

# DER KORROSIONSWIDERSTAND, INSBESONDERE DIE KORROSIONSERMÜDUNG NITRIERTER TITANSTÄHLE

Von

M. TÖMÖRY

Institut für Mechanische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 1. September 1958)

## Einleitung

Die Erscheinung, daß Metalle infolge wiederholter Beanspruchung bei einer Spannung brechen, die beträchtlich kleiner ist als ihre Zugfestigkeit, wird als Ermüdung bezeichnet. Geschieht diese wiederholte Beanspruchung in einer Umgebung, die zur Korrosion des Metalles führt, ist die Verminderung der Werkstoffkenngrößen noch ausgesprochener. Diese Art des Schadhafwerdens ist als Korrosionsermüdung bekannt.

Werden Stähle in Abwesenheit korrodierender Medien bei atmosphärischer Temperatur wiederholten Beanspruchungen ausgesetzt, kann man ihre Ermüdungsgrenzen bestimmen. Die Ermüdungsgrenze entspricht jener maximalen Spannung, mit der man das Material durch eine beliebig große Anzahl von Lastspielen ohne jegliches Schadhafwerden belasten kann. Kurve »1« in Bild 1 zeigt in einer allgemeinen Form den Zusammenhang zwischen Spannung und Logarithmus der Lastspiele. Wird eine Waagrechte durch den Meßpunkt gelegt, der den nicht gebrochenen Probestab kennzeichnet, wird diese jene schräge Linie schneiden, die durch die Meßpunkte der gebrochenen Probestäbe gelegt werden kann, wobei die Waagrechte jene Spannung zeigt, die das gegebene Material — in der Theorie unendlich oft — erträgt.\*

Wird die Oberfläche des Metalles vor den wiederholten Beanspruchungen auf mechanischem oder chemischem Wege mit Kerben versehen, bleibt die allgemeine Form der Ermüdungskurve unverändert, wie dies aus Kurve »2« in Bild 1 erhellt. Stähle besitzen auch in gekerbtem Zustand eine gut definierte Ermüdungsgrenze, die Kurve hat also einen waagrechten Abschnitt, der aber beträchtlich tiefer zu liegen kommt als im Falle glatter Probestäbe. Im allgemeinen gilt die Feststellung, daß die Ermüdungsgrenze durch das Einkernen um so kleiner wird, je schärfer und tiefer die Kerben sind.

Im Falle der Korrosionsermüdung wird die Schärfe der Einwirkung unbegrenzt, der Kerb wächst im Verlauf der Beanspruchung ununterbrochen.

\* Im Falle von Stählen kann man in der Praxis schon aus  $10^7$  Lastspielen verlässliche Schlüsse ziehen.

Da die Kerben keine bestimmten Abmessungen besitzen, sich vielmehr während des Versuches verändern, ist auch keine bestimmte Ermüdungsgrenze zu erwarten, es gibt also keine Beanspruchung, die der Stahl mit Sicherheit in beliebiger Zahl ertragen könnte, d. h. die Kurve hat keinen horizontalen Abschnitt (Kurve »3« in Bild 1). Unter solchen Umständen kann man nicht

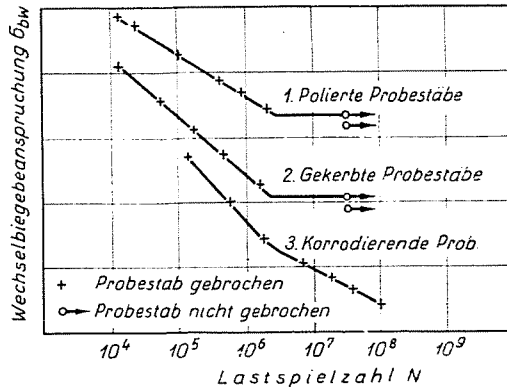


Bild 1. Wöhler-Kurven glatter, gekerbter und korrodierender Probestäbe

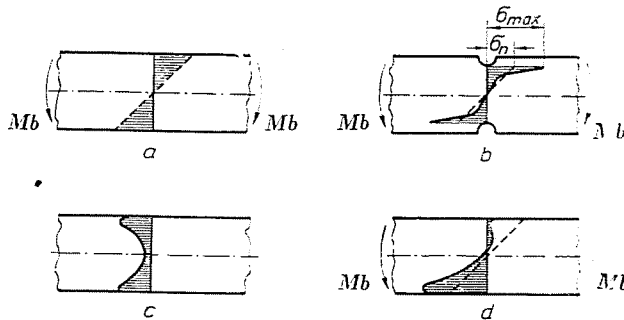


Bild 2. Spannungsverteilung beim Wechselbiegeversuch (a) in glatten, (b) in gekerbten Probestäben. Die inneren Druckspannungen (c) addieren sich mit der äußeren Last (d)

von einer Ermüdungsgrenze sprechen, sondern höchstens von einer Zeitfestigkeit, d. h. von einer Beanspruchung, die der Stahl durch eine gegebene — aber nicht beliebige — Anzahl von Lastspielen zu ertragen vermag.

Wie der größte Teil der an der Luft durchgeführten Ermüdungsversuche werden auch die meisten Korrosionsermüdungsversuche durch wiederholte Biegebeanspruchungen vorgenommen. Die zu untersuchenden Probestäbe werden im allgemeinen mit konstanter Geschwindigkeit unter Belastung zur Umdrehung gebracht, und da die Richtung der Biegekraft unverändert bleibt, entstehen im Material während je einer Umdrehung abwechselnd Zug- und Druckspannungen. Die maximale Spannung entsteht am Rande

des Probestabes, die Spannung wird nach der Mitte zu immer kleiner und ist in der mittleren, sogenannten neutralen Faser gleich Null (Bild 2/a).

Werden gekerbte Probestäbe einer Biegewechselbeanspruchung ausgesetzt, hört die gleichmäßige Verteilung der Spannung auf; sie wächst bei den Kerben sprunghaft an und die so entstehende Spannungsspitze  $\sigma_{\max}$  wird viel größer als die Nennspannung  $\sigma_n$ , die unter Voraussetzung einer gleichmäßigen Spannungsverteilung für den durch die Einkerbung verminderten Querschnitt errechnet werden kann (Bild 2/b).

### Der Mechanismus der Korrosionsermüdung

Die meisten Metalle schützt man vor der Korrosion, indem man auf Oberfläche eine sehr dünne Oxydschicht entstehen läßt, deren Festigkeit und fehlerfreier Zusammenhang den Korrosionswiderstand des Metalles bestimmt. Kann jedoch das korrodierende Medium diese Schutzschicht durchdringen, beginnt der Korrosionsangriff und es entstehen kleine Risse. Die Schicht wird sich aber unverändert erneuern wollen, was — gepaart mit der Entstehung unlöslicher Korrosionsprodukte —, zur Verminderung oder zum Ausbleiben des Einflusses der Korrosion führt.

Wird der korrodierte Stoff einer Wechselspannung ausgesetzt, dann wird die Schutzschicht an der Oberfläche durch die Zugspannungen wiederholt aufgerissen und die Korrosionsprodukte ergießen sich ständig aus den Rissen der Schicht, was die Verminderung des Ausmaßes des korrosiven Angriffes verhindert. Von dem Zeitpunkte an, da der Korrosionsriß entstanden ist, erhöht sich örtlich wegen des spannungsaufhäufenden Einflusses des Risses auch die Zugspannung sehr beträchtlich. Die Vergrößerung der Spannung verstärkt den korrosiven Angriff, was zur viel rascheren Zerstörung des Metalles führt.

Die Form der Risse, die im Falle einer Korrosionsermüdung entstehen, weicht von derjenigen ab, die die Korrosion allein verursacht. Sind keine periodisch wechselnden Spannungen vorhanden, rundet sich der Riß in der Tiefe ab, der Einfluß wird also auf einer verhältnismäßig größeren Fläche der Höhlung annähernd gleichmäßig. Gesellt sich jedoch zur Korrosion eine Wechselspannung, ist die Art des Schadhafwerdens ganz anders, der Einfluß der Korrosion zeigt sich am stärksten an der Wurzel des Risses, wo die Spannung ihr Maximum erreicht. Der Riß nimmt also, während er mehr und mehr in das Metall eindringt, sehr leicht eine schmale, scharfe Form an. Das Wachsen des schmalen Risses hat einen ausgesprochen transkristallinen Charakter und scheint mit dem Abgleiten der Metallkristalle im Zusammenhange zu stehen, das entsteht, wenn sich das Metall unter dem Einfluß der Wechselspannungen verformt [1]. Das Abgleiten ist an der Wurzel des Risses, wo

sich die Spannungen konzentrieren, am intensivsten. Das Metall ist entlang der Abgleit-Grenzflächen stark zersetzt, ein Film vermag sich nicht zu bilden, es befindet sich somit hinsichtlich eines selektiven Korrosionsangriffes in einem idealen Zustand. Schließlich wird der Punkt erreicht, bei dem die Spannungsanhäufung an der Wurzel des schmalen Risses intensiv genug ist, daß die örtliche mechanische Überlastung zum Zerreißen der Abgleitgrenzflächen führt; in diesem Fall setzt sich das transkristalline Schadhafwerden auch dann fort, wenn der Einfluß der Korrosion aufhörte. Schließlich kommt es zum vollständigen Bruch, wenn der übriggebliebene, unbeschädigte Querschnitt zum Ertragen der verwendeten Last nicht mehr ausreicht.

Aus den bisherigen Ausführungen erhellt klar, daß eine wiederholte Zugbeanspruchung wegen des Aufreißen der Schutzschicht sehr nachteilig ist, im weiteren hingegen ist die Zugspannungsspitze an der Wurzel des entstandenen Risses die Ursache des weiteren Schadhafwerdens. Die Schutzschichten können Druckspannungen ohne Aufreißen ertragen, auch ist die Druckspannungsspitze bei einem eventuellen Einkerbigen viel weniger gefährlich, da die Druckfestigkeit der Stähle viel größer ist als ihre Zerreißfestigkeit. Als besonderer Vorteil wirkt sich der Umstand aus, daß sich die Poren, die Risse an der Oberfläche auf den Einfluß der Druckspannungen schließen, wodurch verhindert wird, daß das korrodierende Medium tiefere Kerben verursacht. Druckspannungen vermindern also auch in der Form von Eigenstressungen die Gefahr der Korrosionsermüdung. Demnach sind alle technologischen Verfahren, die zu Druckeigenstressungen führen, sehr vorteilhaft, da sie zusammen mit der äußeren Last die gefährlichen Zugspannungen vermindern, während die vergrößerten Druckspannungen durch den Stahl gut ertragen werden (Bild 2/c, d). Hinsichtlich der Korrosion sind die vergrößerten Druckspannungen sogar ausgesprochen vorteilhaft.

### Die Ermüdungsgrenze von Stählen

Die Ermüdungsgrenze, gemessen an glatten, polierten Stahlprobestäben, wächst — wie aus Bild 3 ersichtlich [2] — bis zu einer Zerreißfestigkeit von ungefähr  $150 \text{ kg/mm}^2$  verhältnismäßig mit der Zerreißfestigkeit. Im normalen Falle beträgt die Ermüdungsgrenze ungefähr die Hälfte der Zerreißfestigkeit [3]. Werden jedoch eingekerbte Stahlprobestäbe untersucht, findet man nur einen geringfügigen Unterschied zwischen der Ermüdungsgrenze weicher Stähle geringer Festigkeit und derjenigen hochfester vergüteter Stähle, was darauf zurückzuführen ist, daß sich mit der Vergrößerung der Zerreißfestigkeit auch die inneren Spannungsaufhäufungen bei den Kerben erhöhen, der Stahl somit »kerbempfindlicher« wird, wobei sich die Ermüdungsgrenze stärker vermindert als bei den weichen Stählen. Da der Einfluß der Korrosion als ein

äußerst scharfer Kerb aufgefaßt werden kann, lassen sich diese Überlegungen auch auf die Korrosionsermüdung übertragen. Unter Zugrundelegung einer Lastspielzahl von  $10^7$  ertragen im allgemeinen Kohlenstoffstähle, schwach legierte Stähle sowie die weichen bzw. vergüteten Stähle im Leitungswasser ungefähr  $14 \text{ kg/mm}^2$  und in Salzwasser ungefähr  $7 \text{ kg/mm}^2$ . Vom Standpunkte der Korrosionsdauerfestigkeit aus gesehen, erreicht man nicht viel, wenn man

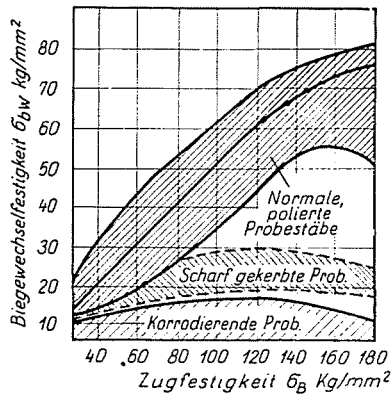


Bild 3. Ermüdungsgrenze von Stählen in Abhängigkeit von der Zerreißfestigkeit für gekeimte und korrodierte Probestäbe

die Zerreißfestigkeit erhöht, bzw. die Kohlenstoffstähle mit schwach legierten Stählen austauscht.

### Der Oberflächenschutz gegen Korrosionsermüdung

Da man nicht immer solche Metalle finden kann, die sowohl wiederholten Beanspruchungen, als auch zugleich korrosiven Einwirkungen sehr gut widerstehen, erscheint es zweckmäßig, die hochfesten Stähle, die über entsprechend große Ermüdungsgrenzen verfügen, mit korrosionsfesten Überzügen zu versehen. Diese Überzüge müssen folgenden Anforderungen gerecht werden:

1. Der Überzug muß gut an das Grundmetall haften und Verformungen ertragen, die auch vom Grundmetall ohne Risse oder Bruch ertragen werden können.
2. Er muß sich dem Grundmetall gegenüber anodisch vertragen; ist er kathodisch, muß er undurchdringlich sein.
3. Er darf die an der Luft gemessene Ermüdungsgrenze des Grundmetalles nicht vermindern.

Überblickt man die korrosionsfesten Überzüge hinsichtlich ihres Einflusses auf die Ermüdungsgrenze, läßt sich zunächst feststellen, daß die Hart-

chromschichten nicht frei von Haarrissen sind ; außerdem bleiben im Überzug Zugspannungen zurück, so daß die Ermüdungsgrenze durch Chromieren auf 65—70% derjenigen des Grundmetalles vermindert wird [4]. Nickelüberzüge verfügen gleichfalls über innere Zugspannungen, die die Ermüdungsgrenze um 25—45% vermindern [5]. Kadmium [6] und Kupferüberzüge sind frei von inneren Zugspannungen, so daß sie die Ermüdungsgrenze des Grundmetalles kaum beeinflussen, der Korrosion gegenüber aber keinen vollkommenen Schutz bieten [7]. Galvanische Zinküberzüge haben kaum einen Einfluß auf die Ermüdungsgrenze [5], das Feuerverzinken vermindert jedoch die Ermüdungsgrenze wegen des spröden Charakters des Überzuges bedeutend, solche Überzüge dürfen also Wechselbeanspruchungen nicht ausgesetzt werden [8]. Für die Vergrößerung der Ermüdungsgrenze bzw. der Korrosionsermüdung von Stählen ist dagegen das Nitrieren derselben äußerst vorteilhaft [9].

### Nitrieren

„Stähle pflegt man meist zur Vergrößerung der Verschleißfestigkeit zu nitrieren, da hierbei auf der Oberfläche des Stahles eine harte, verschleißfeste Schicht entsteht. Das Nitrieren wird auch zur Verbesserung des Korrosionswiderstandes verwendet. Beim Nitrieren werden Stähle, die besondere, nitridbildende Legierungselemente, wie Cr, Al, Mo und V, enthalten, dissoziierenden Ammoniakgasen bei einer Temperatur von 500—600° C während 10 bis 100 Stunden ausgesetzt. Während dieser Zeit diffundiert der atomare Stickstoff, der bei der Zersetzung des Ammoniaks entsteht, in die Oberfläche des Stahles und bildet mit den vorhandenen Legierungselementen stabile Nitride von hoher Härte, die in fein disperser Form vorliegen und somit der ganzen Schicht eine große Härte verleihen. Gleichzeitig entstehen Eisennitride, die jedoch keine beträchtliche Verbesserung der Oberflächenhärte des Stahles zur Folge haben. Die Anwendung von nitrierten Chrom-Aluminium-Molybden-Stählen bietet eine Reihe technologischer Vorteile, die erforderliche große, durchschnittlich 50 Stunden betragende Zeitspanne des Nitrierens setzt ihr jedoch Grenzen. Zur Erzielung einer tieferen Schicht braucht man natürlich eine noch längere Zeit. Ihre Anwendung beschränkte sich deshalb hauptsächlich auf Gebiete, auf denen auch eine dünnere Schicht genügt, und eher Verschleißfestigkeit verlangt wird. Obzwar das Nitrieren die Ermüdungsgrenze besonders in gekerbtem Zustande beträchtlich erhöht, konnte es sich hier nicht durchsetzen, da zur Erhöhung der Ermüdungsgrenze relativ größere Schichtdicken notwendig sind. Nach dem Nitrieren verbleiben im Werkstücke Druckspannungen, was besonders im Falle von gekerbten Proben auf die Erhöhung der Ermüdungsgrenze vorteilhaft zur Geltung kommt.

Nitrierte Stähle zeigen einen guten Korrosionswiderstand in Leitungswasser, in überhitztem Dampf, in alkalischen Lösungen und an der Luft [10].

Da bei Maschinenbauteilen im allgemeinen außer dem Korrosionswiderstand auch andere Erfordernisse — z. B. Verschleißfestigkeit — zu erfüllen sind, hat das längere Zeitspannen bedingende Nitrieren, das zur Erfüllung dieser weiteren Erfordernisse notwendig ist, auch eine weitere Verbreitung des korrosionsfesten Nitrierens (das an und für sich nur eine kürzere Zeitspanne beansprucht) verhindert.

Im Jahre 1955 meldete DR. L. GILLEMOT die titanlegierten nitrierbaren Stähle zum Patent an [11], deren großer Vorzug darin besteht, daß zu ihrem Nitrieren nur eine kurze Zeitspanne benötigt wird. Eine gegebene Schichtstärke kann innerhalb  $\frac{1}{10}$  jener Zeitspanne hergestellt werden, die bei den als klassisch geltenden nitrierbaren Chrom-Aluminium-Molybden-Stählen erforderlich war. Die in der Praxis üblichen Schichtdicken können innerhalb 5 Stunden erzielt werden. Die Eigenschaften der Nitrierschicht nitrierbarer Titanstähle werden durch das Verhältnis  $Ti/C$  bestimmt. Alle Stähle, bei denen  $Ti/C < 4$ , lassen sich unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung auf eine relativ kleine Härte nitrieren. Die maximale Härte der Schicht beträgt in diesem Falle ungefähr 550 HV und vermindert sich gegen die Mitte zu. Die Verwendung dieser Stähle scheint hauptsächlich zur Erhöhung der Ermüdungsgrenze zweckmäßig zu sein. Wird das Verhältnis  $Ti/C$  in einer Stahlsorte größer als 4, so wird die Härte der Nitrierschicht besonders groß und erhöht sich proportional dem Verhältnis  $Ti/C$ . Bei einem Verhältnis  $Ti/C = 20$  erreicht z. B. die Härte der Schicht 1400 HV. Die Härte ist in der gesamten Außenschicht gleichmäßig und vermindert sich gegen die Mitte zu sprunghaft. Solche Stähle wären hauptsächlich auf Gebieten zu verwenden, auf denen eine große Verschleißfestigkeit gefordert wird.

Wie GILLEMOT im Jahre 1957 mitteilte [12], ist die Ermüdungsgrenze nitrierter glatter Probestäbe aus Titanstählen mit  $Ti/C < 4$  dieselbe, wie jene hochfester vergüteter Stähle, liegt jedoch in stark gekerbten Probestäben um 50% höher als die entsprechende Ermüdungsgrenze vergüteter Stähle.

Der Zweck der hier beschriebenen Versuche war die Untersuchung der Korrosionsermüdungseigenschaften von Titanstählen mit einem  $Ti/C < 4$ , ferner die Prüfung dessen, ob die nitrierten Kohlenstoffstähle, Chrom-Aluminium-Molybden-Stähle und die nitrierten Titanstähle mit verschiedener Zusammensetzung hinsichtlich der Korrosion einander gleichwertig sind.

### Versuchsmaterial

In Tabelle I ist der Kohlenstoff- bzw. Legierungsgehalt des Versuchsmaterials zusammengestellt; außerdem zeigt sie, welche Schichthärte und Schichtdicke mit dem 5 Stunden währenden Nitrieren des gegebenen Stahles bei 600° C (bei einem 80%igen Zersetzungsgrad des Ammoniaks) erzielt werden kann. Einer der Kohlenstoffstähle war ein weicher Stahl mit niedrigem Kohlen-

Tabelle I

Zusammensetzung und Nitrierbarkeit des Versuchsmaterials sowie Härte und Stärke der Nitrierschicht

Nr	C %	Ti %	Ti/C	Sonstige Legierungselemente			Bei 600° C durch 5 Stunden lange Nitrieren erzielbare	
							Schichtstärke HV	Schichtstärke mm
C10	0,11	—	—	—			240	—
C45	0,48	—	—	—			270	—
515	0,23	0,54	2,35	—			550	0,7
518	0,14	0,92	6,57	—			800	0,72
536	0,11	1,50	13,6	—			1100	0,6
38XMIOA	0,38	—	—	Cr	Al	Mo	1050	0,25
				1,4	0,9	0,24		

stoffgehalt, der andere, mit C45 bezeichnete, ein üblicher Maschinenbaustahl. Ihre Härte kann durch Nitrieren nur geringfügig gesteigert werden, man kann also schwer von einer Schichtdicke sprechen. Die Tabelle enthält außerdem drei verschiedene Titanstähle, mit steigendem Verhältnis Ti/C, ferner einen nitrierbaren Chrom-Aluminium-Molybden-Stahl, der den sowjetrussischen Normen entsprechend als 38XMIOA bezeichnet und in Ungarn auch verwendet wird. Letzterer Stahl kann erst nach 50 Stunden mit einer Schichtdicke von 0,7 mm versehen werden, da sich die Diffusion mehr und mehr verlangsamt.

Die Ermüdungsversuche in korrosiven Medien wurden mit dem mit 515 bezeichneten Titanstahl durchgeführt, dessen Titangehalt sehr niedrig ist (0,53%), während das Verhältnis Ti/C 2,35 beträgt. Auf diesem Stahl kann man mit einer 5 Stunden dauernden Behandlung bei einer Temperatur von 600° C, bei einem 80%igen Zersetzungsgrad des Ammoniaks eine Schichtstärke von 0,7 mm und eine maximale Härte von 550 HV an der Außenschicht des Stückes erreichen. Die Härte der Schicht wird gegen die Mitte zu stetig kleiner.

### Messung der inneren Spannungen

Vor der Durchführung der Ermüdungsversuche wurden die nach obigem Verfahren nitrierten Titanstahl-Probestäbe vom Typ 515 im Institut für Mechanische Technologie einer Messung der inneren Spannungen nach dem Röntgenrückstrahlverfahren unterzogen, die entscheiden sollte, in welchem Maße in diesem Stahl, der relativ nur zu einer kleineren Härte nitriert werden kann, jene inneren Druckspannungen zurückbleiben, die die Korrosionsermüdung so günstig beeinflussen.

Für die Zwecke der Röntgenrückstrahlungsmessungen wurden aus dem Titanstahl 515 zylindrische Probestäbe mit einem Durchmesser von 14 mm und



einer Länge von 30 mm hergestellt, da die später zu verwendenden Korrosionsermüdungs-Probestäbe gleicher Festigkeit einen größten Durchmesser von 14 mm hatten. Dieser Probestab wurde unter den gleichen Umständen nitriert wie die Ermüdungsprobestäbe. Die Messung der inneren Spannungen erfolgte nach dem Duplex-Verfahren, mit einer Kobalt  $K\alpha$ -Strahlung und einer Blende von 0,8 mm. Die Röhrenspannung betrug 40 kV, Stromstärke 10 mA, Exposition 15 mAh. Der Objekt—Film-Abstand betrug 50 mm, die Einspannung erfolgte in einem Schlitten.

Die Aufnahmen wurden entlang der Diagonale des Querschnittes, in Abständen von 2 mm durchgeführt.

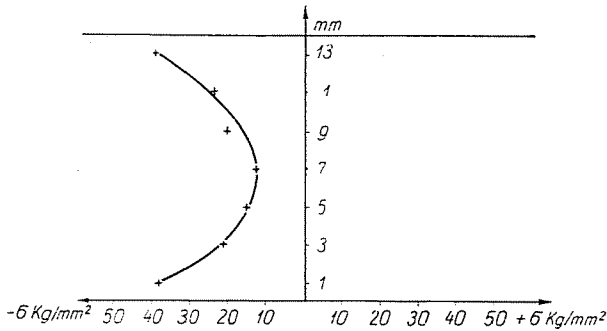


Bild 4. Verteilung der inneren Spannungen in einem nitrierten Titanstahlprobestab

Die Verteilung der inneren axialen Spannungen im Querschnitt, die nach dem Nitrieren zurückbleiben, ist aus Bild 4 ersichtlich. Am Rande des Stückes erreichen die Druckspannungen eine Größe von 40 kg/mm<sup>2</sup>. Die Druckspannungen vermindern sich gegen die Mitte zu, erreichen aber auch in der Mitte nicht den Nullwert.

Diese inneren Druckspannungen sind darauf zurückzuführen, daß sich beim Nitrieren das spezifische Volumen der Schicht vergrößert. Wie bekannt, sind die inneren Druckspannungen hinsichtlich der Korrosionsermüdung sehr günstig zu bewerten.

### Die Korrosionsermüdungsversuche

Die Korrosionsversuche wurden mit einer Wechselbiegeermüdungsmaschine Bauart Amsler durchgeführt, u. zw. an Probestäben gleicher Festigkeit. Die Drehzahl betrug bei den Versuchen 1000 U/min. Bei Korrosionsermüdungsversuchen — im Gegensatz zu Ermüdungsversuchen, die an der Luft durchgeführt werden —, beeinflusst die Drehzahl die Versuchsergebnisse weitgehend, da bei einer gegebenen Lastspielzahl von diesem Faktor die Zeit

abhängt, während der die Probestäbe dem korrodierenden Mittel ausgesetzt sind. Bei einer größeren Drehzahl liegt die Korrosionsermüdungsgrenze entsprechend höher. Das korrodierende Mittel wurde in einem schmalen Strahl der Oberfläche des beanspruchten Probestabes zugeführt. Die Ermüdungsversuche wurden mit Probestäben von Titanstahl 515 durchgeführt, die teilweise nicht nitriert und teilweise nitriert waren. Das Nitrieren erfolgte bei einer Temperatur von  $600^{\circ}\text{C}$ , während 5 Stunden, bei einem 80%igen Zersetzungsgrad des Ammoniaks.

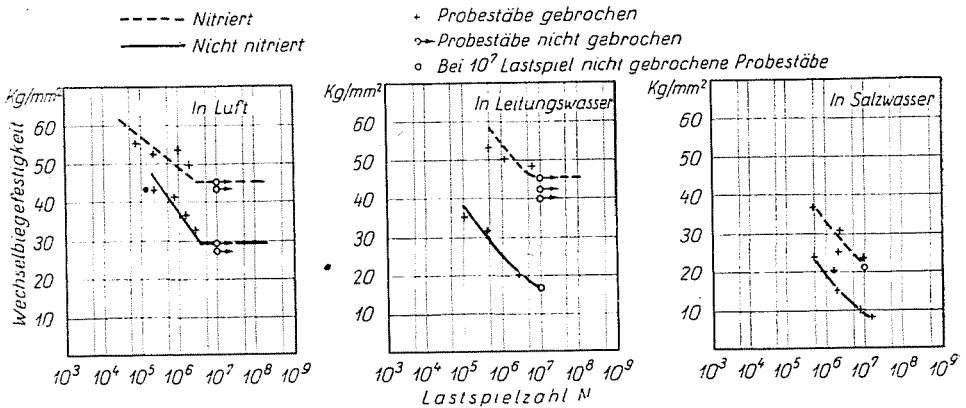


Bild 5. Ermüdungskurven nitrierter und un behandelter Titanstahlprobestäbe an der Luft in Leitungswasser und Salzwasser

Von beiden Gruppen der Probestäbe wurden Wöhler-Kurven aufgenommen, u. zw. an der Luft, im Budapester Leitungswasser und in einer 3%igen NaCl-Lösung.

Die Ergebnisse der Ermüdungsversuche sind in Bild 5 zusammengestellt. Die Ermüdungsgrenze des un behandelten Titanstahles beträgt an der Luft (für polierte Probestäbe)  $29\text{ kg/mm}^2$ , diejenige des nitrierten  $45\text{ kg/mm}^2$ . In Leitungswasser ertrug der un behandelte Stahl eine Belastung von  $17\text{ kg/mm}^2$  bei einer Lastspielzahl von  $10^7$ , wenn man aber den Probestab betrachtet (Bild 6), so sieht man, daß dessen Oberfläche vollständig korrodierte, so daß also der Bruch früher oder später unbedingt eingetreten wäre. Im nicht nitrierten Zustand kann man also nicht einmal in Leitungswasser von einer Ermüdungsgrenze sprechen. Die Ermüdungsgrenze der nitrierten Probestäbe erreicht in Leitungswasser  $45\text{ kg/mm}^2$ , entspricht also derjenigen an der Luft. Salzwasser gegenüber bietet das Nitrieren keinen vollkommenen Schutz, obzwar der nitrierte noch immer besser ist, als der un behandelte Stahl. Im nicht nitrierten Zustand erfolgte der Bruch bei einer Belastung von  $8\text{ kg/mm}^2$  bei 12 Millionen Lastspielen. Der nitrierte Probestab ertrug in einer 3%igen NaCl-Lösung eine Belastung von  $21\text{ kg/mm}^2$  bei  $10^7$  Lastspielen.

Es erscheint interessant, diese Ergebnisse mit einigen Angaben über die Korrosionsermüdung von Stählen zu vergleichen, die in der Literatur aufzufinden sind [13]. Tabelle II enthält Unterlagen für Kohlenstoffstahl, weichen

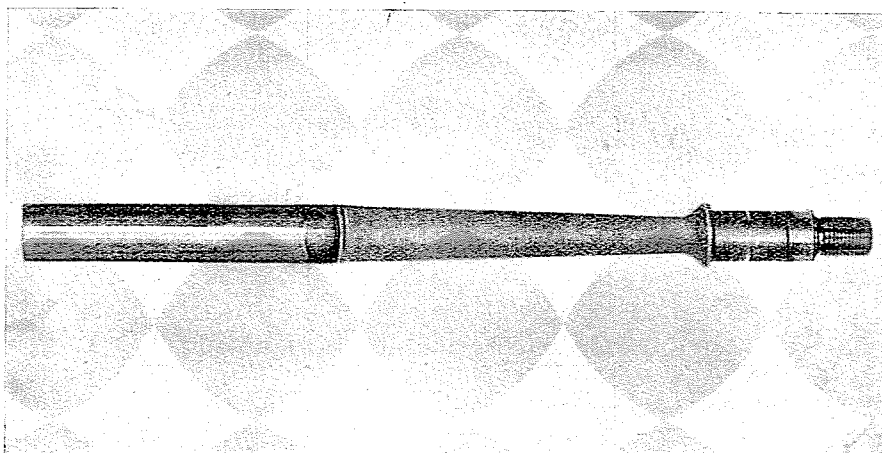


Bild 6. Ein nicht nitrierter Titanstahl-Ermüdungsprobestab nach einer Belastung mit  $17 \text{ kg/mm}^2$  mit  $10^7$  Lastspielen in Leitungswasser

Tabelle II

Korrosionsermüdungsgrenzen verschiedener Stähle in Leitungswasser und Salzwasser  
(Lastspielzahl  $10^7$ , 1,450 U/min).

Nr.	Zusammensetzung, %				Zustand	Zugfestigkeit kg/mm <sup>2</sup>	Dauerfestigkeit in Luft kg/mm <sup>2</sup>	Korrosionsdauerfestigkeit kg/mm <sup>2</sup>	
	C	Ni	Cr	Ti				in Leitungswasser	in Salzwasser
1.	0,49	—	—	—	weich gegläht	58	24	16	—
2.	0,49	—	—	—	vergütet	78	37	14	—
3.	0,52	5,4	—	—	weich gegläht	85	38,5	14,7	—
4.	0,52	5,4	—	—	vergütet	93	46	13,3	—
5.	0,11	—	11,8	—	weich gegläht	56	29	23,5	9,8
6.	0,16	8,2	17,3	—	—	87	35	35	17,5
7.	0,45	28,2	8,4	—	weich gegläht	79	40,5	29,5	14
8.	0,23	—	—	0,54	nitriert	—	45	45	21

und vergüteten, nickellegierten Konstruktionsstahl, ferritischen Chromstahl, für austenitischen, säurebeständigen Cr-Ni-Stahl vom Typ 18/8, für stark mit Ni legierten Stahl und schließlich für nitrierten Titanstahl. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Verwendung hochfester vergüteter oder legierter Stähle hinsichtlich der Korrosionsermüdung keine besonderen Vorteile bietet, es sei

denn, daß die Auflegierung eine Korrosionsbeständigkeit sichert. Allein die Ermüdungsgrenze des säurebeständigen 18/8 Stahles bleibt in Leitungswasser unverändert, in Salzwasser jedoch bietet auch dieser Stahl keine vollkommene Sicherheit. Die nitrierten Titanstähle besitzen, ebenso wie der säurebeständige Stahl, an der Luft und im Leitungswasser dieselben Ermüdungsgrenzen, ihr absoluter Wert liegt jedoch um rund 30% höher, als jener des säurebeständigen Stahles. In Salzwasser bietet auch der nitrierte Titanstahl keinen entsprechenden Schutz. Die in Wasser gemessene Ermüdungsgrenze der nitrierten Cr-Al-Mo-Stähle stimmt mit der an der Luft gemessenen überein, jedoch spricht die längere Zeitspanne, die zum Nitrieren dieser Stähle benötigt wird, eher für die Verwendung nitrierter Titanstähle.

### Vergleich der Korrosionsbeständigkeit der nitrierten Titanstähle, der Kohlenstoffstähle und der Cr-Al-Mo-Stähle

Die untersuchten sechs Stähle (Tabelle I) — d. h. zwei verschiedene Kohlenstoffstähle, drei Titanstähle und ein Cr-Al-Mo-Stahl — wurden auch hinsichtlich der Oberflächenkorrosion untersucht, ob wohl gewisse Unterschiede aufzufinden wären. Laut MINKJEWITSCH und FINKELSTEIN [10] stimmen die Versuchsergebnisse in Leitungswasser für nitrierte Cr-Al-Mo-Stähle und nitrierte Kohlenstoffstähle überein. Angaben bezüglich der nitrierten Titanstähle sind natürlich nicht bekannt, es erschien also zweckmäßig, Vergleichsversuche mit diesen sowie mit nitrierten Kohlenstoffstählen und Cr-Al-Mo-Stählen durchzuführen. Für die Auswahl der verwendeten korrodierenden Medien war maßgebend, daß die nitrierten Stähle nach Literaturangaben in Leitungswasser, überhitztem Dampf, alkalischen Lösungen und auch in anderen Medien einen guten Korrosionswiderstand besitzen. In Seewasser zeigen die nitrierten Stähle zwar eine mehrfach bessere Korrosionsfestigkeit als die nicht nitrierten, dennoch bietet das Nitrieren keinen sicheren Korrosionsschutz gegenüber

Tabelle III

Korrosionsbeständigkeit nitrierter Kohlenstoffstähle, von Cr-Al-Mo-Stahl und von Titanstählen in Leitungswasser

Nr.	Erste Anzeichen des Rostens nach Tagen	Gewichtsänderung g/cm <sup>2</sup>	Potential, Volt
C10	12	+0,0005	-0,015
C45	11	+0,0003	-0,010
515	—	+0,00015	+0,05
518	—	+0,00015	+0,05
536	—	+0,00012	+0,18
38XMfOA	—	0,0000	+0,16

Salzwasser. In Säuren und Säurelösungen sind die nitrierten Stähle unbeständig und gehen rascher zugrunde, als die nicht nitrierten.

Die Versuche wurden also in Leitungswasser, in nasser, warmer Tropenkammer und in Salzsprühnebel durchgeführt. Die Probestäbe laut Tabelle I wurden einheitlich bei 600° C, 5 Stunden lang nitriert, bei einem D = 80%. Ein flacher Oberflächenteil der Probestäbe wurde vor dem Nitrieren poliert. Die Versuche zeigten folgenden Ergebnisse.

### Versuche in Leitungswasser

Die Ergebnisse der Versuche in Leitungswasser sind in Tabelle III zusammengefaßt. Die Probestäbe aus C10- und C45-Stahl zeigten neben dem Loch, wo sie aufgehängt waren, nach dem 11. bzw. 12. Tage Spuren des Rostens. An den anderen Probestäben war ein Rosten selbst nach 90 Tagen nicht bemerkbar. Es sei hier bemerkt, daß dieselben Stähle ohne Nitrieren schon nach 2—3 Stunden unter denselben Umständen im Budapester Leitungswasser stark rosteten. Das Potential der nitrierten Probestäbe wurde nach einer 20tägigen Aussetzdauer in Leitungswasser mit einer Kalomel-Elektrode gemessen. Die Messung der Spannung erfolgte mit einem Röhrenvoltmeter. Die nitrierten Kohlenstoffstähle gaben der Wasserstoffelektrode gegenüber schwach negative Werte, die Titanstähle mit kleinem Ti-Gehalt schwach positive, schließlich der nitrierte Stahl 536 mit 1,5% Ti-Gehalt einen Wert von +0,18 V. Das an dem nitrierten 38XMIOA-Stahl in Leitungswasser gemessene Potential von +0,16 V zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Meßwert +0,15 V von RJABTSCHENKOW und JAHNINA [10].

### Versuche in der Salzsprühkammer

Diese Versuche wurden in der Salzsprühkammer des Ungarischen Forschungsinstitutes für NE-Metalle durchgeführt. Sämtliche Probestäbe verblieben bis zu 10 Tagen fehlerfrei. Nach 10 Tagen begann das Rosten des Cr-Al-Mo-Stahles. Nach 14 Tagen begannen auch die C10- und C45-Stähle schwach zu rosten, aber nur an den ungleichmäßig bearbeiteten Stellen. Die nitrierten 515- und 518-Titanstähle zeigten nach 2 Wochen keine Spuren des Rostens in der Salzsprühkammer.

### Versuche in der Tropenkammer

Die Versuche unter tropischen Umständen wurden in der nassen, warmen Tropenkammer der Beloianis-Werke für Nachrichtenwesen durchgeführt. Die Kammer wies eine Temperatur von 45° C und eine relative Luftfeuchtigkeit von 96% auf. Die C10- und C45-Stähle zeigten nach 2 bzw. 6 Tagen ein

geringes Rosten. Die nitrierten Titanstähle und Cr-Al-Mo-Stähle rosteten nicht einmal nach 10 Wochen. Nach diesem Zeitpunkt wurden die Versuche abgebrochen. Die nicht nitrierten Stähle rosteten bereits nach 6 Stunden punktförmig.

### Mikroskopische Untersuchungen

Bekanntlich ist die Korrosionsfestigkeit der nitrierten Stähle der äußersten, stickstoffreichsten  $\epsilon$ -Phase zu verdanken. Diese Phase wird auch als weiße Phase bezeichnet, da sie unter dem Mikroskop — nach einer Ätzung

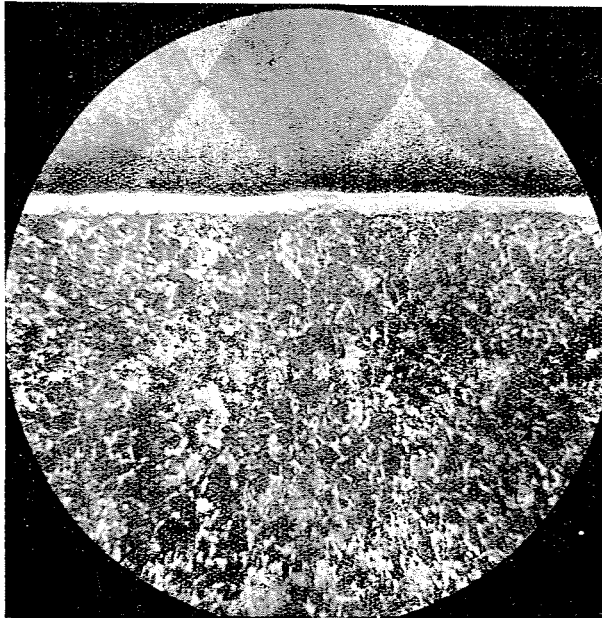


Bild 7. Struktur der Nitrierschicht des C45-Stahles. Vergrößerungsverhältnis 100. Ätzung in einer 3%igen alkoholischen Salpetersäurelösung

in Salpetersäure — in weißer Farbe erscheint. Innerhalb der  $\epsilon$ -Phase findet sich die  $\gamma'$ -Phase (Stickstoff-Austenit), die dunkel geätzt wird und deren Korrosionswiderstand beträchtlich kleiner ist.

Es ist interessant nachzuprüfen, ob an den hier untersuchten, unter gleichen Umständen nitrierten Stählen die sogenannte weiße Schicht dieselbe Stärke hat, da dieser Umstand die spätere Bearbeitbarkeit der gegen Korrosion nitrierten Bestandteile stark beeinflusst.

Bild 7 zeigt die Struktur der nitrierten Schicht eines C45-Kohlenstoffstahles in einer 100fachen Vergrößerung. Die Stärke der weißen Schicht beträgt 0,028 mm.

Bild 8 zeigt die Struktur der nitrierten Schicht des 38XM10A Stahles. Die Stärke der weißen Phase ist hier 0,133 mm.

Auf Bild 9 ist die Struktur der nitrierten Schicht des Titanstahles 515 zu sehen. Die Stärke der weißen Schicht ist — ebenso wie beim Cr-Al-Mo-Stahl — gleich 0,133 mm.

Schließlich ist auf Bild 10 die nitrierte Schicht des Titanstahles 536 mit großem Verhältnis Ti/C dargestellt. Die ganze 0,6 mm starke Schicht ist von homogener Struktur, was es wahrscheinlich macht, daß die Schicht auch hin-

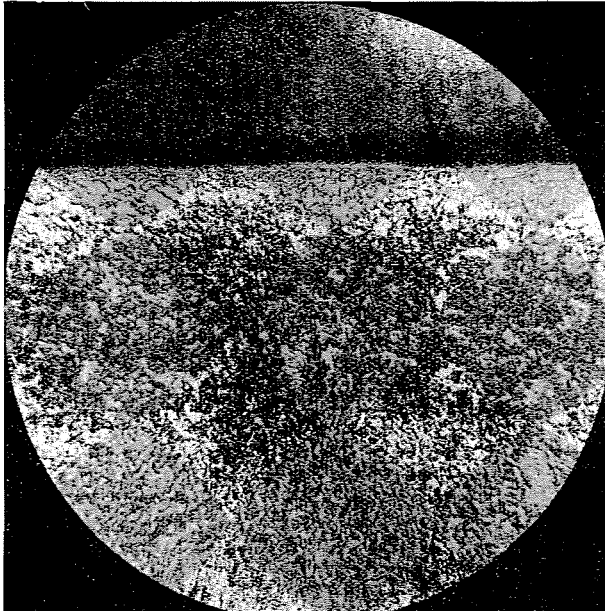


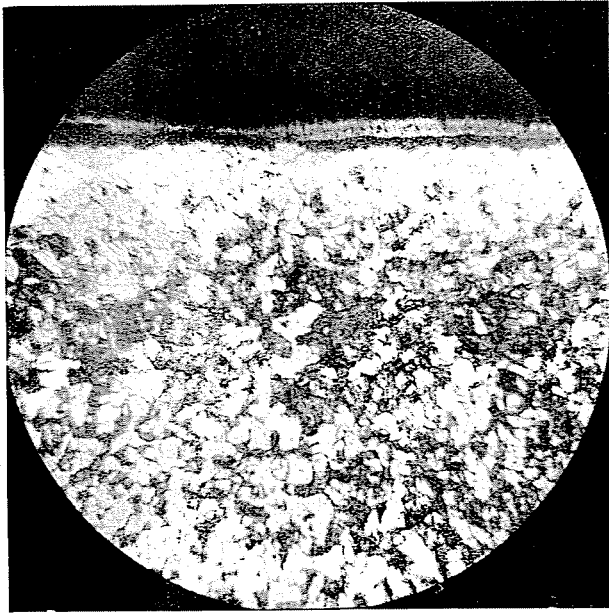
Bild 8. Struktur der Nitrierschicht des Cr-Al-Mo-Stahles. Vergrößerungsverhältnis 100.  
Ätzung in einer 3%igen alkoholischen Salpetersäurelösung

sichtlich des Korrosionswiderstandes homogen ist. Hier ist die  $\gamma'$ -Phase mit der kleineren Korrosionsfestigkeit nicht zu sehen. Alle Aufnahmen sind mit einer 100fachen Vergrößerung hergestellt.

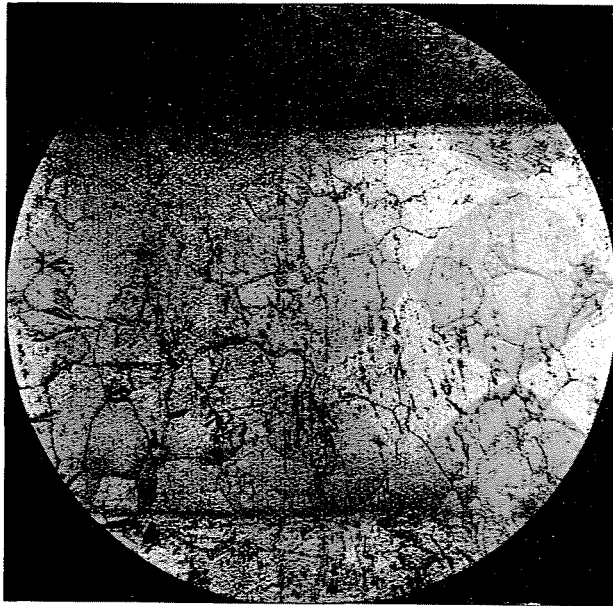
Um den Zusammenhang zwischen Struktur und Korrosionsfestigkeit zu prüfen, wurden in der nassen, warmen Tropenkammer mit folgenden Probestäben Versuche durchgeführt :

1. Nitrierte, hernach unbearbeitete Probestäbe.
2. Nitrierte und hernach polierte Probestäbe.
3. Nitrierte und hernach geschliffene Probestäbe.

Beim Schleifen wurde von dem Probestab aus C45-Stahl 0,03 mm, von den 515- und 38XM10A-Probestäben 0,15 mm, d. h. die ganze weiße Schicht.



*Bild 9.* Struktur des nitrierten 515-Stahles. Vergrößerungsverhältnis 100.  
Ätzung in einer 3%igen alkoholischen Salpetersäurelösung



*Bild 10.* Struktur des nitrierten 536-Stahles. Vergrößerungsverhältnis 100.  
Ätzung in einer 3%igen alkoholischen Salpetersäurelösung



abgeschleift. Vom Probestab aus 536-Stahl wurde ebenfalls eine Schicht von 0,15 mm entfernt, was hier nur soviel bedeutet, daß ein Teil der scheinbar homogenen Schicht entfernt wurde. Nach dem Schleifen wurden die Probestäbe poliert.

Die Probestäbe der Gruppe 1 und 2 zeigten in der Tropenkammer keine Anzeichen des Rostens. Diejenigen Probestäbe jedoch, von denen nach dem Nitrieren die weiße  $\epsilon$ -Schicht durch Schleifen entfernt wurde, begannen nach 5—6 Tagen zu rosten. Eine Ausnahme bildete nur der Probestab aus 536-Stahl mit der homogenen Nitrierschicht. Er rostete in der Tropenkammer innerhalb 8 Wochen nicht einmal nach dem Schleifen.

Die gleichmäßige Korrosionsfestigkeit des Titanstahles mit einem hohen Ti/C-Verhältnis und einer homogenen Nitrierschicht — durch die ganze Schichtstärke hindurch — erfordert weitere Untersuchungen, da dieser Stahl auch für den Fall der Kavitationserosion von Interesse sein kann. Diese Versuche sind noch im Gange.

Aus den hier beschriebenen Versuchen scheint die Korrosionsfestigkeit und die korrosionsfeste  $\epsilon$ -Schicht der nitrierten Kohlenstoffstähle kleiner bzw. viel dünner zu sein als diejenigen der nitrierten Titanstähle und der nitrierten Cr-Al-Mo-Stähle. Hinzu kommt noch, daß das Nitrieren der Kohlenstoffstähle keine besondere Vorzüge hinsichtlich anderer Erfordernisse (Verschleißfestigkeit usw.) bietet, die bei Maschinenbauteilen öfters auftreten.

### Überblick

Die nitrierten Titanstähle bieten gegenüber atmosphärischer Korrosion, tropischen Umständen und Leitungswasser verläßlichen Schutz.

Die Verwendung der nitrierten Titanstähle erscheint an solchen Gebieten zweckmäßig, wo neben der korrosiven Beanspruchung auch andere, wiederholte oder verschleißende Beanspruchungen auftreten.

An Stellen, an denen mit Korrosionsermüdung zu rechnen ist, erscheint es zweckmäßig, die Titanstähle mit einem Verhältnis  $Ti/C < 4$  zu verwenden.

Auf Gebieten jedoch, auf denen nebst der Korrosion auch mit Verschleiß, Kavitation oder Erosion zu rechnen ist, sollten nitrierte Titanstähle mit einem Verhältnis  $Ti/C > 4$  verwendet werden, die nach dem Nitrieren eine große Härte besitzen.

### Zusammenfassung

Eine Korrosionseinwirkung, gepaart mit wiederholten Beanspruchungen führt in Stählen zu äußerst scharfen Kerben; die Korrosionsdauerfestigkeit der hochfesten und der weichen Stähle wird somit nahezu gleichwertig. Vom Standpunkt der Korrosionsermüdung ist es sehr vorteilhaft, wenn im Stahl Druckspannungen zurückbleiben. Die inneren Druckspannungen des untersuchten nitrierten Titanstahles erreichen  $40 \text{ kg/mm}^2$ ; seine Biegezugfestigkeit beträgt an der Luft und auch in Wasser  $45 \text{ kg/mm}^2$ . Im Salzwasser ist seine Ermüdungsgrenze — ähnlich wie beim säurebeständigen Stahl — bedeutend kleiner. Laut Versuchen in Leitungswasser, in der Tropen- und in der Salzprühkammer sowie gemäß metallographischen Untersuchungen ist die Korrosionsfestigkeit der nitrierten Kohlenstoffstähle etwas kleiner und die korrosionsfeste Phase viel dünner als im Falle der nitrierten Ti- bzw. Cr-Al-Mo-Stähle.

### Literatur

1. WEAVER, T. D.: Chem. Ind., Sept. 7 (1957).
2. Battele Memorial Institute, »Prevention of the Failure of Metals under Repeated Stress«. John Wiley and Sons, Inc. 1946.
3. DOLAN, T. Y.: ASME Handbook, pp. 94. 1953.
4. Nat. Bur. Standards Rept. 8317, Aug. 5. 1942.
5. BARKLIE, R. H. D.—DAVIES, H. J.: Proc. Inst. Mech. Engrs. London, I, 731 (1930).
6. SOPWITH, GOUGH: Iron and Steel Institute, 1937.
7. KENYON, J. N.: A Corrosion Fatigue Test to Determine the Protective Qualities of Metallic Platings, ASTM 1936.
8. SWANGER, W. H.—FRANCE, R. E.: Effect of Zinc Coatings on the Endurance Properties of Steel, ASM 1932.
9. FULLER, T. S.: Trans. ASST, 19, 97 (1931).
10. MINKJEWITSCH: Die thermochemische Behandlung des Stahles, 1951. (In ungarischer Übersetzung.)
11. Patent der Ung. Volksrepublik, Nr. GI-64/6.
12. GILLEMOT, L.—TÖMÖRY, M.: Periodica Polytechn. Eng. 2 Nr. 1 (1958).
13. McADAM, D. J. Jr.: Trans. ASST, 11, 355 (1927).

Frau Marie Tömöry, Budapest XI., Bertalan Lajos u. 6, Ungarn

### Berichtigung.

Der Titel des Aufsatzes (S. 309) lautet richtig:

## THEORIE DES LEICHTBAUES

### Versuch einer Systematik

Der mit 1. bezeichnete Untertitel fällt fort.

Auf S. 321 muss in Gl. (4) und (5) der Klammerausdruck

statt  $\left[1 - 2\left(\frac{v}{D}\right) + \left(\frac{v}{D}\right)^2\right]$  richtig lauten:  $\left[1 - 3\frac{v}{D} + 4\left(\frac{v}{D}\right)^2 - 2\left(\frac{v}{D}\right)^3\right]$

sowie in Gl. (7) und (8)

statt  $\left(1 - \frac{v}{D}\right)$  richtig:  $\left[1 - 2\frac{v}{D} + 2\left(\frac{v}{D}\right)^2\right]$

In der ersten Zeile S. 322 ist statt »zweiten und dritten« zu setzen:  
»zweiten und weiteren«

Das  $x$  in Gl. (9) auf S. 323 ist kein Index, sondern ein Faktor:

statt  $\sqrt{\frac{4Q_x}{\pi v \delta_{\max}}}$  heisst es richtig:  $\sqrt{\frac{4Qx}{\pi v \delta_{\max}}}$

Ferner muss auf S. 325 die Nebenformel bei Glg. (10)

statt  $i = \frac{J}{F}$  richtig lauten:  $i = \sqrt{\frac{J}{F}}$

sowie die Formel vor Glg. (8a)

statt  $i = \frac{J}{F} = \frac{D}{2\sqrt{2}}$  richtig:  $i = \sqrt{\frac{J}{F}} = \frac{D}{2\sqrt{2}}$