*Der korrosive Gefügezerfall in Theorie und Praxis**

Von F. Aebi

Gruppe für Rüstungsdienste des EMD, Thun

Summary

The disintegration of polycrystalline metallic aggregates by corrosive attack

A survey is given of various phenomena of corrosive attack effecting a disintegration of the polycrystalline structure of metallic materials.

Four morphologically different types of disintegration are described and illustrated with examples. Furthermore, some of the most important activating or inhibiting factors governing this types of corrosion are mentioned briefly. The technically important case of stress corrosion cracking is treated in some detail.

A short review of the present state of the theory of the intercrystalline and transcrystalline attack of metallic aggregates is given. Discussing the arguments for and against postulated electrochemical and mechanical mechanisms it is finally concluded that a comprehensive explanation of the phenomena cannot be given without further research and it is presumed that a uniform mechanism of crack propagation probably does not exist.

1 Einleitung

Es sollen hier unter dem Begriffe des korrosiven Gefügezerfalls diejenigen Korrosionserscheinungen zusammengefaßt betrachtet werden, die den Werkstoff vor allem innerlich, d.h. durch das Vordringen korrosiver Vorgänge in das metallische Korngefüge, zerstören. Solche Vorgänge werden vom Nichtfachmann oft gar nicht als Korrosion erkannt, weil der gewöhnliche, oberflächliche Angriff dabei so gering sein kann, daß er übersehen wird.

Die Gesamtheit dieser Erscheinungen ist sehr mannigfaltig in ihrem äußeren Bild und ebenso verwickelt in den theoretischen Zusammenhängen. In der Korrosionslehre sind die Begriffe Korngrenzenangriff, interkristalline Korrosion, Spannungsrißkorrosion u.a. hiefür geprägt worden, wobei die Grenzen in der Definition dieser Bezeichnungen etwas fließend sind. Älter sind die Namen, welche die Praktiker diesen, ihnen rätselhaften Werkstoff-Fehlern gegeben haben, wie z.B. Kornzerrüttung, Rißalterung oder Season cracking.

Der korrosive Gefügezerfall macht die Festigkeitsberechnungen des Ingenieurs illusorisch, da er den inneren Zusammenhalt des Werkstoffes zerstört. Dadurch ergibt sich ohne wesentlichen äußeren Abtrag Bruchgefahr. Es ist daher einleuchtend, daß die Aufklärung der Ursachen und Zusammenhänge der Entstehung des korrosiven Gefügezerfalls von großer praktischer Bedeutung ist.

2 Übersicht über die Merkmale des korrosiven Gefügezerfalls

Die vorkommenden Erscheinungsformen des korrosiven Gefügezerfalls können in vier Typen eingeteilt werden, wie sie in Abb. 1 schematisch dargestellt sind. Es bedeuten dort:

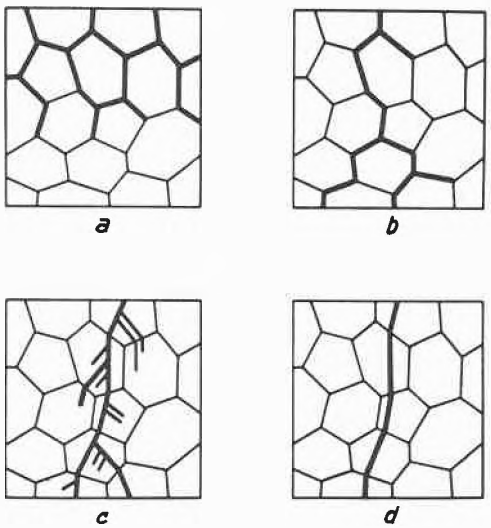

Abb. 1. Typische Erscheinungsformen des korrosiven Gefügezerfalls. Erklärung im Text

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 1. Februar 1969, Basel.

a Gefügezerfall durch allgemeinen interkristallinen Angriff, der von der Oberfläche her den Zusammenhalt der einzelnen Kristallite zerstört.
b Interkristalliner Angriff mit Tendenz zur Rißbildung, indem die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche bevorzugt angegriffen werden.
c Transkristalline verzweigte Rißbildung, d.h. quer durch die Kristallite, mit einer ausgeprägten Richtungsbeziehung zu den Gitterebenen.
d Fast geradlinige transkristalline Rißbildung ohne wesentliche Verzweigung und ohne sichtbare Beziehung zum kristallinen Gefüge.

Zwischen den hier definierten typischen Angriffsformen gibt es auch Übergänge. Auf die Ursachen dieser Verschiedenheiten soll in Abschnitt 5 etwas näher eingegangen werden. Die Abbildungen 2 bis 5 zeigen Gefügebilder

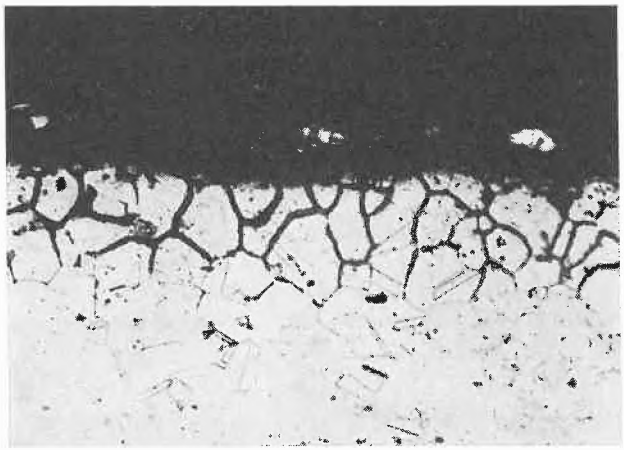

Abb. 2. Interkristalliner Gefügezerfall von rostfreiem Stahl in der Nähe einer Schweißnaht

mit typischen Formen des Gefügezerfalls. Sie sollen gleichzeitig darauf hinweisen, daß diese Angriffsformen in sehr verschiedenartigen Werkstoffen vorkommen können.

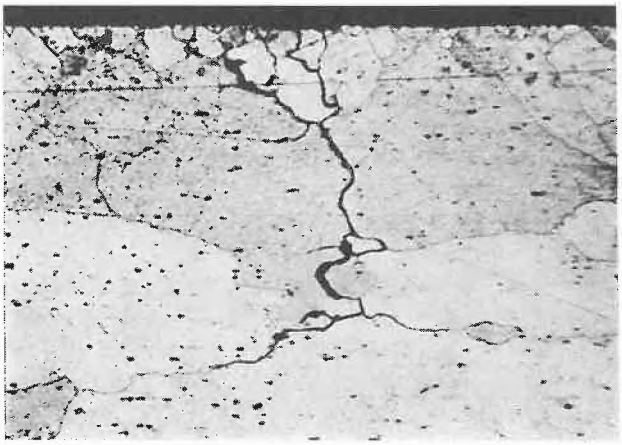

Abb. 3. Interkristalline Rißbildung in einer AlZnMg1-Legierung

Abb. 4. Transkristallin-verzweigte Risse in Messing Ms72, Riß durch Biegen geöffnet

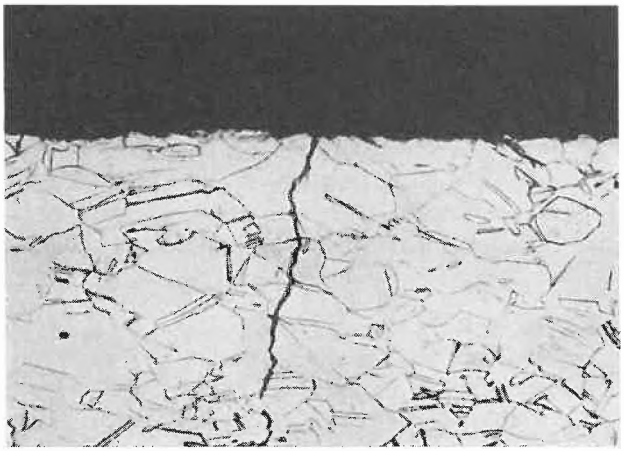

Abb. 5. Transkristalliner Riß in Ms72

3 Vorbedingungen des korrosiven Gefügezerfalls

Nicht jedes System Metall/Angriffsmittel zeigt Gefügezerfall. Dieser ist an zahlreiche Voraussetzungen gebunden, die sowohl den Werkstoff als solchen wie auch das Angriffsmittel und weitere äußere Einwirkungen betreffen können. Nachstehend sollen einige wichtige allgemeine Tatsachen und Regeln kurz umschrieben werden.

3.1 *Werkstoff*

3.1.1 *Unlegierte Metalle* zeigen nur in seltenen Fällen Korngrenzenangriff[1,2]. Eine eigentliche Rißbildung ist unbekannt.

3.1.2 *Legierungen* erleiden in bestimmten Angriffsmitteln und unter weiteren Voraussetzungen Gefügezerfall, wobei vom Standpunkte des Verlaufes und der Verursachung aus eine Unterteilung der anfälligen Legierungen in folgende Gruppen zweckmäßig ist:
- Homogene Mischkristalle
- Übersättigte Mischkristalle
- Mehrphasige Gefüge

[1] P. Lacombe und N. Yannaquis, *Mét. et Corr.* *22* (1947) 35.
[2] D. Altenpohl, *Z. Metallkde.* *48* (1957) 311.

3.1.3 *Zusätze und Verunreinigungen* wurden früher allgemein als schädlich und den Gefügezerfall fördernd betrachtet. Bis heute sind aber zahlreiche Fälle bekanntgeworden, die eine hemmende Wirkung von Fremdzusätzen beweisen. Dies gilt vor allem für übersättigte Mischkristallsysteme[3]. Bei homogenen Mischkristallen wird auch bei Verwendung reinster Komponenten eine grundsätzlich bestehende Anfälligkeit für Gefügezerfall nicht verringert. Auch hier können Zusätze hemmend wirken[4].

3.1.4 *Die metallurgische Vorgeschichte* des Werkstoffs beeinflußt die Anfälligkeit für Gefügezerfall unter Umständen wesentlich. Unterschiede bestehen z. B. zwischen rekristallisiertem und mechanisch verformtem Material. Anderseits haben speziell bei übersättigten Mischkristallen die vorausgegangenen härtenden Wärmebehandlungen einen großen Einfluß. Bei vergütbaren Aluminiumlegierungen sind die bei tiefen Temperaturen ausgelagerten hochfesten Zustände allgemein anfälliger als die bei höheren Temperaturen vergüteten Werkstoffe[5]. Bei rostfreien austenitischen Stählen ohne spezielle Stabilisatoren führt eine nachträgliche Erwärmung, z. B. durch Schweißen, leicht zur Anfälligkeit für interkristallinen Zerfall (vgl. Abb. 2).

3.2 *Korrosionsmittel*

Abgesehen von den Leichtmetallegierungen, die bereits durch feuchte Luft oder Wasser Gefügezerfall erleiden können, sind die Angriffsmittel ausgeprägt spezifisch wirksam. So werden Cu—Zn-Legierungen (Messing) von ammoniakhaltigen Mitteln wie feuchte, NH_3-haltige Luft oder Kupfertetramminlösungen angegriffen, Cu—Au-Legierungen dagegen nicht. Umgekehrt wirkt Ferrichlorid spezifisch auf Cu—Au, nicht aber auf Cu—Zn[6].

Heiße konzentrierte Chloridlösungen bewirken transkristallinen Angriff bei austenitischen rostfreien Stählen.

3.3 *Mechanische Spannungen*

Gleichzeitig mit dem Korrosionsangriff wirkende mechanische Spannungen spielen in vielen Fällen eine entscheidende Rolle. Wo durch Mitwirkung mechanischer Spannungen ein rißartiger Gefügeangriff zustande kommt, spricht man von *Spannungsrißkorrosion.*

Abb. 6 zeigt schematisch den Effekt des Zusammenwirkens. Für die Praxis ist diese Korrosionsart von großer Bedeutung, da in technischen Objekten innere Spannungen, herrührend von Verarbeitungsprozessen oder äußeren Beanspruchungen, fast unvermeidlich sind. Es braucht dann nur den Kontakt mit dem spezifischen Angriffsmittel, um den Gefügezerfall einzuleiten.

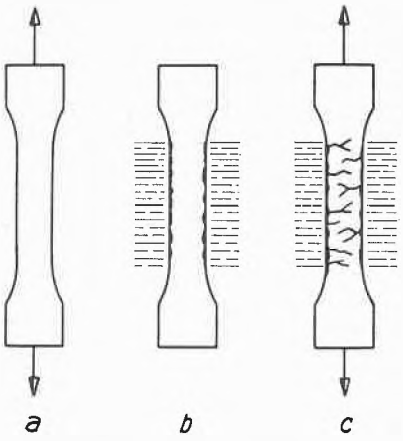

Abb. 6. Zum Begriff der Spannungsrißkorrosion

a Spannung ohne Korrosion
b Korrosion ohne Spannung
c Korrosion mit Spannung

4 Beispiele von praktischer Bedeutung

Die nachstehenden Beispiele sollen einige wichtige Fälle von korrosivem Gefügezerfall etwas näher beschreiben, ohne auf die theoretischen Hintergründe der Erscheinungen tiefer als nötig einzugehen. Der Stand der Theorie des Gefügezerfalls soll im nächsten Abschnitt zusammenfassend besprochen werden.

4.1 *Der interkristalline Kornzerfall von Blei*

Ohne sichtbaren Einfluß von Spannungen erleidet Blei in gepufferten nitrathaltigen Lösungen einen allgemeinen interkristallinen Gefügezerfall. Dies ist im Hinblick auf die Korrosion der Bleimäntel von Telephonkabeln im Boden von erheblicher technischer Bedeutung. Der Mechanismus dieses Angriffs wurde bereits sehr früh von THIEL untersucht[7], wobei folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen wurden:

- Der Angriff verläuft als elektrochemischer Prozeß mit unterscheidbaren anodischen und kathodischen Zonen.
- Die Korngrenzen verhalten sich anodisch, wobei aber die Zwillingskorngrenzen unangegriffen bleiben (Abb. 7).
- Die kathodische Reaktion verläuft unabhängig von einer äußeren Sauerstoffzufuhr als Reduktion von Nitrationen zu Nitrit, welches sich in den Spalten zwischen den Körnern als Bleinitrit abscheidet.

[3] H. KLATTE, *Werkst. u. Korros.* 7 (1956) 708.
[4] H. STEINLE, *Metall* 9 (1955) 492.
[5] W. GRUHL und H. CORDIER, *Z. Metallkde.* 55. (1964) 577.
[6] L. GRAF, *Werkst.u. Korros.* 18 (1967) 1.
[7] A. THIEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 53 (1920) 1066.

Abb. 7. Korngrenzenangriff an Blei durch essigsaure Nitratlösung. Risse durch Biegen geöffnet. Man beachte die nicht angegriffenen Zwillingskorngrenzen

4.2 *Die interkristalline Spannungsrißkorrosion bei Aluminiumlegierungen*

Zufolge ihres unedlen Potentials sind Aluminiumlegierungen grundsätzlich bereits im Kontakt mit Wasser unbeständig. Ihre praktische Widerstandsfähigkeit verdanken sie der schützenden, spontan gebildeten Oxydschicht. Es ist daher nicht verwunderlich, daß bereits durch eine feuchte Umgebung Gefügezerfall ausgelöst werden kann, wenn die weiteren Voraussetzungen dazu gegeben sind. Als Voraussetzung für diese Anfälligkeit wird meist eine zusammenhängende Haut feiner Ausscheidungen angenommen, welche sich als sekundäre Phase an den Korngrenzen des übersättigten Mischkristalls bildet. Dieser ungünstigen Verteilungsart von Ausscheidungen kann durch zweckmäßige Führung der Wärmebehandlung sowie durch keimbildende Zusätze wie Ti und Cr entgegengewirkt werden[8].

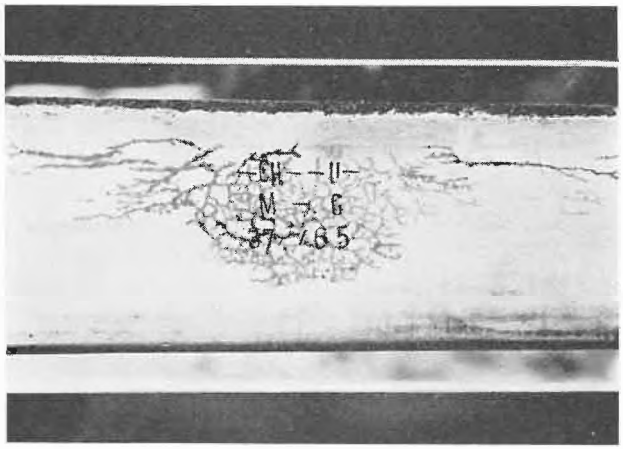

Abb. 8. Unzweckmäßig wärmebehandeltes Profil aus AlZnMg1 mit inneren Spannungen, zum Teil durch das Einschlagen von Ziffern entstanden. Risse mit Farbspray verdeutlicht.

Abb. 8 zeigt Schäden an Profilen einer schweißbaren selbstaushärtenden Legierung des Typs AlZnMg1, bei welchen durch ungeeignete Wärmebehandlung und innere Spannungen durch das Einschlagen von Ziffern die Voraussetzungen für Spannungsrißkorrosion geschaffen wurden.

4.3 *Der Gefügezerfall von Messing in feuchtem NH_3-Dampf*

Je nach Konzentration des NH_3 verläuft der Angriff entweder als allgemeiner interkristalliner Kornzerfall oder als interkristalline bis zum Teil transkristalline verzweigte Spannungsrißkorrosion. Die Anfälligkeit steigt mit zunehmendem Zinkgehalt des Messings. Legierungen mit weniger als 15% Zink sind praktisch unempfindlich. Die durch NH_3-Einwirkung erzeugten Risse verlaufen annähernd senkrecht zu den vorhandenen Zugspannungen, so daß sich an Testproben ein eindrückliches Bild der Spannungsverteilung ergibt (Abb. 9). Die NH_3-Empfindlichkeit von Messing ist für die Praxis von Bedeutung, weil verpackt gelagerte Messinggegenstände mit hohen inneren Spannungen oft bereits durch sehr geringe Ammoniakkonzentrationen in der Luft aufreißen können. Das Ammoniak stammt meist aus dem Packmaterial, entweder aus dem bakteriellen Abbau von Eiweißen (Leime, Schimmelbefall usw.) oder aus Abspaltprodukten aus Kunststoffen (Phenolharze mit Urotropin als Kondensationsbeschleuniger). Bei höherer Luftfeuchtigkeit kann sich auf der Messingoberfläche dank der vorhandenen Wasserhaut eine beachtliche NH_3-Konzentration einstellen[9].

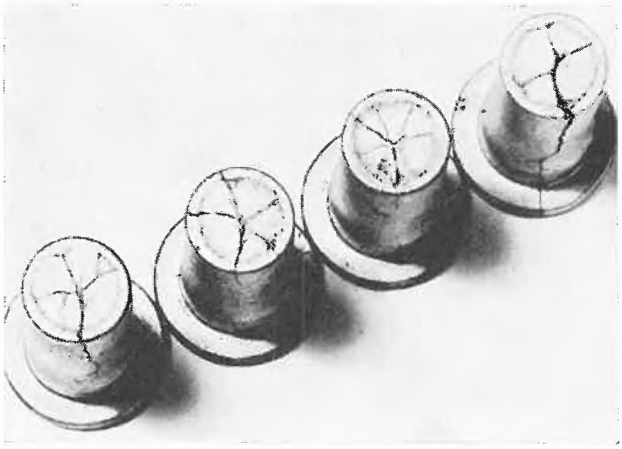

Abb. 9. Mit Kreidemehl vollgepreßte Näpfe aus Ms72 nach mehrtägiger Lagerung über verdünnter NH_3-Lösung. Methode vgl. [9]

4.4 *Korrosionsähnliche Wirkung flüssiger Metalle*

Äußerlich dem NH_3-Gefügeangriff sehr ähnliche Rißerscheinungen werden an Messing durch Quecksilbereinwirkung erzeugt. Diese Erschei-

[8] P. Lacombe, *Mét. et Corr. 31* (1956) 337.

[9] F. Aebi, *Z. Metallkde. 49* (1958) 63.

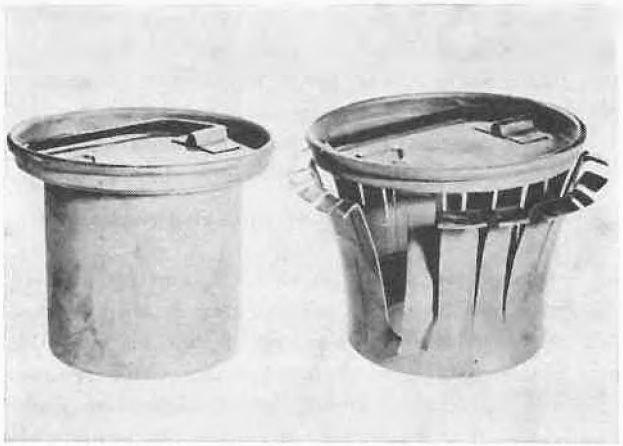

Abb. 10. Wirkung von Quecksilberlösung auf Messing mit inneren Spannungen. Näheres vgl. Text

nung wird seit sehr langer Zeit zur Prüfung von Messingteilen auf innere Spannungen verwendet[10]. Abb. 10 zeigt rechts einen mit inneren Spannungen aus der Verarbeitung behafteten Messinggegenstand, der einige Stunden in eine verdünnte $HgCl_2$-Lösung getaucht war. Links ein gleicher Gegenstand, der vor dem Eintauchen einer Entspannungsbehandlung bei 200° unterzogen wurde.

Über das Eindringen des Quecksilbers in das Gefüge ist theoretisch noch wenig bekannt[11, 12], ebenso über die mit Lötbrüchigkeit und Warmrissigkeit bezeichneten Erscheinungen[13].

5 Zur Theorie des korrosiven Gefügezerfalls

5.1 *Grundfragen*

Trotz vieler Tagungen und Symposien, vor allem über Spannungsrißkorrosion[14], ist man von einheitlichen Auffassungen über Ursachen und Zusammenhänge der einzelnen Erscheinungen noch weit entfernt. Sicher ist, daß es sich in ihrer Gesamtheit um äußerst komplizierte Vorgänge handelt. Es können hier nur einige wichtige Fragen kurz gestreift werden.

Die durch die Theorie zu beantwortenden Grundfragen lassen sich aus dem in den verausgehenden Abschnitten Gesagten wie folgt formulieren:

- Welches sind die auslösenden und treibenden Kräfte des Gefügeangriffs, und welche Beziehungen bestehen zum allgemeinen elektrochemischen Mechanismus der Korrosion?
- Wo liegt der Grund für die Immunität der reinen Metalle und die Anfälligkeit der Legierungen für Rißbildung?
- Wie ist die Spezifität der Angriffsmittel für einzelne Legierungssysteme zu erklären?
- Welches ist die Rolle der mechanischen Spannungen im Ablauf des Gesamtvorganges?
- Welche Kriterien entscheiden über den interkristallinen oder transkristallinen Verlauf des Gefügeangriffs?

Es sollen hier die zwei Gesichtspunkte der elektrochemischen Vorgänge und der mechanischen Spannungen in den Mittelpunkt gerückt werden.

5.2 *Die Rolle der elektrochemischen Vorgänge*

Das Vordringen des korrosiven Angriffs ins Gefüge bedingt einerseits die bevorzugte Auflösung von Metall in der Tiefe der Risse und Spalten als anodische Teilreaktion und anderseits den Ablauf einer kathodischen Teilreaktion (Aufnahme der freigesetzten negativen Ladungen) in genügend naher Umgebung der Anode. Das einfachste Modell eines solchen Mechanismus ist in Abb. 11 dargestellt.

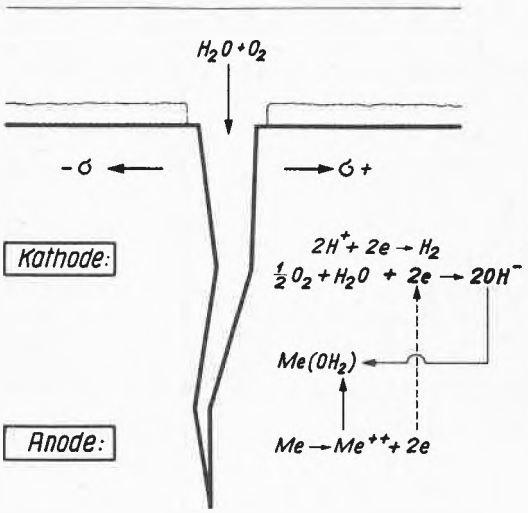

Abb. 11. Schema eines Lokalelementes bei Spannungsrißkorrosion, vereinfacht

5.2.1 *Die Natur des anodischen Pfades durch das Gefüge*

ist ein Grundproblem der Theorie der Gefügekorrosion[15]. In Abb. 12 sind die wichtigsten, heute in Betracht gezogenen Strukturmöglichkeiten anodischer Pfade schematisch dargestellt:

a Anreicherung gelöster Fremdatome an den Korngrenzen der Mischkristalle,

b Anreicherung der auf Zwischengitterplätzen eingebauten kleinen Atome H, C, N an den Versetzungslinien,

[10] DIN Norm 1785; ASTM Standard B 154; US Spec. MIL-B-50A; vgl. auch S. HELLSING u. a., *Werkst. u. Korros. 8* (1957) 569.

[11] W. D. ROBERTSON, AIME *J. Metals 3* (1951) 1190.

[12] L. GRAF und J. BUDKE, *Z. Metallkde. 46* (1955) 378.

[13] R. HANNESEN, U. HEUBNER und V. SCHUMACHER, *Z. Metallkde. 58* (1967) 423.

[14] *Korrosion IX*, Diskussionstagung in Frankfurt am Main, 5./6. Februar 1957, Verlag Chemie, Weinheim 1958. TH. N. RHODIN (Editor), *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Symposium, Pittsburgh 2./3. April 1959, Interscience, New York 1959.

[15] D. TROMANS und J. NUTTING, *Corrosion 21* (1965) 143.

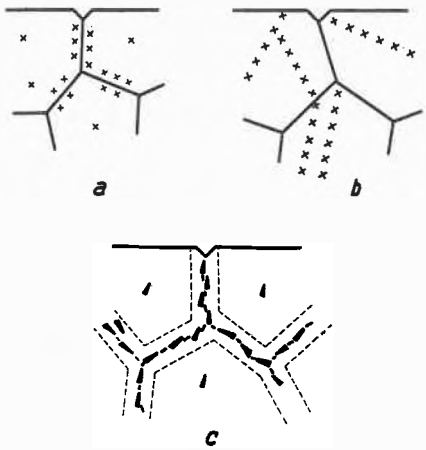

Abb. 12. Möglichkeiten anodischer Pfade im Gefüge. Erklärung im Text

c Ausscheidung sekundärer Phasen längs der Kristallitgrenzen übersättigter Mischkristalle, unter gleichzeitiger Verarmung einer beidseitigen Randzone.

5.2.2 *Die kathodische Teilreaktion* bestimmt im aktiven Korrosionselement die Angriffsgeschwindigkeit. Die an Oberflächen normalerweise ablaufende kathodische Reaktion

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$$

muß bei Lokalelementen in der Tiefe des Gefüges als gehemmt betrachtet werden, infolge des langen Diffusionsweges des Sauerstoffs und der Polarisationswirkung des gebildeten Alkalis.

Die spezifische Wirkung bestimmter Angriffsmittel auf bestimmte Metalle oder Legierungen läßt sich so deuten, daß die betreffenden Agenzien einen wesentlich günstigeren, von der Zudiffusion von Sauerstoff unabhängigen kathodischen Depolarisationsprozeß anbieten. Ein einfaches Beispiel wurde bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt. Der interkristalline Gefügezerfall von Blei in gepufferten Nitratlösungen spielt sich in folgenden Teilreaktionen ab:

Anode (Spaltengrund):

$$Pb \rightarrow Pb^{++} + 2\,e^-$$

Kathode (Spaltenwand):

$$NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

$$Pb^{++} + 2\,NO_2^- \rightarrow Pb(NO_2)_2\downarrow$$

Wesentlich verwickelter ist die entsprechende Wirkung von NH_3 im Falle des Messings. Bei hohen NH_3-Konzentrationen, wo ein Gefügezerfall ohne wesentlichen Einfluß von Spannungen eintritt, geht die Reaktion nach PUGH und WESTWOOD[16] über folgende Stufen:

Oberfläche:

$$2\,Cu + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Cu_2^+O$$

$$Cu_2^+O + H_2O + 10\,NH_3 \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_5^{++} + 2\,OH^-$$

Rißgrund (Anode):

$$Cu(NH_3)_5^{++} + Zn_{Fehlstelle} \rightarrow Cu_{Film} + Zn(NH_3)_4^{++} + NH_3$$

Rißwand (Kathode):

$$Cu(NH_3)_5^{++} + Cu_{Film} \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_2^+ + NH_3$$

$$2\,Cu(NH_3)_2^+ + 8\,NH_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_5^{++} + 2\,OH^-$$

Die anodische Reaktion besteht demnach aus der selektiven Herauslösung des Zinks aus Gefügefehlstellen durch das oberflächlich gebildete Kupferpentammin-Ion. Die primäre kathodische Reaktion erfolgt auch hier unabhängig von zudiffundierendem Sauerstoff durch Reduktion von Kupferpentammin-Ionen zu einwertigen Amminkomplexen. Der Sauerstoff spielt nur eine sekundäre Rolle durch die Regenerierung der kathodisch reduzierten Kupfer-Ionen zu $Cu(NH_3)_5^{++}$, was außerhalb der eigentlichen Korrosionszone geschehen kann.

5.3 *Die Rolle der mechanischen Spannungen*

Die frühere Vermutung, daß Mischkristalle oder deren Korngrenzen unter Einwirkung mechanischer Spannungen ein unedleres Potential annehmen, hat sich nicht bestätigen lassen[17]. Über das Zusammenwirken von chemischen und mechanischen Faktoren bei der Spannungsrißkorrosion gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Vorstellungen, welche beide mit experimentellen Argumenten gestützt werden können. In neuester Zeit scheint sich eine Synthese beider Standpunkte abzuzeichnen.

5.3.1 *Die Filmrißtheorie*

Das Eindringen der Korrosion ins Gefüge wird hier im Sinne der in Abschnitt 5.2 dargestellten elektrochemischen Mechanismen erklärt. Der Anstoß zum Angriff wird dadurch gegeben, daß die mechanischen Zugspannungen den schützenden Oberflächenfilm aufreißen. Eine Stütze dieser Ansicht liefert die Tatsache, daß durch zunehmende kathodische Belastung spannungsrißanfälliger Proben die Rißbildung stufenweise verzögert und schließlich ganz verhindert werden kann[18]. Nach Aufhebung der kathodischen Belastung ist die Anfälligkeit wieder vorhanden.

[16] E. N. PUGH und A. R. C. WESTWOOD, *Philos. Mag. 13* (1966) 167.

[17] H. GERISCHER, *Werkst. u. Korros. 8* (1957) 394.

[18] V. V. ROMANOV, *Zhur. Priklad. Khim. 29* (1956) 1191; nach *Chem. Abstr. 51* (1957) 8627 a/d.

Die Filmrißtheorie ist ferner imstande, das Rißverhalten rostfreier Stähle wie folgt zu erklären: Wie in Abb. 13 dargestellt, reißt bei oberflächlicher Verformung durch hohe Gleitstufen (coarse slip) der schützende Film über weite Strecken auf, während bei niedrigen Gleitstufen (fine slip) nur sehr kleine Anteile der Metalloberfläche bloßgelegt werden. Nach SWANN[19] ist die ausgeprägte Anfälligkeit austenitischer rostfreier Stähle für transkristalline Spannungsrißkorrosion der Grobgleitung zuzuschreiben, während martensitische Stähle, die Feingleitung zeigen, nicht rißanfällig sind.

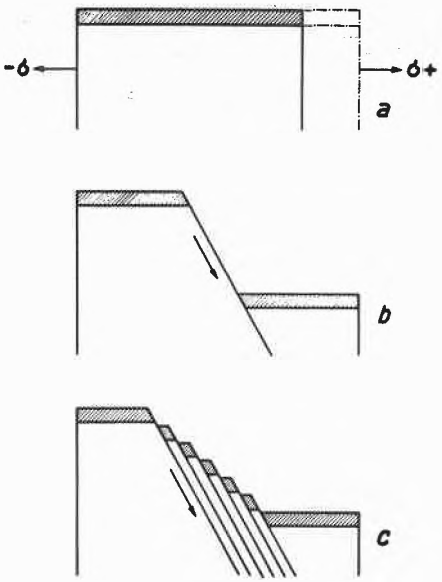

Abb. 13. Zur Filmrißtheorie. a Intakter Film unter Spannung, b Filmriß bei Grobgleitung, c Filmriß bei Feingleitung

5.3.2 *Die Kerbrißtheorie*

Seit den Arbeiten von GRIFFITH und SMEKAL über den Mechanismus des Sprödbruchs[20] ist bekannt, daß die zum Weiterreißen einer Kerbe in spröden Körpern notwendige Grenzspannung σ_g mit dem Elastizitätsmodul E, der Rißfläche c und der Oberflächenenergie γ in folgender Beziehung steht:

$$\sigma_g \sim \sqrt{\frac{E\gamma}{c}}\,.$$

Eine Verringerung der Oberflächenenergie im Kerbgrund verkleinert demnach die Grenzspannung, die zum Weiterreißen gerade noch ausreicht. Ein in den Riß eindiffundierendes Agens kann somit, falls das Reaktionsprodukt mit der Kerbumgebung eine niedrigere Oberflächenenergie besitzt, einen im Griffith-Gleichgewicht befindlichen Riß zum Weiterreißen veranlassen, wie dies in Abb. 14 schematisch dargestellt ist.

[19] P. R. SWANN, *Scientific American 1966* (Februar) 72.

[20] Vgl. H. A. COTTRELL, *The Mechanical Properties of Matter*, J. Wiley, London 1964, S. 342 ff. H. RUMPF, *Materialprüfung 3* (1961) 253.

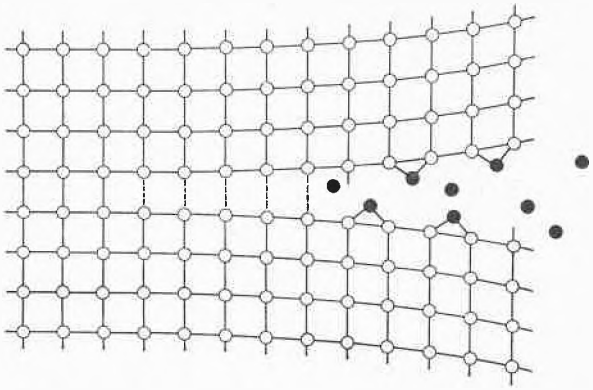

Abb. 14. Zur Kerbrißtheorie. Erniedrigung der Griffith-Spannung durch chemisch aktives Agens (nach SWANN[19])

Bei dieser Theorie ist das anfängliche Vorhandensein von Kerben und Rissen an der Oberfläche eine Voraussetzung, während dem korrosiven Mittel steuernde Funktionen zukommen.

Der Angriff braucht nach der Kerbtheorie nicht elektrochemisch zu sein. Eine starke Stütze dieser Anschauungen besteht darin, daß organische Agenzien an Kunststoffen bei Anwesenheit innerer Spannungen Risse erzeugen, die den Spannungskorrosionsrissen völlig analog sind (Abb. 15). Ein ernsthafter Einwand besteht in der Tatsache, daß Metallkristalle unter normalen Bedingungen nicht als spröde Körper betrachtet werden dürfen und die an Kerben vorhandenen Spannungsspitzen durch plastisches Fließen abgebaut werden. Eine Ausnahme stellen Korrosionsvorgänge dar, bei welchen kathodisch Wasserstoff gebildet wird und vom Metallkristall aufgenommen werden kann. Gelöster

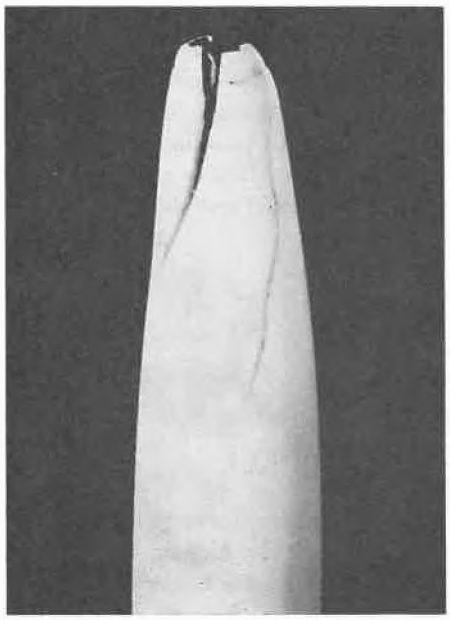

Abb. 15. Kugelschreiberspitze aus Acetylcellulose mit «Spannungsrißkorrosion», hervorgerufen durch Schreibflüssigkeit und innere Spannungen

Wasserstoff wirkt versprödend und liefert die Voraussetzungen für den von der Kerbrißtheorie postulierten Mechanismus.

5.3.3 *Synthese beider Theorien*

SWANN und NUTTING[21] haben die Rißausbreitung bei Spannungsrißkorrosion an rostfreiem Stahl in heißen konzentrierten Chloridlösungen elektronenmikroskopisch verfolgt. Ihre Feststellungen führen zum Schluß, daß hier sämtliche oben diskutierten Faktoren wechselweise zur Wirkung kommen:

1. Rißbildung im Schutzfilm durch mechanische Zugspannungen und Bloßlegung der freien Legierungsoberfläche, entsprechend Abb. 13a und b.
2. Unvollständige Ausheilung des Schutzfilmes und Durchdringung desselben durch die Chloridionen.
3. Eindringen der Korrosion durch Chlorid entlang anodischer Pfade, transkristallin entlang kristallographischer Vorzugsrichtungen. Die anodischen Pfade haben die Gestalt verzweigter Tunnels, welche untereinander verbunden sind und Korrosionsprodukte enthalten (Abb. 16).
4. Aufreißen des derart unterminierten Kristalls entlang der vorgebildeten Kerben unter dem Einfluß der mechanischen Spannungen.

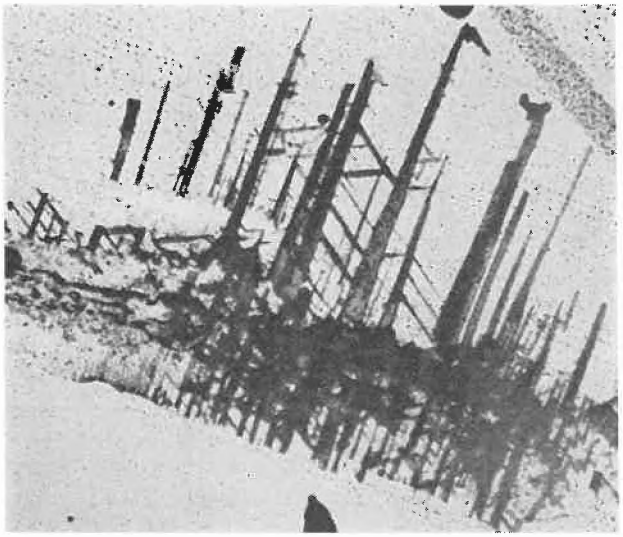

Abb. 16. EM-Abdruckbild transkristallin wachsender Korrosionstunnels in rostfreiem Stahl (aus NIELSEN[22])

[21] P. R. SWANN und J. NUTTING, *J. Inst. Metals 88* (1960) 478.

6 Schlußbemerkungen

Das praktisch wichtige Gebiet des korrosiven Gefügezerfalls ist wissenschaftlich noch bei weitem nicht vollständig erforscht, trotz der großen Fortschritte, die in den letzten Jahren erzielt wurden.

Der lange gesuchte, allgemein gültige Mechanismus des Gefügeangriffs und insbesondere der Spannungsrißkorrosion scheint nicht zu existieren. Vielmehr ist die Anfälligkeit jedes einzelnen Systems dem Zusammenwirken einer Reihe spezifischer physikalischer, kristallographischer und chemischer Gegegebenheiten zuzuschreiben.

Die genaue Aufklärung dieser Prozesse im Einzelfalle ist die Voraussetzung für die wirksame Abwehr praktischer Schäden und Gefahren, welche heute noch durch den korrosiven Gefügezerfall hervorgerufen werden.

[22] N. A. NIELSEN, *Corrosion 20* (1964) 1042.