

Oberflächenanalytische Untersuchungen (AES) an binären Eisenlegierungen nach Korrosion in 1 M H₂SO₄

R. Möller, E. Riecke und H. J. Grabke

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Str. 1, D-4000 Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland

Surface Analyses (AES) of Binary Iron Alloys after Corrosion in 1 M H₂SO₄

Die Aufnahme von Wasserstoff durch Stahl bei Korrosion im sauren bis schwach sauren Elektrolyten, wie zum Beispiel beim Beizen warmgewalzter Bleche, führt häufig zu Problemen bei der Verarbeitung der Werkstoffe oder im Betrieb. Ziel dieser Arbeit war es, Kenntnisse über die Einflüsse der in Stählen üblichen Begleit- und Legierungselemente auf die Korrosion des Eisens in Schwefelsäure und die dabei auftretende Wasserstoffaufnahme zu gewinnen. Es sollte ferner der Frage nachgegangen werden, welche Legierungselemente sich bei Korrosion an der Eisenoberfläche anreichern oder bevorzugt in Lösung gehen und so gegebenenfalls ihren positiven Einfluß verstärken oder verlieren.

In dem vorliegenden Auszug [1] wird über die Einflüsse verschiedener Zusätze an Cu, Sn, Ni, Cr oder P in Eisen bei Korrosion in 1 M H₂SO₄ unter N₂-Spülung und 25°C berichtet. Das Korrosionsverhalten des unlegierten Eisens sowie der binären Eisenlegierungen wurde an 2 mm dicken Blechproben in einer elektrolytischen Doppelzelle [2] untersucht. Der Massenverlust der Proben wurde durch Wägung und durch Analyse des Elektrolyten ermittelt. Die elektrochemische Permeationsmethode erlaubt die Berechnung der Wasserstoff-Permeationsstromdichte und der Wasserstoffaktivität an der korrodierenden Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Legierungszusatz, der Korrosionsdauer und den auftretenden Deckschichten. Die Oberflächenzustände des Eisens und der verschiedenen Legierungen wurden jeweils im Ausgangszustand unmittelbar nach der Wärmebehandlung und nach einstündiger Korrosion mittels AES untersucht. Dazu wurden Sputterprofile bei konstant gehaltenem Ar-Sputterstrom und Primärelektronenstrom aufgenommen.

Im Vergleich mit dem Korrosionsverhalten des unlegierten Eisens brachten die untersuchten Eisenlegierungen folgende Ergebnisse:

Kupfer (0,55 bzw. 3,4 Gew%) ist im Ausgangszustand an der Oberfläche nicht angereichert. Bei Korrosion in Schwefelsäure bleibt Kupfer an der Oberfläche metallisch liegen und hemmt sowohl die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens als auch die Wasserstoffaufnahme.

Nickel (5,1 bzw. 10,2 Gew%) reichert sich bei Oxidation an der Innenseite der Deckschichten an. In Schwefelsäure geht Nickel außen vollständig in Lösung. Die Korrosionsgeschwindigkeit und damit der Massenverlust sind für die Fe-Ni-Legierungen bedeutend geringer als beim reinen

Eisen. Die anodische Auflösung ist offenbar gehemmt. Dadurch ist die Wasserstoffentwicklung und -aufnahme verringert.

Zinn (0,17 Gew%) ist im Ausgangszustand bei der vorgegebenen Konzentration mit AES nicht nachzuweisen. Bei Korrosion reichert es sich an der Oberfläche an und hemmt stark die Auflösung der Legierung (Abb. 1). Dadurch bleibt die Wasserstoffaktivität trotz der Promotorwirkung des Zinns niedrig.

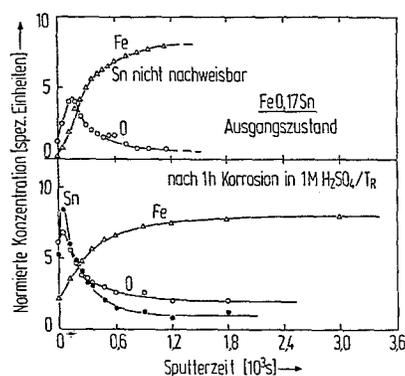


Abb. 1. AES-Sputterprofile der Oberflächenschicht auf Fe-0,17% Sn vor und nach 1 h Korrosion in 1 M H₂SO₄

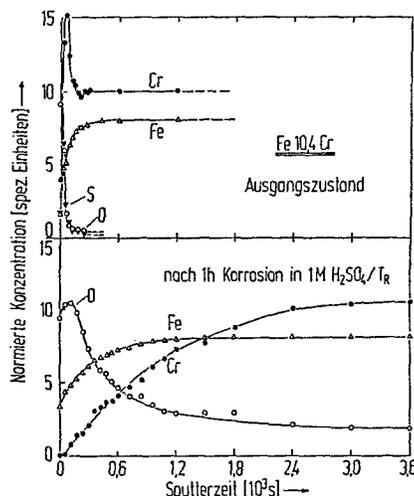


Abb. 2. AES-Sputterprofile der Oberflächenschicht auf Fe-10,4% Cr vor und nach 1 h Korrosion in 1 M H₂SO₄

Chrom (5,2 bzw. 10,4 Gew%) bildet im Ausgangszustand eine Chromoxidschicht. Durch Korrosion in Schwefelsäure wird diese Schicht vollständig aufgelöst, Chrom geht in Lösung und ist in der Oberfläche verarmt (Abb. 2). Sein Einfluß auf die Eisenauflösung ist bei bis zu 10 Gew% Cr noch gering. Die Wasserstoffaktivität fällt mit steigendem Cr-Gehalt in der Legierung deutlich ab.

Phosphor (0,1 Gew%) konnte im Ausgangszustand ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Nach der Korrosion reichert sich Phosphor zusammen mit Sauerstoff an der Eisenoberfläche an. Dadurch wird die Wasserstoffaktivität trotz Beschleunigung der Auflösungsgeschwindigkeit erniedrigt.

Durchweg reichern sich die edleren Legierungsmetalle bei der Korrosion in der Eisenoberfläche an. Hierdurch wird

die Korrosionsgeschwindigkeit vermindert, die Wasserstoffaktivität a_{H} und Wasserstoffaufnahme herabgesetzt. Chrom als unedleres Metall wird bevorzugt gelöst, Phosphor dagegen angereichert.

Literatur

1. Riecke E (1981–1984) Berichte (1–5) zum Forschungsvorhaben „Einflüsse von Legierungs- und Begleitelementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Stählen“ an die Europ. Komm. für Kohle und Stahl
2. Riecke E (1981) Werkstoffe und Korrosion 32.66

Eingegangen am 8. Mai 1984