

- Wissen schafft Fortschritt<sup>®</sup>
- » Korrosionsschaden an Bierlagertanks
- > Technische Mitteilung 20100625

Max Diedering Leitung Labor-Service Senior-Experte für Metallographie & Fraktographie max.diedering@gwp.eu



# 1. Zusammenfassung

An den aus dem Tank entnommenen Proben B1, C1 und D1 (1.4301spezifiziert) wurden zur genauen, redundanten Bestimmung der Elementzusammensetzung jeweils eine RFA-, eine OES- und eine ICP-Analyse vorgenommen. Desweiteren wurde der  $\alpha$ -Anteil der Proben röntgenografisch bestimmt, sowie eine metallografische Untersuchung des Gefüges vorgenommen.

- Die mit der ICP gemessenen Ni-Werte liegen außerhalb der in der Spezifikation eines 1.4301 festgelegten Werte.
- Die Innenseiten der Proben weisen einen α-Anteil auf, der wesentlich höher ist, als auf den Außenseiten.
- Die metallografische Untersuchung zeigt, dass der durch die Kaltverformung induzierte Martensit im gesamten Probenquerschnitt vorhanden ist. Im Bereich der Innenoberfläche ist der Verformungsmartensit höher konzentriert, an der äußeren Oberfläche ist er dagegen wenig vorhanden.

#### Inhalt

1.	Zusammenfassung	2
2.	Aufgabenstellung	3
3.	Erhaltene Proben	3
4.	Untersuchungen	4
4.1.	Röntgenographische Phasenanalyse	4
4.2.	Metallographische Untersuchungen	4
4.3.	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse .	5
4.4.	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Funkenemissions- Spektrometrie (OES) <sup>2</sup>	5
4.5.	Bestimmung der Elemente Chrom und Nickel mittels ICP-Analyse	6
5.	Ergebnis	6
6.	Bewertung	6
7.	Bildanhang	7

## 2. Aufgabenstellung

An einer Edelstahlverkleidung (1.4301spezifiziert) wurden nach dem Reinigen gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilte Korrosionsrückstände festgestellt. Laut Abnahmezeugnis ist der Werkstoff korrosionsbeständig. Ziel unserer Untersuchung ist es, den Werkstoff hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung zu analysieren, sowie röntgenografisch und metallografisch das Mikrogefüge festzustellen und somit die Schadenursache zu ermitteln.

Im Mai 2010 wurden vom Kunden vier Proben aus den von uns festgelegten Bereichen des Bauteils entnommen, um den Werkstoff im Labor eindeutig zu bestimmen und das Gefüge metallografisch sowie kristallografisch näher zu untersuchen.

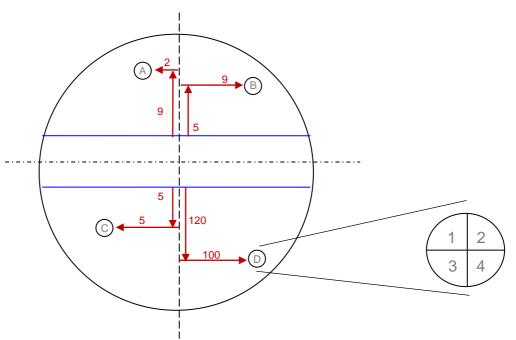


Abbildung 1: Querschnitt des Bauteils mit Probenahmestellen. Bauteil, Innenansicht: Probenentnahmestellen mit Maßangabe in cm. Die Rundproben haben einen Durchmesser von 8 cm und wurden so getrennt, dass sich pro Probe vier 90° Segmente mit der Bezeichnung 1-4 ergaben.

Ziel der beauftragten Untersuchung ist es, den Werkstoff durch Elementanalytik an den erhaltenen Proben mittels unterschiedlicher Verfahren (RFA, OES und ICP) zu analysieren, den α-Anteil des Gefüges innen und außen via röntgenographischer Phasenanalyse zu messen, sowie die Gefügeausbildung im metallografischen Schliff festzustellen.

#### 3. Erhaltene Proben

Von den vier entnommenen Proben wurden der GWP folgende Segmente für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1: erhaltene Proben

Eingang	GWP-#	Kunden-#	Bez.	Bemerkung
14.06.2010	1	B1	B1	90 ° Segmente mit Radius 40 mm, vom Bauteil entnommen
14.06.2010	2	C1	C1	90 ° Segmente mit Radius 40 mm, vom Bauteil entnommen
14.06.2010	3	D1	D1	90 ° Segmente mit Radius 40 mm, vom Bauteil entnommen



# 4. Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden vom 2010-04-20 bis 2010-06-20 durchgeführt.

### 4.1. Röntgenographische Phasenanalyse

An den Proben wurde der Volumenanteil an Alpha- und Gammakristallen röntgenographisch mit CrKα-Strahlung bestimmt. Die Messungen erfolgten an der Innen- und Außenseite der Proben. Vor den Messungen fiel auf, dass die Innen- und Außenseiten der Proben unterschiedlich stark magnetisch sind, was auf Unterschiede im Alphaanteil schließen lässt.

Messparameter:

Gerät: XStress 3000 Belichtungszeit: 200 sec.

Anzahl der Winkel: 1 Winkel: 0°

Beschleunigungsspannung 30 kV Röhrenstrom: 6.7 mA

Kollimator: 3 mm Peak- Fit: Gauss

Tabelle 2: Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse.

GWP-#	Kunden-#	Alpha Innenseite in Volumen-%	Alpha Außenseite in Volumen-%
1	B1	17,1	8,8
2	C1	22	10,4
3	D1	20	3,5
Referenz*		4,6	

<sup>\*</sup>Zum Vergleich wurde der Alphaanteil an einer Referenzprobe bestimmt.

Bei dem GWP- Standard Nr. 25 handelt es sich um einen 1.4301Stahl mit einem Ni- Gehalt von 10.28% und einem Cr-Gehalt von 18,89%.

#### 4.2. Metallographische Untersuchungen

Aus den Segmenten B1, C1, und D1, wurde jeweils eine Probe zur metallografischen Untersuchung durch langsames, gekühltes Trennen entnommen, eingebettet und entsprechend präpariert. Anschließend wurde die Probe B1 mit dem Ätzmittel *Lichtenegger und Bloech* kontrastiert, um den Deltaferrit und seine Verteilung in der Probe sichtbar zu machen. Nach erneuter Präparation wurden alle Proben mit dem Ätzmittel *Beraha II* geätzt, welche den Verformungsmartensit sichtbar machen soll.

Tabelle 3: Auswertungen der Schliffe

GWP-#	Kunden-#	Ergebnis	Bild
		Austenitisches Grundgefüge mit Gleitlinien, welche auf eine starke Kaltverformung hinweisen. Zur neutralen Faser hin ist das Gefüge stark geseigert.	1- 3
1	B1	Bei höherer Vergrößerung wird der weiß kontrastierte Deltaferrit sichtbar, der größtenteils zeilig angeordnet ist. Die Beraha II Ätzung zeigt den blau oder	4 -6
		braun schattierten Verformungsmartensit, der sich vor allem auf der Innenseite der Probe zeigt.	7 - 8
2	C1	Austenitisches Grundgefüge mit Gleitlinien, die auf eine starke Kaltverformung hinweisen. Auf der Innenseite der Probe wird ein verformungsmartensitreicher	9 - 12
		Saum sichtbar.	

4	
GWP	

GWP-#	Kunden-#	Ergebnis	Bild
3	D1	Austenitisches Grundgefüge mit Gleitlinien, die auf eine starke Kaltverformung hinweisen. Auf der Innenseite der Probe wird ein verformungsmartensitreicher Saum sichtbar.	

## 4.3. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Prüfdatum: 2010-05-20 Systemparameter:

Gerät: Siemens SRS 3000, Rh-Anode, bis 60kV

Präparation: Keine Probe: Metall

Messung: Röntgenfluoreszenz, wellenlängendispersiv

Auswertung: Programm Spektra<sup>plus</sup>, quantitativ, Elemente in Massen-%

Methode: hls08, 8 mm Goldblende, Vakuum

Tabelle 4: Ergebnisse

Kunden #	C*	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Cu	Nb	S*	Р	Со	V	Fe
B1	0,0305	0,49	1,39	17,87	8,07	0,29	0,37	0,002	0,0070	0,018	0,205	0,076	Rest
C1	0,0288	0,50	1,39	18,11	7,94	0,29	0,36	0,002	0,0063	0,022	0,202	0,076	Rest
D1	0,0296	0,37	1,39	18,16	7,94	0,29	0,36	0,002	00058	0,018	0,197	0,077	Rest
Standard 675	soll ist	1,19 1,13	0,53 0,51	18,35 18,85	9,11 8,98	0,43 0,39	0,19 0,19	0,6 0,59					

<sup>\*</sup> Die Werte für Kohlenstoff und Schwefel wurden mit einem ELTRA CS-2000 C-S-Analysator ermittelt.

## 4.4. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels Funkenemissions-Spektrometrie (OES) <sup>2</sup>

Prüfdatum: 2010-05-25

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Proben B1, C1 und D1durch OES-Spektralanalyse aus drei Einzelmessungen.

Tabelle 5: Ergebnisse aus der EOS-Analyse

Kunden #	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	S	Р	Со	V	Fe
B1	0,029	0,36	1,42	18,09	8,01	0,32	0,36	0,044	0,0070	0,010	0,205	0,078	Rest
C1	0,029	0,37	1,42	18,12	8,05	0,33	0,36	0,045	0,0063	0,010	0,202	0,077	Rest
D1	0,029	0,36	1,42	18,12	7,99	0,33	0,36	0,046	00058	0,010	0,197	0,077	Rest
Sollanalyse X5CrNi1810	≤ 0,070	≤ 1,00	≤ 2,00	17,5- 19,50	8,0- 10,5				≤ 0,015	≤ 0,045			



#### 4.5. Bestimmung der Elemente Chrom und Nickel mittels ICP-Analyse

Die Proben B1, C1 und D1 wurden beim Max-Planck-Institut für Eisenforschung mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) hinsichtlich ihrer Gehalte an den Elementen Chrom und Nickel bestimmt.

Tabelle 6: Ergebnisse aus der ICP-Analyse

Kunden-#	% Cr ± 0,1 %	% Ni ± 0,05 %
B1	17,9	7,88
C1	18,0	7,93
D1	17,7	7,77

Der maximale Fehler bei dieser Analyse liegt im Chromgehalt bei  $\pm$  0,1% und im Nickelgehalt bei  $\pm$  0,05%. Die gemessenen Nickelwerte liegen außerhalb der Spezifikation eines 1.4301.

# 5. Ergebnis

- Die Materialanalysen mittels RFA und OES ergaben für die einzelnen Proben Nickelgehalte von 7,94 % - 8,07 %. Die ICP-Analyse ergab einen Nickelgehalt von 7,82 -7,98 %, Fehlertoleranzen der Maßsysteme bereits berücksichtigt.
- Die röntgenografische Messung des  $\alpha$ -Anteils zeigt, dass dieser auf den Innenseiten der Proben wesentlich höher als auf ihren Außenseiten ausfällt. Die Außenseiten enthalten einen  $\alpha$ -Anteil von 3,5 % 10,4 %, während auf den Innenseiten mindestens 17,4 % bis maximal 22 % vorliegen.
- Die metallografische Untersuchung zeigt, dass der Deltaferrit zeilig angeordnet und gleichmäßig innerhalb des Probenquerschnitts verteilt ist.
- Der höhere α-Anteil auf der Innenseite der Proben ist auf einen höheren Anteil von Martensit zurückzuführen, der durch Kaltverformung induziert wird.

# 6. Bewertung

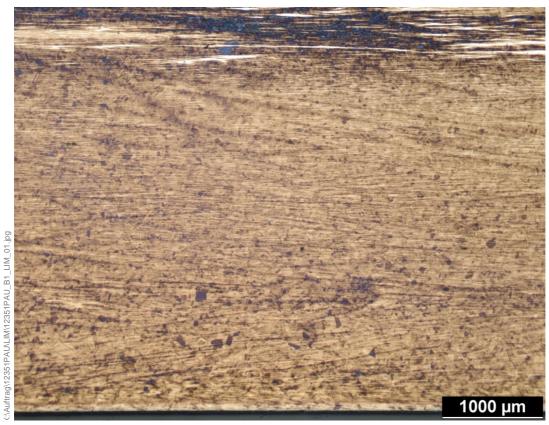
- Das Element Nickel ist im metastabilen 1.4301 für die Stabilisierung der Phase Austenit verantwortlich. Ein zu geringer Nickelgehalt begünstigt die Umwandlung des Austenits in Martensit bei Kaltverformung.
- Der martensitische Anteil im Werkstoff neigt dazu korrosionsschützende Passivschichten minder gut auszubilden, als die austenitische Phase.
- Wir empfehlen die Korrosionsbeständigkeit anhand geeigneter Laborversuche (Einfluss von Oberflächengüte und Passivierung) an den vorliegenden Proben zu verifizieren.

Zorneding, den 25.06.2010

i.A. Max Diedering Technische Leitung

# GWP

# 7. Bildanhang



<u>Bild 1</u>: LIM-Aufnahme
Probe 1 (B1), Außenseite
Übersicht, geätztes Gefüge, neutrale Faser mit starker Seigerung im oberen
Bildrand

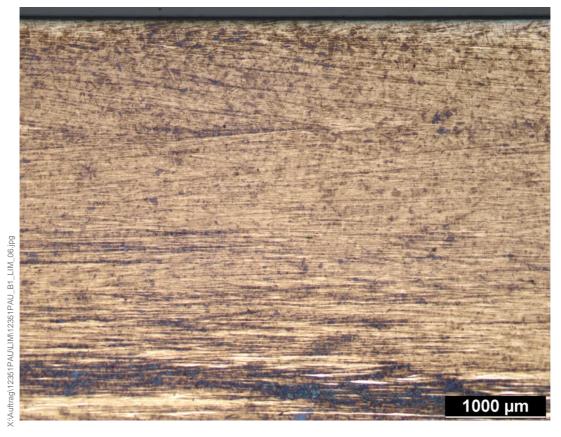


Bild 2: LIM-Aufnahme

Probe 1 (B1), Innenseite





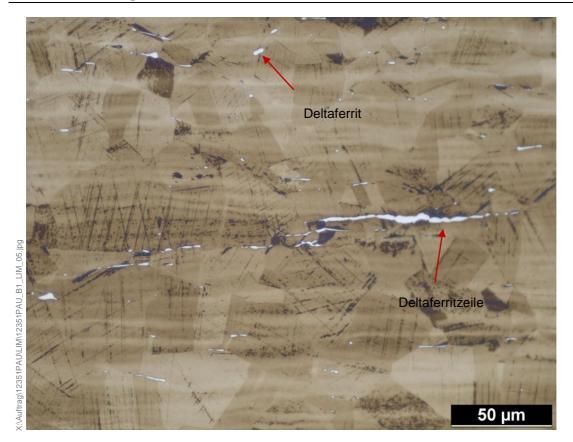
**Bild 3: LIM-Aufnahme** Probe 1 (B1), Außenseite Austenitisches Gefüge mit vielen Gleitlinien die die Verformung anzeigen.



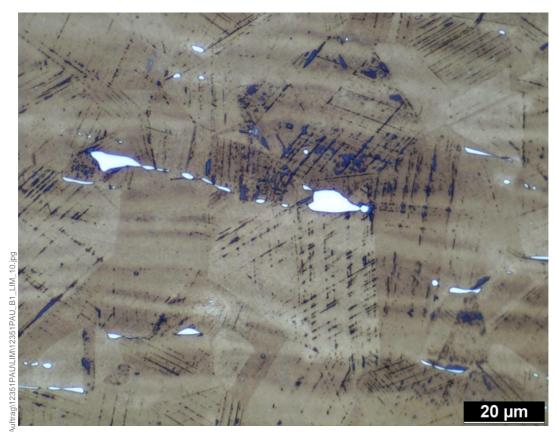
Bild 4: LIM-Aufnahme Probe 1 (B1) Probenmitte

Übersicht über das austenitische Grundgefüge mit einzelnen Deltaferritinseln (weiß gefärbt)

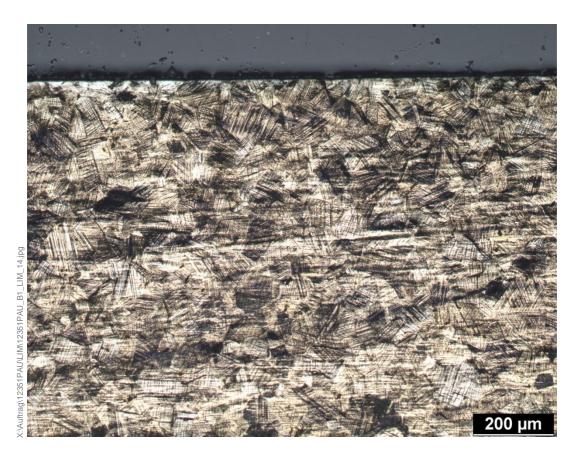




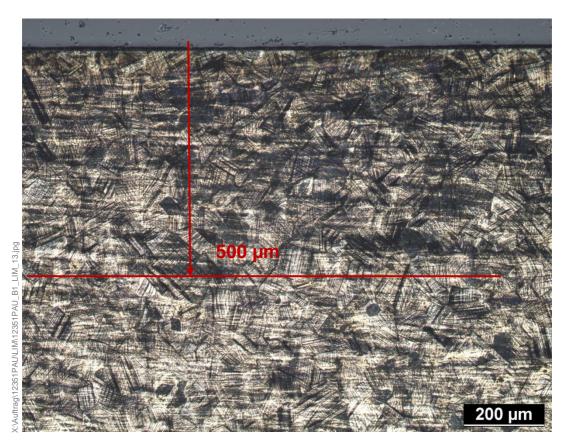
<u>Bild 5</u>: LIM-Aufnahme Probe 1 (B1), Probenmitte Austenitisches Grundgefüge mit wenig Verformung, zeilig angeordneter Deltaferrit (weiße Phase)



<u>Bild 6</u>: LIM-Aufnahme Probe 1 (B1), Probenmitte Austenitisches Grundgefüge mit wenig Verformung, zeilig angeordneter Deltaferrit (weiße Phase)



**Bild 7: LIM-Aufnahme** Probe 1 (B1), Außenseite Austenitisches Gefüge mit Gleitlinien



**Bild 8: LIM-Aufnahme** Probe 1 (B1), Innenseite Starke Konzentration von Verformungsmartensit bis zu einer Tiefe von 500 μm

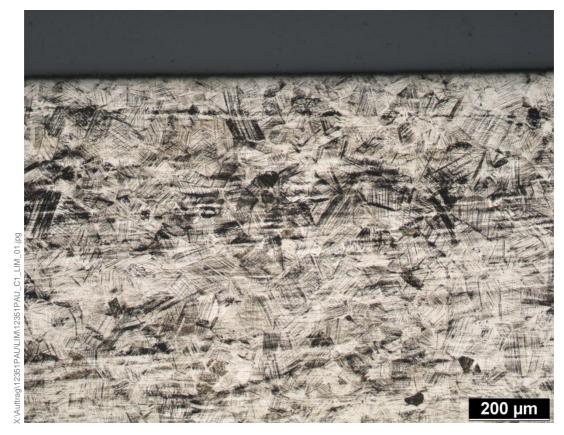


Bild 9: LIM-Aufnahme Probe 1 (C1), Außenseite Gefüge enthält geringen Anteil von Verformungsmartensit auf der Außenseite



Bild 10: LIM-Aufnahme Probe 1 (C1), Innenseite Austenitisches Grundgefüge mit hohem Anteil von Verformungsmartensit auf der Tankinnenseite

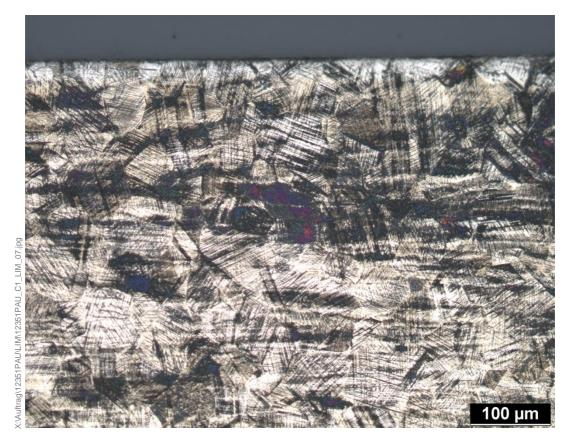


Bild 11: LIM-Aufnahme Probe 1 (C1), Innenseite Verformungsmartensitverteilung im Bereich der Innenseite

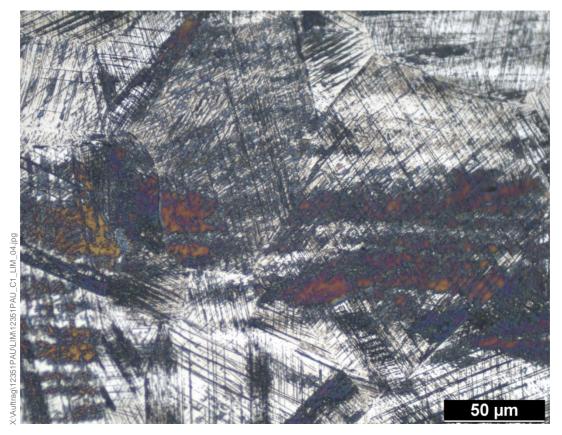


Bild 12: LIM-Aufnahme Probe 1 (C1), Innenseite Verformungsmartensit im Detail



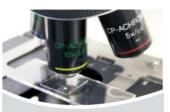
# >> Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH



> Analytik



> Werkstoffprüfung



Materialografie



› Qualitätssicherung



Schadensanalyse



/ LITTONICKIUNG

# > Laborservices

- Analytikum
- > Chemie & Korrosionslabor
- > Elektroniklabor
- ) Gaslabor
- > Kunststofflabor
- Materialografie

- Mikroskopie REM/LIM
- > Umweltsimulation
- Werkstatt
- > Werkstoffprüfung
- > Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

# > Schadensanalyse

- ) Airbag
- ) Batterien
- > Baustoffe
- > Fraktographie
- > Heterogene Katalyse
- > Industrielle Prozesse und Produkte
- > Korrosion
- > Kunststoffe
- Medizintechnik
- › Metallische Gefüge
- > Oberflächentechnik
- > Zerstörungsfreie Prüfung
- GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH
  - Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding/München
  - > Tel. +49 (0) 8106 994 110
- > Fax +49 (0) 8106 994 111
- Mail info@gwp.eu
- Web www.gwp.eu

