

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT FÜR KOHLE UND STAHL

forschungshefte „stahl“

GEBRAUCHSEIGENSCHAFTEN DER STÄHLE

Teil B : **EINFLUSS DES MOLYBDÄNGEHALTES
NICHTROSTENDER AUSTENITISCHER STÄHLE
AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT
IN SEEWASSER BEI NATURVERSUCHEN
AUF HELGOLAND**



HINWEIS

Die Hohe Behörde fördert aufgrund des Artikels 55 § 2 c des Vertrages zur Gründung der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl die Kohle- und Stahlforschung u.a. durch finanzielle Beihilfen. Das vorliegende Forschungsheft berichtet über den Ablauf und die Ergebnisse eines dieser Forschungsvorhaben.

Aufgrund des Vertrages zur Einsetzung eines gemeinsamen Rates und einer gemeinsamen Kommission der Europäischen Gemeinschaften vom 8. April 1965 übt die gemeinsame Kommission die Befugnisse und Kompetenzen der früheren Hohen Behörde der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl aus.

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
Generaldirektion „Gewerbliche Wirtschaft und Technologie“

GEBRAUCHSEIGENSCHAFTEN DER STÄHLE

Teil B : **EINFLUSS DES MOLYBDÄNGEHALTES
NICHTROSTENDER AUSTENITISCHER STÄHLE
AUF DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT
IN SEEWASSER BEI NATURVERSUCHEN
AUF HELGOLAND**

MAX-PLANCK-INSTITUT
Düsseldorf

Forschungsvertrag Nr 6210-42/1/011
(1.7.1968 - 30.6.1973)

ABSCHLUSSBERICHT

Herausgegeben von der Generaldirektion
Wissenschaftliche und Technische Information und Informationsmanagement

1975

EUR 5250 d
(2. Teil)

KURZFASSUNG

An vier nichtrostenden austenitischen Stahlsorten wurde der Einfluß des Molybdängehaltes auf die Beständigkeit gegen örtliche Erscheinungsformen der Korrosion — Lochfraß, Spaltkorrosion, Spannungsrißkorrosion — untersucht. Dazu wurden Proben unterschiedlicher Art und Befestigung bei jährlicher Beurteilung drei Jahre in Spritzwasser-, Wechseltauch- und Dauertauchzonen auf Helgoland dem Seewasser ausgesetzt.

Die Beständigkeit stieg in jedem Falle mit zunehmendem Molybdängehalt, jedoch konnte in der Dauertauchzone auch bei einem Molybdängehalt von 3,3 % noch Lochfraß beobachtet werden. Die Beständigkeit gegen Spaltkorrosion scheint erst bei Molybdängehalten über 4 % erreichbar zu sein. Gefährdung durch Spannungsrißkorrosion war in keinem Falle festzustellen.

Durch kathodischen Schutz konnten alle Korrosionserscheinungen, auch bei dem molybdänfreien Stahl, unterbunden werden.

Einfluß des Molybdängehaltes nichtrostender austenitischer Stähle auf die Korrosionsbeständigkeit in Seewasser bei Naturversuchen auf Helgoland

Auslagerung von Proben von vier nichtrostenden austenitischen Stählen mit unterschiedlichem Molybdängehalt in Seewasser (Spritzwasser-, Wechselltauch- und Dauertauchzone). Beurteilung der örtlichen Korrosionserscheinungen (Lochfraß, Spaltkorrosion) nach ein, zwei und drei Jahren an Proben unterschiedlicher Art und Befestigung. Ermittlung des Einflusses von kathodischem Schutz durch Zink-Opferanoden.

Effect of the molybdenum content of austenitic stainless steels on the resistance to corrosion in sea-water. Exposure tests on Heligoland. *Exposure to sea-water of samples of four austenitic stainless steels with different contents of molybdenum (splash, alternate and total immersion zones). Assessment of the local corrosion phenomena (pitting, crevice corrosion) after exposure times of 1, 2 and 3 years on samples of different types and different manner of fixation. Determination of the effect of cathodic protection by means of consumable zinc anodes.*

L'influence de la teneur en molybdène des aciers austénitiques inoxydables sur la résistance à la corrosion en eau de mer lors d'essais à Héligoland. *Exposition à l'eau de mer d'échantillons de quatre aciers austénitiques inoxydables ayant des teneurs différentes en molybdène (zones d'embruns d'eau, zones d'immersion alternante et permanente). Appréciation des phénomènes de corrosion locale (piqûres, corrosion fissurante) après une exposition de 1, 2 et 3 ans sur des échantillons de divers types et de fixation différente. Détermination de l'influence de la protection cathodique au moyen d'anodes de zinc consommables.*

Der Arbeitskreis Naturrostversuche im Unterausschuß Korrosion des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute unterhält seit nunmehr 15 Jahren einen Naturrostversuchsstand auf Helgoland, um dort Stähle und Anstrichsysteme auf ihr Verhalten in Meerwasser und in Meeresluft zu untersuchen. Der Standort wurde gewählt, um neben Landversuchsständen die Möglichkeit zu haben, Stähle und Schutzsysteme unter möglichst reinen Seewasserbedingungen, das heißt also küstenfern, in Langzeitversuchen zu prüfen. Die

bisherigen Versuchsreihen an unlegierten und niedriglegierten Stählen, an verzinkten und mit Anstrichen versehenen Stählen sowie an Gußeisen haben bereits wertvolle Ergebnisse über das Verhalten dieser Werkstoffe geliefert^{1) bis 6)}.

¹⁾ Drodten, P.: Stahl u. Eisen 90 (1970) S. 1038/42

²⁾ Brauns, E., u. W. Schwenk: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1014/16.

³⁾ Brauns, E., u. U. Kalla: Stahl u. Eisen 85 (1965) S. 406/12.

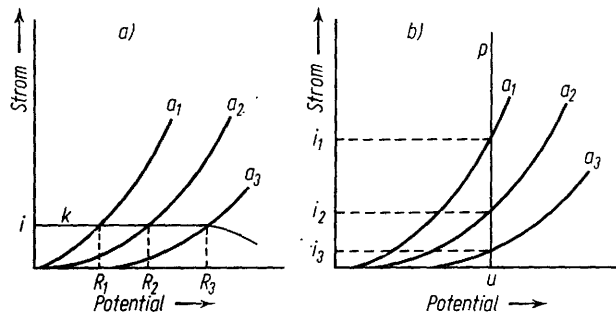
⁴⁾ Brauns, E., H. Determann u. U. Kalla: Stahl u. Eisen 84 (1964) S. 1082/87.

⁵⁾ Schwenk, W., u. W. Fricke: Stahl u. Eisen 92 (1972) S. 1030/35.

⁶⁾ Fricke, W., u. U. Tenhaven: Stahl u. Eisen 92 (1972) S. 1044/46.

2. örtliche Korrosion der wärmebeeinflussten Zone höherfester Stähle^{19) bis 22).}

In beiden Fällen sind die anodischen Teilreaktionen nach Gleichung (1) örtlich unterschiedlich. Zur Erörterung dieser örtlichen Korrosionsanfälligkeit sowie der Prüfmöglichkeiten sind in Bild 7 die Strom-Potential-Beziehungen für die



a) einheitlicher Korrosionsstrom i bei unterschiedlichen Ruhepotentialen R_1 bis R_3 (Messung der Oberflächenpotentiale)
b) Grenzfall der unendlichen Leitfähigkeit mit stark unterschiedlichen Korrosionsströmen i_1 bis i_3 der Flächenbereiche (potentiostatische Prüfung)

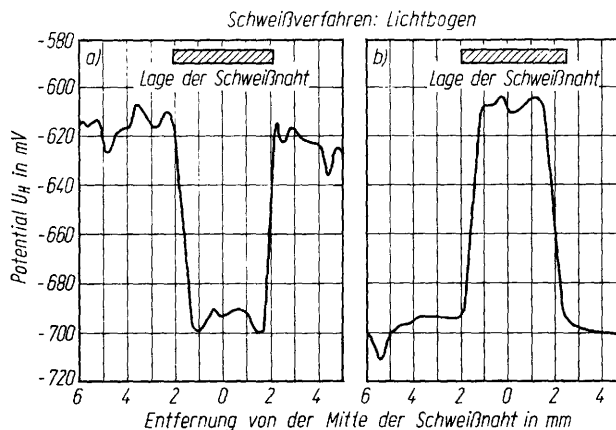
Bilder 7a und b. Strom-Potential-Beziehungen bei örtlicher Korrosion, schematisch

elektrochemischen Reaktionen schematisch angegeben. Die örtlich unterschiedliche Teilreaktion Gleichung (1) wird durch drei verschiedene Teilstrom-Potential-Kurven a_1 bis a_3 berücksichtigt. Die Kurve k im Bild 7a ist die Teilstrom-Potential-Kurve für die kathodische Teilreaktion nach Gleichung (2). Würden die Flächenbereiche für sich getrennt vorliegen, so ergäbe sich für die drei Bereiche ein einheitlicher Korrosionsstrom i bei sehr unterschiedlichen Ruhepotentialen R_1 bis R_3 . In Wirklichkeit liegen die Bereiche aber miteinander verbunden, das heißt kurzgeschlossen, vor. Dann fließen aufgrund der unterschiedlichen Ruhepotentiale Elementströme, die das Potential des negativeren Bereiches zu positiveren Werten verschieben und somit die Abtragungsgeschwindigkeit erhöhen. An dem Bereich mit positiverem Potential sind die bewirkten Änderungen dann umgekehrt. Aufgrund der Flächenregel, das heißt der Verteilung des Elementstromes auf die zugehörigen Flächen, ist eine örtliche Korrosionsgefährdung aber nur dann gegeben, wenn die Bereiche mit dem negativeren Ruhepotential kleiner sind als die Umgebung, das heißt, wenn diese zum Beispiel die Schweißnaht darstellen.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß die Wirksamkeit derartiger werkstoffbedingter Korrosionselemente mit der Leitfähigkeit des Elektrolyten zunimmt. In Brack- oder sogar Süßwässern sind diese Korrosionserscheinungen wesentlich weniger zu erwarten als in gut leitendem Seewasser. Im Grenzfall (unendlich große Leitfähigkeit) liegen alle Flächenbereiche bei demselben Potential U (Bild 7b) mit sehr unterschiedlichen Korrosionsströmen i_1 bis i_3 . Dieser Zustand kann durch eine potentiostatische Korrosionsprüfung an den einzelnen Bereichen nachgeahmt werden. Bei der Prüfung tritt dann anstelle der Kurve k , die den kathodischen Strom der Sauerstoffkorrosion darstellt, die Kurve p . Diese gibt einen für ein konstantes Potential U nahezu beliebigen Strom an, der vom Potentiostaten geliefert wird.

Bei niedrigen Leitfähigkeiten, zum Beispiel in stark verdünntem Seewasser, kann die Elementwirkung weitgehend unterdrückt werden. Im Grenzfall (Leitfähigkeit Null) fließen keine Elementströme. Dann liegen als Oberflächenpotentiale

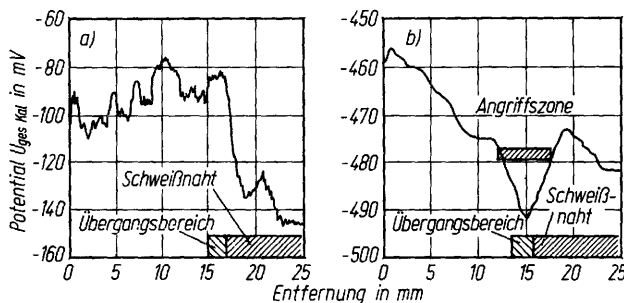
die Ruhepotentiale R_1 bis R_3 vor. Durch eine zusätzliche anodische Polarisation einer Probe, die aus den unterschiedlichen Bereichen zusammengesetzt ist, kann die Kurve k scheinbar zu höheren Strömen verschoben werden. Da die Kurven a_1 bis a_3 zu höheren Strömen hin auseinandergehen, müssen auch die Schnittpunkte mit der Kurve k , das heißt



Bilder 8a und b. Potential-Weg-Kurven an Lichtbogen-Schweißverbindungen von Schiffbaustählen^{17) 18)}

- a) Grundwerkstoff: unberuhigter Thomasstahl, Schweißzusatzwerkstoff: kalkbasisch unlegierte Elektrode
- b) Grundwerkstoff: mit Silicium und Aluminium beruhigter Siemens-Martin-Stahl; Schweißzusatzwerkstoff: erzsaure, unlegierte Elektrode

die Oberflächenpotentiale, auseinanderstreben. Dieser Zusammenhang kann für die Prüfung ausgenutzt werden. Zweckmäßigerweise werden derartige Oberflächenpotentialmessungen in künstlichem Seewasser 1:100 bei anodischer Polarisation durchgeführt. Bild 8 zeigt als Beispiel auf diese Weise gemessene Potential-Weg-Kurven über zwei verschiedene Schweißverbindungen^{17) 18)}. Wegen der Flächenregel besteht nur im linken Fall eine Korrosionsgefährdung. Bild 9 zeigt entsprechende Kurven an einer Schweißverbin-



Bilder 9a und b. Potentialverlauf senkrecht zur Schweißnaht an einem Schiffbaustahl; Sondenvorschub 1 mm/min, Polarisation $+20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; a) in 10^{-2n} alkoholischer HCl, b) in künstlichem Meerwasser nach DIN 50900

dung aus einem höherfesten Schiffbaustahl. Hier war beim Betrieb des Schiffes starke örtliche Korrosion an der wärmebeeinflussten Zone aufgetreten. Die örtliche Anfälligkeit konnte sicher nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit einer Prüfung in einem betriebsfremden Elektrolyten, einer alkoholischen Salzsäure, ergab ein völlig abweichendes Ergebnis, nämlich eine örtliche Anfälligkeit ausschließlich des Schweißwerkstoffs. In der Prüftechnik muß also auf die Anwendung des richtigen Prüfmittels geachtet werden.

Die Ursachen für die örtliche Korrosionsanfälligkeit wärmebeeinflusster Zonen werden im Schrifttum erörtert^{19) bis 22)}. Es ist denkbar, daß mechanische Einflußgrößen, zum Beispiel starke Kaltverformungen, zu ähnlichen Anfälligkeiten führen. Potentialmessungen an kaltverformten Stählen in Salzlösungen haben aber noch keine Hinweise

¹⁹⁾ Lundin, S., u. B. Utterberg: Svetsaren 4 (1968) Nr. 2/3, S. 14/20.

²⁰⁾ Rätty, R., V. O. Valenti, E. Räsänen u. H. M. Miek-Oja: Acta Polytechn. Scandinavia 1968, Ch 78, 1968, 21 S.

²¹⁾ Saarinen, A., u. K. Onnela: Corrosion Sci. 10 (1970) S. 809/15.

²²⁾ Relander, K., u. K. Onnela: Jernkont. Ann. 154 (1970) S. 171/80.

Versuchsdurchführung und Zielsetzung

Der Versuchsstand befindet sich auf einem 20 m langen Abschnitt der Westmole im Vorhafenbereich des Südhafens (Bild 1). Die zur Aufnahme der Proben dienenden Leitern, die jeweils in der Dauertauchzone, Wechseltauchzone und Spritzwasserzone angeordnet sind, werden an ins-

3. ebene Probe, die mit einer in Kreuzform angebrachten Auftragsschweißung versehen war, und
4. verspannte Bügelprobe mit oder ohne zusätzliche Schweißnaht.

Mit der Probenart 1 konnte grundsätzlich das Korrosionsverhalten von glatten Flächen und Kanten untersucht wer-

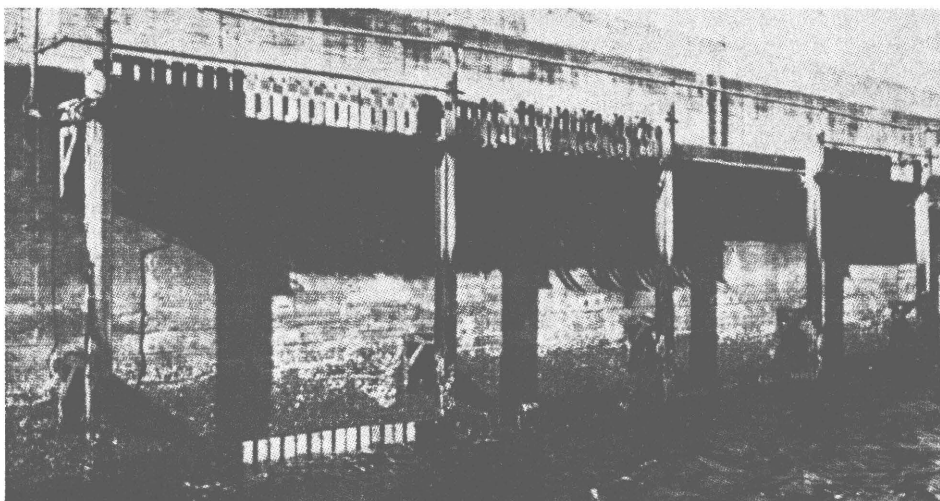


Bild 1. Übersicht über Lage und Aufbau des Naturrostversuchsstandes des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute auf Helgoland mit den sichtbaren und teilweise sichtbaren Proben der Spritzwasser- und Wechseltauchzone

gesamt vier Gerüsten, die von senkrecht in das Wasser ragenden Doppel-T-Trägern gebildet werden, verschraubt. Die Leitern sind so angeordnet, daß sich die Proben der Spritzwasserzone 3,20 m über N.N., die der Wechseltauchzone auf N.N. und die der Dauertauchzone 3,20 m unter N.N. in einem Abstand von 0,5 m von der Molenwand befinden.

An jeder der insgesamt zwölf Leitern – vier Gerüste zu je drei Leitern – können zwölf 400 mm × 250 mm große Probenplatten oder doppelt so viele Halbproben der Abmessung 400 mm × 100 mm von der Leiter elektrisch isoliert angebracht werden.

Einmal im Jahr wird eine Begehung des Versuchsstandes vorgenommen, wobei die Proben nach einer mit Bürsten vorgenommenen Reinigung beurteilt werden. In bestimmten Abständen werden außerdem Proben abgenommen und im Laboratorium untersucht.

Die Versuchsreihe an nichtrostenden austenitischen Stählen wurde im Mai 1968 begonnen. Sie umfaßt Proben aus vier Stahlorten, deren chemische Zusammensetzung in Tafel 1 wiedergegeben ist.

den. Die Befestigung mit PVC-Scheiben wurde für die Ausführung 2 deshalb gewählt, weil bekannt ist, daß bei passivierbaren Metallen die Spaltkorrosion besonders stark in Erscheinung tritt, wenn der Spalt nicht von zwei metallischen Werkstoffen, sondern von einer Nichtleiter/Metall-Paarung gebildet wird. Die Probenart 3 wurde zur Überprüfung des Verhaltens von Schweißnähten und wärmebeeinflussten Zonen gewählt, während die Ausführung 4 über die Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion Aufschluß geben sollte.

Der aufgezeigte erste Teil des Versuchsprogramms war ausschließlich darauf ausgerichtet, das Korrosionsverhalten der verschiedenen Stahlorten unter den sich im Meerwasser einstellenden Ruhepotentialen, also ohne irgendeine von außen her aufgebrachte Stromeinwirkung, zu untersuchen.

Der zweite Teil des Versuchsprogramms bestand in der Prüfung der Frage, wie sich diese unter natürlichen Verhältnissen passivierenden Stähle im Meerwasser über lange Zeiten verhalten, wenn sie durch Anschluß von Zinkanoden kathodisch geschützt, also zu unedleren Potentialen pola-

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

Stahlorte Kurzname	Werkstoff- Nr.	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni
X 5 CrNi 18 9	1.4301	0,045	0,40	1,24	0,037	0,019	18,08	0,30	10,45
X 5 CrNiMo 18 10	1.4401	0,040	0,53	1,17	0,035	0,025	17,27	2,21	11,03
X 5 CrNiMo 18 12	1.4436	0,023	0,43	1,66	0,027	0,016	17,05	2,93	13,74
X 2 CrNiMo 18 16	1.4438	0,020	0,45	1,42	0,014	0,008	18,97	3,29	16,59

Daraus geht hervor, daß diese Untersuchungen vor allem dazu beitragen sollten, dem Einfluß des Molybdäns auf das Korrosionsverhalten in Meerwasser nachzugehen. Je Stahlorte wurden dabei vier Doppelproben, rd. 5 mm dick, jeweils in die Spritzwasser-, Wechseltauch- und Dauertauchzone ausgelegt, wobei folgende Veränderungen der Probenart und -befestigung gewählt wurden:

1. ebene Probe, die mit Schrauben und Unterlegscheiben aus einem nichtrostenden Stahl befestigt wurde;
2. ebene Probe, die unter Verwendung einer PVC-Scheibe befestigt wurde;

riert werden. Diese Frage war deshalb interessant, da zum einen geklärt werden sollte, wie sich nichtrostende Stähle als Bestandteile von Metallverbindungen mit unlegierten Stählen, die im Meerwasser kathodisch geschützt werden müssen, verhalten und ob mit dem kathodischen Schutz die Spaltkorrosion zurückgedrängt werden kann. Dementsprechend wurden bei diesem Programm lediglich zwei Stahlorten, der nicht molybdänlegierte Stahl X 5 CrNi 18 9 und der Stahl mit rd. 2,3% Mo verwendet. Der kathodische Schutz wurde für die Leitern der Dauertauch- und Wechseltauchzone jeweils beidseitig durch eine Zinkopferanode bewirkt, wobei die ein-

zelen Proben untereinander durch ein Kupferkabel verbunden waren.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsreihen liegen zum großen Teil noch zur weiteren Beobachtung aus, die nachfolgend genannten Ergebnisse umfassen den Zeitraum von Mai 1968 bis Mai 1971, also drei Jahre. Da es sich bei den hier zu beurteilenden Erscheinungsformen der Korrosion grundsätzlich nur um örtliche handelt, wurde bei der Auswertung darauf verzichtet, Massenverlustmessungen durchzuführen, die für die Bewertung des Korrosionsverhaltens dieser Stähle wenig aussagefähig sind.

Spritzwasserzone

Abgesehen von leichten Rostflecken auf den Proben der molybdänfreien Sorte, waren an den Proben der Spritzwasserzone erst nach zweijähriger Auslagerung Korrosionserscheinungen zu beobachten. Auf der Oberfläche aller Proben hatten sich vereinzelt kleine, flache Löcher mit einem Durchmesser von $<0,1$ mm gebildet. An den gebogenen Proben war im Bereich des Bogens die Anzahl dieser flachen Löcher größer als auf den übrigen Flächen. Nach drei Jahren hatten sich auf der Oberfläche der Proben zahlreiche hellbraune Flecken ausgebildet. Dabei zeigte die Stahlsorte mit dem größten Molybdängehalt von rd. 3,3% die geringste Verfärbung, allerdings waren die Unterschiede zwischen den einzelnen Stahlsorten sehr gering. Unter den Bedingungen der Spritzwasserzone ist also bei den untersuchten Stählen mit leichter Lochkorrosion zu rechnen, insbesondere dort, wo sich Spritzwasser ansammeln kann. Ein steigender Molybdängehalt wirkt sich auf die Beständigkeit günstig aus.

Wechseltauchzone

An allen Proben der Wechseltauchzone konnte bereits nach einem Jahr schwache Spaltkorrosion festgestellt werden. Der Angriff war dabei an der molybdänfreien Stahlsorte am stärksten. Bei der Beurteilung dieser Beobachtung ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich der Probenträger im Winter 1968/69 losgerissen hatte und rd. drei Monate auf dem Meeresgrund lag. Dadurch wurden die Angriffsbedingungen sicherlich verschärft. Nach dem zweiten Jahr der Auslagerung war ein leichter Korrosionsangriff an den Probekanten neu aufgetreten. Sonst hatte sich der Zustand nicht wesentlich

Daraus kann man schließen, daß bereits ein Zusatz von rd. 2% Mo Lochfraß unter den Bedingungen der Wechseltauchzone wirksam verhindert. Andererseits reicht aber selbst der Molybdängehalt des Stahles X 2 CrNi 18 16 mit rd. 3,3% nicht aus, um das Auftreten der Spaltkorrosion mit Sicherheit zu unterbinden.

Ein bevorzugter Angriff der Schweißnähte oder der wärmebeeinflussten Zonen im Schweißnahtbereich sowie Anzeichen für eine Spannungsrißkorrosion konnten nicht beobachtet werden.

Dauertauchzone

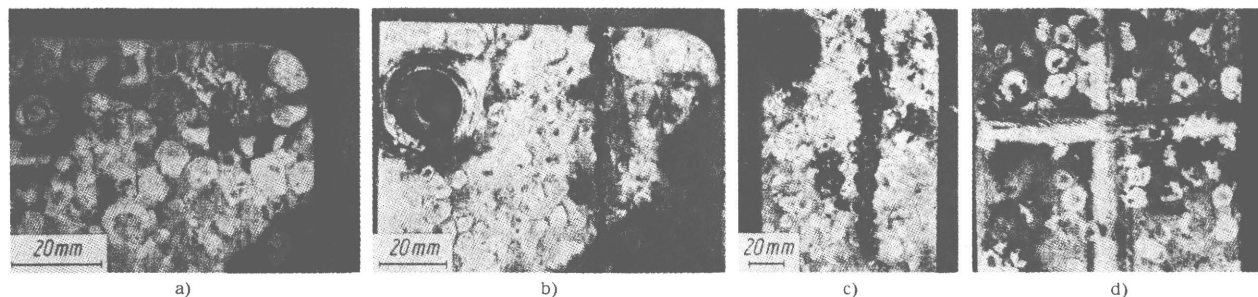
Die weitaus stärksten Korrosionserscheinungen zeigten sich in der Dauertauchzone, was sowohl auf die ständige Beanspruchung durch das Meerwasser als auch auf den starken Bewuchs und den Befall von tierischen Organismen zurückzuführen ist. Unter diesen Bedingungen bilden sich Belüftungs- und Konzentrationselemente aus, die eine stabile Passivität der Chrom-Nickel-Stähle unterbinden.

Stahl X 5 CrNi 18 9 (Werkstoff-Nr. 1.4301)

Den stärksten Korrosionsangriff erlitten die Proben aus dem molybdänfreien Stahl X 5 CrNi 18 9. Schon nach einer einjährigen Auslagerung wiesen alle Proben dieses Werkstoffes zahlreiche Lochfraßstellen mit teilweise erheblichem Ausmaß und Spaltkorrosion auf. Die Lochkorrosion konnte in ihren verschiedenen Erscheinungsformen als Mulden auf der Oberfläche, als feine, aber sehr tiefe Löcher insbesondere auf der oberen Schnittkante und als Wurmfraß bezeichnet, grabenförmiger Korrosionsangriff festgestellt werden. Dieser Korrosionsangriff trat bevorzugt auf den senkrechten Seitenkanten oder als Gräben auf, die von der oberen Schnittkante ihren Anfang nahmen. Vereinzelt waren aber auch Lochfraßstellen auf den Probeneroberflächen Ausgangspunkte für den „Wurmfraß“.

Spaltkorrosion auf den Probeneroberflächen erfolgte außer unter den PVC- und Metallunterlegscheiben der Befestigungsschrauben auch vereinzelt unter den Basalplatten von Seepocken. Die Spaltkorrosion war unter den PVC-Scheiben augenscheinlich stärker ausgeprägt als unter den Metallscheiben.

Bei der Beurteilung nach zwei Jahren Auslagerung zeigten sich zahlreiche Loch- und Wurmfraßstellen. Von den



Bilder 2a bis d. Örtliche Korrosionserscheinungen an den Proben des molybdänfreien Stahles X 5 CrNi 18 9 (Werkstoff-Nr. 1.4301) in der Dauertauchzone
a) Spaltkorrosion unter einer Bewuchsstelle nach zwei Jahren Auslagerung; b) fadenförmiger Korrosionsangriff („Wurmfraß“) nach zweijähriger Auslagerung; c) fadenförmiger Korrosionsangriff nach dreijähriger Auslagerung; d) Lochfraß im Bereich der Auftragsschweiße

verändert. Nach dreijähriger Auslagerung in der Wechseltauchzone war an allen Proben des Stahles X 5 CrNi 18 9 Spaltkorrosion unter den Unterlegscheiben und zum Teil auch Lochfraß in der Umgebung der Befestigungsstellen aufgetreten, wobei der Spaltkorrosionsangriff unter den PVC-Scheiben einen größeren Umfang aufwies als unter den Metallscheiben. An den Proben der molybdänlegierten Chrom-Nickel-Stähle konnte ebenfalls Spaltkorrosion, aber kein Lochfraß beobachtet werden. Zwischen den drei molybdänlegierten Sorten zeigt sich kein wesentlicher Unterschied.

alten Korrosionsstellen waren einige repassiviert (Bild 2a), an anderen war der Lochfraß jedoch stärker fortgeschritten (Bild 2b). Nach dreijähriger Auslagerung konnten Wurmfraßstellen bis fast 10 cm Länge festgestellt werden (Bild 2c), an verschiedenen Lochfraßstellen waren die 5 mm starken Bleche vollkommen durchkorrodiert. Die Schweißnähte wiesen ebenfalls einige Loch- und Wurmfraßstellen auf, wobei teilweise der Eindruck bestand, daß an der Oberfläche auftretende Poren oder Schlackeneinschlüsse in der Schweiße Ausgangspunkte der Korrosion waren (Bild 2d). Eine bevor-

zugte Korrosion konnte jedoch weder in diesem Stahl noch an den Proben der anderen Werkstoffe festgestellt werden.

Die Spaltkorrosion unter den PVC- und Metallunterlegscheiben nahm mit der Auslagerungsdauer erheblich zu, wobei der Angriff unter den PVC-Scheiben deutlich stärker war.

An den gebogenen und gespannten Proben konnte nach dreijähriger Auslagerungsdauer keine Spannungsrißkorrosion festgestellt werden. Selbst an den im Bereich der Zugspannungen aufgetretenen Lochfraßstellen waren im Gefügebild keine Mikrorisse zu erkennen, die als Ausgangspunkte beginnender Spannungsrißkorrosion gewertet werden könnten.

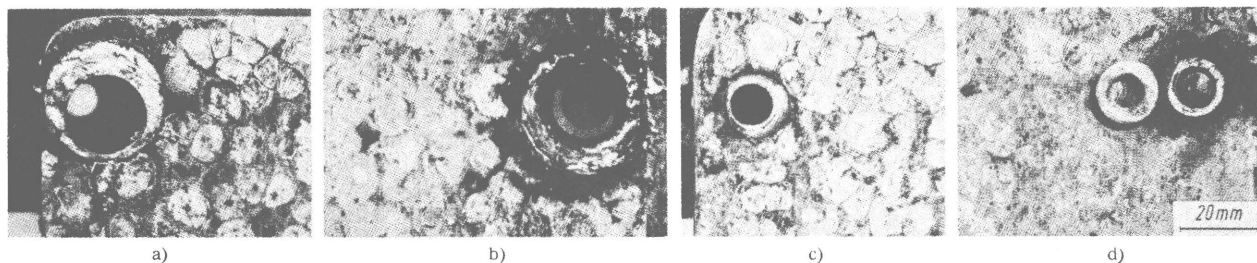
Stahl X 5 CrNiMo 18 10 (Werkstoff-Nr. 1.4401)

Die Proben aus dem Stahl mit rd. 2,3% Molybdän zeigten ebenfalls bereits nach einem Jahr Auslagerung Lochfraß an Flächen und Kanten, jedoch war die Anzahl der Loch- und Wurmfraßstellen niedriger und die Tiefe des Angriffs geringer als bei den Proben des vorher besprochenen Werkstoffes.

Unter PVC- und Metallunterlegscheiben konnte Spaltkorrosion beobachtet werden (Bilder 3a und c). Der Angriff war jedoch ebenfalls geringer als beim molybdänfreien Werkstoff.

Spaltkorrosion bei diesem Werkstoff konnte festgestellt werden, daß nach Öffnen eines Spaltes mit einer Spaltkorrosionsstelle bei erneuter Auslagerung die Spaltkorrosion im allgemeinen nicht von der alten Korrosionsstelle, sondern von einer bisher nicht angegriffenen Stelle aus einsetzt. Wie schon bei den anderen Werkstoffen ist auch bei den Proben dieses Stahles der Spaltkorrosionsangriff in den Metallspalten deutlich geringer als unter den PVC-Scheiben.

Bei den Spaltkorrosionsstellen unter den Metallscheiben waren in allen Fällen nur die Probebleche angegriffen, die Unterlegscheiben selbst, die aus einem Chrom-Nickel-Stahl mit rd. 4,5% Mo hergestellt waren, zeigten in keinem Fall Spaltkorrosion. Desgleichen konnte an keiner der aus diesem Werkstoff bestehenden Schrauben und Unterlegscheiben Lochfraß festgestellt werden. Durch metallischen Kontakt mit den molybdänärmeren Probenwerkstoffen hat allerdings in vielen Fällen eine kathodische Schutzwirkung vorgelegen, so daß sich aus diesem Befund nicht eindeutig ableiten läßt, daß dieser Stahl mit rd. 4,5% Mo in Meerwasser hiesiger Breiten auch unter Bewuchs weder Lochfraß noch Spannungsrißkorrosion zeigt. Es wurden deshalb im September 1971 Proben dieses Stahles unter gleichen Bedingungen ausgelegt. Über das Verhalten dieser Proben soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.



Bilder 3a bis d: Spaltkorrosion an den Proben des Stahles X 5 CrNiMo 18 10 (Werkstoff-Nr. 1.4401) unter PVC-Scheiben (a und b) und unter Metallscheiben (c und d) nach einer Auslagerungsdauer von einem Jahr (a und c) und drei Jahren (b und d)

Nach einer Auslagerungsdauer von zwei Jahren traten nur vereinzelt neue Loch- und Wurmfraßstellen auf, was auf eine teilweise Repassivierung der alten Lochfraßstellen zurückgeführt werden konnte. Die Spaltkorrosion unter den Unterlegscheiben nahm mit der Auslagerungsdauer zu. Der Angriff war auch hier wiederum unter den PVC-Scheiben stärker als unter den Metallscheiben (Bilder 3b und d). Anzeichen von Spannungsrißkorrosion konnte an den gebogenen und gespannten Proben dieses Stahls, wie auch bei allen anderen Werkstoffen, nicht gefunden werden.

Stahl X 5 CrNiMo 18 12 (Werkstoff-Nr. 1.4436)

Ein ähnlicher Befund, mit nur geringfügiger Verminderung des Angriffsausmaßes, wurde bei dem Stahl mit rd. 2,8% Mo gefunden.

Stahl X 2 CrNiMo 18 16 (Werkstoff-Nr. 1.4438)

Folgerichtig verhalten sich bei der mit steigendem Molybdängehalt besser werdenden Korrosionsbeständigkeit gegenüber Meerwasser die Proben des Stahles X 2 CrNiMo 18 16 mit rd. 3,3% Molybdän am günstigsten. Zwar traten auch hier nach einem Jahr bereits Lochfraß- und Wurmfraßstellen an Kanten und Flächen auf, Zahl, Ausmaß und Tiefe waren jedoch deutlich geringer als bei den vorgenannten Werkstoffen. Nur vereinzelt konnte unter den Scheiben der Befestigungsschrauben beginnende Spaltkorrosion festgestellt werden.

In den zwei weiteren Auslagerungsjahren traten nur noch ganz vereinzelte neue Lochfraßstellen auf. Fast alle älteren Lochfraßstellen waren repassiviert. Unter PVC- und Metallscheiben vorhandene Spaltkorrosionsstellen vergrößerten sich nur geringfügig. Wegen dieses geringeren Ausmaßes der

Kathodischer Schutz

Für das Verhalten der durch Zinkopferanoden kathodisch geschützten Proben ergaben die elektrischen Messungen, daß sich auf den Proben unter Stromfluß ein Schutzpotential von rd. -750 mV der Proben der Dauertauchzone und rd. -700 mV der Proben der Wechseltauchzone (bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode) aufbaut. Bei den Schutzströmen, deren absoluten Werten aufgrund der nicht genau unrisenen Probenoberflächen geringe Bedeutung zukommt, verdient die Beobachtung Erwähnung, daß der gemessene Gesamtschutzstrom der Wechseltauchzone um ein Mehrfaches höher lag als der der Dauertauchzone. Obwohl die Proben der Wechseltauchzone nur die Hälfte der Auslagerungsdauer unter Schutzstrom stehen, muß dennoch mit einer höheren Schutzstrommenge der Wechseltauchzone gerechnet werden. Der Grund hierfür kann einmal in dem ständigen Wechsel der Polarisierungsverhältnisse durch das Auf- und Untertauchen in der Wechseltauchzone, zum anderen aber auch in der Ausbildung einer stabilen Deckschicht aus basischen Karbonaten auf den Proben der Dauertauchzone gesehen werden.

An den kathodisch geschützten Proben aller vier Stähle konnten auch nach dreijähriger Auslagerung keinerlei Korrosionserscheinungen beobachtet werden. Diese Aussage bezieht sich auch auf das Auftreten von Spaltkorrosion, die durch den kathodischen Schutz ebenso wirksam unterdrückt werden konnte. Dabei soll nicht unerwähnt bleiben, daß der kathodische Schutz zeitweise durch mechanische Zerstörung der Verbindungskabel unterbrochen war, wobei die Dauer der Unterbrechung rd. drei Monate betrug. Allerdings ist es denkbar, daß während dieser Zeit die verzinkten Schrauben,

mit denen die Kupferkabel für den kathodischen Schutz an den einzelnen Proben befestigt waren, zumindest teilweise die Rolle der Opferanoden übernommen hatten.

* * *

Die Untersuchung wurde mit finanzieller Unterstützung der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl durchgeführt, für die auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zusammenfassung

An vier nichtrostenden austenitischen Stahlsorten wurde der Einfluß des Molybdängehaltes auf die Beständigkeit gegen örtliche Erscheinungsformen der Korrosion – Lochfraß, Spaltkorrosion, Spannungsrißkorrosion – untersucht.

Dazu wurden Proben unterschiedlicher Art und Befestigung bei jährlicher Beurteilung drei Jahre in Spritzwasser-, Wechselltauch- und Dauertauchzonen auf Helgoland dem Seewasser ausgesetzt.

Die Beständigkeit stieg in jedem Falle mit zunehmendem Molybdängehalt, jedoch konnte in der Dauertauchzone auch bei einem Molybdängehalt von 3,3% noch Lochfraß beobachtet werden. Die Beständigkeit gegen Spaltkorrosion scheint erst bei Molybdängehalten über 4% erreichbar zu sein. Gefährdung durch Spannungsrißkorrosion war in keinem Falle festzustellen.

Durch kathodischen Schutz konnten alle Korrosionserscheinungen, auch bei dem molybdänfreien Stahl, unterbunden werden.

VERTRIEBSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Dokumente werden durch das Amt für amtliche Veröffentlichungen bei den nachstehenden Anschriften zu dem auf der Rückseite angegebenen Preis verkauft. Bei schriftlicher Bestellung bitte die genaue Referenz und den Titel des Dokumentes deutlich angeben.

BELGIQUE — BELGIË

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
Rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel. — Tél. 512 00 26
CCP 000-2005502-27 — Postrekening 000-2005502-27
Sous-dépôt — Agentschap
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi, 244 — Wetstraat 244
1049 Bruxelles — 1049 Brüssel

DANMARK

J.H. Schultz — Boghandel
Montergade 19
1116 København K — Tel. 14 11 95

DEUTSCHLAND (BR)

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 - Breite Straße
Postfach 108 006 — Tel. (0221) 21 03 48
(Fernschreiber : Anzeiger Bonn 08 882 595)
Postscheckkonto 834 00 Köln

FRANCE

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes — Journal officiel*
26, rue Desaix — 75 732 Paris - Cedex 15
Tél. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

IRELAND

Stationery Office — The Controller
Beggars Bush — Dublin 4
Tel. 76 54 01

ITALIA

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 08
CCP 1/2640
Agenzie
00187 Roma — Via del Tritone
61/A e 61/B
00187 Roma — Via XX Settembre
(Palazzo Ministero
delle finanze)
20121 Milano — Galleria
Vittorio Emanuele 3
80121 Napoli — Via Chiaia 5
50129 Firenze — Via Cavour 46/R
16121 Genova — Via XII Ottobre 172
40125 Bologna — Strada Maggiore 23/A

GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

NEDERLAND

Staatsdrukkerij- en -uitgeverijbedrijf
Christoffel Plantijnstraat, 's-Gravenhage
Tel. (070) 81 45 11 — Postgiro 42 53 00

UNITED KINGDOM

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1 9 N H — Tel. 01-928 6977, ext. 365

UNITED STATES OF AMERICA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W. — Suite 707
Washington, D.C. 20 037 — Tel. 296 51 31

SCHWEIZ — SUISSE — SVIZZERA

Librairie Payot
6, rue Grenus — 1211 Genève
CCP 12-236 Genève — Tél. 31 89 50

SVERIGE

Libreria C.E. Fritze
2, Fredsgatan — Stockholm 16
Post Giro 193 — Bank Giro 73/4015

ESPAÑA

Librería Mundi-Prensa
Castelló 37 — Madrid 1
Tel. 275 46 55

ANDERE LÄNDER

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

**Technisch-ökonomische Veröffentlichungen
der Kommission der Europäischen Gemeinschaften
im Bereich „Gebrauchseigenschaften der Stähle,,**

Dok. Nr.	Titel	Sprache	Jahr	Preis
EUR 4626	Soudabilité	F	1972	FB 60,—
EUR 4648	Fatigue et constructions types	D, F	1972	FB 70,—
EUR 4649	Aciers pour emploi à chaud	D, F, I	1972	FB 85,—
EUR 4650	Aciers pour traitements thermiques	D, F	1973	FB 60,—
EUR 4919	Sensibilité à la rupture fragile de l'acier	D, F	1973	FB 50,—
EUR 5128	Ricerche sulla corrosione dell'acciaio al carbonio, a contatto con soluzioni saline calde concentrate	I	1974	FB 150,—
EUR 5132	Zerspanbarkeit der Stähle	D	1974	FB 85,—
EUR 5139	La température, un facteur de dispersion des résultats d'essais de rupture par fluage	F	1974	FB 40,—
EUR 5150	Aptitude à la déformation des assemblages soudés; conjugaison des effets de forme, de la nuance des aciers et des conditions de soudage	F	1974	FB 60,—
EUR 5151	Studio dell'origine delle perdite anomali nei lamierini magnetici	I	1974	FB 165,—
EUR 5166	Essais pratiques par la méthode des implants	F	1974	FB 100,—
EUR 5179	Das Verhalten von Baustählen höherer Festigkeit nach dem Feuerverzinken bei dynamischer Beanspruchung	D	1974	FB 50,—
EUR 5185	Aciers de constructions métalliques - soudabilité des aciers	F	1974	FB 150,—
EUR 5191	Einfluß der Lichtbogen-Schweiß-Atmosphäre auf die Schweißbarkeit von Stählen mit erhöhter Streckgrenze	D	1974	FB 150,—
EUR 5192 A	Examen critique des critères de soudabilité des aciers à dispersoïdes	F	1974	FB 85,—
EUR 5192 B	Etude des propriétés de la zone affectée par la chaleur de soudage des aciers à dispersoïdes	F	1974	FB 150,—
EUR 5192 C-D	Etude des propriétés du métal fondu	E	1974	FB 70,—
EUR 5192 E	Etude du postchauffage des assemblages soudés en aciers à haute limite d'élasticité	F	1974	FB 100,—

Preis: FB 50,—