

# Wasserstoffversprödung an zweiphasigem CrNi-Stahl

Eisen weist bei niederen Temperaturen ein kubisch-raumzentriertes Gitter auf, das vom Chrom stabilisiert wird (Ferrit). Nickel bringt in den Stahl sein kubisch-flächenzentriertes Gitter ein. Bei Chrom-Gehalten von 18% und mindestens 8% ist der Stahl kubisch-flächenzentriert (austenitisch). Steigert man den Chrom-Gehalt weiter, nimmt der Ferritanteil wieder zu, nun als Deltaferrit bezeichnet.

Zu den Stahlforschern, die sich um die Entwicklung der rostfreien Chrom-Nickel-Stähle verdient gemacht haben, gehört Eduard Maurer (1886-1969). Das Auftreten der einzelnen Phasen wurde von ihm graphisch dargestellt (Bild 1).

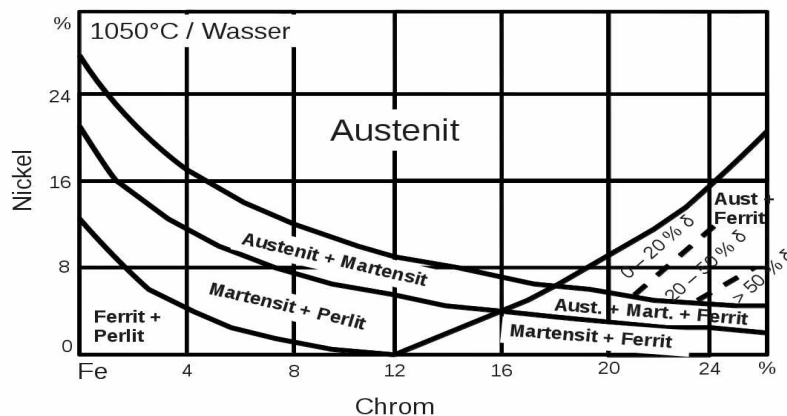


Bild 1:  
(erweitertes)  
Maurer-Diagramm  
zum Gefüge von  
CrNi-Stählen,  
Deltaferrit bei  
höheren  
Chromgehalten  
(Quelle:  
Wikimedia)

Von besonderem Interesse sind Stähle mit einem Chromgehalt von 25% und einem Nickelgehalt von 5%. Ferrit und Austenit liegen dann zu gleichen Anteilen vor. Beim Walzen stellt sich ein sogenanntes Mikroduplexgefüge ein (Bild 2).

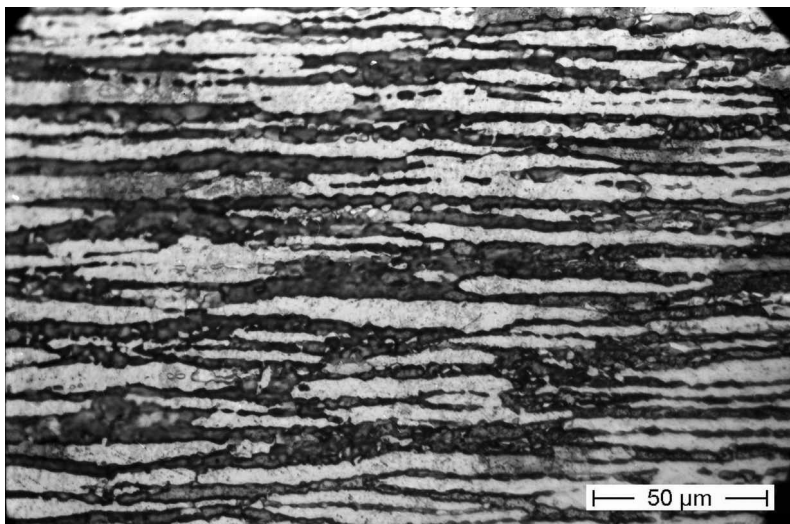


Bild 2:  
Mikroduplexgefüge bei  
einem Stahl mit  
Gehalten von 25% Cr  
und 5% Ni (Farbätzung  
nach BERAHA)

Da der Austenitpfad unterbrochen ist, gelten die Mikroduplexstähle als beständig gegen über der „normalen“ Spannungsrisskorrosion.

Für den Einsatz in der Petrolchemie, Zellstoffindustrie usw. hatte sich in den 1970iger Jahren der Stahl AF22 (Werksbezeichnung von Mannesmann) eingeführt, der folgende Zusammensetzung aufweist:

0,03% C; 21–23% Cr; 4,5–6,5% Ni; 2,5–3,5% Mo und 0,08–0,20% N.

Das entspricht dem Werkstoff 1.4462 = X2CrNiMoN22-5-3.

Die „Wirksumme“  $PREN = Cr + 3,3 Mo + 16 N$ , welche die Beständigkeit gegenüber Lochfraß darstellt, beträgt 34 und liegt damit über dem allgemein bekannten Grenzwert von 30 (mit PREN als Abkürzung für *Pitting Resistance Equivalent Number*).

Im vorliegenden Fall waren Rohre aus diesem Stahl hergestellt worden. Die Wandstärke betrug etwa 10 mm. Zum Betriebsmedium wurde nichts mitgeteilt.

Nach kurzer Betriebszeit waren Risse gefunden worden. Einen solchen Riss zog man auf. Der restliche Querschnitt hatte durch Scherung versagt, siehe (Bild 3).

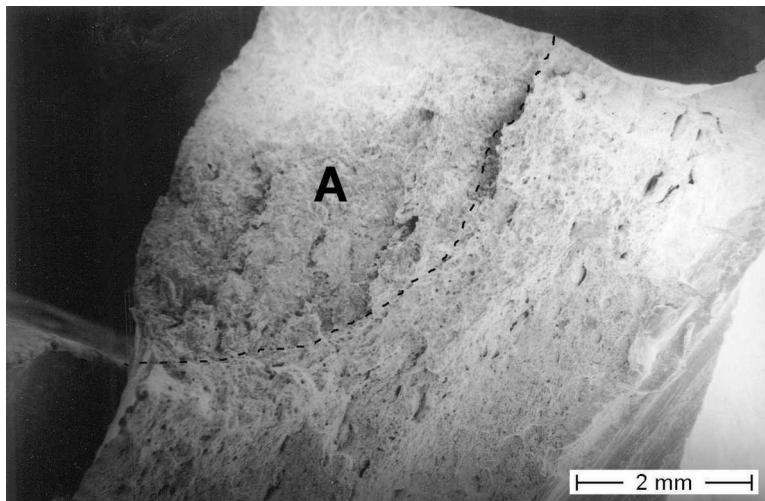


Bild 3:  
Anriss A mit der  
Tiefe von 3 mm,  
Restbruch mit  
Einschnürung

Bei höheren Vergrößerungen findet sich eine Art Spaltbruch, der ausgeprägte Abreißlinien ausgebildet hat. Einzelne Körner haben jedoch durch Scherung versagt. Sie stehen sozusagen wie ein Fels in der Strömung, welche durch die Abreißlinien vorgegeben ist (Bild 4 und Bild 5).

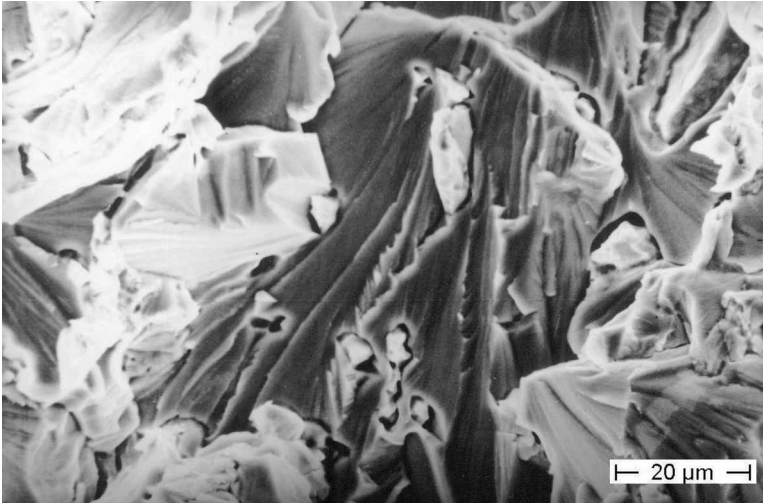


Bild 4:  
Spaltbruch,  
unterbrochen  
durch einige  
Scherbruchinseln  
(Ausschnitt aus  
dem Gebiet des  
Anrisses)

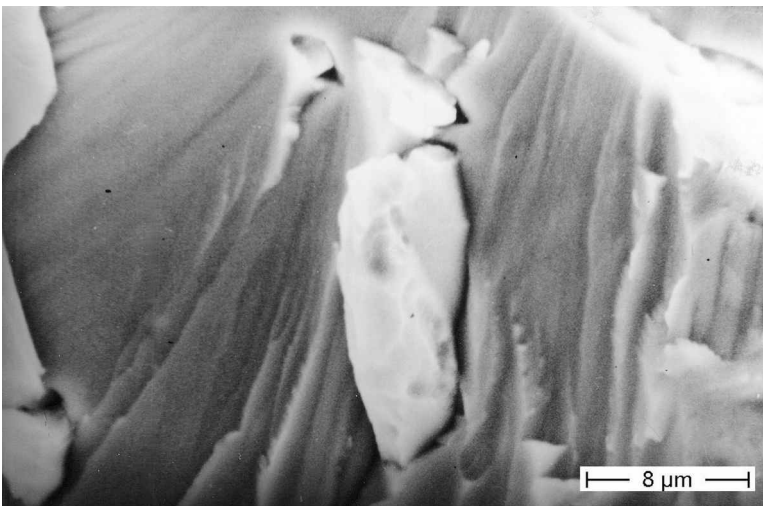


Bild 5:  
Andeutung von  
Wabenstruktur  
auf der  
hervorstehenden  
Scherbruchinsel  
(Ausschnitt aus  
Bild 4)

Ein weiterer Ausschnitt vom Anriss wird von Bild 6 gezeigt. Die Unterbrechung des Spaltbruchs ist hier weniger ausgeprägt.

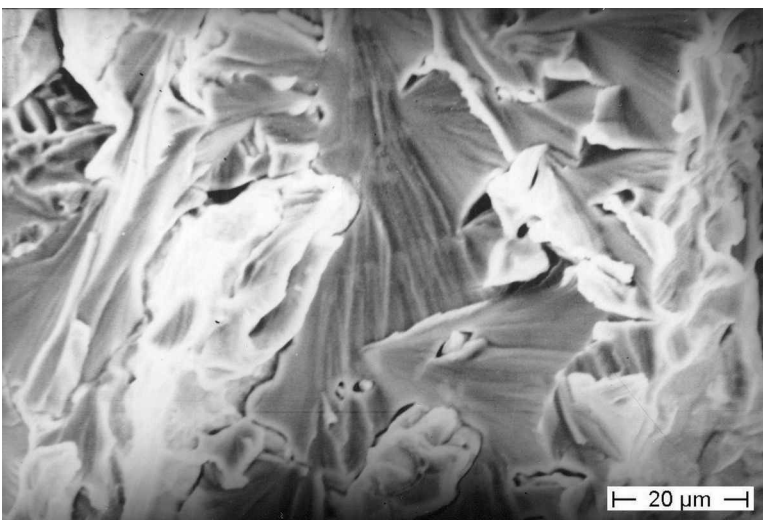


Bild 6:  
ein weiterer  
Ausschnitt aus  
dem Anriss:  
Spaltbruch, nur  
wenig  
unterbrochen

Mit der energiedispersiven Mikrosonde konnte ermittelt werden, dass in den Scherbruchinseln der Nickelgehalt deutlich erhöht war, es sich also um Austenit handelt. Vom Spaltbruch ist nur der Ferrit betroffen; der Austenit wird umgangen.

## **Diskussion**

HERBSLEB und PÖPPERLING [1] untersuchten den Stahl AF 22 unter mechanischer Spannung und setzten die Proben Chlorid-Lösungen und Schwefelwasserstoff aus.

Der Stahl erwies sich in kochender 4,3 M NaCl-Lösung als beständig.

Zur Rissbildung kam es dagegen in sauren Lösungen bei hohen Cl-Gehalten:

- a) kochende gesättigte CaCl-Lösung (13,5 M); pH-Wert 3, durch Essigsäure eingestellt
- b) kochende 42% MgCl-Lösung; pH-Wert 3-3,8
- c) Die kürzesten Standzeiten (4h) wurden durch Zugabe von H<sub>2</sub>S erreicht: 0,9-4,3 M NaCl-Lösung, mit H<sub>2</sub>S gesättigt, pH 3.

Gegenüber H<sub>2</sub>S allein ist der Stahl unempfindlich.

Immun gegenüber unterkritischer Rissbildung sind also die ferritisch-austenitischen CrNi-Stähle in neutralen, jedoch nicht in sauren Chlorid-Lösungen und erst recht nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von H<sub>2</sub>S.

Der starke Einfluss des Schwefelwasserstoffes verweist darauf, dass letztlich der Eintrag von Wasserstoff für die Standzeit maßgebend ist. Die Chloride werden benötigt, um die Passivschicht aufzureißen.

Im vorliegenden Fall lag eine Versprödung durch Wasserstoff vor. Offenbar waren die Grenzen hinsichtlich der Gehalte an Chlorid und Schwefelwasserstoff überschritten worden.

## **Literatur**

- [1] Herbsleb, G.; Pöpperling, R. K.: Corrosion properties of austenitic-ferritic duplex steel AF 22 in chloride and sulfide containing environments. Corrosion-Nace 36 (1981) S. 611-618

Martin Möser, 26. Oktober 2015, nach einem Bericht aus dem Jahre 1982