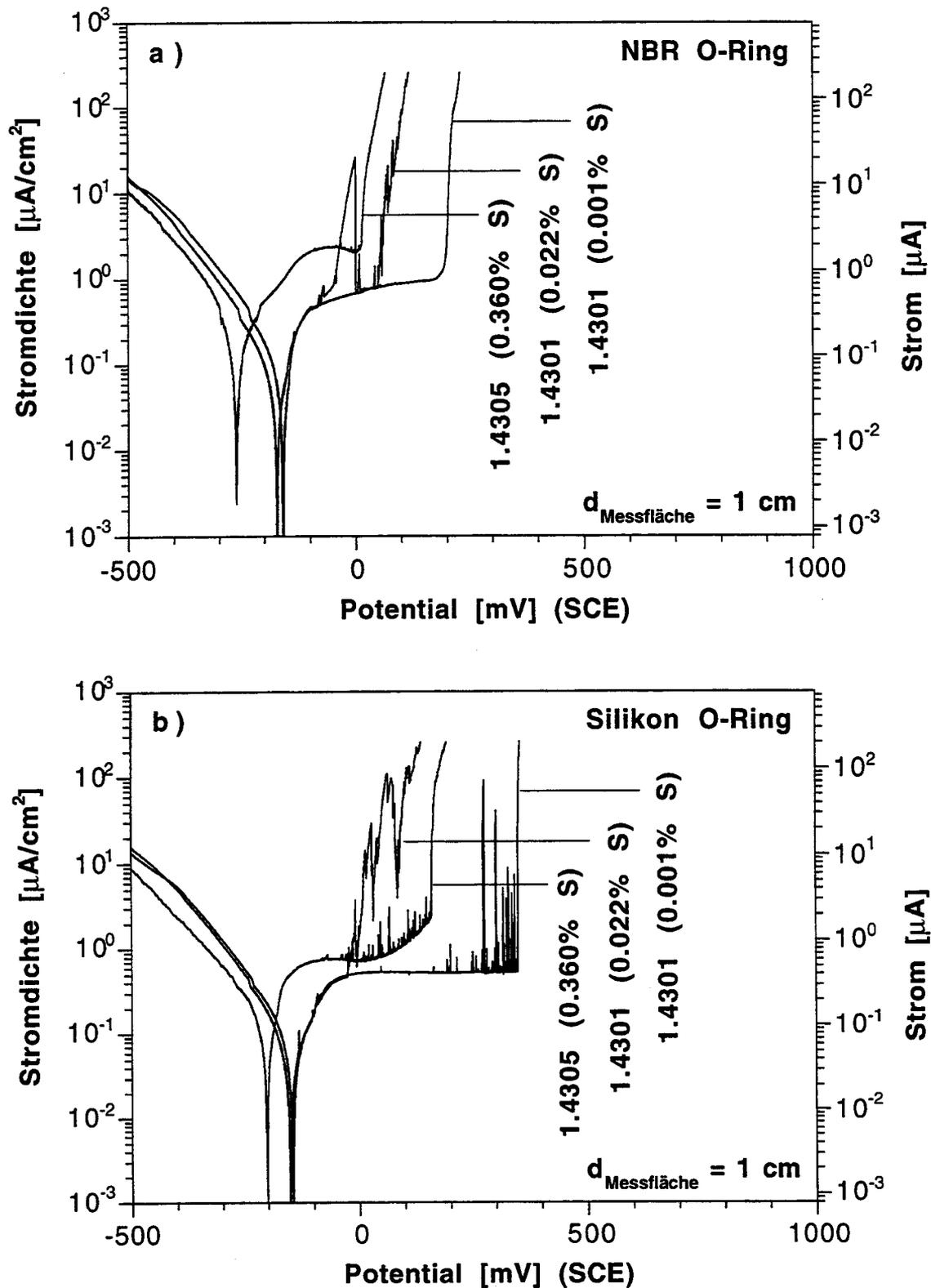


Abb. B28: Stromdichte-Potentialkurven von 18/10 CrNi-Stählen mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in 1 M NaCl
 $de/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe geschliffen mit 1000er SiC ; zufällige Messstelle
 a) Spaltkorrosion b) Lochfrass

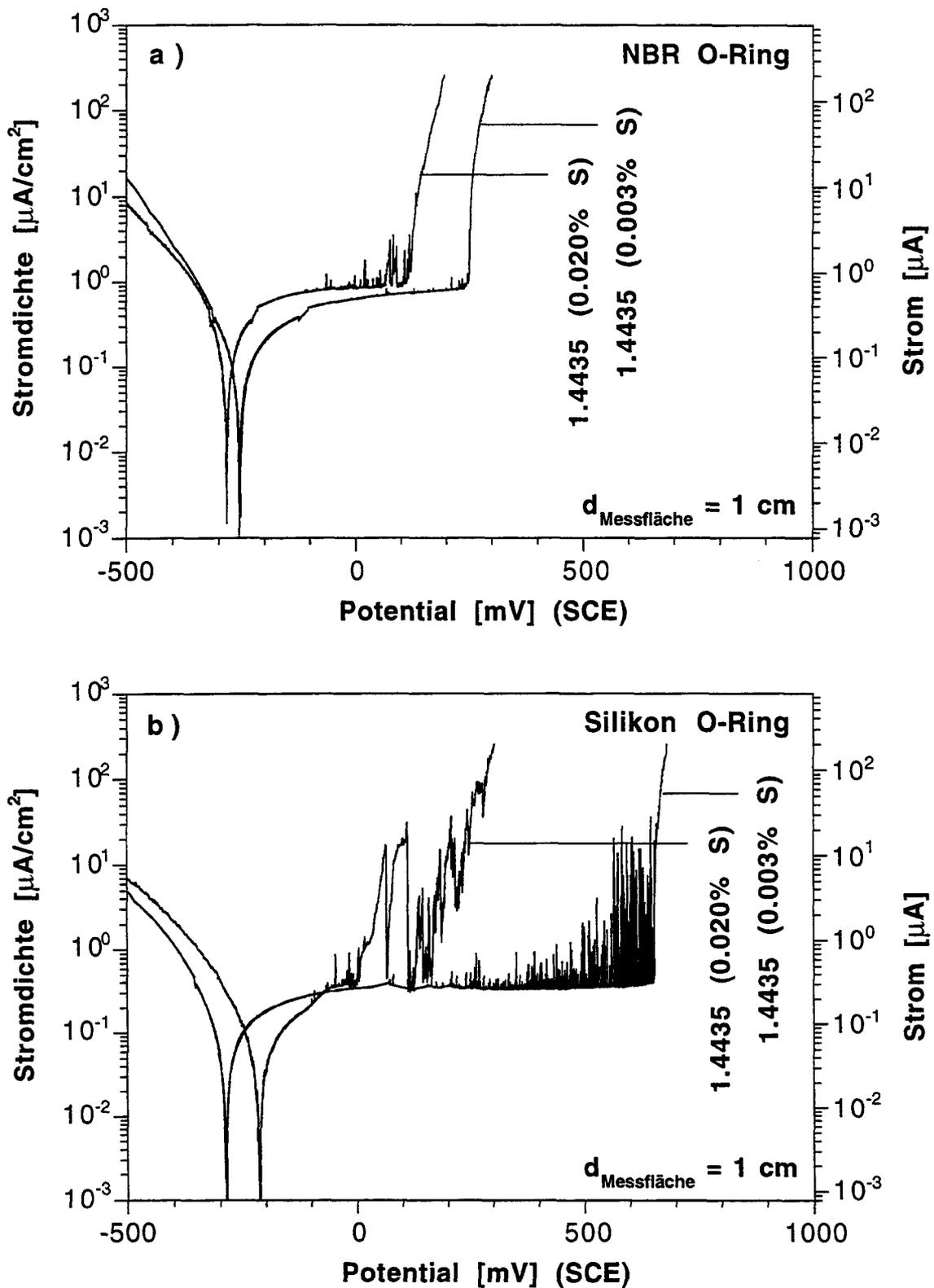


Abb. B29: Stromdichte-Potentialkurven zweier Stähle DIN 1.4435 mit unterschiedlichem Schwefelgehalt in 1 M NaCl
 $d\epsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe geschliffen mit 1000er SiC ; zufällige Messstelle
 a) Spaltkorrosion b) Lochfrass

Die Stromdichte-Potentialkurven der Stähle DIN 1.4301 und DIN 1.4305 zeigen (Abb. B28a und b):

- Das Lochfrasspotential der beiden Stähle DIN 1.4301 mit 0.001% S und DIN 1.4305 mit 0.360% S sind rund 200 mV höher als die Spaltkorrosionspotentiale. Beim Stahl DIN 1.4301 mit 0.022% S sind diese beiden Potentiale ungefähr gleich gross. Es scheint, dass bei diesem Stahl selbst bei Verwendung des Silikon O-Rings Spaltkorrosion auftritt.
- Obwohl der Stahl DIN 1.4301 mit 0.022% S viel weniger Schwefel als der Stahl DIN 1.4305 mit 0.36% S enthält, ist die Lochfrassbeständigkeit nicht besser.
- Die grössten Transienten mit den längsten Lebensdauern weisen die Kurven des Stahls DIN 1.4301 mit 0.022% S auf.

Die Stromdichte-Potentialkurven der beiden Stähle DIN 1.4435 (mit 2.6% Mo) erlauben den Einfluss von Molybdän zu untersuchen. Die Kurven zeigen (Abb. B29a und b):

- Molybdän erhöht das Spaltkorrosions- und das Lochfrasspotential.
- Analog zu den molybdänfreien Stählen ist beim DIN 1.4435 mit 0.003% S die Beständigkeit gegen Lochfrass deutlich besser als gegen Spaltkorrosion, während beim Stahl mit verbesserter Zerspanbarkeit praktisch kein Unterschied erkennbar ist.
- Die Kurve des «reineren» Stahls zeigt eine lawinenartige Zunahme der Transienten unterhalb des Lochfrasspotentials (Abb. B29b). Eine grosse Zahl von Initiierungsstellen repassivieren bevor stabiles Lochwachstum auftritt.

Die tiefen Lochfrasspotentiale und die grossen, langlebigen Transienten der Stähle mit verbesserter Zerspanbarkeit weisen auf Spaltkorrosion am Interface Einschluss/Grundmaterial hin. Lichtmikroskopische Untersuchungen vor und nach jedem Experiment untermauern diese Hypothese. Abb. B30 zeigt typische Spalt-Angriffe vor und nach der Reinigung im Ultraschallbad.

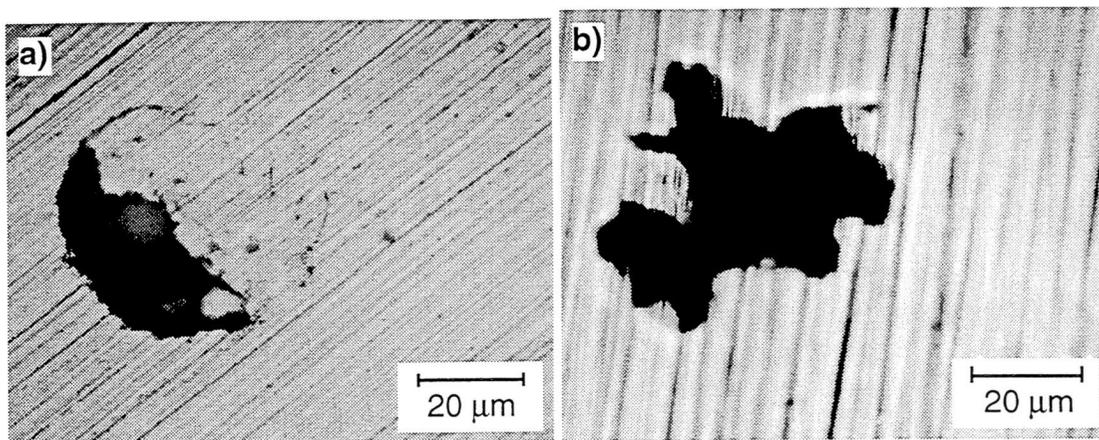


Abb. B30: Typische, angegriffene Einschlüsse beim Stahl DIN 1.4301 (0.022%S) nach einem Versuch

- a) vor der Reinigung im Ultraschallbad
- b) nach der Reinigung im Ultraschallbad

Tauchversuche

Die Tauchversuche erfolgten in 10 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (gemäss ASTM G48). Bei Raumtemperatur wurden alle Stahlproben 3 Stunden der Lösung ausgesetzt. Die Versuche bestätigen die schlechtere Korrosionsbeständigkeit der Stähle mit verbesserter Zerspanbarkeit (Abb. B31). Innerhalb einer Stahlsorte senken geringere Schwefelgehalte die Zahl der Angriffe.

Fazit Beim Stahl DIN 1.4305 führt ein höher Schwefelgehalt zu einer grossen Zahl von MnS-Einschlüssen. Diese erhöhen die Zerspanbarkeit, senken aber gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit. Für die beiden Stähle DIN 1.4301 und DIN 1.4435 beträgt der maximal zulässige Schwefelgehalt 0.03%. Er ist rund 10 mal geringer als derjenige vom Stahl DIN 1.4305. Selbst die Stähle mit verbesserter Zerspanbarkeit enthalten deutlich weniger Einschlüsse. Bei diesen Legierungen führt eine modifizierte Metallurgie zu beständigeren Einschlüssen. Sie sind aber nicht vollständig inaktiv, sie lösen sich nur langsamer auf. In chloridhaltiger Umgebung begünstigt die langsamere Kinetik Mikrospaltkorrosion. Die Resultate von Mikro- und Makromessungen ergeben für austenitische, «rostfreie» Stähle die Beständigkeits-Rangfolge gemäss Tab. B12.

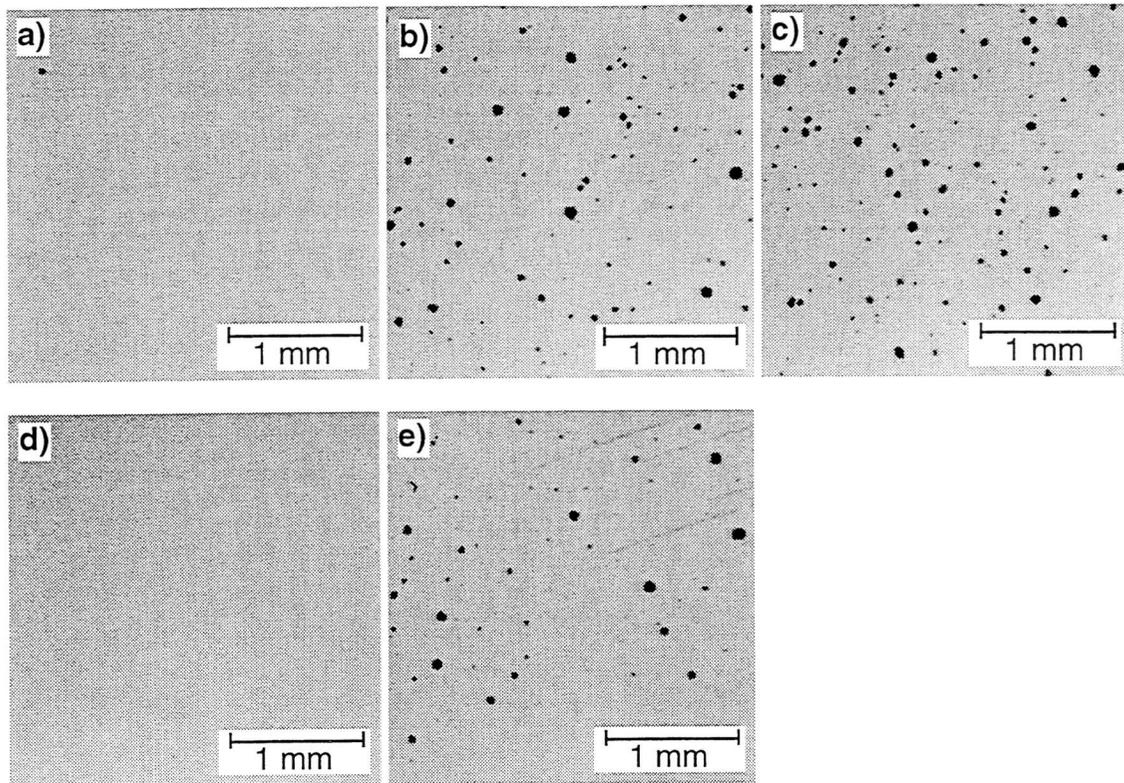


Abb. B31: Tauchversuche verschiedener Stähle in 10% FeCl₃·6H₂O bei 22°C während 3 Stunden:

- a) 1.4301 (0.001%S) b) 1.4301 (0.022%S) c) 1.4305 (0.360%S)
 d) 1.4435 (0.003%S) e) 1.4435 (0.020%S)

	Einschlusstyp	Korrosionsangriff
1	keine Einschlüsse inaktive Einschlüsse	keiner
2	kleine, aktive Einschlüsse	metastabiler Lochfrass
3	grosse aktive, sich schnell auflösende Einschlüsse	metastabiler Lochfrass stabiler Lochfrass
4	grosse aktive, sich langsam auflösende Einschlüsse	stabiler Lochfrass (Mikrospaltkorrosion)

Tab. B12: Korrosionsbeständigkeit verschiedener Einschlüsse von austenitischen, «rostfreien» Stählen

3.1.2.8 Kritische Betrachtungen zum Schwefelgehalt

Obwohl nach DIN für die «rostfreien» Stähle DIN 1.4301 und DIN 1.4435 ein Schwefelgehalt bis zu 0.03% zulässig ist, weisen handelsübliche Stähle in Europa heutzutage einen Schwefelgehalt zwischen 0.001% und 0.005% auf. Die verbesserten mechanischen Eigenschaften haben die Stahlhersteller

dazu veranlasst, Stähle mit immer tieferem Schwefelgehalt anzubieten. Solch tiefe Schwefelgehalte erhöhen die Beständigkeit. Im Handel werden auch «rostfreie» Stähle mit verbesserter Zerspanbarkeit angeboten. Obwohl diese Stähle oft nur die Hälfte des erlaubten Gehalts von 0.03% S aufweisen, handelt es sich hier bereits um aufgeschwefelte Stahlsorten. Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, geht die leichtere Verarbeitbarkeit aber mit einer verminderten Korrosionsbeständigkeit einher. Die grossen, sich langsam auflösenden Einschlüsse der Legierungen mit verbesserter Zerspanbarkeit zeigen häufig Mikrosplattkorrosion am Interface von Einschluss und Stahlmatrix und als Folge davon stabilen Lochfrass.

Fazit: Selbst «rostfreie» Stähle, die nach DIN 17007 dieselbe Werkstoff-Nr. aufweisen, können im Einsatz unter gleichen Umgebungsbedingungen ein unterschiedliches Korrosionsverhalten aufweisen.

3.2 Korngrenzen

Korngrenzen sind wie Einschlüsse Gefügeinhomogenitäten. Während Einschlüsse - vorwiegend Sulfideinschlüsse - einen stark negativen Einfluss auf die Beständigkeit von «rostfreien» Stählen ausüben, ist der Einfluss von Korngrenzen bedeutend geringer. Beim Stahl DIN 1.4301 (0.003% S) wurde mit mikroelektrochemischen Experimenten die Wirkung von Korngrenzen untersucht. Auf zwei verschiedenen Probentypen wurden lokale Stromdichte-Potentialkurven in 1 M NaCl-Lösung gemessen:

- Bei einer Probensorte wurde durch Wärmebehandlungen die Korngrösse variiert. Die Messungen erfolgten mit zufällig aufgesetzten Mikrokapillaren.
- Feine Mikrokapillaren erlaubten bei den nicht wärmebehandelten Proben, einzelne Korngrenzen sowie das Korninnere zu untersuchen.

3.2.1 Untersuchungen an wärmebehandelten Proben

Das verwendete Plattenmaterial lag in rekristallisiertem Zustand vor. Durch Walzen wurden die Proben vor der Wärmebehandlung kaltverformt. Zwei unterschiedliche Glühbehandlungen ergaben Fein- und Grobkornproben, ohne dass Ausscheidungen entstanden (Tab. B13). Der mittlere Korndurchmesser der Feinkornproben beträgt 30 μm , derjenige der Grobkornproben 250 μm .

Gefüge	Glühtemperatur	Glühdauer	Abkühlen	Atmosphäre
Feinkorn	950° C	10 Minuten	Abschrecken in H ₂ O	Vakuum
Grobkorn	1200° C	3 Stunden	Abschrecken in H ₂ O	Vakuum

Tab. B13: Wärmebehandlungen der Feinkorn- und Grobkornproben

Der Spitzendurchmesser der verwendeten Mikrokapillare wurde mit 280 µm so gewählt, dass das Lochfrasspotential von nicht wärmebehandelten Proben im Bereich von +700 mV liegt. Einflüsse, welche dieses Potential zu höheren oder tieferen Werten verschieben, können noch gut untersucht werden.

Abb. B32 zeigt Lochfrasspotentiale, der wärmebehandelten Proben, ermittelt mit Hilfe von Stromdichte-Potentialkurven.

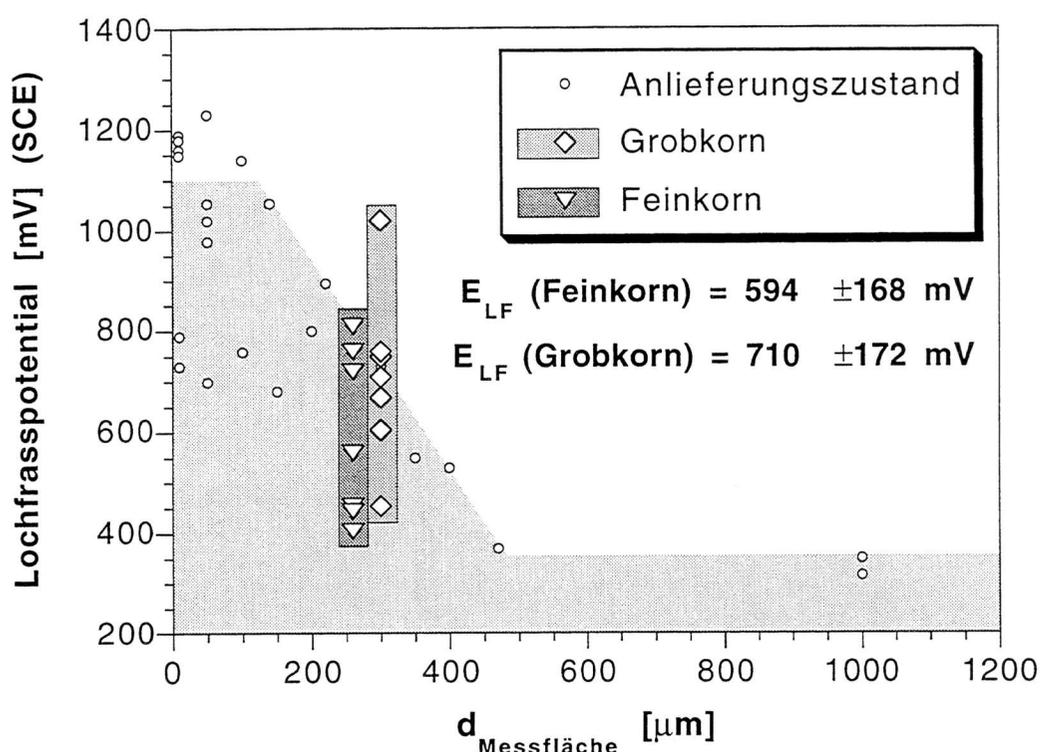


Abb. B32: Lochfrasspotentiale (E_{LF}) von Feinkorn- und Grobkornproben des Stahls DIN 1.4301 (0.003% S) in 1 M NaCl

Für alle Messungen wurde die gleiche 280 µm Kapillare verwendet. Die Symbole für Grob- und Feinkorn sind nur zur besseren Illustration bei unterschiedlichen Durchmessern eingezeichnet.

Die Messstellen der Grobkornproben enthalten rund zehnmal weniger Korngrenzen. Der 100 mV höhere Mittelwert bei Feinkornproben weist auf eine schlechtere Beständigkeit der Korngrenzen hin. Die grossen Streuungen von 168 mV und 172 mV relativieren diesen Effekt. Vergleicht man die Stromdichte-Potentialkurven mit den Kurven von nicht wärmebehandelten

Proben, stellt man eine Zunahme der Mikrotransienten fest. Dies gilt sowohl für Grobkorn- wie auch für die Feinkornproben. Zudem tritt eine Häufung der Transienten in zwei Potentialbereichen auf. Der tiefere reicht von 250 mV bis 500 mV, der höhere beginnt bei 650 mV und endet bei 850 mV. Beim Durchfahren dieser zwei Bereiche löst die verstärkte Transientenaktivität (metastabiler Lochfrass) oft stabilen Lochfrass aus. Im Mittel versagt das Feinkorngefüge häufiger im ersten Bereich und das Grobkorngefüge eher im zweiten Bereich. Möglicherweise veränderten die Wärmebehandlungen nicht nur die Korngrösse. Denkbar ist, dass die neu entstandenen Korngrenzen Einschlüsse «eingesammelt» haben und dadurch die Einschlussverteilung modifiziert wurde. Die grössere Zahl Transienten deutet jedenfalls auf mehr aktivierte Einschlüsse hin. Um solche Einflüsse zu vermeiden, wurden Untersuchungen an nicht wärmebehandelten Proben durchgeführt.

3.2.2 Untersuchungen an nicht wärmebehandelten Proben

Die mittlere Korngrösse der nicht wärmebehandelten Proben beträgt ca. 40 μm . Durch zufälliges Aufsetzen der verwendeten 10 μm Kapillaren enthält die Messstelle im Durchschnitt jedes zweite Mal eine Korngrenze. Da unter dem Mikroskop nur angeätzte Korngrenzen sichtbar sind, ist ein gezieltes Positionieren auf Korngrenzen nicht möglich. Vor den Messungen wurden die Proben mit einem Raster von Mikrohärteeindrücken versehen. Die Messstellen lagen zwischen den Einrücken. Sie wurden so ausgewählt, dass sie keine sichtbaren Einschlüsse ($d_{\text{Einschluss}} < 1\mu\text{m}$) aufwiesen. Nach mehreren Messungen wurden die untersuchten Bereiche geätzt. Von insgesamt 20 Messstellen enthielten 11 eine oder mehrere Korngrenzen.

Die Messungen der wärmebehandelten Proben zeigen einen leicht negativen Einfluss der Korngrenzen. Die Untersuchungen an Proben im Anlieferungszustand ergaben für Korngrenzen und das Korninnere die gleiche Beständigkeit. Bei den meisten Stromdichte-Potentialkurven liegt das Durchbruchpotential im transpassiven Bereich (Abb. B33). Die Reduzierung der Messfläche führte zu dieser höheren Beständigkeit (siehe Kapitel 3.1.2.1). Nur in einigen Fällen wurden Lochfrasspotentiale im passiven Bereich gemessen.

Korngrenzen: 3 von 11 Messungen weisen ein Lochfrasspotential zwischen 600 mV und 900 mV auf.

Korninneres: 2 von 9 Messungen weisen ein Lochfrasspotential zwischen 600 mV und 900 mV auf.

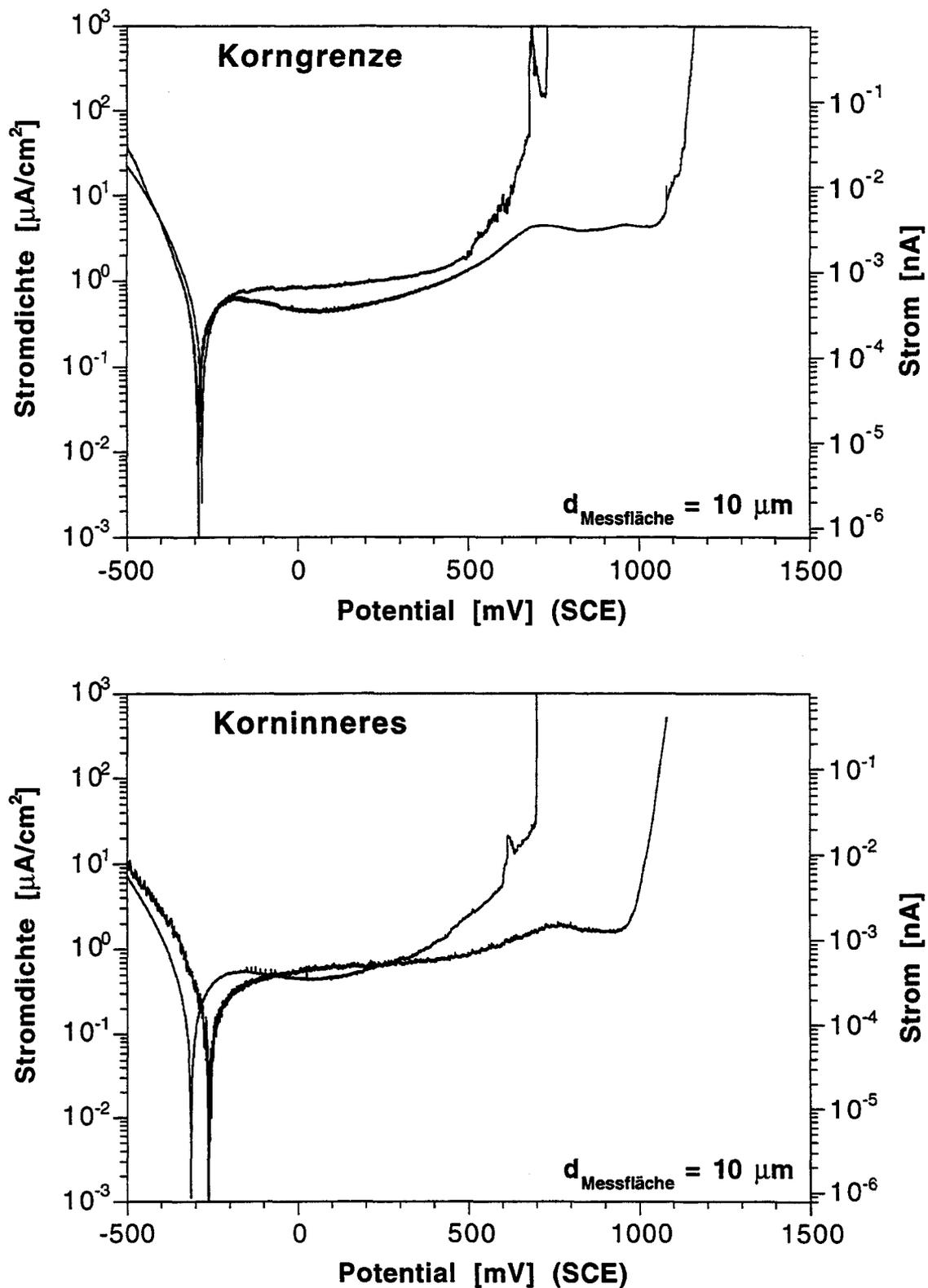


Abb. B33: Stromdichte-Potentialkurven des Stahls DIN 1.4301 (0.003% S) in 1 M NaCl $d\epsilon/dt = 0.2$ mV/s; Probe geschliffen mit 1000er SiC ; ausgewählte Messstelle
Die meisten Lochfrasspotentiale der Korngrenzen-Messungen wie auch der Messungen im Korninneren liegen im transpassiven Bereich. In wenigen Fällen treten lokale Angriffe schon bei tieferen Potentialen auf.

Die beobachtete Mikrotransientenaktivität deutet ebenfalls auf eine ähnliche Beständigkeit von Korngrenzen und Korninnerem hin.

Fazit: Der Einfluss von Korngrenzen auf die Korrosionsbeständigkeit ist, wenn überhaupt vorhanden, gering. Nur wenn Korngrenzen mehr Einschlüsse als das Korninnere aufweisen, stellen sie Bereiche geringerer Beständigkeit dar.

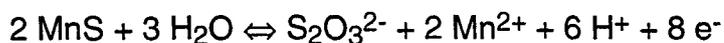
3.3 Zusammenfassung der Experimente

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 Einschlüsse das Korrosionsverhalten stark beeinflussen. Korngrenzen haben keinen, oder keinen sichtbaren Einfluss auf die Lochkorrosion.

Korrosionsverhalten in 1 M Na₂SO₄-Lösung

Das Korrosionsverhalten von «rostfreien» Stählen in 1 M Na₂SO₄-Lösung wird weitgehend durch den Schwefelgehalt bestimmt. Bei grossflächigen Messungen weisen Stähle mit erhöhtem Gehalt einen grösseren Passivstrom auf. Mikroelektrochemische Messungen belegen, dass die Summe vieler kleiner pA-Transienten zu dieser Zunahme führt. Untersuchungen an einzelnen, grösseren Einschlüssen zeigen, dass es sich um Auflösungs-transienten handelt. Von den vielen Einschlusstypen eines «rostfreien» Stahles verhalten sich die rein oxidischen mehrheitlich inaktiv. Rein sulfidische Einschlüsse sind teilweise inaktiv und teilweise aktiv. Grösstenteils aktiv sind sulfidische/oxidische Mischformen, insbesondere Mangansulfide, die Aluminiumoxidpartikel enthalten.

In der wenig aggressiven 1 M Na₂SO₄-Lösung verhält sich die Stahlmatrix passiv. Aktive Metallauflösung wurde nie registriert. Gemessene Ladungsmengen lassen sich mit den aufgelösten Einschlussmengen korrelieren. Eine Überprüfung der zahlreich vorgeschlagenen Auflösungsreaktionen drängt sich auf. Da im Mittel pro Mangansulfid 4 Elektronen freigesetzt werden, wird die von Lott und Alkire vorgeschlagene Reaktion favorisiert:



Korrosionsverhalten in 1 M NaCl-Lösung

In 1 M NaCl-Lösung wird das Lochfrassverhalten weitgehend durch Einschlüsse bestimmt. Als Schwachstellen für Lochfrass spielen sie eine dominante Rolle. Korngrenzen ohne Einschlüsse verhalten sich dagegen inert.

Der Startpunkt der Initiierung lässt sich feststellen, wenn mikroelektrochemische Messungen kurz nach der Lochinitiierung abgebrochen werden. Initiierungsorte lokaler Angriffe sind aktive Einschlüsse. Diese werden ausschliesslich am Interface zum Grundmaterial angegriffen. Ein Einschluss wird selten nur an einem Punkt angegriffen, mehrere Initiierungsorte sind üblich. Es scheint, dass Auflösungsprodukte des korrodierenden Einschlusses die Umgebungsbedingungen soweit verschärfen, dass meist weitere Initiierungsreaktionen ablaufen. Teilweise angegriffene und repassivierte Einschlüsse werden korrosionsbeständiger.

In 1M NaCl-Lösung verhalten sich die gleichen Einschlusstypen aktiv resp. inaktiv wie in 1M Na₂SO₄-Lösung. Grosse, sich langsam auflösende Einschlüsse wirken besonders schädlich. Oft wurden am Interface Metallmatrix/Einschluss tiefe Mikrospalten beobachtet. Gross- und kleinflächige Messungen belegen, dass solche Einschlüsse Lochwachstum stabilisieren.

Molybdän beeinflusst die Lochfrass-Initiierung nur unwesentlich. Selbst in wenig aggressiven Lösungen können beim Stahl DIN 1.4529 mit 6% Molybdän mehrere hunderttausend Initiierungsstellen pro cm² erfasst werden. Die positive Wirkung dieses Elements macht sich beim Übergang von der Initiierung zum stabilen Lochfrass bemerkbar. Die Phase aktiver Metallauflösung ist beim molybdänfreien Stahl DIN 1.4301 deutlich ausgeprägter. Im Gegensatz zum Stahl DIN 1.4529, der nach der Initiierung immer repassiviert, lösen beim molybdänfreien Stahl einige der Initiierungsstellen Lochfrass aus.

4. Modell: Einschlussgrösse und Lochfrasspotential

Neben Zulegieren von Chrom und Molybdän führt auch eine höhere Reinheit zu korrosionsbeständigeren Stählen. Bei der Stahlherstellung lassen sich Einschlüsse aber nie vollständig vermeiden. Mit metallurgischen Techniken ist es heutzutage jedoch möglich neben der Einschlussart auch die Einschlussgrösse zu variieren. Bei aktiven Einschlüssen stellt sich die Frage, unterhalb welcher «kritischen» Grösse Einschlüsse keinen Lochfrass mehr auslösen. Diese Frage wurde in Kap. 3.1.2.3 nur teilweise beantwortet. Mit einem neuen Modell wird versucht, sie ganz zu klären:

Das Modell verknüpft zwei flächenabhängige Grössen (Abb. B34):

- Stromrauschen in 1 M Na₂SO₄-Lösung (Teil A Abb. A44)

Mit Hilfe von Computersimulationen lässt sich aus der Flächenabhängigkeit des Stromrauschens die Einschlussgrösse für eine bestimmte Messfläche bestimmen.

- Lochfrasspotential in 1 M NaCl-Lösung (Abb. B21b)

Das Lochfrasspotential für eine bestimmte Messfläche ergibt sich direkt aus der Flächenabhängigkeit.



Durch einfache Kombination folgt: Lochfrasspotential = f(Einschlussgrösse)

Der entscheidende, nicht triviale Schritt dieses Modells ist die Bestimmung der Einschlussgrösse aus dem elektrochemischen Stromrauschen. Für die Bestimmung des Stromrauschens und der Lochfrasspotentiale wurde der Stahl DIN 1.4301 mit 0.003% S verwendet. Die Oberflächengüte war bei allen Messungen gleich. Sämtliche Proben wurde mit 1000er SiC-Papier geschliffen.

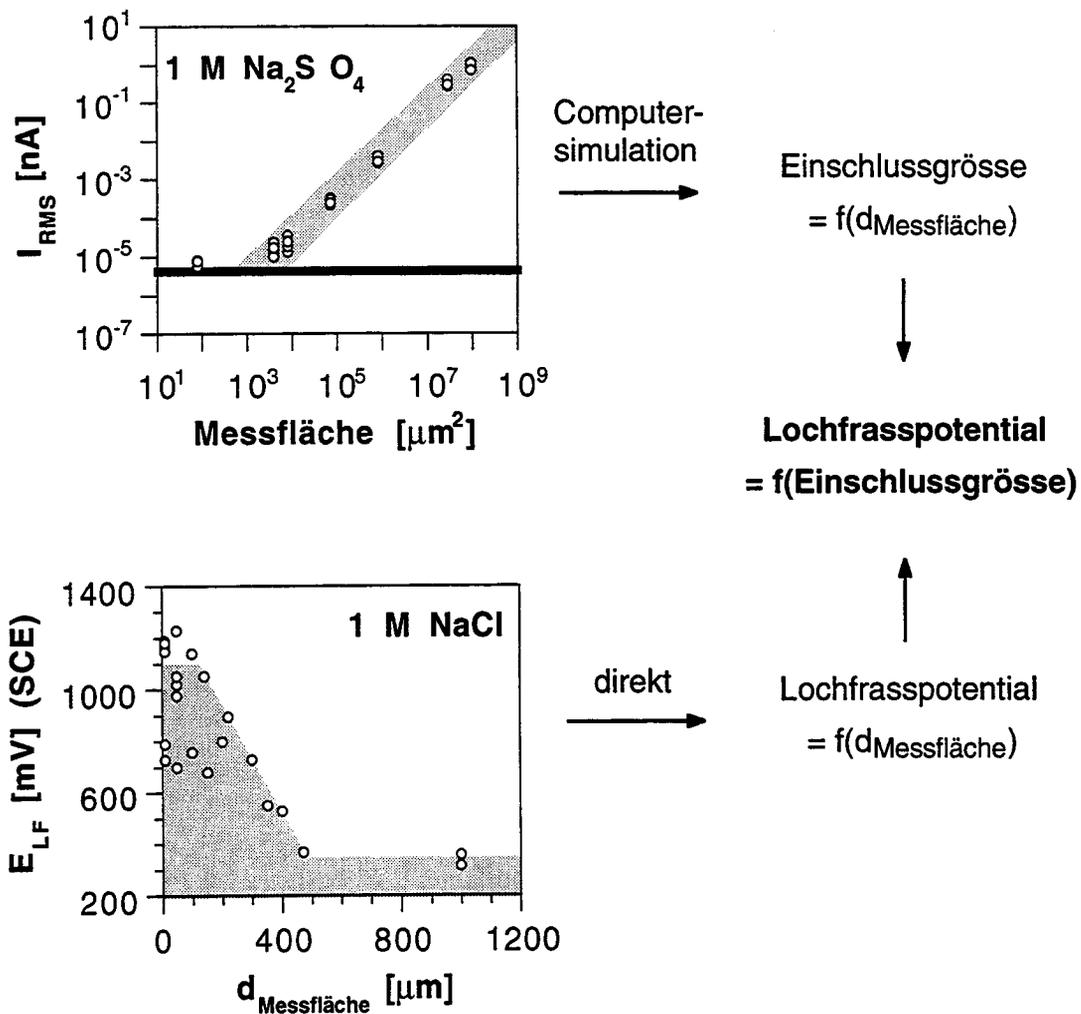


Abb. B34: Modell zur Bestimmung der «kritischen» Einschlussgrösse
 Durch Simulation des elektrochemischen Rauschens kann bestimmt werden, bei welchem Potential eine bestimmte Einschlussgrösse Lochfrass auslöst.

Überlegungen, die zu diesem Modell führten

Mikroelektrochemische Messungen zeigen, dass sich in Natriumchlorid und in Natriumsulfat die gleichen Einschlusstypen aktiv verhalten.

In Natriumsulfat sind «rostfreie» Stähle passiv. Das Stromrauschen wird nicht durch aktive Metallauflösung sondern durch aktive Einschlüsse verursacht. Mehrheitlich bestimmen grössere, noch zahlreich auftretende Einschlüsse das Stromrauschen einer Messfläche. Aus dem Stromrauschen sind somit Rückschlüsse auf die Grössenverteilung dieser Einschlüsse möglich. Deutlich erkennbare Auflösungstransienten einzelner sehr grosser Einschlüsse werden nicht zum Stromrauschen gerechnet.

In chloridhaltigen Elektrolyten lösen vorwiegend «grosse» Einschlüsse Lochfrass aus. Bei kleinen Messflächen wird die maximale Beständigkeit (höchstes Lochfrasspotential) durch Einschlüsse, die Rauschen verursachen bestimmt. Grössere Einschlüsse verringern bei gleicher Messfläche die Beständigkeit.

Wenn es gelingt, aus dem Rauschverhalten Informationen über die Einschlussgrösse zu gewinnen, lassen sich Lochfrasspotentiale mit Einschlussgrössen verknüpfen.

4.3.1 Klassifizierung des Stromrauschens

Betrachtet man andere Messmethoden mit flächenabhängigen Messsignalen, so erstaunt die fast lineare Flächenabhängigkeit des Stromrauschens. Bei vielen Methoden nimmt das Messsignal linear mit der Messfläche ab, während das Signalrauschen nicht linear, sondern nur mit der Wurzel kleiner wird¹. Dieses andersartige Verhalten deutet auf verschiedene Rauschursachen hin. Im folgenden wird abgeklärt, ob sich die gemessene Flächenabhängigkeit des Stromrauschens I_{RMS} und des Signal-Rauschverhältnisses (S/N) mit einem bekannten Rauschprozess erklären lässt:

$$I_{\text{RMS, gemessen}} \sim \text{Messfläche}^1 \quad (9a)$$

und: $\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{gemessen}} = \text{konstant} \quad (9b)$

mit:	I_{RMS}	Effektivwert des Stromrauschens	[A]
	S	Signalleistung	[W]
	N	Rauschleistung	[W]

Rauscharten

Nach DIN 1320 (5488) ist Rauschen ein Schallsignal, das ständig andauert und nicht periodisch verläuft (z.B. Rauschen eines Wasserfalls). In der Elektronik und Nachrichtentechnik wird der Begriff auch auf elektrische Vorgänge ausgedehnt. Unter elektrischem Rauschen versteht man alle Störungen beim Empfang oder bei der Übertragung von Signalen. Nach der Entstehung unterscheidet man zwischen zwei elementaren Rauscharten [114]:

¹ Bei oberflächenanalytischen Methoden gilt z. B.:

Bei einer viermal kleineren Messfläche muss man doppelt solange messen, um ein gleich gutes Signal-Rauschverhältnis zu erreichen.

Thermisches Rauschen (Nyquist-Rauschen)

In Widerständen, Leitern und Stromkreisen entstehen durch die Wärmebewegung der Ladungsträger statistische Schwankungen der Spannung bzw. des Stroms. Diese Schwankungen wirken wie ein zusätzliches Wechselspannungs- bzw. Wechselstromgemisch, dessen Effektivwert das Rauschen charakterisiert. Für den Effektivwert gilt:

$$U_{\text{RMS}} = \sqrt{4kTR\Delta\nu} \quad (10a)$$

$$I_{\text{RMS}} = \sqrt{4kT \frac{1}{R} \Delta\nu} \quad (10b)$$

mit:	U_{RMS}	Effektivwert des Spannungsrauschens	[V]
	I_{RMS}	Effektivwert des Stromrauschens	[A]
	k	Boltzmann-Konstante	[J K ⁻¹]
	T	Temperatur	[K]
	$\Delta\nu$	Frequenzbandbreite	[s ⁻¹]
	R	Widerstand	[Ω]

Schrotorauschen (Röhrenrauschen)

Stromfluss in einer Vakuum-Röhrendiode ist auf Grund der Elektronenemission der Kathode K¹ möglich. Die Elektronen wandern bei entsprechend angelegter Spannung zur Anode A. Jedes Elektron transportiert eine diskrete Ladung zur Anode und produziert damit einen kleinen Stromimpuls mit der Dauer τ_t (Laufzeit von K nach A). Die Summe aller Stromimpulse ergeben den mittleren Anodenstrom der Diode. Die Elektronenemission ist ein Zufallsprozess, der von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode, der Form der Elektroden und der Spannung zwischen ihnen abhängt. Man muss also mit zufälligen Änderungen der Anzahl emittierten Elektronen rechnen. Der Diodenstrom enthält damit eine zeitlich variierende Komponente, den Schrotorauschestrom. Für Frequenzen, die klein gegen $1/\tau_t$ sind (z.B. 10⁹ Hz), misst man bei Gleichstrom einen Effektivwert des Rauschstroms gemäss:

$$I_{\text{RMS}} = \sqrt{2eI_0\Delta\nu} \quad (11)$$

mit:	I_0	Gleichstrom	[A]
	e	Elementarladung	[C]

¹ Im Vergleich zur Elektrochemie sind in der Elektrotechnik die Begriffe Kathode und Anode vertauscht.

Schrotrauschen tritt nicht nur bei Vakuum-Röhrendioden sondern auch bei anderen Elektronikbauteilen auf. Einzig bei Blindwiderständen (Kapazitäten und Induktivitäten) entfällt das Schrotrauschen.

Thermisches und Schrotrauschen sind auch Bestandteile des elektrochemischen Stromrauschens:

Thermisches Rauschen bei Korrosionsreaktionen

Aus physikalischen Gesetzmässigkeiten tritt thermisches Rauschen in Stromkreisen immer auf (folglich auch bei Korrosionsvorgängen). Bei Korrosionsreaktionen ist der absolute Polarisationswiderstand R'_π relevant.

$$R'_\pi = \frac{R_\pi}{\text{Messfläche}} \quad (12)$$

mit: R'_π absoluter Polarisationswiderstand $[\Omega]$
 R_π Polarisationswiderstand $[\Omega \text{ m}^2]$

Diese Rauschart liefert keine Erklärung für die Flächenabhängigkeit des Stromrauschens. Sie zeigt eine «Wurzelabhängigkeit» des Effektivwertes (Gleichungen 13). Das thermische Rauschen führt ferner zu einem flächenabhängigen Signal-Rauschverhältnis (Gleichung 14). Mit kleiner werdender Messfläche nimmt der thermische Rauschanteil zu.

Gemäss Gleichung (10b) ist:

$$I_{\text{RMS}} \sim \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (13a)$$

Bei Korrosionsreaktionen folgt mit R'_π :

$$R'_\pi \sim \frac{1}{\text{Messfläche}} \quad (13b)$$

$$I_{\text{RMS, thermisch}} \sim \sqrt{\text{Messfläche}} \quad (13c)$$

mit: I_{RMS} Effektivwert des Stromrauschens $[A]$
 R Widerstand $[\Omega]$
 R'_π absoluter Polarisationswiderstand $[\Omega]$

Für das Signal-Rauschverhältnis gilt:

$$\frac{S}{N} = \frac{4RI^2}{4R I_{\text{RMS, thermisch}}^2} \sim \frac{\text{Messfläche}^2}{\text{Messfläche}} \sim \text{Messfläche} \quad (14)$$

mit: S Signalleistung $[W]$
 N Rauschleistung $[W]$
 I Signalstrom $[A]$

Schrotrauschen bei Korrosionsreaktionen

Laufen Korrosionsprozesse ab, werden bei der anodischen Teilreaktion Elektronen freigesetzt (Oxidationsreaktion), die bei der kathodischen Teilreaktion (Reduktionsreaktion) wieder umgesetzt werden. Analog zur Elektronenemission bei Kathoden ist die Elektronenabgabe bei der Oxidationsreaktion stochastischer Natur. Der Passivierungsverlauf einer Metalloberfläche hängt ebenfalls von der Oberflächenbeschaffenheit, der Oberflächenform sowie der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode ab. Schrotrauschen tritt somit auch bei Korrosionsvorgängen auf. Der Gleichstrom I_0 entspricht dem anodischen Korrosionsstrom. Diese Rauschart zeigt erneut eine «Wurzelabhängigkeit» des Effektivwertes (Gleichungen 15) und eine lineare Flächenabhängigkeit des Signal-Rauschverhältnisses (Gleichung 16). Analog zum thermischen Rauschen nimmt der Schrotrauschanteil mit kleiner werdender Messfläche zu.

Gemäss Gleichung (11) ist:

$$I_{\text{RMS}} \sim \sqrt{I_0} \quad (15a)$$

Bei flächenunabhängiger Stromdichte folgt mit dem anodischen Korrosionsstrom :

$$I_A \text{ (entspricht } I_0) \sim \text{Messfläche} \quad (15b)$$

$$I_{\text{RMS, Schrot}} \sim \sqrt{\text{Messfläche}} \quad (15c)$$

mit:	I_{RMS}	Effektivwert des Stromrauschens	[A]
	I_0	Gleichstrom	[A]
	I_A	anodischer Korrosionsstrom	[A]

Für das Signal-Rauschverhältnis gilt:

$$\frac{S}{N} = \frac{4RI^2}{4RI_{\text{RMS, Schrot}}^2} \sim \frac{\text{Messfläche}^2}{\text{Messfläche}} \sim \text{Messfläche} \quad (16)$$

mit:	S	Signalleistung	[W]
	N	Rauschleistung	[W]
	I	Signalstrom	[A]

Mit den beiden elementaren Rauschprozessen (thermisches und Schrotrauschen) lässt sich die beobachtete Flächenabhängigkeit des Stromrauschens und des Signal-Rauschverhältnisses nicht erklären. Es muss

mindestens noch eine weitere Rauschart existieren. Ursache dieses zusätzlichen Rauschens dürfen nicht homogen verteilte, unkorrelierte Rauschquellen sein, wie dies beim thermischen und beim Schrotrauschen der Fall ist. Müller [115] zeigt, dass solche Rauschquellen immer zu einem flächenabhängigen Signal-Rauschverhältnis führen:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{flächenhomogene Rauschquellen}} \sim \text{Fläche} \quad (17)$$

Alle Elektronikbauteile weisen neben dem thermischen und Schrotrauschen noch weitere Rauscharten auf. Nicht flächenhomogenes Rauschen beobachtet man bei Halbleitern (Flinkerrauschen oder $1/f$ Rauschen; wobei f die Frequenz ist) und bei Glühkathoden (Funkelrauschen oder $1/f$ Rauschen)

Flinkerrauschen ($1/f$ Rauschen)

Diese Rauschquelle ist noch nicht vollständig erforscht. Ihr Rauschstrom ist annähernd temperaturunabhängig und steigt bei kleiner werdenden Frequenzen stark an. Diese Abhängigkeit folgt nicht genau - wie zunächst angenommen - dem Gesetz $1/f$. Der Ursache dieses Rauschens sind vermutlich allmähliche Änderungen im Halbleiter durch Diffusion und Umladung von Fremdatomen.

Funkelrauschen ($1/f$ Rauschen)

Funkelrauschen ist durch spontane Änderungen der Oberflächen der Glühkathode bedingt. Bei Frequenzen unterhalb 20 bis 100 kHz, besonders stark aber bei Frequenzen unterhalb 1 kHz tritt der Funkeffekt bei Kathoden auf, die nicht aus reinen Metallen bestehen, sondern komplexere Oberflächen aufweisen, speziell bei Oxidkathoden. Das Rauschen kann das Schrotrauschen um mehrere Größenordnungen übertreffen. Der Funkeffekt entsteht dadurch, dass sich die Eigenschaften der Oberflächenschicht der Kathode z. B. durch Umlagerung von Fremdatomen an einzelnen Stellen der Oberfläche spontan ändern. Damit verbunden sind Schwankungen der Austrittsarbeit. Der Funkeffekt ist ebenfalls frequenzabhängig ($1/f$ Rauschen) und führt mit zunehmender Kathodentemperatur zu stärkerem Rauschen. Schroteffekt und Funkeffekt treten immer gleichzeitig auf. Der Effektivwert des Rauschstroms wird pauschal mit Hilfe eines Vergleichsfaktors F_F beschrieben. Man bestimmt den Vergleichsfaktor F_F , indem man das Rauschen mit einer Diode vergleicht, die keinen Funkeffekt hat (z.B. Diode mit Wolframkathode).

$$I_{\text{RMS, Funkel}} \sim F_F \sqrt{2eI_0\Delta\nu} \quad (18)$$

mit:	F_F	Vergleichsfaktor	[-]
	I_0	Gleichstrom	[A]
	e	Elementarladung	[C]
	$\Delta\nu$	Frequenzbandbreite	[s ⁻¹]

Materialinhomogenitäten verursachen Funkel- und Flinkerrauschen. «Rostfreie» Stähle weisen ebenfalls zahlreiche Gefügeinhomogenitäten auf, und ihr Passivfilm besitzt Halbleitereigenschaften. Prozesse, die zu diesen Rauscharten führen, verstärken höchstwahrscheinlich auch das elektrochemische Rauschen. Da dieses fast linear mit der Messfläche ansteigt, scheiden thermisches und Schrotrauschen als Hauptrauschquellen aus. Mikroelektrochemische Messungen zeigen, dass als Ursache praktisch nur Auflösungs-transienten von aktiven Einschlüssen in Frage kommen. Dies gilt insbesondere für chloridfreie Lösungen, wo keine aktive Metallauflösung auftritt. In chloridhaltigen Lösungen ist das Rauschen trotz kurzzeitiger, aktiver Metallauflösung nach der Lochinitierung nur geringfügig höher.

Funkel- und Flinkerrauschen zeigen ein frequenzabhängiges (1/f) Verhalten. Das Rauschen ist bei tiefen Frequenzen stärker. Obwohl 1/f-Rauschen seit über 60 Jahren bekannt ist, gibt es bis heute keine physikalische Theorie, die diese Erscheinung umfassend beschreiben kann. In der Natur ist das 1/f Rauschen die häufigste Rauschart. Es tritt nicht nur in allen elektronischen Bauteilen sondern auch bei allen Zeitmessgeräten und in vielen weiteren Gebieten auf. Transformiert man die Zeitreihen von Transientenmessungen in den Frequenzraum beobachtet man bei tiefen Frequenzen ebenfalls ein 1/f Verhalten [116].

Fazit: Ursachen des elektrochemischen Rauschens sind neben thermischem und Schrotrauschen noch weitere Rauschquellen. In Frage kommen Funkelrauschen und/oder Flinkerrauschen. Das thermische und das Schrotrauschen machen nur einen geringen Teil des Gesamtrauschens aus. Die Hauptrauschquellen dürften Stromtransienten von aktiven Einschlüssen sein.

4.3.2 Simulation des Stromrauschens

Die Ursachen von Stromtransienten sind heterogen verteilte Gefügeinhomogenitäten. Da keine geschlossene Theorie zum Rauschen solcher Rauschquellen existiert, wird das Rauschen von Stromtransienten simuliert. Die Transientenaktivität lässt sich durch eine Folge von nicht identischen Stromimpulsen charakterisieren. Bei der Simulation werden zuerst Folgen mit identischen, statistisch unabhängigen Impulsen betrachtet. Zu solchen Folgen existieren mathematische Modelle. Die Simulationsergebnisse lassen sich dadurch überprüfen. Anschliessend werden die Zeitfolgen durch Variation einzelner Grössen so verändert, dass sie der beobachteten Transientenaktivität entsprechen.

Auch Cottis benutzte simulierte Pulsfolgen, um das elektrochemische Rauschen von Aluminium zu deuten [117]. Er ging allerdings von reinem Schrotrauschen aus und nahm für die Flächenabhängigkeit ein Wurzelgesetz an.

Simulationsprogramm

Das Simulationsprogramm erzeugt Pulsfolgen (Abb. B35). Die folgenden Grössen können variiert werden:

- Anzahl Zeitschritte
- Impulsform
- Impulsgrösse resp. Impulsdauer
- Auftretenswahrscheinlichkeit

Ferner lassen sich die Impulsgrösse sowie die Auftretenswahrscheinlichkeit zeitlich verändern. Eine Impulsfolge repräsentiert die Fläche 1. Die Summe mehrerer Impulsfolgen repräsentiert eine entsprechend grössere Fläche. Bei jeder Simulation werden die Impulsfolgen der Flächen 1, 10, 100, 1'000 und 10'000 bei jeweils 10'000 Zeitschritten berechnet. Für die Beurteilung der Flächenabhängigkeit des Rauschens werden die Effektivwerte (RMS-Werte) der Impulsfolgen bestimmt.

Folge identischer, statistisch unabhängiger Impulse

Campbellsches Theorem

Abb. B35 zeigt einen Rauschvorgang, bestehend aus einer statistisch verteilten Folge von Einzelimpulsen. Überlagerungen wie bei Zeitschritt 3620 sind dabei ohne weiteres zulässig. Wenn ein physikalischer Prozess, der einen Impuls erzeugt, unabhängig von allen anderen abläuft, so ist in jedem Zeitabschnitt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Einzelimpulses gleich gross.

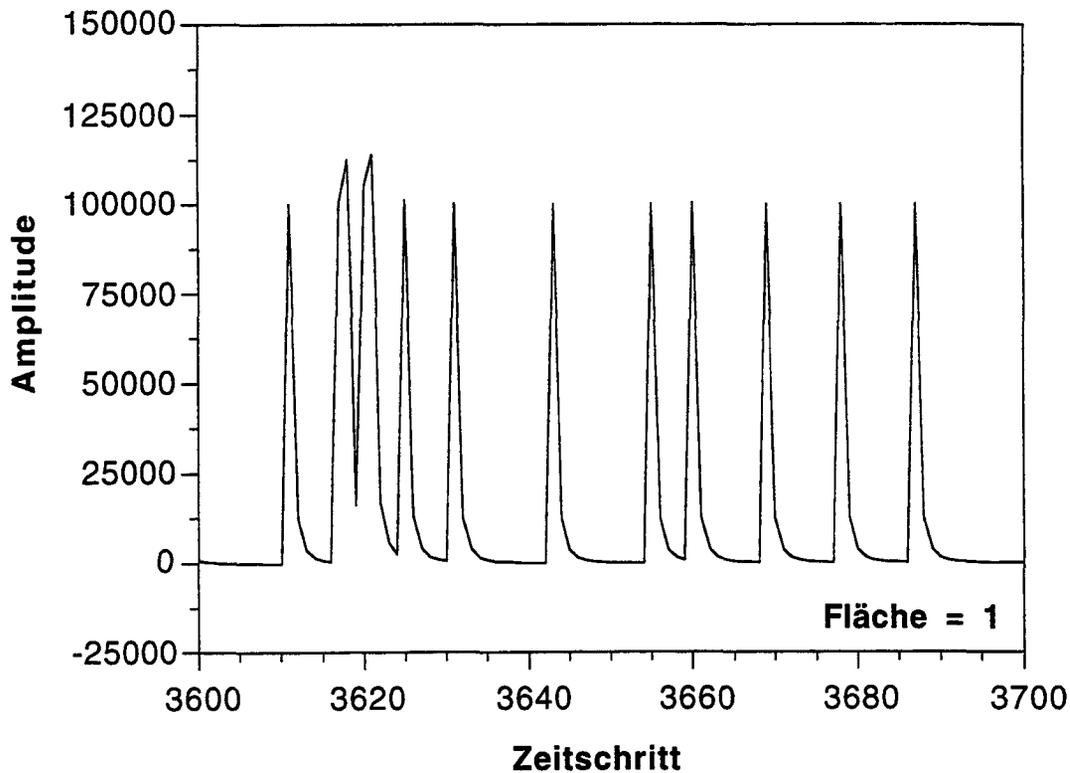


Abb. B35: Ausschnitt einer Pulsfolge, die durch Simulation erzeugt wurde

Für solche Folgen besagt das Campbellsche Theorem [118]:

Das Schwankungsquadrat (Quadrat des Effektivwertes) einer Pulsfolge ist die Summe über die Energien der Einzelimpulse pro Zeiteinheit.

Ist die Fläche eines Einzelimpulses e und die Impulsdauer τ_t , so folgt:

$$I_{\text{RMS}}^2 = \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{E_{\text{Einzelimpuls}}}{dt} = e I_0 \frac{1}{\tau_t} \quad \text{mit: } I_0 = \bar{z}e \quad (19)$$

mit:	I_{RMS}	Effektivwert des Stromrauschens	[A]
	E	Energie	[J]
	t	Zeit	[s]
	e	Elementarladung	[C]
	I_0	Gleichstrom	[A]
	τ_t	Impulsdauer	[s]
	\bar{z}	mittlere Impulsdichte	[s ⁻¹]

Bei gleicher Energie bewirken kürzere Impulse ein grösseres Rauschen. Die Flächenabhängigkeit des Rauschens ergibt ein Wurzelgesetz:

$$\text{Aus } I_{\text{RMS}} \sim \sqrt{I_0} \quad \text{und} \quad I_0 \sim \text{Fläche}$$

$$\text{folgt } I_{\text{RMS}} \sim \sqrt{\text{Fläche}} \quad (20)$$

Simulation

Die bei der ersten Simulation erzeugten Impulse haben die gleiche Form wie Mikrotransienten (schneller Anstieg und langsamer Abfall). Der Kurvenverlauf gehorcht der Potenzfunktion:

$$A = \frac{A_{\text{max}}}{(\text{Zeitschritt} - \text{Startzeit} + 1)^3} \quad (21)$$

mit:	A	Amplitude	[-]
	A_{max}	maximale Amplitude (Amplitude bei Startzeit)	[-]

Bei jedem Zeitschritt entscheidet eine Zufallszahl (zwischen 0 und 1) über das Auftreten eines neuen Impulses. Ist die Zufallszahl kleiner als die Auftretenswahrscheinlichkeit, beginnt ein neuer Impuls. A_{max} beträgt 10^5 und die Auftretenswahrscheinlichkeit 0.1. Die mittlere Impulslebensdauer ist auf 30 Zeitschritte beschränkt. Die Lebensdauer eines solchen Impulses ist theoretisch unendlich. Da die Amplitude sehr schnell abklingt, ist der Fehler, der durch die Beschränkung der Lebensdauer gemacht wird, vernachlässigbar. Die Flächenabhängigkeit des Rauschens entspricht einem Wurzelgesetz (Abb. B37).

Nach Theorie übt die Impulsform keinen Einfluss auf die Flächenabhängigkeit des Rauschens aus. Bei weiteren Simulationen wurde die Form variiert (Dreieck, Viereck- und Makrotransientenform). Alle Simulationen ergaben das erwartete Wurzelgesetz.

Variation einzelner Grössen

Die Änderungen der folgenden Simulationen sind:

- 2. Simulation: Es treten viele kleine und wenige grosse Impulse auf.

$$A_{\max} = 10^5 \cdot e^{-x \cdot \text{Zufallszahl}} \quad \text{mit: } x > 0$$

Grund: Sowohl Stromdichte-Potentialkurve als auch potentiostatische Sprungversuchen weisen neben vielen kleinen nur wenige grosse Stromtransienten auf.

- 3. Simulation: Die Auftretenswahrscheinlichkeit nimmt kontinuierlich ab.

$$W = 0.1 \cdot \text{Zufallszahl} \cdot e^{-x \cdot \text{Zeit} / \text{Totalzeit}} \quad \text{mit: } x > 0$$

Grund: Bei potentiostatischen Sprungversuchen nimmt die mittlere Transiententätigkeit mit der Zeit ab.

- 4. Simulation: Kleine Flächen weisen kleinere Impulse auf.

$$A'_{\max} = A_{\max} \cdot \left(\frac{\text{Fläche}}{10'000} \right)^x \quad \text{mit: } x > 0$$

Grund: Mikroelektrochemische Messungen zeigen um mehrere Dekaden kleinere Transienten als grossflächige Messungen. Nur in Ausnahmefällen werden bei kleinen Messflächen grosse nA- oder sogar μA -Transienten beobachtet. Solche Ausnahmen werden bei der Bestimmung des elektrochemischen Rauschens nicht berücksichtigt.

Die Parameter, die bei den Simulationen geändert wurden, entsprechen Durchschnittswerten von mehreren gross- und kleinflächigen potentiostatischen Transientenversuchen. Die Abb. B36 zeigt als Beispiel Pulsfolgen der Fläche 1.

1. Simulation (Folge identischer, statistisch unabhängiger Impulse)

Amplitudenabhängigkeit: $A_{\max} = 10^5 \cdot e^0$

Auftretenswahrscheinlichkeit: $W = 0.1 \cdot \text{Zufallszahl} \cdot e^0$

Amplituden-Flächenbeziehung: $A'_{\max} = A_{\max} \cdot \left(\frac{\text{Fläche}}{10'000} \right)^0$

2. Simulation (Folge nicht identischer, statistisch unabhängiger Impulse)

Amplitudenabhängigkeit: $A_{\max} = 10^5 \cdot e^{-(12 \cdot \text{Zufallszahl})}$

Auftretenswahrscheinlichkeit: $W = 0.1 \cdot \text{Zufallszahl} \cdot e^0$

Amplituden-Flächenbeziehung: $A'_{\max} = A_{\max} \cdot \left(\frac{\text{Fläche}}{10'000} \right)^0$

3. Simulation (Folge nicht identischer, zeitlich abhängiger Impulse)

Amplitudenabhängigkeit: $A_{\max} = 10^5 \cdot e^{-(12 \cdot \text{Zufallszahl})}$

Auftretenswahrscheinlichkeit: $W = 0.1 \cdot \text{Zufallszahl} \cdot e^{-(3 \cdot \text{Zeit} / \text{Totalzeit})}$

Amplituden-Flächenbeziehung: $A'_{\max} = A_{\max} \cdot \left(\frac{\text{Fläche}}{10'000} \right)^0$

4. Simulation (Folge nicht identischer, zeitlich und flächenabhängiger Impulse)

Amplitudenabhängigkeit: $A_{\max} = 10^5 \cdot e^{-(12 \cdot \text{Zufallszahl})}$

Auftretenswahrscheinlichkeit: $W = 0.1 \cdot \text{Zufallszahl} \cdot e^{-(3 \cdot \text{Zeit} / \text{Totalzeit})}$

Amplituden-Flächenbeziehung: $A'_{\max} = A_{\max} \cdot \left(\frac{\text{Fläche}}{10'000} \right)^{0.5}$

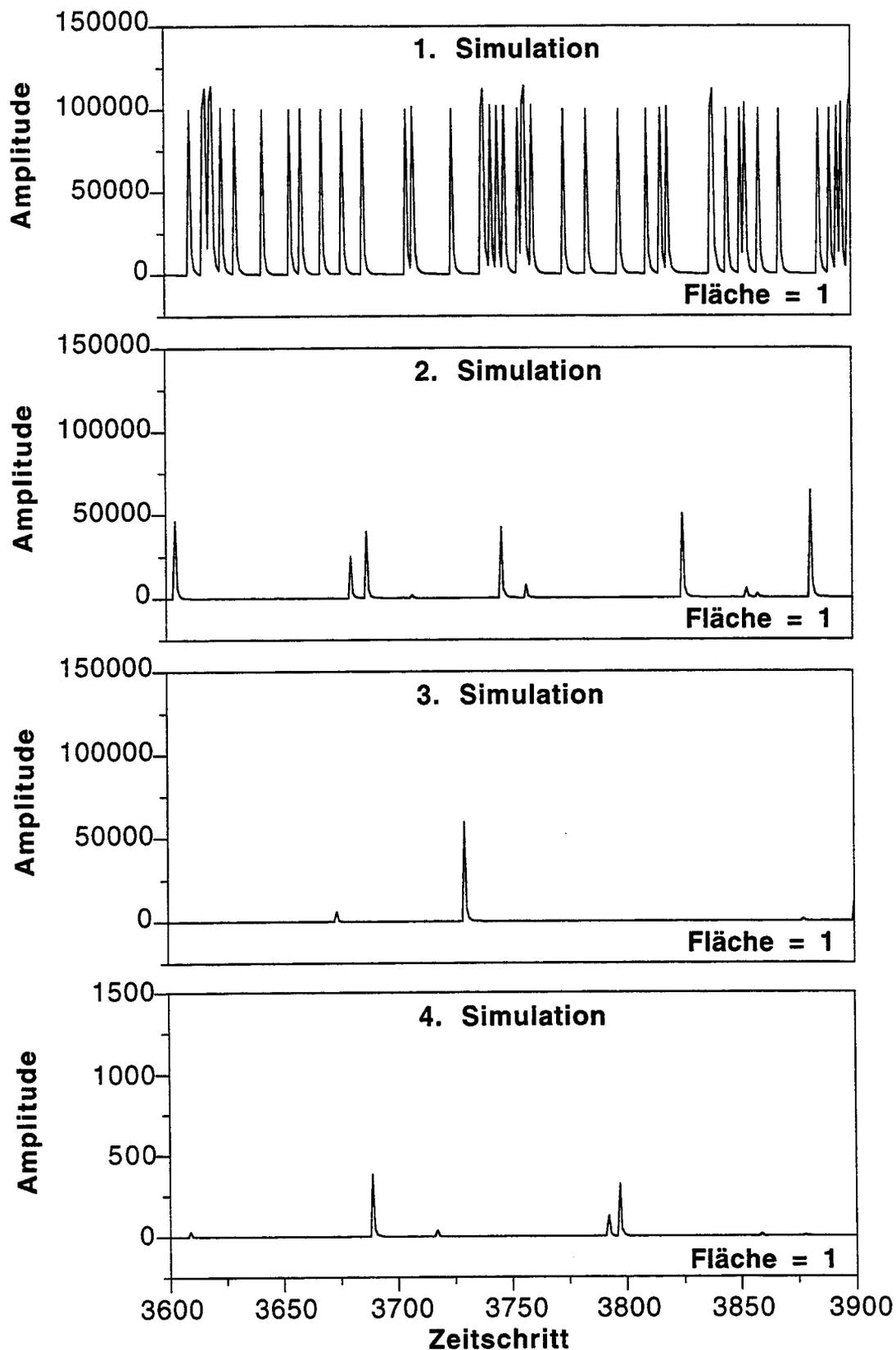


Abb. B36: Simulierte Pulsfolgen
Durch Variation einzelner Größen werden die Zeitfolgen so verändert, dass sie der Transiententätigkeit «rostfreier» Stähle entsprechen.
(Bei der 4. Simulation ist die y-Achsen-Skalierung 100 mal kleiner als bei den anderen Simulationen)

Die Simulationen verdeutlichen, dass erst durch das Ändern der Amplituden-Flächenbeziehung das Rauschverhalten vom Wurzelgesetz abweicht (Abb B37). Es gilt:

$$A'_{\max} \sim \text{Fläche}^x \Rightarrow A_{\text{RMS}} \sim \text{Fläche}^{x+0.5} \quad (22)$$

mit: A'_{\max} flächenabhängige, maximale Amplitude [-]

A_{RMS} Effektivwert des Rauschens [-]

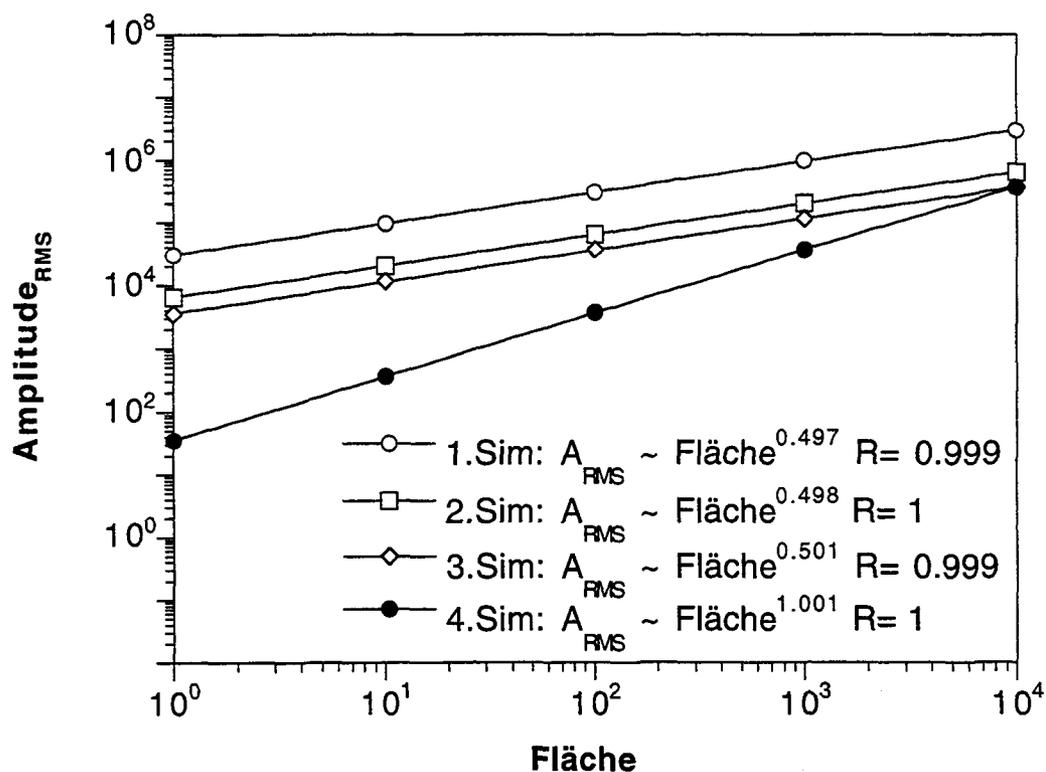


Abb. B37: Flächenabhängigkeit des Rauschens der simulierten Pulsfolgen

Die Pulsfolge einer grossen Fläche entspricht nicht mehr der Summe mehrerer Pulsfolgen der Fläche 1. Grosse Flächen weisen zusätzlich noch grössere Impulse auf. Oder anders ausgedrückt: Die Pulsfolge kleiner Flächen zeigt nicht einfach dem Flächenverhältnis entsprechend weniger grosse Impulse; grosse Impulse fehlen ganz. Solange grosse und kleine Flächen die gleiche Grössenverteilung von Impulsen aufweisen, entspricht die Flächenabhängigkeit des Rauschens immer einem Wurzelgesetz.

Bedeutung für mikroelektrochemische Messungen:

Bei zufällig ausgewählten Messflächen führt eine Flächenreduzierung in den meisten Fällen zu einer kleineren, maximalen Einschlussgrösse. Das Volumen der Einschlüsse, die zum Rauschen beitragen, nimmt proportional mit dem Durchmesser der Messfläche ab:

Aus elektrochemischen Messungen folgt:

$$I_{\text{RMS, gemessen}} \sim \text{Messfläche}$$

Für diese Flächenabhängigkeit des Rauschens gilt gemäss 4. Simulation (Gleichung 22):

$$A_{\text{max, Trans}} \sim \text{Messfläche}^{0.5} \sim d_{\text{Messfläche}} \quad (23)$$

mit: $A_{\text{max, Trans}}$ Transientenhöhe [A]

Die Mikrotransientenform entspricht Gleichung 21. Mit $\int c \cdot dF = c \cdot \int dF$ folgt, dass sich die Transientenhöhe proportional zur Transientenfläche verhält:

$$\int \frac{A_{\text{max}}}{(\text{Zeitschritt} - \text{Startzeit} + 1)^3} = A_{\text{max}} \cdot \int \frac{1}{(\text{Zeitschritt} - \text{Startzeit} + 1)^3}$$

$$A_{\text{max, Trans}} \sim \text{Fläche}_{\text{Trans}} \quad (24)$$

mit: $\text{Fläche}_{\text{Trans}}$ Transientenfläche [C]

Die Transientenfläche entspricht der umgesetzten Ladungsmenge. In 1 M Na_2SO_4 handelt es sich um Auflösungstransienten aktiver Einschlüsse:

$$V_{\text{Einschluss}} \sim \text{Fläche}_{\text{Trans}} \quad (25)$$

mit: $V_{\text{Einschluss}}$ aufgelöstes Einschlussvolumen [m^3]

Durch Kombination von (23), (24) und (25) folgt:

$$V_{\text{Einschluss}} \sim d_{\text{Messfläche}} \quad (26a)$$

und $d_{\text{Einschluss}} \sim d_{\text{Messfläche}}^{1/3} \quad (26b)$

Für die Quantifizierung der Gleichungen (26) muss die Einschlussgrösse einer Fläche bekannt sein. Die Auflösungstransienten vieler klein- und mittelgrosser Einschlüsse führen zum Rauschstrom. Es wurden 1 cm^2 grosse Flächen lichtmikroskopisch untersucht. Beim Stahl DIN 1.4301 mit 0.003% S beträgt der maximale Durchmesser von noch zahlreich auftretenden Einschlüsse ca. $2.5 \mu\text{m}$. Das aufgelöste Einschlussvolumen¹ beträgt in erster Näherung $5 \mu\text{m}^3$. Für diesen Stahl gilt:

$$V_{\text{Einschluss}} [\mu\text{m}^3] \approx 0.0005 [\mu\text{m}^2] \cdot d_{\text{Messfläche}} [\mu\text{m}] \quad (27a)$$

$$d_{\text{Einschluss}} [\mu\text{m}] \approx 0.1 [\mu\text{m}^{2/3}] \cdot d_{\text{Messfläche}}^{1/3} [\mu\text{m}^{1/3}] \quad (27b)$$

¹ Annahme: Es lösen sich angeschnittene, halbkugelförmige Einschlüsse auf.

4.3.3 Verknüpfung: Lochfrasspotential - Einschlussgrösse

In chloridhaltigen Elektrolyten lösen vorwiegend «grosse» Einschlüsse Lochfrass aus. Bei kleinen Messflächen wird die maximale Beständigkeit durch Einschlüsse, die Rauschen verursachen bestimmt. Grössere Einschlüsse verringern bei gleicher Messfläche die Beständigkeit. Trägt man die Lochfrasspotentiale gegen den Durchmesser der Messfläche auf, zeigt sich die maximale Beständigkeit in einem oberen Grenzwert. (Abb. B21b).

Für Durchmesser $< 500 \mu\text{m}$ gilt:

$$\text{Lochfrasspotential}_{\text{max}} \sim d_{\text{Messfläche}} \quad (28)$$

Nach Gleichung (27) verhält sich das Volumen der Einschlüsse, die zum Rauschen führen, ebenfalls proportional zu $d_{\text{Messfläche}}$. Somit folgt:

$$\text{Lochfrasspotential} \sim V_{\text{Einschluss}}$$

Eine quantitative Zuordnung von Lochfrasspotential zu Einschlussgrösse ergeben die mikroelektrochemisch bestimmten Lochfrasspotentiale und die Messflächen, die gemäss Gleichung (27) in Einschlussvolumina und Einschlussdurchmesser umgerechnet werden. In Abb. B38 ist die Zuordnung graphisch dargestellt.

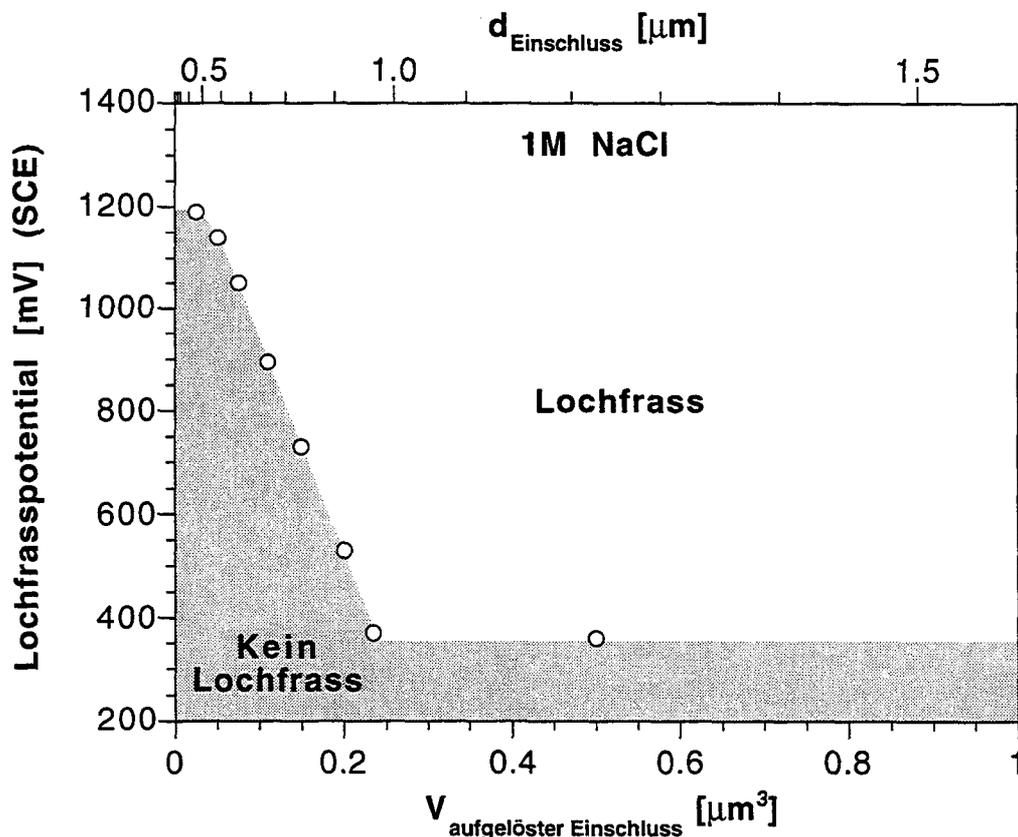


Abb. B38: Einfluss der Einschlussgrösse auf das Lochfrasspotential in 1 M NaCl

4.3.4 Folgerungen

«Kritische» Einschlussgrösse

Die Korrosionsbeständigkeit des Stahls DIN 1.4301 steigt bei Einschlussdurchmesser $< 1 \mu\text{m}$ stark an (Abb. B38). Das Lochfrasspotential senkt sich linear mit dem Volumen des aktiven Einschlusses. Für die Bestimmung der «kritischen» Einschlussgrösse ist es sinnvoll, die höchsten in der Praxis auftretenden Potentiale zu betrachten. Bei einer geschätzten oberen Grenze von 600 mV beträgt der «kritische» Einschlussdurchmesser ca. 850 nm.

Von den untersuchten «rostfreien» Stählen enthält selbst der DIN 1.4301 mit nur 0.001% Schwefel noch zahlreiche, aktive Einschlüsse mit einem Durchmesser um $2 \mu\text{m}$. Da sich die Reinheit der Stähle nicht beliebig steigern lässt, sind metallurgische Massnahmen gefragt, die zu einer homogeneren Verteilung der Verunreinigungen führen. Dadurch kann der maximale Einschlussdurchmesser gesenkt werden.

Kleinste repräsentative Messfläche

Die Beständigkeit grösserer Bauteile lässt sich nur mit Laborproben überprüfen, die das ganze Spektrum von Schwachstellen des Konstruktionswerkstoffs aufweisen. Bei zu kleinen Probengrössen besteht die Gefahr, dass grosse Schwachstellen nicht erfasst und somit die Beständigkeit überschätzt wird. Die Flächenabhängigkeit des Stromrauschens liefert Informationen über die Grössenverteilung der vermutlich wichtigsten Schwachstellen, den Einschlüssen. Solange sich die Flächenabhängigkeit nicht durch ein Wurzelgesetz beschreiben lässt, enthalten die Messflächen noch nicht das ganze Spektrum der Einschlussgrössen. Bei Flächenvergrösserung nimmt auch der maximale Einschlussdurchmesser zu. Die kleinste repräsentative Messfläche ist noch nicht erreicht. Da selbst bei grossflächigen Messungen kein Wurzelgesetz auftritt, muss sie für den Stahl DIN 1.4301 grösser als 1 cm^2 sein.

Obwohl eine Messfläche von 1 cm^2 nicht das ganze Spektrum von Schwachstellen aufweist, sind in aggressiven Lösungen teilweise auch schon kleinere Messflächen repräsentativ. Es zeigte sich, dass Schwachstellen ab einer bestimmten Grösse die Korrosionsbeständigkeit nicht weiter senken. Es genügt somit, wenn eine Messfläche nur die kleinsten Schwachstellen enthält, welche zur minimalen Beständigkeit führen.

In 1 M NaCl-Lösung lösen beim Stahl DIN 1.4301 mit 0.003% S aktive Einschlüsse, die grösser als $1 \mu\text{m}$ im Durchmesser sind, Lochfrass zwischen

200 und 400 mV aus (Abb. B38). Das Lochfrasspotential weist bei allen Untersuchungen mit $d_{\text{Messfläche}} > 500 \mu\text{m}$ den gleichen Wert auf (Abb. B21b). Erst bei kleineren Messflächen mit entsprechend kleineren Einschlüssen steigt die Korrosionsbeständigkeit an. Der Durchmesser der repräsentativen Messfläche beträgt in diesem Fall ca. $500 \mu\text{m}$. In weniger aggressiven Lösungen sind solche Messflächen allerdings noch nicht repräsentativ. Mikroelektrochemische Untersuchungen an Baustählen in Betonporenlösungen mit Chloriden zeigen, dass die Beständigkeit schon bei $d_{\text{Messfläche}} < 1000 \mu\text{m}$ deutlich höher ist [119].

5. Literaturverzeichnis

- [1] J. Kruger
Effect of the Nature of the Passive Film in Fe and FeCr Alloys on Breakdown - A Brief Review
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion, G.S. Frankel, R. C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. 92-9 (1992) 184-199.
- [2] D. A. Vermilyea
Anodic Films
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, P. Delahay (ed) **3** (1963) 212-286.
- [3] H.-J. Rätzer-Scheibe
Repassivation Kinetics and Anodic Oxide Growth of Titanium and Titanium Alloys in Aqueous Electrolytes
Proc. Int. Cong. on Metallic Corrosion, Mainz (D) (1987) 212-218.
- [4] R. C. Bhardwaj, A. Gonzalez-Martin und J. O. M. Bockris
In Situ Scanning Tunneling Microscopy Studies on Passivation of Polycrystalline Iron in Borate Buffer
J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 1901-1908.
- [5] J. Kruger
The Nature of the Passive Film on Iron and Ferrous Alloys
Corr. Sci. **29** (1989) 149-162.
- [6] B. Baroux
Passivation and Localized Corrosion of Stainless Steels,
Passivity of Metals and Semiconductors, Proc. 5th Int. Symp. on Passivity, M. Froment (ed), Elsevier Science Publisher, Amsterdam (NL) (1983) 531-541.
- [7] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss und Y. C. Lu
On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steels
J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 2459-2464.
- [8] A. G. Revesz und J. Kruger
The Role of Nanocrystalline Films in Passivation and Breakdown of Passivation
Passivity of Metals, Proc. 4th Int. Symp. on Passivity, R. P. Frankenthal, J. Kruger (eds), Warrenton (1978) 137-155.
- [9] C. R. Clayton und Y. C. Lu
A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steels: the Role of Mo Addition
J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 2465-2473.
- [10] G. Okamoto
Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and its Function
Corr. Sci. **17** (1973) 471-489.

- [11] O. J. Murphy, O. J. Bockris, T. E. Pou, D. L. Locke und G. Sparrow
SIMS Evidence Concerning Water in Passive Layers
J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 2149-2464.
- [12] I. Olefjord und H. Fischmeister
ESCA Studies of the Composition Profile of Low Temperature Oxide Formed on
Chromium Steels - II. Corrosion in Oxygenated Water
Corr. Sci. **15** (1975) 697-707.
- [13] M. Sakashita und N. Sato
Bipolar Fixed Charge-Induced Passivity
Passivity of Metals, Proc. 4th Int. Symp. on Passivity, Warrenton (USA), R. P.
Frankenthal and J. Kruger (eds.), The Electrochem. Soc. (1978) 479-483.
- [14] I. Olefjord
The Passive State of Stainless Steels
Materials Science and Engineering **42** (1980) 161-171.
- [15] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knotte und U. Stolz
The Passivity of Iron-Chromium Alloys
Corr. Sci. **29** (1989) 899-917.
- [16] P. Marcus und J. M. Grimal
The Anodic Dissolution and Passivation of Ni-Cr-Fe Alloys Studied by ESCA
Corr. Sci. **33** (1992) 805-814.
- [17] S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu und D. Landolt
The Chemical Composition of the Passive Film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo
Studied by AES, XPS and SIMS
Corr. Sci. **32** (1991) 925-944.
- [18] B. Elsener und A. Rossi
Effect of pH on Electrochemical Behaviour and Passiv Film Composition of Stainless
Steels
Proc. Cong. EMCR V, Sesimbra (Portugal) 1994, Materials Science Forum **192-194**
(1995) 225-236.
- [19] P. Schmuki und H. B. H.
Electronic Properties - and their local Resolution - of Passive Films on Stainless Steels
Proc. Symp. on Oxide Films on Metals and Alloy, R. B. MacDougall R. S. Alwitt T. A.
Ramanarayanan (eds), Toronto (Canada) (1992) 326-339.
- [20] J. A. Bardwell, G. I. Sproule, B. MacDougall, M. J. Graham, A. J. Davenport und H. S.
Isaacs
In Situ XANES Detection of CR(VI) in the Passive Film on Fe-26Cr
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 371-373.
- [21] R. Morach
Zur Entstehung lokaler Korrosionsangriffe auf passiven Metallen, Metastabile
Korrosionsprozesse und ihre Einflussgrößen bei nichtrostenden, austenitischen
Stählen
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 10677, (1994).

- [22] J. E. Castle und J. H. Qiu
Ion Selectivity in the Passivation of a Ni Bearing Steel
Corr. Sci. **30** (1990) 429-438.
- [23] K. Sugimoto und Y. Sawada
The Role of Alloyed Molybdenum in Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Neutral Halide Solutions
Corr. **32** (1976) 347-352.
- [24] I. Olefjord, B. Bronx und U. Jelvestam
Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA
J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 2854-2861.
- [25] K. Hashimoto, K. Asami und K. Teramoto
An X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Study on the Role of Molybdenum in Increasing the Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel in HCl
Corr. Sci. **19** (1979) 3-14.
- [26] J. E. Castle und J. H. Qiu
A Co-ordinated Study of the Passivation of Alloy Steels by Plasma Source Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy - I. Characterization of the Passive Film
Corr. Sci. **29** (1989) 591-603.
- [27] I. Olefjord und B. Elfstrom
The Composition of the Surface during Passivation of Stainless Steels
Corr. **38** (1982) 46-52.
- [28] H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh und H. Okada
Auger Electron Spectroscopic and Electrochemical Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Passivation Behavior of Stainless Steel
Corr. **34** (1978) 52-60.
- [29] S. H. H.-H. Strehblow
Combined Electrochemical and Surface Analytical Investigations of the Formation of Passive Layers
Corr. Sci. **29** (1989) 163-182.
- [30] A. Rossi und B. Elsener
XPS Study of Passive Films on Stainless Steels in Neutral Solutions
Proc. 12th Int. Corr. Cong., Houston (Texas), NACE International **3B** (1993) 2120-2130.
- [31] H. Knote
Untersuchungen an in wässrigen Elektrolyten gebildeten Passivschichten auf rostfreien Stählen mit der Augerelektronenspektroskopie (AES) und der Photoelektronenspektroskopie (ESCA bzw. XPS)
Dissertation Universität Stuttgart, (1986).

- [32] K. Hashimoto und K. Asami
An X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Study of the Passivity of Ferritic 19 Cr
Stainless Steel in 1 M HCl
Corr. Sci. **19** (1979) 251-260.
- [33] Z. Szklarska-Smialowska
Pitting Corrosion of Metals
National Association of Corrosion Engineers, NACE, Houston (Texas), (1986).
- [34] G. T. Burstein und S. P. Mattin
The Nucleation and early Stages of Growth of Corrosion Pits
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion II, P. M. Natishan, R. G. Kelly, G.
S. Frankel, R.C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. **95-15** (1996) 1-14.
- [35] R. C. Newman, W. P. Wong, H. Ezuber und A. Garner
Pitting of Stainless Steels by Thiosulfate Ions
Corr. **45** (1989) 282-287.
- [36] A. Garner
Thiosulfate Corrosion in Paper-Machine White Water
Corr. **41** (1985) 587-591.
- [37] C. Lemaitre, B. Baroux und G. Beranger
Chromate as a Pitting Corrosion Inhibitor: Stochastic Study
Werkst. u. Korr. **40** (1989) 229-236.
- [38] H. Kaesche
Die Korrosion der Metalle
3. Auflage, Berlin: Springer Verlag, (1990).
- [39] J. R. Galvele
Present State of Understanding of the Breakdown of Passivity and Repassivation
Passivity of Metals, *Proc. 4th Int. Symp. on Passivity*, Warrenton (USA), R. P.
Frankenthal and J. Kruger (eds.), The Electrochem. Soc. (1978) 285-327.
- [40] A. Rahmel und W. Schwenk
Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen
1. Auflage, Weinheim, New York: Verlag Chemie, (1977).
- [41] L. Stockert
Mestastabile Lochfrasskorrosion: Neue Erkenntnisse über Loch- und
Spaltkorrosionsphänomene hochlegierter Stähle
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 8632, (1988).
- [42] K. W. J. Treadaway, R. N. Cox und B. L. Brown
Durability of Corrosion Resisting Steels in Concrete
Proc. Instn Civ. Engrs, Teil 1 **86** (1989) 305-331.
- [43] L. Jansen
Pitting Corrosion of Stainless Steel; The Role of Inclusions and the Effect of Surface
Deformation
Dissertation TU Delft, (1993).

- [44] P. Pistorius
Stability and Metastability of Corrosion Pits on Stainless Steel
Dissertation University of Cambridge, (1991).
- [45] H. C. Brookes und F. J. Graham
Influence of the Electrolyte and Alloy Composition on the Pitting Behavior of Stainless Steel Alloys
Corr. **45** (1989) 287-293.
- [46] E. McCafferty
A Competitive Adsorption Model for the Inhibition of Crevice Corrosion and Pitting
J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 3731-3737.
- [47] D. Tromans und L. Frederick
Effect of Thiosulfate on Crevice Corrosion of Stainless Steels
Corr. **40** (1984) 633-639.
- [48] R. C. Newman, H. S. Isaacs und B. Alman
Effects of Sulfur Compounds on the Pitting Behavior of Type 304 Stainless Steel in Near-Neutral Chloride Solutions
Corr. **38** (1982) 261-265.
- [49] P. Sürý
Similarities in the Corrosion Behaviour of Iron, Cobalt and Nickel in Acid Solutions. A Review with Special Reference to the Sulphide Adsorption
Corr. Sci. **16** (1976) 879-901.
- [50] A. J. Sedriks
Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Localized Corrosion of Stainless Steels
in *Advances in Localized Corrosion (NACE -9)*, H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska (eds), Houston (USA) (1990) 253-262.
- [51] H. Gräfen und D. Kuron
Lochkorrosion an Nichtrostenden Stählen
Werkst. u. Korr. **47** (1996) 16-26.
- [52] H.-H. Strehblow
Breakdown of Passivity and Localized Corrosion; Theoretical Concepts and Fundamental Experimental Results
Metallic Corrosion, Proc. Int. Cong. on Metallic Corrosion, Toronto (Canada), National Research Council Canada (1984) 99-111.
- [53] T. P. Hoar und W. R. Jacob
Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions
Nature **216** (1967) 1299-1301.
- [54] C. Y. Chao, L. F. Lin und D. D. MacDonald
A Point Defect Model for Anodic Passive Films - Film Growth Kinetics
J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1178-1194.

- [55] A. T. Fromhold und J. S. Noh
The Transport of Ions and Electrons through Microscopically Inhomogeneous Passive Films: Breakdown Implications
Corr. Sci. **29** (1989) 237-255.
- [56] K. E. Heusler
The Influence of Electrolyte Composition on the Formation and Dissolution of Passivating Films
Corr. Sci. **29** (1989) 131-147.
- [57] W. P. Yang, D. Costa und P. Marcus
Chemical Composition, Chemical States and Resistance to Localized Corrosion of Passive Films on a Fe-17%Cr Alloy
Proc. Symp. on Oxide Films on Metals and Alloy, Toronto (Canada) **92-22** (1992) 517-522.
- [58] A. Schneider, D. Korun, S. Hofmann und R. Kirchheim
AES Analysis of Pits and Passive Films Formed on Fe-Cr, Fe-Mo and Fe-Cr-Mo Alloys
Corr. Sci. **31** (1990) 191-196.
- [59] H. Böhni
Localized Corrosion
Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld (ed), M. Dekker Inc., NY (1987) 285-327.
- [60] C. Lin
Measurement in Situ of the Chloride Concentration Distribution in Two Dimensions of Metal Surface
Proc. 12th Int. Corr. Cong., Houston (Texas), NACE International **3B** (1993) 2045-2051.
- [61] K. J. Vetter und H.-H. Strehblow
Entstehung und Gestalt bei Lochfrass an Eisen und theoretische Folgerungen zur Lochfrasskorrosion
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74** (1970) 1024-1035.
- [62] T. R. Beck und S. G. Chan
Experimental Observations and Analysis of Hydrodynamic Effects on Growth of Small Pits
Corr. **37** (1981) 665-671.
- [63] A. Turnbull
The Solution Composition and Electrode Potential in Pits, Crevices and Cracks
Corr. Sci. **23** (1983).
- [64] H. W. Pickering
On The Roles of Corrosion Products in Local Cell Processes
Corr. **42** (1986) 125-140.
- [65] H. W. Pickering
The Significance of the Local Electrode Potential within Pits, Crevices and Cracks
Corr. Sci. **29** (1989) 325-341.

- [66] H. Böhni und L. Stockert
Die Bedeutung der metastabilen Lochkorrosion bei hochlegierten Stählen
Werkst. u. Korr. **40** (1989) 63-70.
- [67] M. A. Baker und J. E. Castle
Recent Studies of Passivity and Breakdown by AES
Proc. 11th Int. Corr. Cong., Florenz (I) **5** (1990) 5.1-5.15.
- [68] H. Böhni
Localized Corrosion - Mechanisms and Methods
Proc. Cong. EMCR IV, Helsinki (SF) 1991, Materials Science Forum **111-112** (1992) 401-414.
- [69] G. Herbsleb
Der Einfluss von Legierungselementen auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle
Mannesmann Forschungsberichte 875, VDI-Zeitschrift **123** (1981) 505-511.
- [70] M. Prazak und V. Cihal
Die potentiostatische Untersuchung des Einflusses einiger Legierungselemente auf die elektrochemischen und Korrosionseigenschaften nichtrostender Stähle
Corr. Sci. **2** (1962) 71-84.
- [71] C. Voigt, G. Riedel, H. Werner, M. Günzel und K.-P. Erkel
Wirkung von Cr, Ni, Mn, S, Mo und Cu auf die Passivierungs- und Lochkorrosionseigenschaften der Stahlsorte X6CrNiTi1810
Werkst. u. Korr. **38** (1987) 725-737.
- [72] D. A. Stout, J. B. Lumsden und R. W. Staehle
An Investigation of Pitting Behavior of Iron-Molybdenum Binary Alloys
Corr. **35** (1979) 141-147.
- [73] M. O. Speidel
Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue-Fracture Mechanics.
Corrosion in Power Generating Equipment, M. O. Speidel, A. Atrens (eds), Plenum Press (1984) 85-135.
- [74] P. E. Manning, D. J. Duquette und W. F. Savage
The Role of Sulfide Inclusion Morphology in Pit Initiation of Several Type 300 Series Stainless Steels
Corr. **36** (1980) 313-319.
- [75] P. Forchhammer und H.-J. Engell
Untersuchungen über den Lochfrass an passiven austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen
Werkst. u. Korr. **20** (1969) 1-12.
- [76] G. Daufin, J. Pagetti, J. P. Labbe und F. Michel
Pitting Initiation on Stainless Steels: Electrochemical and Micrographic Aspects
Corr. **41** (1985) 533-539.

- [77] J. E. Castle und R. Ke
Studies by Auger Spectroscopy of Pit Initiation at the Site of Inclusions in Stainless Steel
Corr. Sci. **30** (1990) 409-428.
- [78] R. Ke und R. Alkire
Surface Analysis of Corrosion Pits Initiated at MnS Inclusions in 304 Stainless Steel
J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 1573-1580.
- [79] J. Stewart und D. E. Williams
The Initiation of Pitting Corrosion on Austenitic Stainless Steel: On the Role and Importance of Sulphide Inclusions
Corr. Sci. **33** (1992) 457-474.
- [80] G. Wranglén
Pitting and Sulphide Inclusions in Steel
Corr. Sci. **14** (1974) 331-349.
- [81] Z. Szklarska-Smialowska
Influence of Sulfide Inclusions on the Pitting Corrosion of Steels
Corr. **28** (1972) 388-396.
- [82] Z. Szklarska-Smialowska und E. Lunarska
The Effect of Sulfide Inclusions on the Susceptibility of Steels to Pitting, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement
Werkst. u. Korr. **32** (1991) 478-485.
- [83] M. B. Ives, G. Ruijin und S. C. Srivastava
Pitting Nucleation in Austenitic Stainless Steels
Proc. 10th Int. Cong. on Metallic Corrosion, Madras (India) **IV** (1987) 3225-3234.
- [84] K. Osozawa und N. Okato
Metallurgical Factors for Pit Initiation in Austenitic Stainless Steel
Proc. 1st Soviet-Japanese Seminar on Corrosion and Protection of Metals, Kolotyркиn Ya.M. ed, NAUKA Moskau (1979) 229-243.
- [85] M. Sakairi, A. Nishikata und T. Tsuru
The Influence of Sulfide Inclusions on Pit Embryos in Stainless Steels
Corrosion Engineering (Japan) **40** (1991) 221-228.
- [86] M. Kraak
Das Korrosionsverhalten von nanokristallinen PVD-Modellstahlschichten
Dissertation ETH Zürich, ETH Nr. 11244, (1995).
- [87] V. Scotto, G. Ventura und E. Traverso
The Influence of Non-Metallic Inclusion Nature and Shape on the Pitting Corrosion Susceptibility of 18Cr9Ni and 17Cr11Ni2Mo Austenitic Stainless Steels
Corr. Sci. **19** (1979) 237-250.
- [88] W. R. Cieslak
The Influence of Sulfide Inclusions on the Initiation of Pits in Fe-29Ni-17Co
Corr. **42** (1986) 111-113.

- [89] M. B. Ives und S. C. Srivastava
Nonmetallic inclusions as Sites for the Initiation of Localized Corrosion in Steels
in *Advances in Localized Corrosion (NACE -9)*, H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska (eds), Houston (USA) (1990) 295-302.
- [90] R. D. Knutsen und A. Ball
The Influence of Inclusions on the Corrosion Behavior of a 12 wt% Chromium Steel
Corr. **47** (1991) 359-368.
- [91] S. C. Srivastava und M. B. Ives
The Role of Titanium in the Pitting Corrosion of Commercial Stainless Steels
Corr. **45** (1989) 488-493.
- [92] D. Brooksbank und K. W. Andrews
Thermal Expansion of some Inclusions Found in Steels and Relation to Tessellated Stresses
J. Iron and Steel Inst. **206** (1968) 595-599.
- [93] G. S. Eklund
Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel
J. Electrochem. Soc. **121** (1974) 4467-473.
- [94] H. Keller und H. J. Grabke
Untersuchungen über die Kathodenwirkung von Eisensulfid und Mangansulfid auf die Korrosion von Eisen in dreiprozentiger Natriumchloridlösung
Werkst. u. Korr. **32** (1981) 540-545.
- [95] E. Lott und R. C. Alkire
The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel
J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 973-979.
- [96] P. Marcus, A. Teissier und J. Oudar
The Influence of Sulphur on the Dissolution and the Passivation of a Nickel-Iron Alloy, I. Electrochemical and Radiotracer Measurements
Corr. Sci. **24** (1984) 259-268.
- [97] P. Marcus und H. Talah
The Sulphur-Induced Breakdown of the Passive Film and Pitting Studied on Nickel and Nickel Alloys
Corr. Sci. **29** (1989) 455-463.
- [98] N. D. Tomashov, O. N. Markova und G. P. Chernova
The Effect of Grain Size in Austenitic Steel 1Cr18Ni9Ti on its Susceptibility to Pitting Corrosion
Zashchita Metallov **6** (1969) 21-22.
- [99] R. B. Inturi und Z. Szklarska-Smialowska
Localized Corrosion of Nanocrystalline 304 Type Stainless Steel Films
Corr. **48** (1992) 398-403.

- [100] P. C. Pistorius und G. T. Burstein
Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel in Chloride Solution Containing Dilute Sulphate
Corr. Sci. **33** (1992) 1885-1897.
- [101] G. T. Burstein und P. C. Pistorius
Surface Roughness and the Metastabile Pitting of Stainless Steel in Chloride Solutions
Corr. **51** (1995) 380-385.
- [102] R. Ericsson, L. Schön und B. Wallen
Effect of some Surface Treatments on the Corrosion of 316 Steel
AVESTA Stainless Bulletin **1** (1977) 2-9.
- [103] P. E. Manning, D. J. Duquette und W. F. Sauvage
The Effect of Test Method and Surface Condition on Pitting Potential of Single and Duplex Phase 304L Stainless Steel
Corr. **35** (1979) 151-157.
- [104] G. Hultquist und C. Leygraf
Surface Composition of a Type 316 Stainless Steel Related to Initiation of Crevice Corrosion
Corr **36** (1980) 126-129.
- [105] T. Sydberger
Influence of the Surface State on the Initiation of Crevice Corrosion on Stainless Steels
Werkst. u. Korr. **32** (1981) 119-128.
- [106] H. Böhni, T. Suter und A. Schreyer
Micro- and Nanotechniques to Study Localized Corrosion
Electrochim. Acta **40** (1995) 1361-1368.
- [107] M. Hashimoto, S. Miyajima und T. Murata
A Stochastic Analysis of Potential Fluctuation During Passive Film Breakdown and Repair on Iron
Corr. Sci. **33** (1992) 885-904.
- [108] H. Haselmair, R. Morach und H. Böhni
Field and Laboratory Testing of High-Alloy Steels and Nickel Alloys used in Fastenings in Road Tunnels
Corr. **50** (1994) 160-168.
- [109] A. Übleis und G. Felder
Schadstoffe in Strassentunnels - Auswirkungen auf die Beständigkeit metallischer Werkstoffe
VDI Berichte Nr 1060 (1993) 69-84.
- [110] P. Schmuki und H. Böhni
Halbleitereigenschaften von Passivfilmen und ihre Bedeutung für die Lochkorrosion
Werk. u. Korr. **42** (1991) 203-207.

-
- [111] F. Hunkeler, G. S. Frankel und H. Böhni
On the Mechanism of Localized Corrosion
Corr. **43** (1987) 189-191.
- [112] P. C. Searson und R. M. Latanision
A Comparison of the General and Localized Corrosion Resistance of Conventional
and Rapidly Solidified AISI 303 Stainless Steel
Corr. **42** (1986) 161-168.
- [113] M. Pourbaix
Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions
2. Auflage, Houston (Texas): NACE, (1974).
- [114] F. R. Conner
Rauschen-Zufallssignale, Rauschmessungen, Systemvergleich
Braunschweig: Viewag, (1987).
- [115] R. Müller
Rauschen
2. Auflage, Berlin: Springer-Verlag, (1990).
- [116] C. Gabrielli und M. Keddam
Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized
Corrosion
Corr. **48** (1992) 794-811.
- [117] R. A. Cottis und S. Turgoose
Electrochemical Noise Measurements - A Theoretical Basis
Proc. Cong. EMCR V, Sesimbra (Portugal) 1991, Materials Science Forum **192-194**
(1995) 663-672.
- [118] A. Blum
Elektronisches Rauschen
Stuttgart: Teuber, (1996).
- [119] D. Strässle
Elektrochemische Untersuchungen von Bewehrungsstählen in chloridhaltigen
Porenlösungen
Diplomarbeit (1996).

Leer - Vide - Empty

Teil C

Mikroelektrochemie an Schweissnähten von austenitischen «rostfreien» Stählen

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	218
1.1 Hintergrund	218
1.2 Schweißnähte von austenitischen Stählen	219
1.2.1 Aufbau einer Schweißnaht	219
1.2.2 Schweißgefüge	219
1.2.3 Schweißfehler	220
1.3 Anforderungen an Messtechnik	224
2. Experimentelles	226
2.1 Probenmaterial (Schweißnähte)	226
2.2 Elektrolyt	228
2.3 Messprinzip	229
3. Resultate und Diskussion	230
3.1 Grossflächige Charakterisierung der Schweißnähte	230
3.2 Mikroelektrochemische Messungen	232
3.2.1 Bestimmung des Prüfpotentials	232
3.2.2 Potentiostatische Sprungversuche	234
3.2.3 Mikroelektrochemie in der Schweißtechnologie	237
4. Zusammenfassung	240
5. Literaturverzeichnis	241

1. Einleitung

1.1 Hintergrund

In der chemischen Industrie werden in grossem Umfang hoch und höchstlegierte austenitische CrNiMo-Stähle eingesetzt. Bei Konstruktionen aus diesen Stählen weisen in der Regel Schweissnähte die geringste Korrosionsbeständigkeit auf. Vor allem wenn nach der Fertigung keine Wärmebehandlung mehr möglich ist (z.B. Baustellenmontage), können lokale Korrosionsangriffe auftreten. Durch Schleifen, Beizen, Vorpassivieren sowie überlegierten Schweisszusatz versucht man die Beständigkeit der geschweissten Stellen zu verbessern.

Die hohen werkstofftechnischen Qualitätsansprüche der Basler Chemieindustrie führten zur Basler Norm BN2. Der genormte Standardwerkstoff ist der Stahl DIN 1.4435 oder AISI 316L (X2 CrNiMo 18 14 3) mit engeren Analysegrenzen und definiertem Ferritgehalt. Die Korrosionsbeständigkeit dieser BN2-Stähle ist gut. Der Nachteil ist jedoch ihr hoher Preis.

Wegen zunehmendem Kostendruck werden heutzutage sowohl bei der Werkstoffwahl (schlechtere Stahlqualität) als auch bei der Ausführung von Schweissungen Einsparungen angestrebt. Durch neue metallurgische Techniken sind in den letzten Jahren die Verunreinigungsgrade der Stähle allgemein verringert worden. Vor allem die sich negativ auswirkenden Schwefelgehalte konnten stark gesenkt werden. Für viele Anwendungen dürfte die Korrosionsbeständigkeit einer «schlechteren» Stahlqualität ausreichen und könnte so zur gewünschten Kostenreduktion beitragen.

Um die «Güte» solcher Schweissverbindungen zu beurteilen, ist die Kenntnis ihres elektrochemischen Verhaltens bzw. Korrosionsverhaltens wichtig. Aus diesem Grunde wäre eine Messmethode erstrebenswert, die es erlaubt, vor Ort das elektrochemische Verhalten schnell, zuverlässig und zerstörungsfrei zu beurteilen.

Die Resultate der mikroelektrochemischen Untersuchungen an Einschlüssen weisen daraufhin, dass sich die entwickelte Messtechnik zur Beurteilung von Schweissnähten eignen kann [1]. In einer Zusammenarbeit mit der Firma

Ciba-Geigy AG, Basel, war es das Ziel, die Praxistauglichkeit der entwickelten mikroelektrochemischen Messtechnik an Schweissverbindungen zu testen [2].

1.2 Schweissnähte von austenitischen Stählen

1.2.1 Aufbau einer Schweissnaht

Im allgemeinen unterscheidet man in einer Schmelz-Schweissnaht zwei Bereiche (Abb. C1):

- Das Schweissgut bestehend aus dem aufgeschmolzenen Grundwerkstoff und dem abgeschmolzenen Zusatzwerkstoff.
- Die Wärmeeinflusszone WEZ besteht aus Grundwerkstoff, der durch die Wärme des Schweissens in seinem Gefüge verändert wurde.

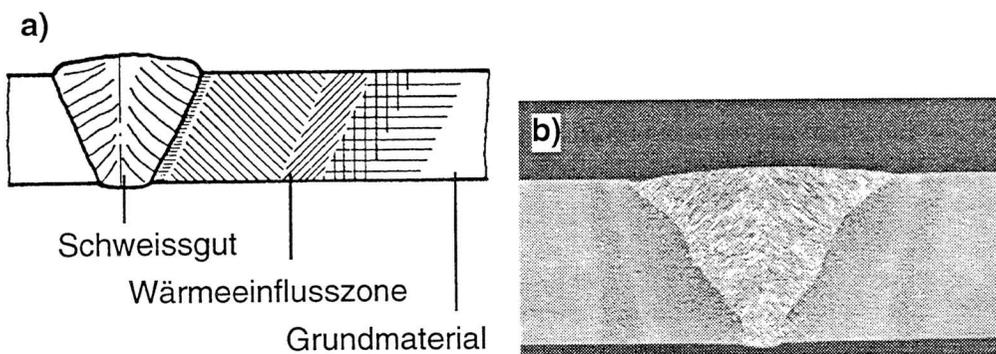


Abb. C1: Schmelzschweissverbindung
a) schematisch
b) real, lichtmikroskopisch

1.2.2 Schweissgefüge

Die Erstarrung von «rostfreiem» Chrom-Nickel-Schweissgut, mit einem Chrom-Nickel-Verhältnis von 2:1 bis 1:1, kann über zwei Primärerstarrungen erfolgen:

- Die primäre Austeniterstarrung (γ), ohne Umwandlung.
- Die primäre δ -Ferriterstarrung, mit nachfolgender δ - γ -Umwandlung.

Bei Schmelzen mit primärer δ -Ferriterstarrung besteht die Möglichkeit, dass die δ - γ -Umwandlung nicht vollständig verläuft, sondern noch Restgefügeanteile des δ -Ferrits im neu entstandenen, austenitischen Gefüge vorliegen. Nach Abkühlen des Schweissguts auf Raumtemperatur ist noch Rest- δ -Ferrit

im Bereich der primären δ -Ferritdendriten zu finden. Die Anwesenheit dieses Rest- δ -Ferrit ist typisch für eine primäre δ -Ferriterstarrung. Die primäre Erstarrung zu Austenit neigt zur Bildung niedrig schmelzender Phasen und zur Bildung von Heissrissen. Die primäre δ -Ferriterstarrung verhält sich diesbezüglich günstiger.

Eine zentrale Frage bei den austenitischen Schweissnähten ist die Rolle des δ -Ferrits. Die Korrosionsbeständigkeit des δ -Ferrits ist schlechter als die des Austenits. Trotzdem ist in den Fällen, wo die mechanischen Eigenschaften der Schweissnähte im Vordergrund stehen, ein geringer Anteil an δ -Ferrit im austenitischen Schweissgut gewünscht. Ein δ -ferritfreies Schweissgut wird verlangt, wenn eine gute Korrosionsbeständigkeit der Schweissverbindungen im Vordergrund steht. Die austenitischen Schweissnähte, die einen gewissen Anteil an δ -Ferrit enthalten, werden als «austenitisch» bezeichnet. Austenitische Schweissnähte, die kein δ -Ferrit enthalten, werden als «vollaustenitisch» bezeichnet. Da die Löslichkeit von Austenit für schädlich wirkende Elemente wie Schwefel und Phosphor geringer ist als im δ -Ferrit, bedingen «vollaustenitische» Schweissnähte Stähle mit hoher Reinheit.

1.2.3 Schweissfehler

Die Korrosionsbeständigkeit «rostfreier» Schweissnähte wird durch verschiedene Schweissfehler verringert. Die beim Schweißen auftretenden werkstoffbedingten Fehler können grob in fünf Gruppen eingeteilt werden (Tab. C1). In Abb. C2 sind verschiedene bei Schweissverbindungen zu beobachtende Fehler schematisch dargestellt.

Fehlergruppe	Beispiele
Risse	Heissrisse, Kaltrisse, Längs- und Querrisse
Hohlräume	Poren, Lunker
Feste Einschlüsse	Schlackeneinschlüsse
Seigerungen	inhomogene Verteilung von Mo, Cr,...
Ausscheidungen	Karbide, Nitride

Tab. C1: Werkstoffbedingte Schweissfehlergruppen

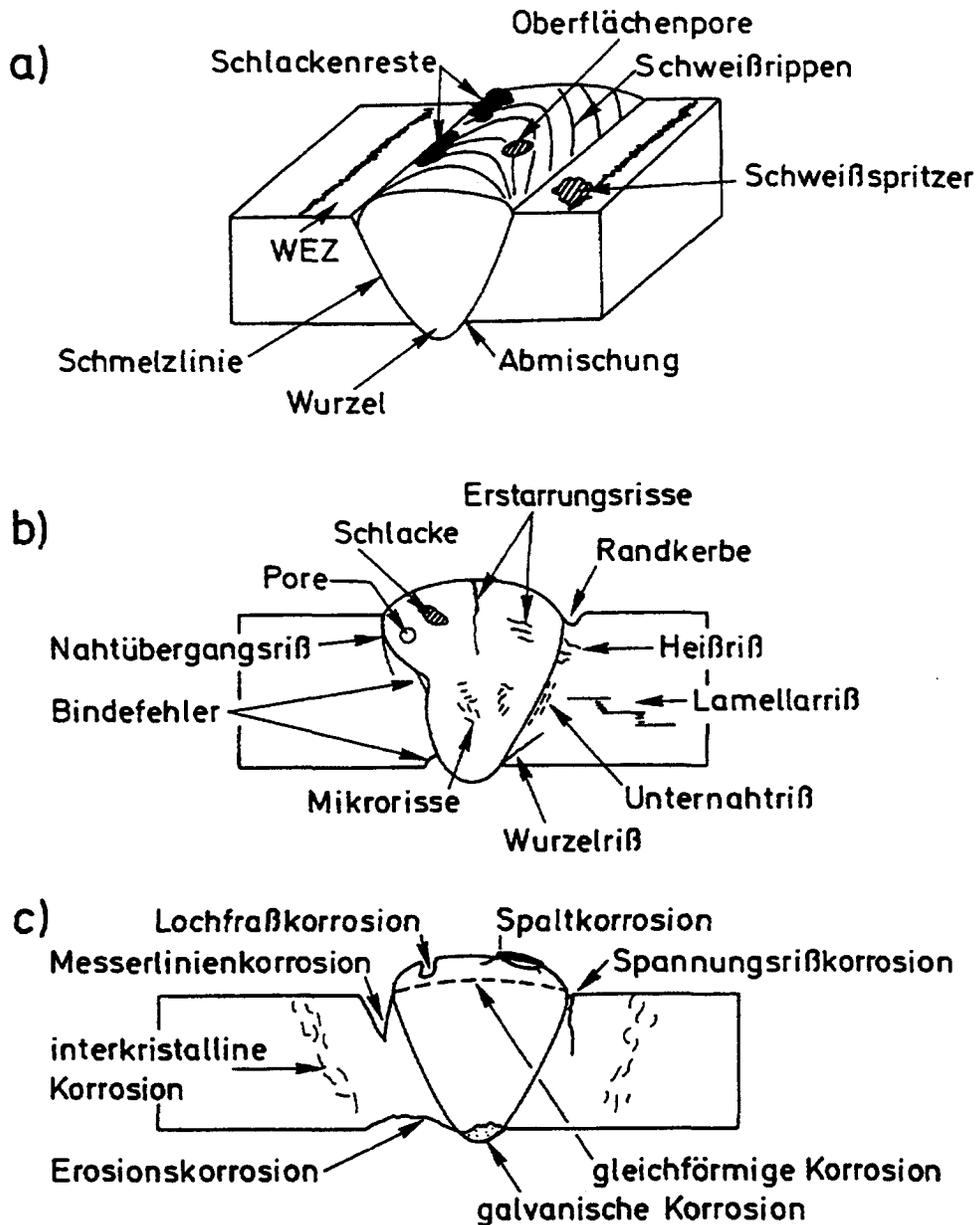


Abb. C2: Mögliche Fehler einer Schweißverbindung [3]
 a) in der Oberfläche
 b) im Schweißgut
 c) daraus resultierende Korrosionsarten

Heissrisse

Heissrisse entstehen im Bereich der Solidustemperatur. Ursache für diese Rissbildung sind Ablagerungen niedrigschmelzender Substanzen, z.B. Sulfide oder Phosphide auf den Korngrenzen. Risse dieser Art verlaufen daher interkristallin.

Nach der Art der Rissbildung sind zwei Typen zu unterscheiden [7]:

- Erstarrungsrisse
- und Aufschmelzungsrisse

Erstarrungsrisse entstehen im Schweissgut gegen Ende der Erstarrung in dem zuletzt erstarrenden Bereich der Schmelze. Die Restschmelze, mit einer infolge von Seigerungsverfahren oft niedrigeren Schmelztemperatur, liegt als dünner Film auf den primär erstarrten Kristalliten. Dieser ist nicht in der Lage, die bei der Schrumpfung auftretenden Spannungen aufzunehmen, so dass eine Trennung auf den Korngrenzen erfolgt.

Aufschmelzrisse treten in der Wärmeeinflusszone auf. Ursache für diese Rissbildung sind ebenfalls niedrigschmelzende Verbindungen auf den Korngrenzen. Unter dem Einfluss der beim Schweißen eingebrachten Wärme schmelzen sie auf, ohne dass der Werkstoff selbst die Schmelztemperatur erreicht. Bei der Abkühlung reißen diese aufgeschmolzenen Korngrenzen infolge der Spannung beim Schrumpfen auf.

Die Elemente Schwefel, Phosphor, Niob, Titan, Bor und Silizium erhöhen die Heissrissneigung. Soll ein möglichst rissfreies, vollaustenitisches Schweissgut erreicht werden, müssen die Verunreinigungselemente Schwefel und Phosphor besonders tief gehalten werden, da die Löslichkeit dieser beiden Elemente in Nickel praktisch Null ist. Besonders störend ist, dass beim Element Schwefel ein niedrig schmelzendes Eutektikum mit 31% Schwefel entsteht. Dieser Gehalt ist ausserordentlich weit von der theoretischen Löslichkeitsgrenze im Austenit von 0,05% bei 1365°C entfernt.

Mangan und Molybdän verringern hingegen die Heissrissneigung. Durch Zulegen von 2 bis 3% Mangan koagulieren die Sulfideinschlüsse. Dadurch wird die Rissanfälligkeit zwar wesentlich reduziert, die Korrosionsbeständigkeit jedoch bei höheren Gehalten wiederum vermindert. Molybdängehalte von 2,5 bis 3% haben sich als günstig erwiesen.

δ -ferritfreies Schweissgut wird dort gefordert, wo im Betrieb mit starken Korrosionsangriffen zu rechnen ist; völlige Rissfreiheit wird verlangt, wenn mechanische Beanspruchungen im Vordergrund stehen.

Hohlräume

Zu diesen volumenhaften Fehlern zählen Gasblasen und Lunker.

Metalle sind in der Lage, im schmelzflüssigen Zustand grössere Volumina an Gasen zu lösen. Entsprechend dem geringen Lösungsvermögen im festen Zustand müssen diese Gase beim Erstarren der Schmelze wieder ausgeschieden werden; es bilden sich Gasblasen. Gebildet werden diese Gasblasen an der Erstarrungsfront, d.h. an der Phasengrenze fest-flüssig. Bei

langsamem Fortschreiten der Erstarrungsfront können die Blasen in der Schmelze zur Oberfläche aufsteigen. Zum Einschluss der Gasblasen in der Schweissnaht kommt es dann, wenn die Bildung der Blasen langsamer erfolgt als die Kristallisation fortschreitet. Beobachtet werden kugelförmige Gaseinschlüsse, Schlauchporen und Porenketten oder ganze Porennester. Letztere werden in der Regel durch Verunreinigungen verursacht. Für ein porenfreies Erstarren der Schmelze ist eine gute Entgasung, d.h. langsames Erstarren erforderlich, was durch ein hohes Wärmeeinbringen und eine kleine Schweissgeschwindigkeit erreicht wird. Wichtig ist weiterhin eine wirkungsvolle Abschirmung des Bads vor dem Zutritt von Gasen, Feuchtigkeit und Verschmutzungen aus der Umgebung.

Unter Lunkern versteht man Hohlräume, die durch die Volumenänderung bei der Abkühlung verursacht werden. Sie treten dort auf, wo bei der Erstarrung keine Schmelze mehr nachgespeist werden kann, beim Schweißen also in erster Linie am Ende einer Naht in Form eines Endkraters. Dieser stellt einmal eine Schwächung des Querschnitts dar, andererseits wirkt er als Kerbe und hat somit eine spannungserhöhende Wirkung. Endkrater sind daher bevorzugte Ausgangspunkte für Risse und lokale Korrosionsangriffe. Schliesslich konzentrieren sich im Bereich des Endkraters auch noch die niedrigschmelzenden Komponenten der Schmelze.

Seigerungen

Seigerungen sind Entmischungen während der Erstarrung von vormals homogenen Schmelzen. Sie sind durch einen behinderten Konzentrationsausgleich bedingt. Seigerungen wirken sich ungünstig auf das Korrosionsverhalten in austenitisch «rostfreiem» Schweissgut aus [4-6]. Hauptursache für die beträchtlichen Unterschiede im Korrosionsverhalten zwischen Grundmaterial und Schweissgut bei artgleicher Schweissung sind Seigerungen und δ -Ferrit im Schweissgut. Bei Stählen können Seigerungen durch Wärmebehandlungen (Warmverformen, Diffusionsglühen, Lösungsglühen) beseitigt werden. Im Gegensatz dazu können die in Kristallen von «rostfreien» Schweissnähten entstandenen Seigerungen nicht durch Wärmebehandlungen vermindert oder beseitigt werden. Seigerungen sind immer in fertig geschweissten Konstruktionen vorhanden. Günstig wirkt sich im Schweissgut allein die sehr feinkörnige Erstarrung aus, welche dem Ausmass der Kristallseigerung gewisse Grenzen setzt. Bei Kristallseigerung verändert sich der Legierungsgehalt innerhalb des einzelnen Kristallkorns. Im

Korninnern ist der Anteil der höher schmelzenden Komponenten grösser. Näher an den Korngrenzen überwiegen die niedrig schmelzenden Komponenten.

Ausscheidung intermetallischer Phasen

In «rostfreien» Chrom-Nickel-Stählen treten die Karbid $M_{23}C_6$ und M_6C , sowie die Sigmaphase (FeCr) auf. In «rostfreien» Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen kommen die Chi- ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), Sigma- (FeCr) und die Lavesphase (Fe_2Mo) hinzu [4].

Diese Phasen haben einen schlechten Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit, sowie auf die mechanischen Eigenschaften, z.B. die Zähigkeit. Sie müssen während der Abkühlung vermieden werden.

Die Ausscheidung dieser intermetallischen Phasen wird durch die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff beeinflusst. Die Ausscheidungskinetik der intermetallischen Phasen ist stark durch ihr Lösungsvermögen für diese zwei Elemente bestimmt. Bei hohen Temperaturen besitzen austenitisch «rostfreie» Stähle und Schweissnähte eine relativ hohe Löslichkeit für die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Durch rasches Abkühlen bis Raumtemperatur bleiben diese Elemente im gelösten Zustand.

1.3 Anforderungen an Messtechnik

Sofern sich die Messtechnik für Schweissnahtuntersuchungen eignet, ist vorgesehen, ein baustellentaugliches Gerät zu entwickeln, mit dem vor Ort Schweissnähte beurteilt werden können. Praxisrelevante Aspekte sind deshalb von Anfang an zu berücksichtigen. Eine praxistaugliche Messtechnik muss andere Anforderungen erfüllen als eine Messvorrichtung, die für Forschungszwecke eingesetzt wird. Folgende Punkte sind bei der Entwicklung eines Prüfgerätes zu berücksichtigen:

- Sichere Beurteilung der Schweissnahtqualität

Mit Polarisationsmessungen lässt sich die Korrosionsbeständigkeit von Schweissnähten am besten beurteilen [5,7,8]. Reine Potentialmessungen ergeben oft keine eindeutigen Resultate [9,10].

- **Schnelle Beurteilung der Schweissnahtqualität**
Potentiostatische Sprungversuche erlauben eine schnelle Beurteilung des Korrosionsverhaltens. Die Schweissnaht wird mit einem Testpotential belastet und der fließende Korrosionsstrom registriert. Versagt der getestete Schweissnahtbereich innerhalb der Prüfzeit ist die Schweissnahtqualität mangelhaft, andernfalls in Ordnung.
- **Lokale Auflösung im Millimeterbereich**
Damit die Qualität verschiedener Schweissnahtzonen beurteilt werden kann, ist je nach Schweissverfahren eine laterale Auflösung im Millimeter- oder Submillimeterbereich erforderlich.
- **Möglichkeit »rauhe« Schweissnähte zu beurteilen**
In der Praxis werden Schweissnähte mit grobkörnigem Papier oder mit Stahlbürsten mechanisch abgeschliffen, wobei eine relativ raue Oberfläche zurückbleibt [11]. Die Oberfläche von Testproben sind demzufolge bewusst nur mit grobkörnigem Papier zu schleifen, um für die elektrochemischen Messungen praxisnahe Bedingungen zu schaffen.
- **Hohe Störuneempfindlichkeit**
Auf Baustellen ist keine Abschirmung durch einen Faradaykäfig möglich. Ferner ist mit bedeutend stärkeren Störquellen zu rechnen als bei Labormessungen. Deshalb ist die Kapillarengrösse so zu wählen, dass einerseits eine genügend hohe laterale Auflösung erreicht wird, andererseits müssen die Korrosionsströme für störuneempfindliche Messungen genügend gross sein. Vorversuche mit künstlichen Störquellen zeigten, dass 1 mm Kapillaren einen guten Kompromiss darstellen.

2. Experimentelles

2.1 Probenmaterial (Schweissnähte)

Chemische Zusammensetzung / Herstellung

Die mikro- und makroelektrochemischen Untersuchungen wurden an MIG-Schweissnähten¹ aus hochlegiertem, «rostfreiem» Stahl DIN 1.4404 als Grundwerkstoff durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung des Grundwerkstoffs ist der Tab. C2 zu entnehmen. Die Elementanalyse wurde mit einem Emissionsspektrometer durchgeführt.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%S
0.015	18.3	14.5	2.53	1.53	0.005

Tab. C2: Chemische Zusammensetzung des Grundwerkstoffs (Stahl DIN 1.4404)

Bleche von 4 mm Dicke wurden mit dem MIG-Verfahren unter Argon verschweisst. Die Schweissungen wurden mit einem artgleichen und mit einem höher legierten Zusatzwerkstoff ausgeführt. Bei den artgleichen Schweissungen handelt es sich um den Zusatzwerkstoff EAS 4 M-iG (Si) und bei dem höher legierten Zusatzwerkstoff um CN 20/25 M-iG der Firma Böhler. Die chemischen Zusammensetzungen der Zusatzwerkstoffe sind in Tab. C3 aufgelistet.

Zusatzwerkstoff	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%Si
EAS 4 M-iG (Si)	<0.02	18.4	11.8	2.8	1.7	0.8
CN 20/25 M-iG	≤0.02	20	25.0	6.2	4.7	0.3

Tab. C3: Chemische Zusammensetzung der Zusatzwerkstoffe

Zuerst wurden Schweissproben mit bewusst schlechten Schweissungen mit einem artgleichen Zusatzwerkstoff hergestellt. Dazu wurden die Bleche mit zu hoher Stromstärke, also zu hoher Streckenenergie und bloss unter reinem

¹ MIG: Metall-Inertgasschweissen

Argon (9 l/min; 99,998%) verschweisst. Die Blech wurden einseitig ohne Wurzel geschweisst, dann von der anderen Seite ausgenutet und erneut geschweisst.

Anschliessend wurden weitere Proben mit guten Schweissungen angefertigt, d.h. mit den als ideal anzusehenden Schweissparametern. Eine Probe wurde mit dem artgleichen Zusatzwerkstoff und eine mit dem höher legierten Zusatzwerkstoff geschweisst. Die Stromstärke wurde nicht überhöht und als Schutzgas wurde das Gemisch Noxalic - Ar/He/CO₂/H₂ (8 l/min) verwendet. Auch bei diesen Proben wurde zuerst eine Decklage geschweisst und nach dem Ausschleifen eine Wurzellage gelegt.

Die gut geschweissten Proben wurden auf einer Seite abgeschliffen und angebeizt, um den Schweisszunder zu beseitigen.

Alle Schweissungen und die Emissionsspektrometrie wurden von der Werkstofftechnik der Ciba-Geigy AG, Basel durchgeführt.

Gefüge

Ferritgehaltsmessungen

Die Ferritgehalte der Gefüge wurden mit einem kalibrierten Ferritmessgerät bestimmt. Die Werte wurden für die verschiedenen Schweissverbindungen für Schweissgut (SG) und Grundmaterial (GM) ermittelt (Tab. C4).

Schweissung	Gefügebereich	Ferritgehalt
schlechte Schweissung (artgleich)	SG	8.73 ±0.27
	GM	1.09 ±0.14
gute Schweissung (artgleich)	SG	8.27 ±0.93
	GM	0.26 ±0.06
gute Schweissung (höher legiert)	SG	0.09 ±0.10
	GM	1.01 ±0.07

Tab. C4: Ferritgehalt der untersuchten Schweissverbindungen

Metallographische Gefügeuntersuchungen

Das Schweissgut der schlecht geschweissten, artgleich legierten Probe ist austenitisch mit Rest- δ -Ferrit (Abb. C3 links). Der Rest- δ -Ferrit ist im Stamm der vorher verzweigten, gerichteten Dendriten von der δ -Primärerstarrung erkennbar. Der Rest- δ -Ferrit bildet kein vollständiges Netzwerk.

Das Schweissgut der gut geschweissten, artgleich legierten Probe ist austenitisch mit Rest- δ -Ferrit (Abb. C3 Mitte). Durch rasche Abkühlung entstanden am Übergang zellenartige Kristalle. Im Grundmaterial ist der δ -Ferrit als parallel laufende Zeilen in Walzrichtung des Blechs zu sehen (rechte Bildhälfte).

Das Schweissgut der gut geschweissten, höher legierten Probe ist frei von δ -Ferrit (linke Bildhälfte), es ist vollaustenitisch (Abb. C3 rechts). Am Übergang ist ein kleiner feiner Saum mit δ -Ferrit zu erkennen (Mitte). Im Grundmaterial (WEZ) sind parallel verlaufende δ -Ferritzeilen in Walzrichtung des Blechs zu sehen (rechte Bildhälfte).

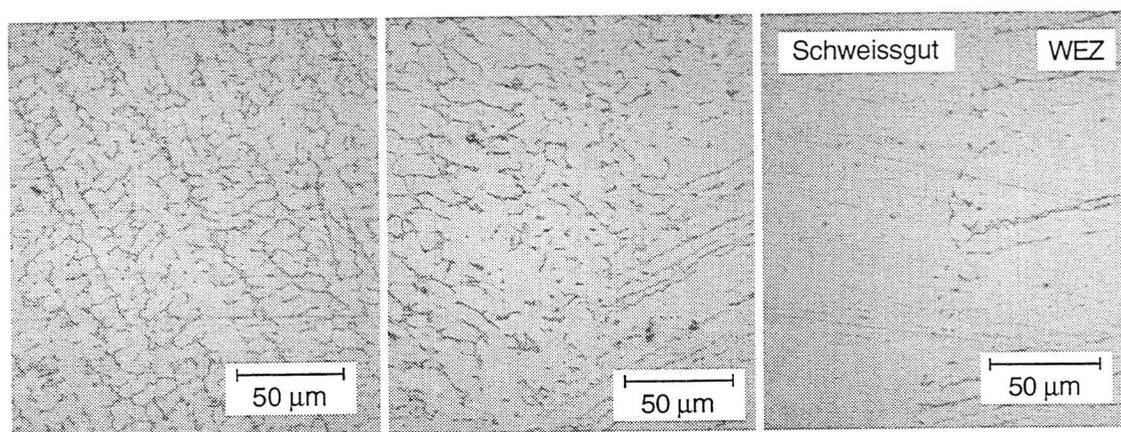


Abb. C.3: Gefügebilder der Schweissnähte
 Farbätzung mit NaOH nach Groesbeck: Der Rest- δ -Ferrit ist dunkel gefärbt, die austenitischen Kristalle (γ) sind hell.

links	Schweissgut der schlecht geschweissten, artgleich legierten Probe
mitte	Übergang vom Schweissgut zum Grundmaterial der gut geschweissten, artgleich legierten Probe
rechts	Übergang vom Schweissgut zum Grundmaterial der gut geschweissten, höher legierten Probe

2.2 Elektrolyt

Für die Messungen wurde ein Elektrolyt gesucht, der die Schweissverbindungen genügend stark auf Lochfrass belastet. Der Elektrolyt muss auch praxistauglich sein, d.h. er darf nicht giftig sein, muss chemisch stabil und überall einsetzbar sein. Vorversuche haben ergeben, dass 0,1 M NaCl-Lösung zu wenig aggressiv ist. 1 M NaCl eignet sich jedoch gut für die gewünschten Untersuchungen an hochlegierten Stählen. Als Elektrolytlösung wurde für alle elektrochemischen Messungen 1 M NaCl-Lösung verwendet. Die Lösungen waren mit einem Wert von pH 5,6 bis 5,8 leicht sauer.

2.3 Messprinzip

Aus den angelieferten geschweissten Blechen wurden rechteckige (20 mm x 40 mm) Proben herausgeschnitten, so dass die Schweißnaht in der Mitte lag und zu beiden Seiten genügend Grundmaterial vorhanden war. Die rechteckigen Proben wurden mit 80er SiC Papier plangeschliffen. Zur einfachen Kontaktierung wurden die Proben angebohrt. Auf den drei Schweißverbindungen wurden mehrheitlich lokale, potentiostatische Sprungversuche durchgeführt. Die allgemeine Charakterisierung erfolgte mit potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven. Das elektrochemische Verhalten der verschiedenen Zonen der Schweißverbindungen (Grundmaterial, Wärmeeinflusszone, Schweißgut) wurde separat erfasst. Abb. C4 zeigt das Messprinzip.

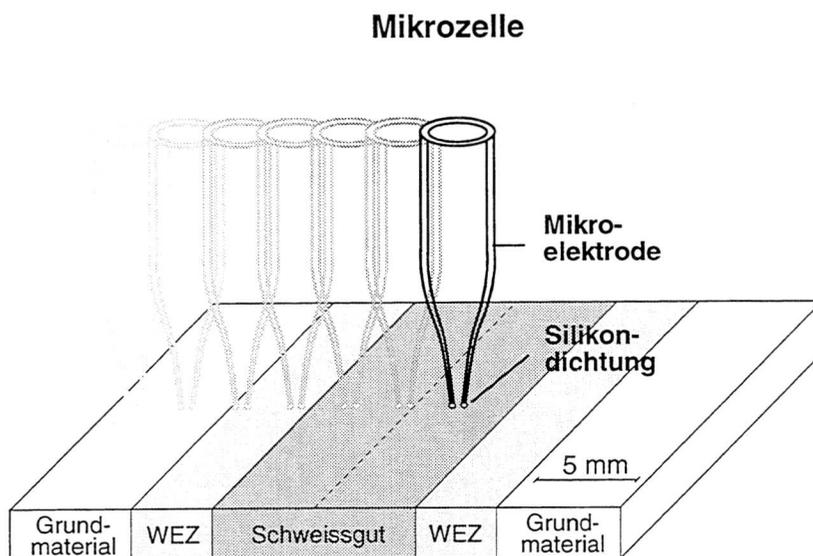


Abb. C4: Vorgehen bei den mikroelektrochemischen Messungen an den Schweißnähten (schematisch)

Sowohl beim Messen von potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven wie auch bei den potentiostatischen Sprungversuchen wurden die Proben während 2 Minuten bei -500 mV kathodisch vorpolarisiert. Anschließend wurde das Potential bei den Stromdichte-Potentialkurven mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $d\varepsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$ erhöht. Bei den Sprungversuchen folgte ein Potentialsprung auf das gewünschte Prüfpotential.

3. Resultate und Diskussion

3.1 Grossflächige Charakterisierung der Schweissnähte

Zur Charakterisierung der verschiedenen Schweissnähte wurden grossflächige potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven in 1 M NaCl-Lösung gemessen. Die Untersuchungen erfolgten in der Standardzelle mit Silikondichtungsring (Teil A: Kap. 5.1.2.3). Die Proben wurden beim Einbau so plaziert, dass die Schweissnaht in der Mitte des Dichtungsring lag. Die Probenoberflächen waren mit grobkörnigem 80er SiC-Papier überschleift. Parallel dazu wurden siebentägige Eintauchversuche bei der Ciba-Geigy AG durchgeführt. Die Temperatur der verwendeten chloridhaltigen Schwefelsäure (30% H₂SO₄ + 3% NaCl) betrug 50 °C. Der pH-Wert war kleiner als 1.

Die aus makroelektrochemischen Stromdichte-Potentialkurven ermittelten Lochfrasspotentiale sind in Abb. C5 dargestellt. Die Lochfrasspotentiale der schlecht und gut ausgeführten, artgleichen Schweissnaht liegen unter 400 mV. Die Potentiale der gut ausgeführten, höher legierten Schweissnaht und des Grundmaterials sind mit ca. 800 mV deutlich höher.

Nach den Messungen wiesen die artgleich geschweissten Verbindungen sowohl im Schweissgut als auch in der Wärmeeinflusszone starke, lokale Korrosionsangriffe auf. Die Tauchversuche belegen, dass die beiden artgleich geschweissten Proben nicht beständig sind. Bei diesen Schweissungen wird vorwiegend der δ -Ferrit selektiv aufgelöst. Die Korrosionsbeständigkeit vom δ -Ferrit ist schlechter als diejenige vom austenitischen Grundgefüge. Bei der langen Dauer der Tauchversuche kann jedoch nicht festgestellt werden, welche Bereiche einer Schweissung zuerst angegriffen werden.

Die Beständigkeit der gut ausgeführten, höher legierten Schweissnaht ist erheblich besser. Neben den Stromdichte-Potentialkurven bestätigen auch die Tauchversuche diesen Befund. Die höher legierte Schweissung erreicht trotz ihrer zahlreichen Defekte die Beständigkeit des unbeeinflussten Grundmaterials. Nach den Untersuchungen weisen die getesteten Schweissungen nur vereinzelte, kleine Korrosionsangriffe in der Mitte des Schweissgutes und in der Wärmeeinflusszone auf (Abb. C6).

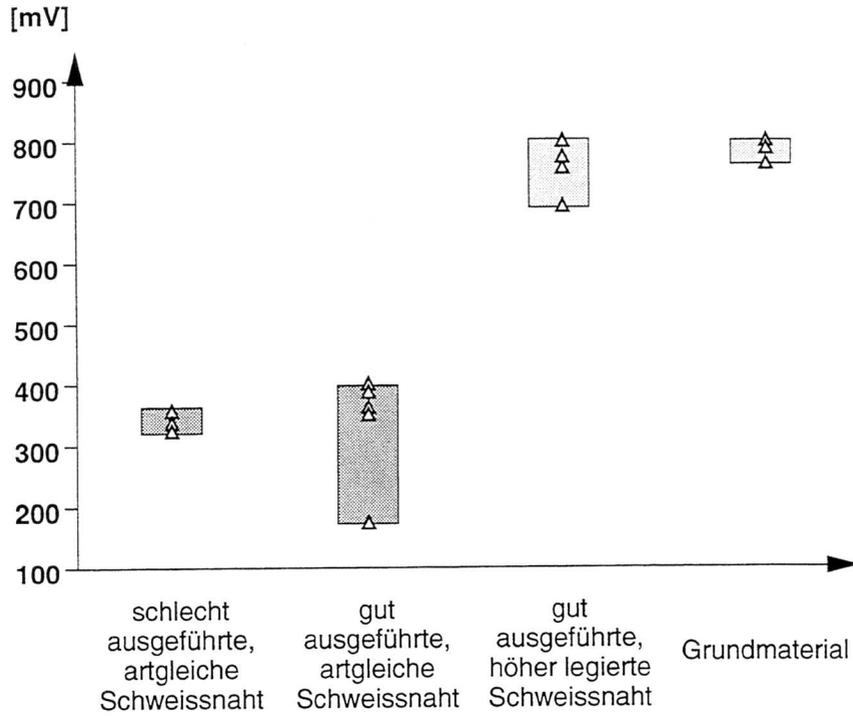


Abb. C5: Vergleich der drei Schweißverbindungen und des Grundmaterials Lochfrasspotentiale in 1M NaCl bestimmt aus makroelektrochemischen Stromdichte-Potentialkurven
 $d\epsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe geschliffen mit 80er SiC; $d_{\text{Messfläche}} = 1 \text{ cm}$

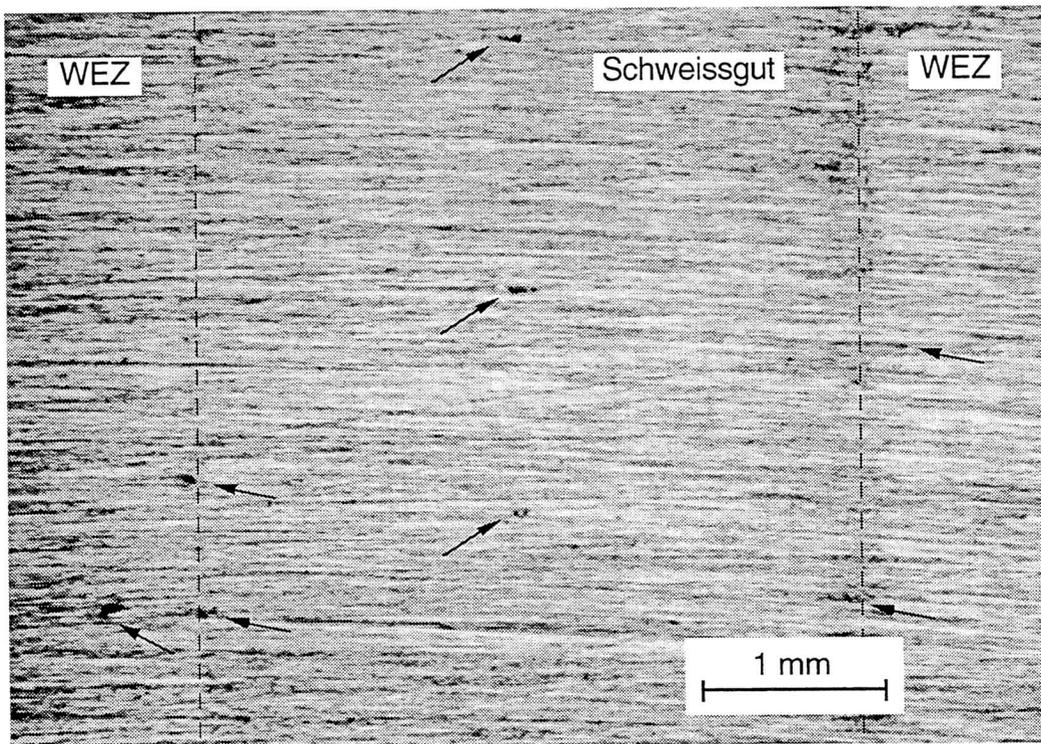


Abb. C6: Kleine Löcher in der Mitte des Schweißguts und am Übergang zur WEZ
 Schweißnaht: gut ausgeführte, mit höher legiertem Zusatzwerkstoff

Die Korrosionsbeständigkeit des vollaustenitischen Schweissgut der höher legierten Probe ist generell gut und enthält kein δ -Ferrit. Die in dieser Zone beobachteten Angriffe können somit nicht der schlechteren Beständigkeit des δ -Ferrit zugeschrieben werden.

Diese Untersuchungen zeigen, dass durch die alleinige Bestimmung des δ -Ferritanteils - wie oft angewandt - die Korrosionsbeständigkeit einer Schweissnaht nicht umfassend beurteilt werden kann. Elektrochemische Untersuchungen sind ebenfalls notwendig.

3.2 Mikroelektrochemische Messungen

3.2.1 Bestimmung des Prüfpotentials

Für die potentiostatischen Sprungversuche muss zuerst ein geeignetes Prüfpotential (Sprungpotential) ermittelt werden. Ferner sind sinnvolle Abbruchkriterien zu wählen. Als Abbruchlimit gilt es, die maximale Stromstärke sowie die maximale Versuchszeit zu bestimmen. Von diesen drei Kriterien hängen das Prüfpotential und die maximale Stromstärke vom Werkstoff, vom Elektrolyt und von der Grösse der Messfläche ab. Das Prüfpotential ist so fest zu legen, dass die maximale Versuchszeit möglichst kurz gewählt werden kann. Je schneller sich die Qualität einer Schweissung beurteilen lässt, desto benutzerfreundlicher wird die Handhabung.

Die Bestimmung des Prüfpotentials erfolgte anhand von potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven der schlecht ausgeführten Schweissnaht mit artgleichem Zusatzwerkstoff. Es wurden mehrere Messungen in einer Linie über die Schweissnaht hinweg aufgenommen. Der Spitzendurchmesser der Kapillare betrug 1 mm. Die Ruhepotentiale der Messungen lagen reproduzierbar zwischen -290 mV und -250 mV (SCE).

Abb. C7a und C7b zeigen einerseits eine Kurve einer beständigen Stelle und andererseits eine Kurve einer weniger oder nicht beständigen Stelle. Beständige Stellen waren das Grundmaterial und vereinzelte Teile der Wärmeeinflusszone (WEZ). Die gemessenen Kurven solcher Bereiche weisen nur wenige Transienten auf (Abb. C7a). Diese überschritten nur selten die Stromstärke von 100 nA.

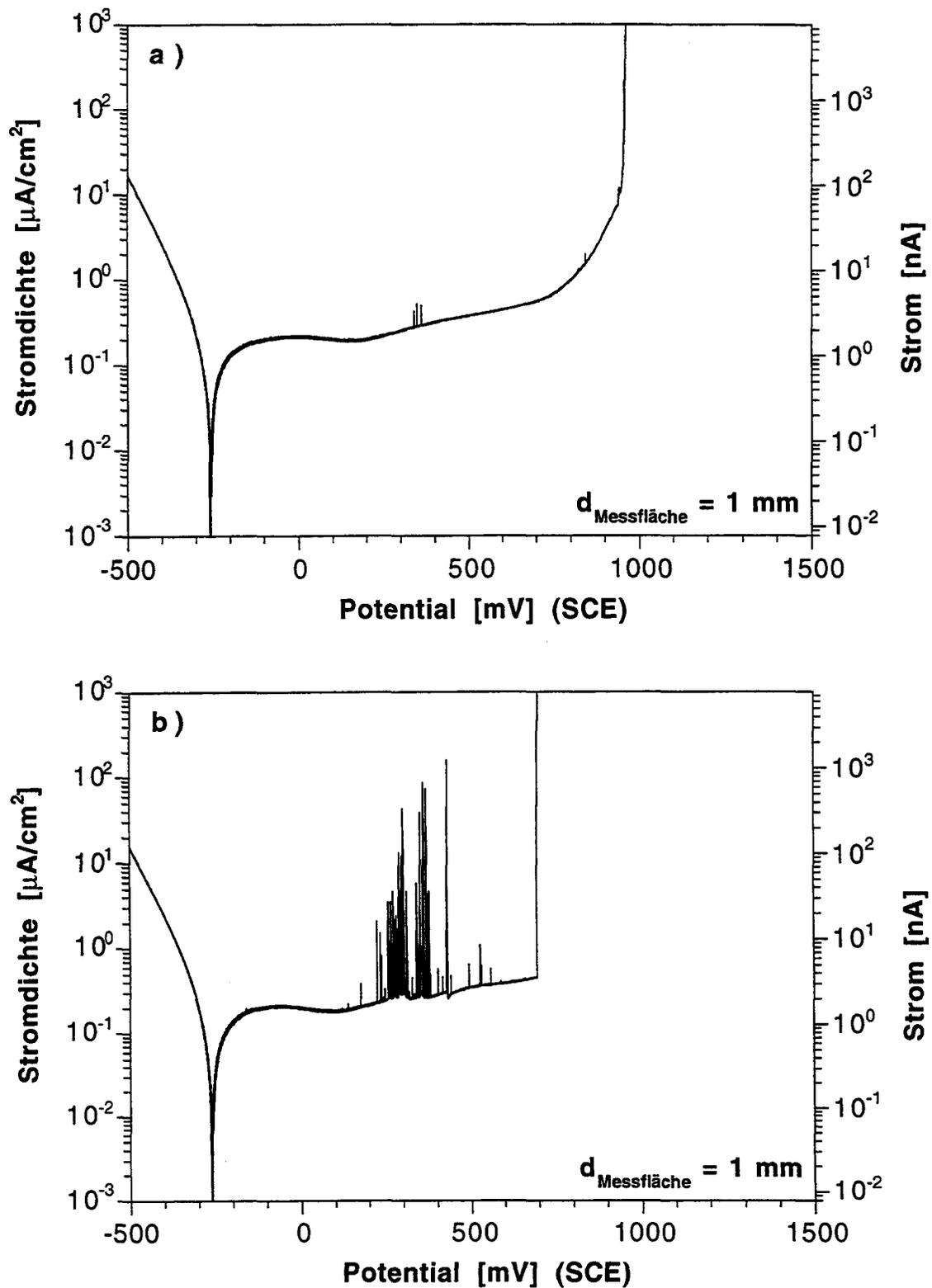


Abb. C7: Stromdichte-Potentialkurven in 1M NaCl
 $d\varepsilon/dt = 0.2 \text{ mV/s}$; Probe geschliffen mit 80er SiC
 Schweißnaht: schlecht ausgeführte, mit artgleichem Zusatzwerkstoff
 Messstelle: a) WEZ, 5 mm links von der Schweißnahtmitte
 b) Schweißgut, 1 mm links von der Schweißnahtmitte

Der Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve in Abb. C7b ist charakteristisch für das nicht beständige Schweissgut. Die Kurven weisen im Potentialbereich zwischen 200 mV bis 500 mV eine ausgeprägte Transientenaktivität auf. Die Stromstärke der Transienten ist viel höher und übersteigt meistens 1000 nA. In vielen Fällen trat in diesem Potentialbereich auch stabiler Lochfrass auf.

Die rege Transientenaktivität der Kurven der nicht beständigen Stellen lässt sich als Entscheidungskriterium für potentiostatische Sprungversuche nutzen. Die Transiententätigkeit ist ein Indiz für Schwachstellen (Schweissfehler) im Material. Wird an einer solchen Stelle mit verminderter Korrosionsbeständigkeit ein Potentialsprung auf ein Potential in oder oberhalb des Bereichs mit reger Transiententätigkeit ausgeführt, dürfte lokale Korrosion auftreten.

Für Messungen mit der 1 mm Kapillare hat sich ein Prüfpotential von +500 mV als geeignet herausgestellt. Dieses wurde so gewählt, dass einerseits geschwächte Stellen durch lokale Korrosion versagen und andererseits das Grundmaterial beständig bleibt.

3.2.2 Potentiostatische Sprungversuche

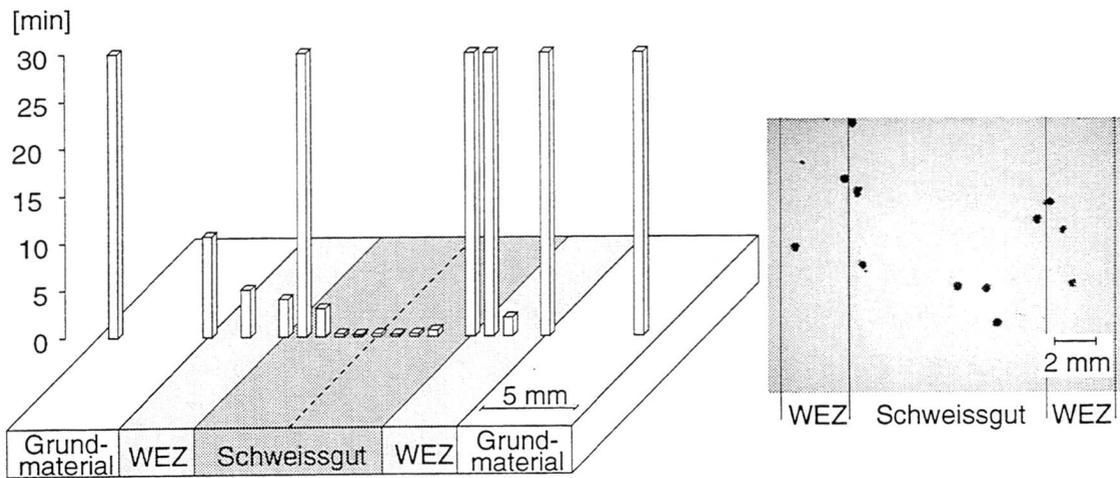
Schweissnahtvergleich

Die Beständigkeit aller drei Schweissproben wurde mit potentiostatischen Sprungversuchen geprüft. Abb. C8 zeigt als Vergleich die Resultate der Versuche sowie die Schweissnähte nach fünfminütigem Eintauchen in 10% FeCl₃-Lösung bei 60°C. FeCl₃-Tests werden in der Literatur als der stärkste Belastungstest gegen lokale Korrosion angesehen. (ASTM G48). Die Höhe der Säule zeigt die Messdauer bis zum Versagen an. Die Zeitspanne, bis ein Korrosionsangriff erfolgt, ist ein Mass für die Beständigkeit der untersuchten Stelle. Messungen auf beständigen Stellen wurden nach 30 Minuten abgebrochen.

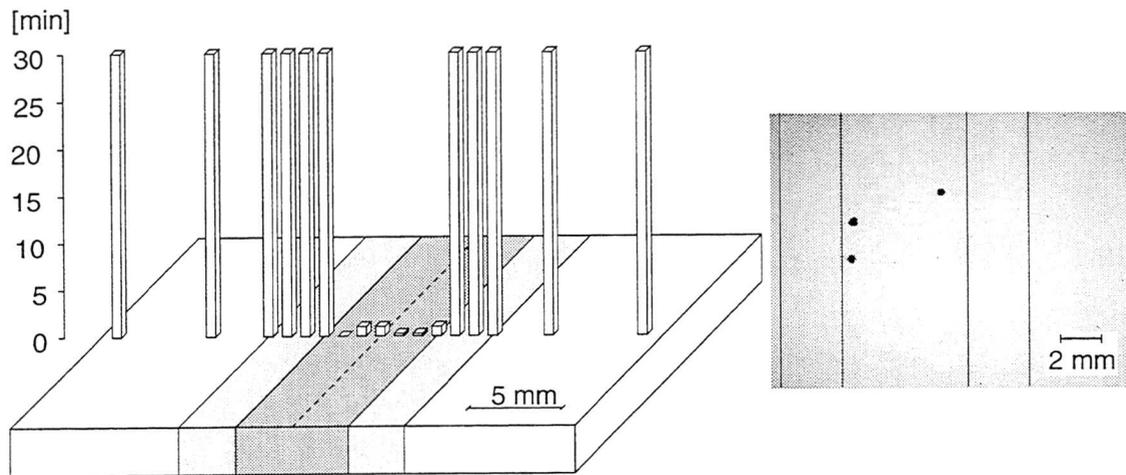
Die verschiedenen Zonen (SG, WEZ, GM) einer Schweissverbindung verhalten sich je nach Schweissung unterschiedlich:

Bei der schlecht ausgeführten Schweissverbindung mit artgleichem Zusatzwerkstoff sind WEZ und Schweissgut unbeständig. Die zu hohe Streckenergie beim Schweißen führt zu einer WEZ mit schlechter Korrosionsbeständigkeit.

Schlecht ausgeführte Schweissung mit artgleichem Zusatzwerkstoff



Gut ausgeführte Schweissung mit artgleichem Zusatzwerkstoff



Gut ausgeführte Schweissung mit höher legiertem Zusatzwerkstoff

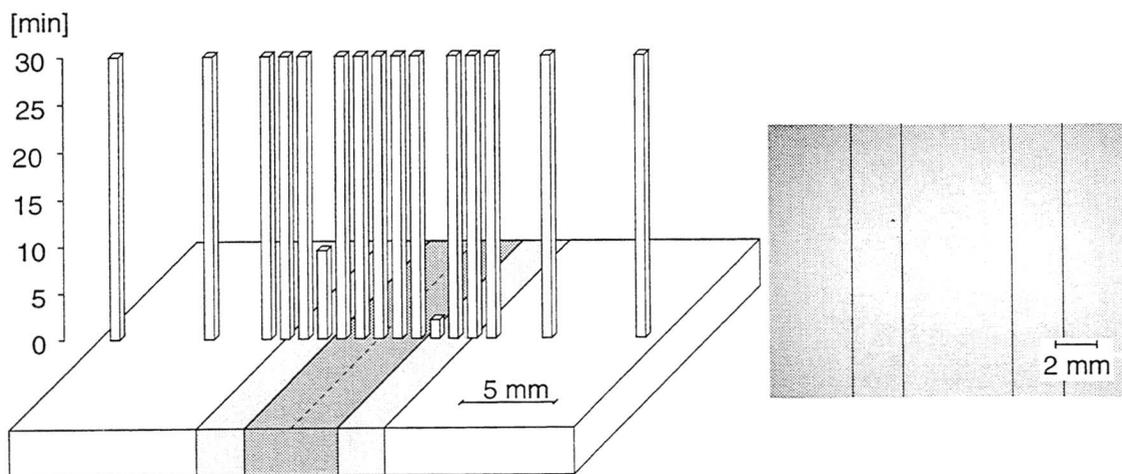


Abb. C8: Korrosionsuntersuchungen an verschiedenartigen Schweissungen:
 links: Potentiostatische Sprungversuch in 1M NaCl bei +500 mV (SCE)
 Probe geschliffen mit 80er SiC; $d_{\text{Messfläche}} = 1 \text{ mm}$
 rechts: Eintauchversuch in 10% FeCl₃, 5 Minuten bei 60°C

Im Schweissgut stieg die Stromstärke in der Regel sofort stark an und die Messung war nach wenigen Sekunden oder Sekundenbruchteilen beendet. Die hohe Defektstruktur im Schweissgut führt zu Bereichen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Neben vielen Zonen mit schlechter Korrosionsbeständigkeit existieren auch solche mit erhöhter Beständigkeit. Metallurgische Einflüsse wie Seigerungen bei der Erstarrung spielen dabei eine wichtige Rolle. Gebiete mit weniger Schwachstellen oder lokal höheren Chrom- und/oder Molybdängehalten sind möglich.

Bei der gut ausgeführten Schweissverbindung mit artgleichem Zusatzwerkstoff ist das Schweissgut weiterhin unbeständig, die WEZ jedoch mehrheitlich beständig. Die verbesserten Bedingungen bei der optimalen Verarbeitung senken einerseits die Gefahr von Heissrissbildung, andererseits ist die Aufmischung von Grundmaterial und Schweissgut weniger stark. Insgesamt treten bedeutend weniger Schweissfehler auf; die Anzahl der Korrosionsangriffe wird gesenkt. Die noch vorhandenen Schwachstellen im Schweissgut führen aber weiterhin zu einer unbeständigen Schweissung.

Erst bei der gut ausgeführten Schweissverbindung mit höher legiertem Zusatzwerkstoff ist auch das Schweissgut beständig. Der im Mittel etwa 3.5% höhere Molybdängehalt (6% statt 2.5%) in dieser Schweissnahtzone reicht aus, um die vorhandenen Schweissfehler zu «neutralisieren». Bei dieser Schweissung weist einzig die WEZ vereinzelte Stellen schlechter Korrosionsbeständigkeit auf. Diese Zone wird beim Schweißen nicht aufgemischt und hat weitgehend die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Grundmaterial. Die entstehenden Schweissfehler bewirken, dass bei höher legierten Schweissnähten die WEZ die geringste Korrosionsbeständigkeit aufweist.

Bei allen drei Schweissungen stimmen die Resultate der Sprungversuche gut mit denen des FeCl_3 -Tests sowie den grossflächigen Ergebnissen überein. Mit mikroelektrochemischen Messungen lässt sich die Qualität einer Schweissung schnell und zuverlässig bestimmen.

3.2.3 Mikroelektrochemie in der Schweissttechnologie

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass sich die entwickelte Messtechnik zur Beurteilung von Schweissnähten eignet. In diesem Kapitel wird abgeklärt, ob sich die Mikroelektrochemie auch in der Schweissttechnologie, z. B. bei der Entwicklung neuer Schweisszusätze, sinnvoll einsetzen lässt. Da es sich bei solchen Untersuchungen vorwiegend um Labormessungen handelt, werden andere Ansprüche an die Messtechnik gestellt. Die Anforderungen an die Störungsempfindlichkeit sind geringer, dafür ist eine höhere lokale Auflösung gefragt. Damit die Korrosionsbeständigkeit einzelner Schweissnahtzonen mit dem Schweissgefüge korreliert werden kann, sind auch Gefügeuntersuchungen durchzuführen.

Als Beispiel wird das Korrosionsverhalten einer Schweissnaht über die Tiefe (Querprofil) beurteilt. Dazu wurden an der schlecht ausgeführten, artgleich geschweissten Probe mikroelektrochemische Messungen quer zu Blech und Schweissnahtichtung ausgeführt. Um eine genügend hohe örtliche Auflösung zu erhalten, kamen feinere Mikrokapillaren mit einem Spitzendurchmesser von 235 μm zum Einsatz. Für die genaue Positionierung der Mikrokapillaren wurde die Schweissnaht zuerst mit einem Raster von Mikrohärtteeindrücken (Abb. C9a) versehen. Die Messungen erfolgten zwischen diesen Eindrücken, wobei darauf geachtet wurde, dass die Messstellen nicht auf dem kaltverformten Gefüge um die Härtteeindrücke lagen. Vor einer Messerie wurde die Probe mit 1 μm Diamant poliert, um den luftgebildeten Oxidfilm zu entfernen. Wegen dem kleineren Durchmesser der Kapillare und der höheren Oberflächengüte wurde das Sprungpotential auf +700 mV erhöht. Die Zusammensetzung der elektrochemisch untersuchten Schweissnahtbereiche wurde mittels EDX-Analysen ermittelt.

Die Resultate der lokalen, potentiostatischen Sprungversuche sind in Abb. C9b dargestellt. In der WEZ erreichten praktisch alle Messungen das Abbruchlimit von 30 Minuten. Innerhalb des Schweissgutes versagten die meisten untersuchten Bereiche innerhalb von Sekunden. In der Mitte des Schweissguts überlebten einige Messstellen das Abbruchlimit von 30 Minuten. Kontrollmessungen belegen, dass die Schweissnahtmitte von Lage zu Lage unterschiedlich beständig ist.

Die gemessenen Elementverteilungen zeigen, dass die Elemente Chrom und Nickel praktisch homogen in der Schweissnaht verteilt sind, während Molybdän in der Schweissnahtmitte geringfügig angereichert ist (Abb. C9c). Die Seigerung von Molybdän führt zu lokalen Zonen höherer Beständigkeit. Wie aus Abb. C9c hervorgeht, reicht ein Molybdängehalt von ca. 3.5% für eine beständige Schweissnaht aus. Unter diesen Bedingungen würde für den Schweisszusatz eine Qualität mit ca. 4% Mo ausreichen. Auf die teurere Qualität mit 6% Mo, wie bei der höher legierten Probe eingesetzt, könnte verzichtet werden.

Dieses Beispiel zeigt, dass sich die mikroelektrochemische Messtechnik in Kombination mit anderen analytischen Methoden eignet, um die Qualität von Zusatzwerkstoffen zu beurteilen. Im weiteren lässt sich für vorgegebene Betriebsbedingungen der optimale Schweisszusatz ermitteln.

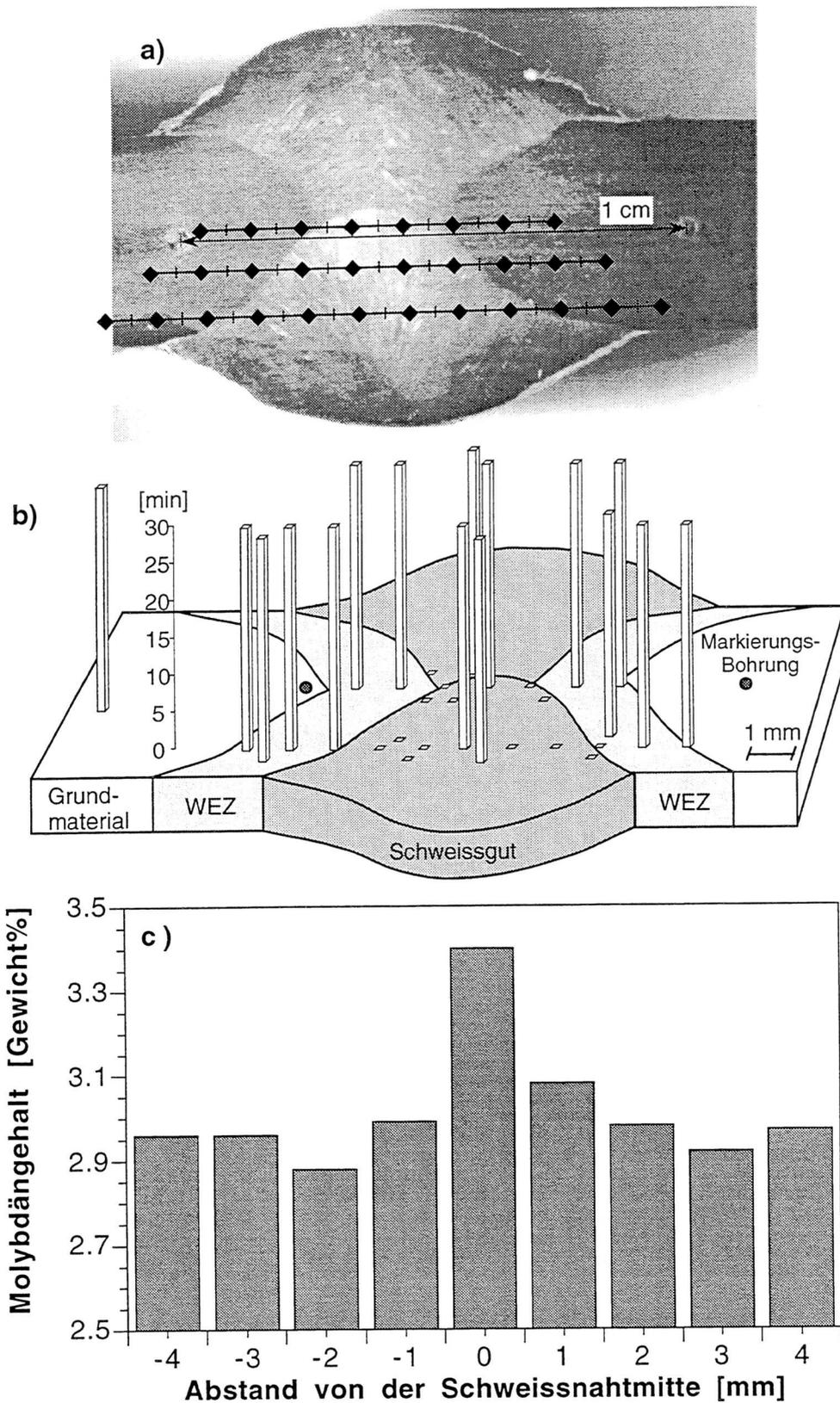


Abb. C9: Untersuchungen quer zur Schweißnaht
 Schweißnaht: schlecht ausgeführte, mit artgleichem Zusatzwerkstoff
 a) Überlagertes Orientierungsrastrer aus Mikrohärteneindrücken
 b) Potentiostatische Sprungversuche in 1M NaCl bei +700 mV
 c) Molybdänverteilung in der Schweißnaht

4. Zusammenfassung

Elektrochemische Messmethode

Die entwickelte, mikroelektrochemische Messtechnik eignet sich gut zur Prüfung von Schweissnähten. Im Gegensatz zu mehrtägigen Tauchversuchen kann die Qualität einer Schweissung innerhalb von Minuten oder Sekunden zuverlässig und zerstörungsfrei ermittelt werden. Die gute Reproduzierbarkeit der Messresultate sowie die einfache Handhabung der Messtechnik lässt einen zukünftigen Einsatz eines baustellentauglichen Prüfgerätes für Schweissnähte sinnvoll erscheinen.

In Kombination mit anderen Messmethoden lässt sich die Messtechnik auch sinnvoll bei der Entwicklung neuer Schweisszusätze einsetzen.

Austenitische Schweissnähte

Nur wenn Schweissungen mit höher legiertem Zusatzwerkstoff ausgeführt werden, weisen austenitische Schweissnähte eine gleich gute Korrosionsbeständigkeit wie das Grundmaterial auf. Artgleich geschweisste Verbindungen sind selbst bei guter Verarbeitung unbeständiger.

Bei den artgleich geschweissten Verbindungen ist das Schweissgut die Zone mit der schlechtesten Beständigkeit. Erleiden die bedeutend beständigeren, höher legierten Schweissnähte Korrosion, dann erfolgen die lokalen Angriffe in der Wärmeeinflusszone (WEZ) oder in der Mitte des Schweissguts, wo das Schweissgut zuletzt erstarrt ist.

Da δ -Ferrit bevorzugt angegriffen wird, sind vollaustenitische Schweissnähte beständiger. Die Abwesenheit von δ -Ferrit schliesst lokale Korrosion jedoch nicht aus. Durch die alleinige Bestimmung des δ -Ferritanteils lässt sich die Korrosionsbeständigkeit einer Schweissnaht nicht umfassend beurteilen.

5. Literaturverzeichnis

- [1] T. Suter und H. Böhni
New Microelectrochemical Investigations to Study the Initiation Mechanisms of Pitting
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion II, P. M. Natishan, R. G. Kelly, G. S. Frankel, R.C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. **95-12** (1996) 127-144.
- [2] N. Ahlborn
Mikroelektrochemie an Schweissnähten von autenitischen, rostfreien Stählen
Diplomarbeit (1995).
- [3] M. Rockel
Korrosionsbeständigkeit von Schweissverbindungen hochlegierter Werkstoffe
Metall **42** (1988) 338-350.
- [4] E. Folkhard
Metallurgie der Schweissung nichtrostender Stähle
1. Auflage, Springer-Verlag, (1984).
- [5] H. Lajain
Das elektrochemische Verhalten von Schweissverbindungen
Werkst. u. Korr. **23** (1972) 537-545.
- [6] A. Bäuml
Einfluss von Seigerungen auf das Korrosionsverhalten von austenitischem nichtrostendem Schweissgut
Werkst. u. Korr. **27** (1976) 687-693.
- [7] W. Brandl
Practicability of Electrochemical Measurement in Microareas
Electrochim. Acta **37** (1992) 2263-2268.
- [8] E. Altpeter, U. Heubner und M. Rockel
Potential-Sonden-Messungen und Potential-Profile über Schweissverbindungen korrosionsbeständiger Nickel-Basis-Werkstoffe und Sonderstähle
Werkst. u. Korr. **43** (1992) 96-105.
- [9] C. Voigt, G. Riedel und H. Werner
Elektrochemische Methode zur Prüfung des Korrosionsverhalten austenitischer CrNiMo-Stähle im Schweissnahtbereich
Werkst. u. Korr. **44** (1993) 391-397.
- [10] H. Hildebrand und W. Schwenk
Potential- und Polarisationsmessungen an Korrosionselementen
Werkst. u. Korr. **23** (1972) 364-370.
- [11] J. Ruge
Handbuch der Schweisstechnik: Verfahren und Fertigung
Vol. 2, 3. Auflage, Berlin: Springer-Verlag, (1993).

Leer - Vide - Empty

Ausblick

Mit der entwickelten mikroelektrochemischen Messtechnik steht ein empfindliches Messverfahren für Forschungs- und Praxiszwecke zur Verfügung. Neben den gezeigten Einsatzgebieten werden weitere mögliche Einsatzbereiche skizziert:

- **Kombination von Mikroelektrochemie und STM/AFM**

STM/AFM-Korrosionsmessungen ermöglichen, Vorgänge im Nanometerbereich zu studieren. Allerdings ist keine echte lokale Elektrochemie wie bei mikroelektrochemischen Techniken möglich. Um die Vorteile beider Methoden optimal zu nutzen, ist ein kombinierter Einsatz sinnvoll. Im Rahmen eines angelaufenen NFP 36 Projektes sollen auf Probenfläche von ca. $1 \mu\text{m}^2$ elektrochemische Korrosionsexperimente an verschiedenen Werkstoffen (rostfreie Stähle, Titan, Aluminium,...) durchgeführt werden. STM/AFM-Untersuchungen vor und nach diesen Versuchen erlauben eine direkte Korrelation zwischen gemessenem Korrosionsstrom und beobachtetem Korrosionsangriff. Ein Hauptziel ist, den Einfluss von Ausscheidungen auf das Korrosionsverhalten zu studieren.

- **Tribokorrosion**

Verschleiss in Folge von tribologischer Beanspruchung ist eine der häufigsten Ursachen für das Versagen von technischen Bauteilen. Vor allem bei zusätzlichem Auftreten von Korrosion kommt es schon nach sehr kurzer Zeit zu einer Schädigung. Bei auf Verschleiss beanspruchten Bauteilen sind die «wahren» Kontaktflächen im Vergleich zur gesamten Oberfläche eines Bauteils äusserst klein. Es ist daher sinnvoll, für das Studium von Schädigungsmechanismen lokale Messtechniken einzusetzen. Im weiteren stellt sich die Frage, ob das Tribokorrosionsverhalten technischer Werkstoffe überall gleich ist, oder ob lokale Schwachstellen existieren, die bevorzugt angegriffen werden. Ein bereits laufendes Forschungsprojekt (Schwerpunktprogramm WF 3.4 A) hat zum Ziel, mit der entwickelten Messtechnik das Tribokorrosionsverhalten von technischen Werkstoffen zu studieren. Die gewonnenen Informationen sollen einerseits zur Entwicklung neuer beständigerer Werkstoffe beitragen, andererseits helfen, bestehende Schmierstoffe zu optimieren. Für diese Untersuchungen wurde die

Messapparatur modifiziert (Abb. 1). Eine rotierendes Keramikröhrchen in der Mikrokapillare beansprucht die Probenoberfläche unterschiedlich stark Variabel sind Anpressdruck und Umdrehungsgeschwindigkeit des Keramikrohrs. Die Möglichkeit Flüssigkeit durch das Rohr zu leiten, erlaubt den Einfluss von Schmiermitteln zu untersuchen.

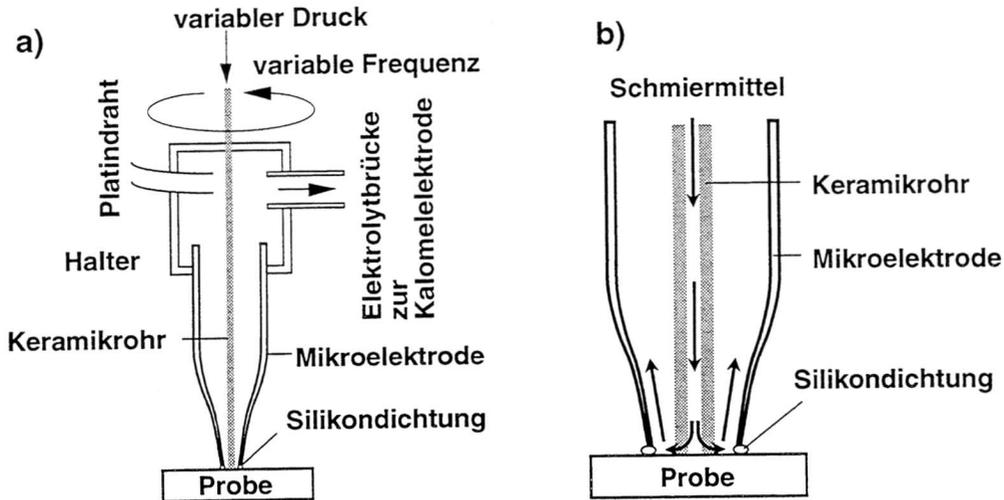


Abb. 1: Prinzip: Mikro-Tribokorrosion
a) Mikroelektrode mit rotierendem Keramikrohr
b) Dosierte Zugabe von Schmiermitteln

• **Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen**

Aus der Praxis bekannte Beobachtungen zeigen eine zunehmende Lochkorrosionsanfälligkeit «rostfreier» Stähle bis etwa 150°C [1]. Korrosionsmessungen im Temperaturbereich von 0° bis 100°C lassen sich ebenfalls mit der Messtechnik durchführen. Bei grossflächigen Messeinrichtungen wird üblicherweise der Elektrolyt thermostatisiert. Bei dieser Technik hält ein Peltierelement die Probe auf der gewünschten Temperatur (Abb. 2).

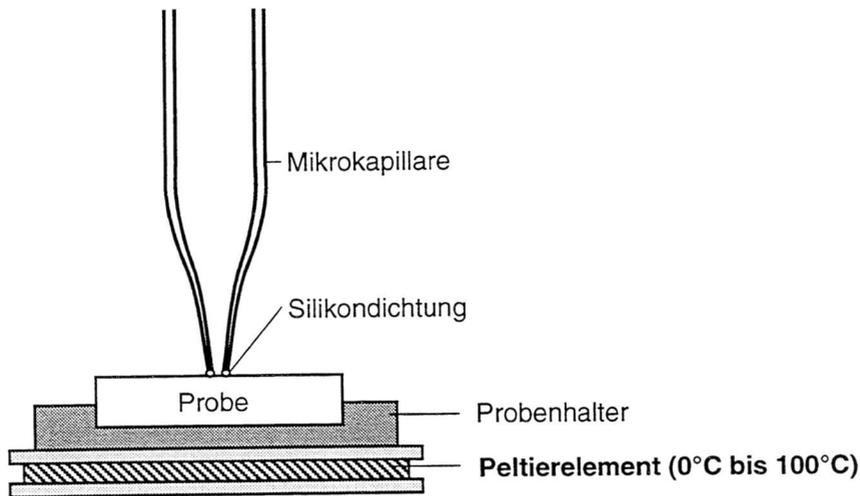


Abb. 2: Prinzip: Mikroelektrochemie bei verschiedenen Temperaturen

Matsch untersucht zur Zeit das Korrosionsverhalten verschiedener Stähle bei erhöhten Temperaturen [2]. In Kombination mit grossflächigen Messungen ermittelt er die Temperaturabhängigkeit einzelner Gefügeheterogenitäten.

- **Spannungsrissskorrosion SRK**

Die SRK wird von allen lokalen Korrosionsarten am meisten gefürchtet, weil sie verhältnismässig schnell zur Werkstoffzerstörung führt. Das Zusammenwirken von mechanischen Zugspannungen und einem aggressiven Medium löst Korrosion aus. Wesentlich für die Lebensdauer eines Bauteils ist die Inkubationszeit, in der eine lokale Zerstörung des Passivfilms eintritt und dadurch ein Risskeim entsteht. In der Risswachstumsphase ist vor allem die Risswachstumsgeschwindigkeit von Bedeutung. Sie entscheidet, wie schnell ein Riss durch ein Bauteil fortschreitet und schliesslich zum Bruch führt. Während sich die Wachstumsphase mit heutigen Messtechniken relativ gut verfolgen lässt, entzieht sich die Initiierungsphase weitgehend der Beobachtung.

Denkbar ist ein Einsatz der mikroelektrochemischen Messtechnik zur Untersuchung von SRK. Wird die Mikrokapillare auf eine weitgehend abgedichtete, künstliche Risspitze gesetzt (Abb. 3), ist es möglich, den Initiierungsbereich separiert zu untersuchen. Dank hoher Stromauflösung und stark reduziertem Rauschen lassen sich Rissbildungsreaktionen verfolgen.

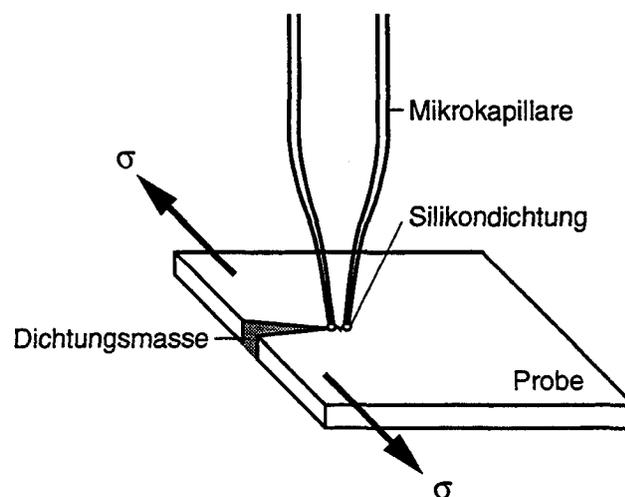


Abb. 3: Messprinzip bei mikroelektrochemischen SRK-Untersuchungen

- [1] H. Gräfen und D. Kuron
Lochkorrosion an Nichtrostenden Stählen
Werkst. u. Korros. **47** (1996) 16-26.
- [2] S. Matsch
Dissertation in Vorbereitung

Publikationen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Publikationen veröffentlicht:

- T. Suter und H. Böhni
Microelectrochemical Methods for Corrosion Studies
Proc. 12th Int. Corr. Cong., Houston (Texas), NACE International **3B** (1993) 1367-1377.
- T. Suter, T. Peter und H. Böhni
Microelectrochemical Investigations on MnS Inclusions
Proc. Cong. EMCR V, Sesimbra (Portugal) 1994, Materials Science Forum **192-194** (1995) 25-39.
- H. Böhni, T. Suter, P. Schmuki und A. Schreyer
Local Probing of Surfaces in Corrosion Research
Proc. of the H. H. Uhlig Memorial Symposium, F. Mansfeld, A. Asphahani, H. Böhni, R. Latanision (eds), The Electrochem. Soc. Inc. **94-26** (1994) 253-265.
- H. Böhni, T. Suter und A. Schreyer
Micro- and Nanotechniques to Study Localized Corrosion
Electrochim. Acta **40** (1995) 1361-1368.
- T. Suter und H. Böhni
New Microelectrochemical Investigations to Study the Initiation Mechanisms of Pitting
Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion II, P. M. Natishan, R. G. Kelly, G. S. Frankel, R.C. Newman (eds), The Electrochem. Soc. Proc. **95-12** (1996) 127-144.
- T. Suter und H. Böhni
A New Microelectrochemical Method to Study Pit Initiation on Stainless Steels
Electrochim. Acta (1996), in press
- A. Schreyer, T. Suter, L. Eng und H. Böhni
Local Probing of Electrochemical Interfaces in Corrosion Research
IUPAC-Monography in the series «Chemistry for the 21th century: In situ Local Probe Technique for Studies of Electrochemical Interfaces», in press
- T. Suter und H. Böhni
Neue mikroelektrochemische Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von «rostfreien» Stählen
Oberflächen/Werkstoffe **5** (1995) 30-33.
- T. Suter
Achillesferse «rostfreier» Stähle
STZ (Schweizerische Technische Zeitschrift) **7/8** (1995) 10-13.
- T. Suter und H. Böhni
Korrosionsbeständigkeit «rostfreier» Stähle hoher Reinheit
gwa (Gas Wasser Abwasser) **8** (1995) 643-648.

Lebenslauf

- Name : Thomas Suter
- Geboren am : 7. Oktober 1963
- Bürgerort : Mitlödi (GL) und Affoltern am Albis (ZH)
-
- 1971 - 1977 : Primarschule in Ebnat-Kappel und Mitlödi
- 1977 - 1983 : Gymnasium in Glarus
- 1983 : Abschluss Maturität Typus C
- 1983 - 1984 : Zwischenjahr Militär
- 1984 - 1986 : Werkstoffingenieurstudium an der ETH Zürich
- 1986 - 1987 : Zwischenjahr Militär und Praktikum
- 1987 - 1990 : Werkstoffingenieurstudium an der ETH Zürich
- 1990 : Diplom als Werkstoffingenieur
- seit 1990 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Böhni, ETH Zürich
Unterrichtsbetreuung an der Abteilung IIIA und IIID
Doktorand
- seit 1995 : Dozent am Zentralschweizerischen Technikum Luzern
- 1996 : Abschluss der Dissertation