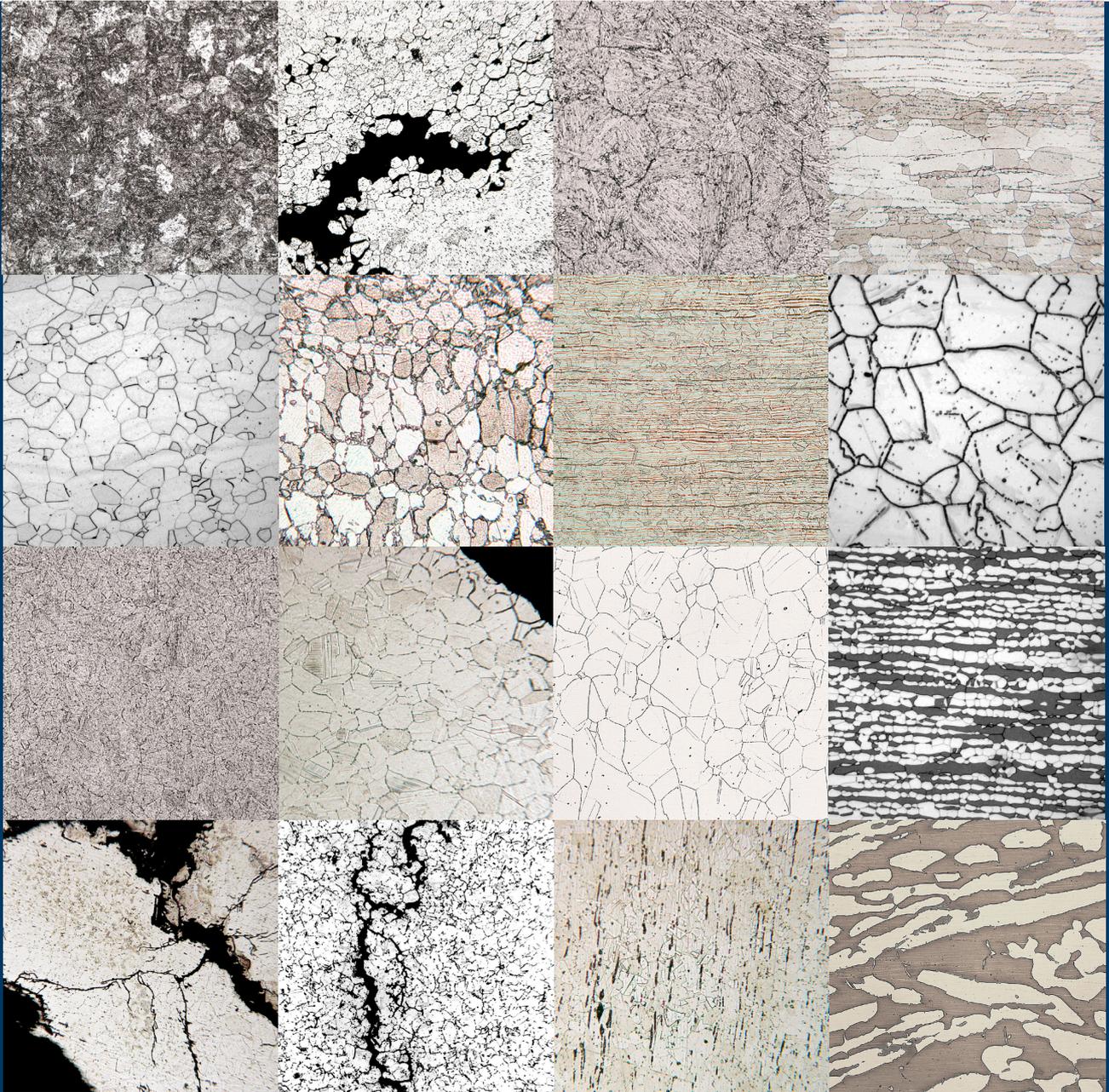




POLITECNICO
MILANO 1863

DIPARTIMENTO DI MECCANICA

Rostfreie Edelstähle



Marco V. Boniardi e Andrea Casaroli



TRAFILIX
INDUSTRIES

Dieses Buch ist unseren Eltern
gewidmet und all denen, die uns nahe- stehen
und uns unterstützt haben und uns jeden Tag
unterstützen.

Die Aufgabe der Bildung sollte diejenige sein, anderen zu beizubringen, was uns gelehrt wurde. Ich möchte jedoch, dass jeder Tutor diese Methode verbessert und dass er von Anfang an, gemäß den tatsächlichen Möglichkeiten des ihm anvertrauten Schülers, beginnt, ihn zu testen, indem er ihn dazu bringt die Dinge selbst zu schätzen und indem er ihn dazu veranlasst, sie auszuwählen und unabhängig zu erkennen. Manchmal soll der Tutor selbst den Weg zum Wissen eröffnen, manchmal soll der Schüler ihn in Unabhängigkeit finden. Ich möchte nicht, dass der Tutor nur spricht; er soll stattdessen dem Lehrling zuhören. Sokrates und nach ihm Arcesilaus ließen die Jünger zuerst sprechen und erst dann sprachen sie zu ihnen. Die Autorität der Meister - sagte Cicero - schadet oft denen, die lernen wollen.

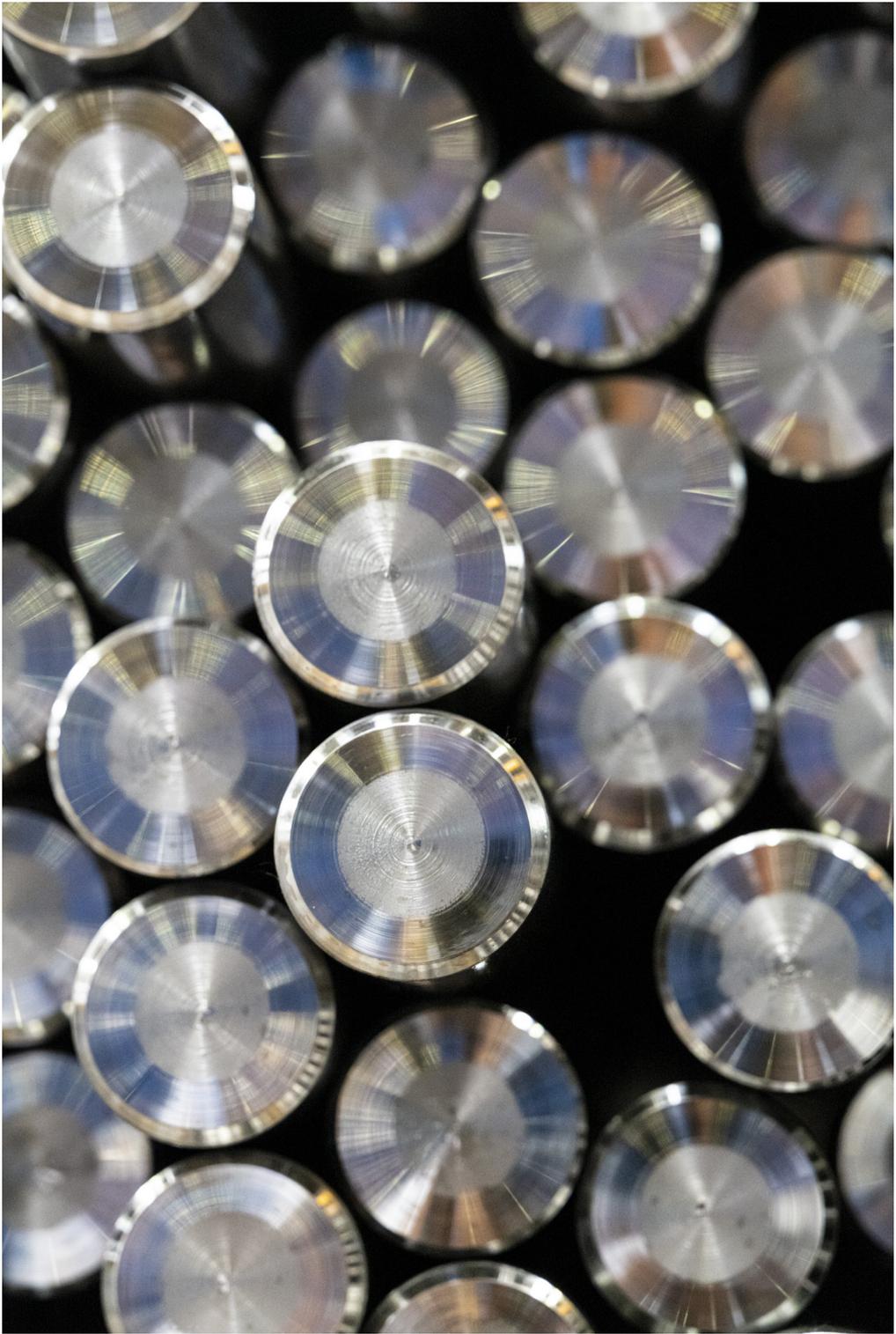
Michel de Montaigne, 1533-1592.



INHALT

Vorwort.....	pag. 7
Danksagungen.....	pag. 11
1. Was sind nichtrostende Stähle?.....	pag. 19
2. Das Baumdiagramm der nichtrostenden Stähle.....	pag. 23
3. Metallurgie der nichtrostenden Stähle.....	pag. 27
3.1 Eisen-Chrom	
3.2 Eisen-Nickel	
3.3 Eisen-Chrom-Nickel	
3.4 Die anderen Legierungselemente	
3.5 Das Schaefflerdiagramm und das DeLong-Diagramm	
4. Die Bestimmungen über die nichtrostenden Stähle.....	pag. 39
5. Anmerkungen zum Markt der nichtrostenden Stähle.....	pag. 41
6. Martensitische nichtrostende Stähle.....	pag. 45
6.1 Metallurgie	
6.2 Wärmebehandlungen	
6.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften	
6.4 Arten und Anwendungen	
7. Ferritische nichtrostende Stähle.....	pag. 61
7.1 Metallurgie	
7.2 Wärmebehandlungen	
7.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften	
7.4 Arten und Anwendungen	
8. Austenitische nichtrostende Stähle.....	pag. 77
8.1 Metallurgie	
8.2 Wärmebehandlungen	
8.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften	
8.4 Arten und Anwendungen	

9.	Austenitisch-ferritische nichtrostende Stähle.....	pag. 95
9.1	Metallurgie	
9.2	Wärmebehandlungen	
9.3	Physikalische und mechanische Eigenschaften	
9.4	Arten und Anwendungen	
10.	Ausscheidungshärtende nichtrostende Stähle.....	pag. 103
10.1	Metallurgie	
10.2	Wärmebehandlungen, physikalische und mechanische Eigenschaften	
10.3	Arten und Anwendungen	
11.	Die Korrosion nichtrostender Stähle.....	pag.111
11.1	Einleitung	
11.2	Die feuchte oder elektrochemische Korrosion	
11.3	Die potenziodynamischen Kurven	
11.4	Die feuchte Korrosion nichtrostender Stähle	
11.5	Die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle	
12.	Die Morphologie der Korrosion nichtrostender Stähle.....	pag. 127
12.1	Einführung	
12.2	Allgemein abtragende oder gleichmäßige Korrosion	
12.3	Galvanische Korrosion	
12.4	Lochfraßkorrosion oder <i>Pitting</i>	
12.5	Spaltkorrosion oder <i>Crevice</i>	
12.6	Intergranulare Korrosion	
12.7	Spannungskorrosion oder <i>Stress Corrosion Cracking (SCC)</i>	
13.	Die Hochtemperaturkorrosion nichtrostender Stähle.....	pag. 151
	Bibliografische Empfehlungen.....	pag. 157
	Bibliografie.....	pag. 159
	Anhang - Mikrostrukturen und Korrosionsformen von nichtrostenden Stählen.....	pag. 161





VORWORT

“Lovin’ Steel”: ein einfacher Ausdruck, der die Geschichte, Leidenschaft und Zukunft eines Industriekonzerns umfasst, sowie der hauptsächliche Grund der Mitarbeit der Lucefin-Gruppe in der Verbreitung der Stahlkultur.

Die Leidenschaft für Stahl, ist eine Charakteristik meiner Familien, und meinem Vater Luigi Buzzi verdanke ich meine Liebe und Begeisterung an dieser “Welt”.

Unsere Gruppe hat immer fest daran geglaubt, dass das Weitergeben des eigenen Wissens wertvoll sei.

Daher die Idee, über unsere neueste Geschäftsentscheidung, Edelstahl, zu sprechen und ein ganzes Band dieser Welt und ihren Geheimnissen zu widmen. Das Buch wurde von Person geschrieben, die jahrelang, diese Welt studieren, sei es aus Arbeitsgründen oder aus Leidenschaft, ohne dabei zu vergessen, dass das Wichtigste nicht der Stahl an sich ist, sondern die Welt und die Menschen, die sich rum um den Stahl drehen.

Ich danke den Autoren Marco Boniardi und Andrea Casaroli, sowie dem Politecnico di Milano, dass sie mit uns diese Initiative geteilt haben. Ich danke allen F & E-Mitarbeitern von Trafilix und Trafitec für ihren wertvollen und unverzichtbaren Beitrag. Ein besonderer Dank geht an Domenico Surpi. Durch seine Ausdauer und Erfahrung konnte die Lucefin-Gruppe viele technische Veröffentlichungen zum Leben erwecken, die in dieser Branche einen wesentlichen Reichtum darstellen. Seine Arbeit hat den Ruf der Lucefin-Gruppe sicherlich positiv geprägt. Dafür, vom Herzen aus, vielen Dank!

Dies ist kein Band für ein wenige, sondern ein Band, das für alle gedacht ist; weil Stahl niemandem gehört, sondern jedem gehört und gehören muss ... solange man ihn liebt.

Giorgio Buzzi, Esine - Brescia, 07 April 2014







DANKSAGUNGEN

Die Idee eines neuen Buches über rostfreie Stähle wurde mir vor einigen Jahren von meinem Chef, Professor Walter Nicodemi, vorgeschlagen. Wir unterhielten uns gerade vor der Kaffeemaschine, als er mir vorschlug, vierhändig sein von der "Associazione Italiana di Metallurgia di Milano" schon veröffentlichtes Buch "Gli acciai inossidabili", eines der wenigen Bücher in italienischer Sprache zu diesem Thema, gemeinsam umzuschreiben.

Der Vorschlag gefiel mir sofort, doch, aus persönlichen Gründen, verschob ich die Anfragen des Professors weiter.

Eines Tages sagte mir der "Prof" (ich nannte ihn damals so), er habe ein kleines Gesundheitsproblem und müsse zur Behandlung ins Krankenhaus gehen. Es war das letzte Mal, dass ich ihn sah: Erst später erfuhr ich, dass es ihm nicht gut ging und dass er an einer unversöhnlichen Krankheit litt.

Noch heute bedauere ich, ihn nicht besucht zu haben; wobei ich ganz genau weiss, weil er es mir mehrmals anvertraut hatte, dass er sich keinen Besuch gewünscht hätte. Er wollte, dass man sich an ihn, als gesunde und kraftvolle Person erinnere.

Dieses Buch ist also dem Professor Walter Nicodemi gewidmet und seiner Arbeit. Mein besonderer Dank geht an ihm und an das, was ich von ihm, in vielen Jahren lernen konnte.

Vielen Dank an Luigi und Giorgio Buzzi, Domenico Surpi, Massimo Sperto und Vittorio Boneschi von der Lucefin-Stahlgruppe für die Gelegenheit, dieses Buch zu veröffentlichen, sowie an Chiara Pessognelli und Laura Bassi für die großartige redaktionelle Unterstützung bei der grafischen Erstellung des Bandes in italienischer, englischer und deutscher Sprache.

Dieses Buch stellt auch eine gute Gelegenheit dar all diejenigen zu danken, die in vielen Jahren professioneller Zusammenarbeit mit mir ihre Leidenschaft für die Metallurgie und dem Studium der Inox-Stähle geteilt haben.

Während meiner Diplomarbeit mit Prof. Giuseppe Silva lernte ich die "Inox-Welt" kennen und beschäftigte mich mit der kaltplastischen Verformbarkeit ferritischer rostfreier Stähle. Von Giuseppe Silva kommt auch meine Liebe zum Unterrichten: Ich hoffe, ich konnte einen Teil seiner Leidenschaft in diesem Buch übertragen.

In den ersten Jahren meiner Universitätskarriere hatte ich auch das Glück, Prof. Gabriele Di Caprio kennenzulernen, Autor eines anderen berühmten italienischen Referenztextes über rostfreie Stähle.

Mit ihm habe ich mich mit dem Thema Edelstahlschrauben beschäftigt. Eine sehr menschliche und professionelle Figur, wie es heute nur selten zu finden gibt.

Dank auch an Prof. Mario Balbi, der 1997 vorzeitig verstorben ist: Ein sanfter Mann vom dem ich die Ernsthaftigkeit des "Schweiss-Thema" von rostfreien Stählen gelernt habe.

Sicherlich wäre dieses Buch ohne die wertvolle Zusammenarbeit des Inox-Zentrums von Mailand nie entstanden: Eng. Fausto Capelli, langjähriger Freund, Eng. Paolo Viganò und Eng. Vittorio Boneschi. Mit ihnen teilte ich nicht nur das professionelle Interesse, sondern auch persönliche Interessen wie die Freude an das gute Essen und das Bergwandern.

Einen Dank auch an die industrielle Welt, die sich mit Edelstählen beschäftigt, ohne die meine Arbeit nur ein theoretisches Experiment bleiben würde. Aus dieser Welt möchte ich mich besonders bei Emilio Rocchi von Acciai Vender, Fabio Bontempo von Ugitech, Eng. Mario Cusolito und Eng. Enrico Mariani von Rodacciai, Antonio Vienna, Eng. Giovanni Pattarini und Gabriele Rampinini von Forgiatura Vienna, Eng. Valentina Vicario von Fomas, Eng. Guido Perricone von Brembo und Eng. Francesco Ratto von Cryo Service bedanken.

In viele Jahren Arbeit in diesem Bereich bekam ich auch viel Unterstützung von vielen Industrielabors, die in enger Zusammenarbeit mit Produktionsfirmen arbeiten. Eine offene Diskussion über technische Themen mit intelligenten Menschen hat mir geholfen mein Wissen zu erweitern: Diese Menschen sind Eng. Luca Bonvini, Eng. Marco Feraboli und Patrizia Maio von Hammer, Eng. Alessandra Marelli, Eng. Marco Casaril und Eng. HC Clemente Marelli von Omeco, Giovanni Rivolta vom Breda Scientific Institute, Elena Bresciani von Exova.

Dieses Buch ist auch dank der Zusammenarbeit mit vielen Universitätskollegen entstanden, unter ihnen bedanke ich mich mit den Technikern des Laboratoriums für Metallurgie del Politecnico di Milano, Maurizio Pardi und Eng. Luca Signorelli. Vielen Dank auch meiner Sekretärin Cinzia Farina, Professor Roberto Roberti und Marina La Vecchia der Universität von Brescia, Prof. Barbara Rivolta und Eng. Silvia Barella und Eng. Fabrizio D'Errico des Politecnico di Milano.

Ich verdanke auch den Ingenieuren Gianmatteo Martinelli, Mattia Bellogini, Silvia Cincera, Alessia Sironi und Chiara Tagliabue viel, die jetzt die akademische Welt verlassen haben.

Einen herzlichen Dank an Prof. Benedetto Bozzini von der Universität Lecce: Wir kennen uns seit der Diplomarbeit und er ist eigentlich mehr ein Freund als ein Kollege. Ohne seinen elektrochemischen Rat wäre ein wesentlicher Teil dieser Arbeit missglückt.

Der wertvollste Aspekt des Politecnico di Milano sind meine Studenten. Wenn ich meine Arbeit als Professor gut mache, schulde ich es vor allem ihnen: Wie Ralph Waldo Emerson sagte: "Das schönste dieses Lebens ist, dass kein Mann einem anderen aufrichtig helfen kann, ohne sich selbst zu helfen."

Mein letzter und herzlicher Dank geht schliesslich an Andrea Casaroli, mein „unerbittlicher“ Co-autor. Ohne seine Hartnäckigkeit und seiner „Arbeitsmethodik“ hätte dieses Buch das Licht nie gesehen. Und das ist nicht so zu sagen!

Marco V. Boniardi, Cusano Milanino - Milano, 15 März 2014

Nach den schmeichelhaften Worten des Professors Marco Boniardi ist es fast unmöglich etwas zu schreiben, was nicht als banal erscheint.

Ich habe niemandem besonders zu danken. Marco Boniardi, hingegen, kennt viele Menschen und hat eine mehrjährige Erfahrung gesammelt, die ich erst jetzt aufzubauen beginne.

Die einzige erzählenswerte Sache ist der Unterschied, den es zwischen mir und dem Professor Marco gibt. Dieser Unterschied hat es ermöglicht, eine so komplizierte Arbeit, wie die Veröffentlichung dieses Buches, erfolgreich zu Ende zu bringen.

Zwischen uns beiden gibt es einen tiefen Unterschied, nicht im gemeinsamen Ziel, sondern an der angewandten Methode, dieses Ziel zu verfolgen.

Diesen Unterschied kann man vielleicht ein wenig aus den Zeilen des Buches rauslesen. Das letzte Wort lasse ich allerdings den Lesern!

Während der vielen Stunden, die wir zusammen für das Schreiben dieses Bandes verbracht haben, hatten Marco und ich die Gelegenheit, manchmal sogar lebhaft, zu diskutieren. Das liegt an den tiefen inneren Unterschieden zwischen uns.

Wir sind wie Tag und Nacht: man geht tagsüber zum Meer, wenn die Sonne scheint, wenn man aber die Sterne bewundern will, muss man nachts ausgehen.

Wir sind wirklich unterschiedlich. Um eine Metapher über Rugby und Fußball zu paraphrasieren, die Marco Paolini am Herzen liegt: "Ich, Andrea, stehe zu Marco wie der Erste zum Zweiten Weltkrieg steht", wie der Graben- zum Blitzkrieg steht.

Marco ist kreativ, wobei ich mehr methodisch bin. Wenn es für Marco gewesen wäre, hätte er wahrscheinlich dieses Buch nie geschrieben.

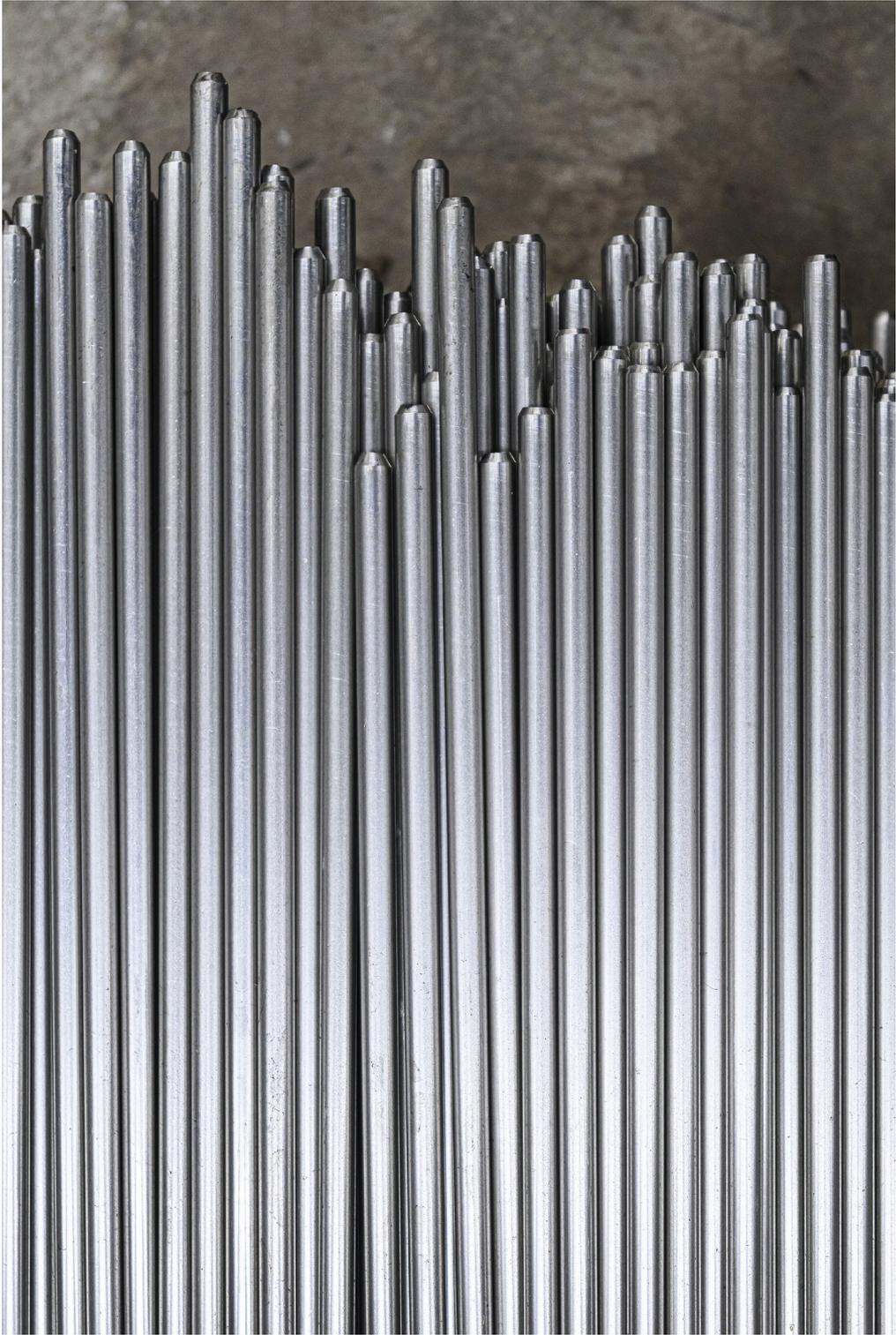
Er hat Talent und viel Wissen, was klar in seinem Kopf "steckt"; ich hingegen, habe andererseits das Bedürfnis mein Wissen runterzuschreiben und aufzubauen. Deswegen war die Veröffentlichung dieses Buches für mich etwas Besonderes; ein Buch zu schreiben war für mich etwas so Besonders wie die Konstruktion einer Festung sein kann.

Mein Dank geht daher an Marco Boniardi für die Möglichkeit, die er mir angeboten hat, an diesem wichtigen und erfolgreichen Projekt teilzunehmen.

Ich hoffe, mein Bestes gegeben zu haben und seine Erwartungen nicht enttäuscht zu haben.

Andrea Casaroli, Sarmato - Piacenza, 20 März 2014







Jedes Buch- wie auch dieses- ist lebendig und will weiterhin leben.

Um dies zu ermöglichen brauchen wir euere Hilfe.

Wir freuen uns auf jeden Vorschlag von euch und auf jedes zusätzliche Bild oder mikroskopische Aufnahme ihr uns schicken werdet.

Sie helfen uns damit, die Qualität der nächsten Ausgabe zu verbessern.

Schreibt uns an den folgenden Adressen
marco.boniardi@polimi.it und andrea.casaroli@polimi.it

Vielen Dank im Voraus, an alle... und für alles!



1. WAS SIND NICHTROSTENDE STÄHLE?

Nichtrostende Stähle sind Eisenlegierungen mit einem hohen Chromanteil. In vielen Fällen werden zusätzlich zu Chrom auch weitere besondere chemische Elementen wie Nickel und das Molybdän beigemischt. Die Haupteigenschaft dieser Art von Stählen ist die Beständigkeit gegen Korrosion durch Feuchtigkeit bzw. elektrochemische Korrosion in aggressiven Umgebungen wie Süßwasser, Meerwasser, kontaminierten wässrige Lösungen, sauren oder basischen Umgebungen, industriellen Atmosphären usw. Eine weitere wichtige Eigenschaft dieser Stahlart ist die Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxidation bzw. chemische Korrosion, wie sie typischerweise bei heißem Prozessgas auftritt.

Typische Anwendungsgebiete der rostfreien Stähle sind die Chemie-, Erdöl- und Lebensmittelindustrie, die Papierherstellung, die Pharmaindustrie, die Biomedizin und das Verkehrswesen. Außerdem kommen sie auf Bohrplattformen, in Haushaltsgeräten sowie im Bauwesen und in Straßenmöbeln zur Anwendung.

Nach der europäischen Norm EN 10088 gilt Stahl dann als rostfrei, wenn seine chemische Zusammensetzung mindestens 10,5% Chrom aufweist. Allerdings ist in fast allen auf dem Markt erhältlichen nichtrostenden Stählen der Chromgehalt weit höher als die genannte Höchstgrenze. Meist bewegt er sich bei den gewöhnlichen Stahlarten zwischen 13-18%. In der Praxis bedarf es nämlich eines Chromgehalts von mindestens 12%, um eine befriedigende Korrosionsbeständigkeit in wässrigen Lösungen zu erzielen.

Dank dem Vorhandensein von Chrom in der Legierung kann sich auf der Stahloberfläche eine hauchdünne Schicht (auch passive Schicht genannt) bilden, die sich vorwiegend aus Chromoxiden und -hydroxiden des Typs Cr_2O_3 und $Cr(OH)_3$ zusammensetzt: Diese Schicht ist unlöslich, kompakt und klebt sehr gut am Substrat und schützt das Material, auf dem sie sich bildet. Die passive Schicht besteht nicht nur aus Chromoxiden und -hydroxiden: Eine mittels XPS¹ durchgeführte Oberflächenanalyse ergab, dass auch Eisen und Molybdän enthalten sind (immer in Form von Oxiden und Hydroxiden). Nickel neigt hingegen dazu, sich an der Schnittstelle zwischen der passiven Schicht und dem Stahlsubstrat anzuhäufen (siehe Schema laut Abbildung 1).

Die hauchdünne - nur einige Nanometer dicke - und bei Lichtbestrahlung unsichtbare Schicht verleiht nichtrostendem Stahl die typisch grau-silbrige metallische Färbung, die man gut an Kochtöpfen, Geschirr oder an metallischen Uhrenarmbändern sehen kann.

Alle beschriebenen Eigenschaften sind die Folge der schnellen Reaktion des in der Legierung enthaltenen Chroms mit dem Sauerstoff in der Luft. Die Oxidation des nichtrostenden Stahls, die auch Passivierung genannt wird, tritt in oxidierenden neutralen Umgebungen natürlich und spontan auf, so zum Beispiel bei

¹ XPS steht für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Das Muster wird dabei von einem Photonenstrahl aus einer Quelle X erfasst: Die Interaktion der Photonen mit der zu untersuchenden Materie führt zur Emission von Elektronen, von denen jedes eine besondere kinetische Energie hat, die von der Energie der Legierung des chemischen Elements abhängt, von der sie ausgestrahlt wurde. Über die Messung der kinetischen Energie der ausgestrahlten Elektronen kann die Energie der Legierung und damit die chemischen Spezies im analysierten Material und ihre Art ermittelt werden. Diese Methode wird auch als ESCA, also Photoelektronenspektroskopie zur chemischen Analyse von Festkörpern (electron spectroscopy for chemical analysis), bezeichnet.

Kontakt mit der Luft oder wird, wie dies in den Herstellungsprozessen von Halbfertigprodukten geschieht, künstlich eingeleitet, indem das Halbfertigprodukt in eine mit Salpetersäure verdünnte Lösung eingetaucht wird: Die schützende und stabile Oxid- bzw. Hydroxidschicht, die sich bildet, versiegelt das Material und fungiert als Barriere zwischen dem Material und der Umgebung.

Aufgrund der obigen Beschreibung ist der Begriff „nicht rostend“ gewissermaßen ungenau: Stahl oxidiert im Gegenteil sehr schnell und da er sich im stabilen Zustand des Oxids/Hydroxids befindet, ist er sehr „beständig gegen Korrosion und Angriffen aus der Umgebung“.

Die passive Oxid- bzw. Hydroxidschicht des Chroms weist außerdem eine weitere wichtige Eigenschaft auf: Wird sie mechanisch geschrammt, abgeschliffen oder beschädigt, formt sie sich spontan auf der Oberfläche des Bestandteils wieder und behindert so erneut den Korrosionsvorgang (Abbildung 2).

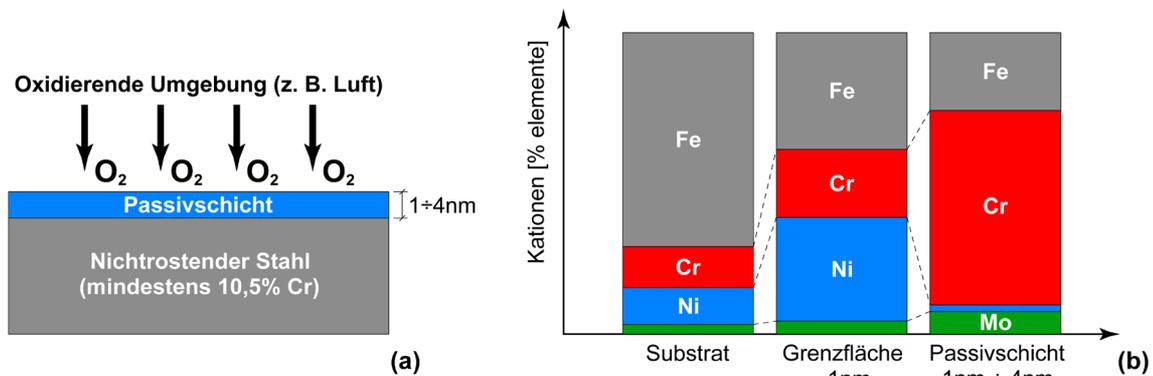


Abbildung 1 – (a) Mechanismus der Passivierung unlöslicher Stähle nach Kontakt mit der Atmosphäre und (b) schematische Darstellung der Elemente, die in der passiven Schicht, in der Schnittstelle und im Substrat eines nichtrostenden Stahls 18%Cr - 14,3%Ni - 2,5%Mo [aus Olefjord und Elfstrom 1982] enthalten sind.

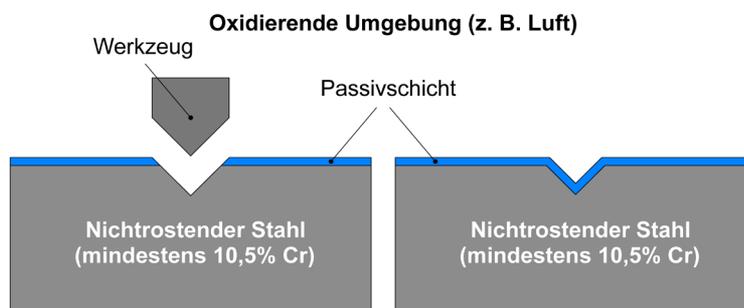


Abbildung 2 - Mechanischer Abtrag der passiven Schicht und darauffolgende erneute Passivierung der nichtrostenden Stähle [aus Baddoo 1995].

Außer gegen Phänomene allgemeiner Korrosion garantiert Chrom auch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen punktuelle Beschädigungen, wie Tripping oder Spaltkorrosion.

Da die Chromoxide, die sich auf der Oberfläche der nichtrostenden Stähle bilden, bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur sehr stabil sind, ist das Material sehr beständig gegen Oxidation und Hochtemperaturkorrosion.

Je höher also der Chromgehalt der Legierung, desto höher ist die Korrosionsbeständigkeit des nichtrostenden Stahls: Dies gilt sowohl für Feuchtkorrosion als auch für Hochtemperaturkorrosion. Zu diesem Zweck zeigt Abbildung 3 den Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeit von Eisenlegierungen mit unterschiedlichem Chromgehalt bei mit Salpetersäure und Schwefelsäure verdünnten wässrigen Lösungen und bei Hochtemperaturoxidation in der Luft bei einer Temperatur von 1000°C.

Ist Salpetersäure vorhanden, also eine die Chromoxidation fördernde Oxidationsäure, steigt die Korrosionsbeständigkeit des Stahls zusammen mit dem Chromgehalt, während bei einer reduzierenden Säure wie Schwefelsäure die Korrosionsgeschwindigkeit einen gegenteiligen Verlauf nimmt.

Eine weitere Folge des Chroms ist eine verbesserte Beständigkeit des Hochtemperaturkriechens der nichtrostenden Stähle, die aus diesem Grund weitgehend bei höheren Temperaturen als die Raumtemperatur zum Einsatz kommen, also unter Bedingungen, unter denen eine Beschädigung wegen Kriechphänomenen vorherrschend ist.

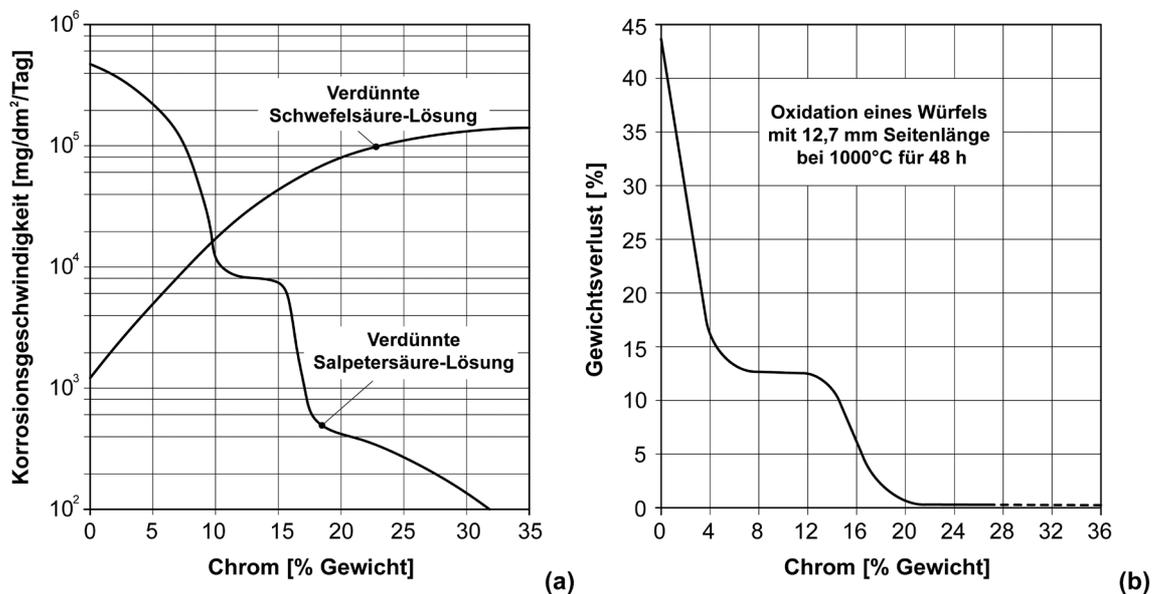
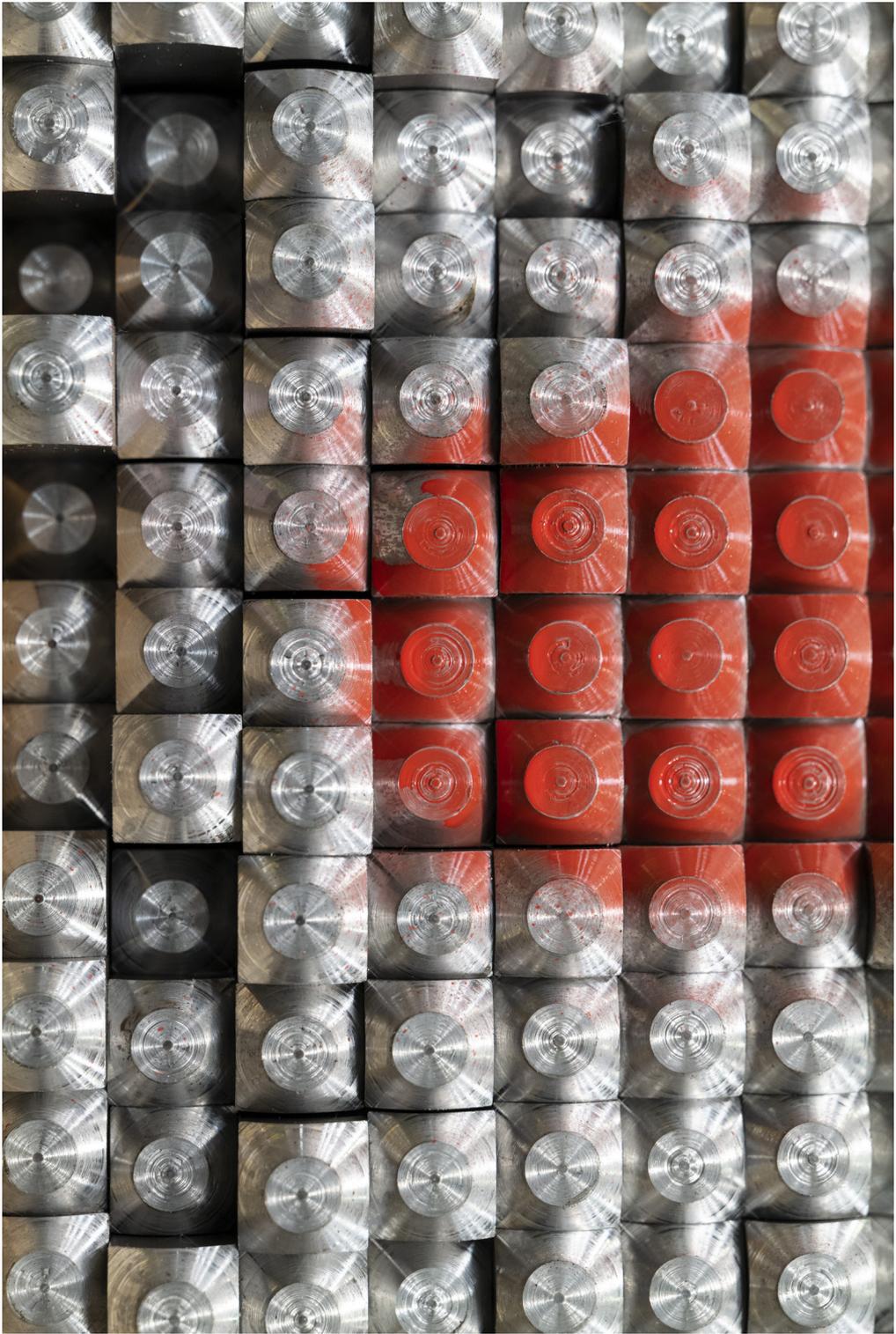


Abbildung 3 - Korrosionsgeschwindigkeit ausgedrückt als Gewichtsverlust von Eisen-Chrom-Legierungen (a) in mit Salpetersäure und Schwefelsäure verdünnten wässrigen Lösungen und b) bei Hochtemperaturoxidation an der Luft bei einer Temperatur von 1000°C [aus Verhoeven 2007].



2. DAS BAUMDIAGRAMM DER NICHTTROTENDEN STÄHLE

Vor einer detaillierten Behandlung der metallurgischen und mechanischen Eigenschaften werden die Hauptarten der nichtrostenden Stähle auf dem Markt anhand eines einfachen Baumdiagramms dargestellt (Abbildung 4).

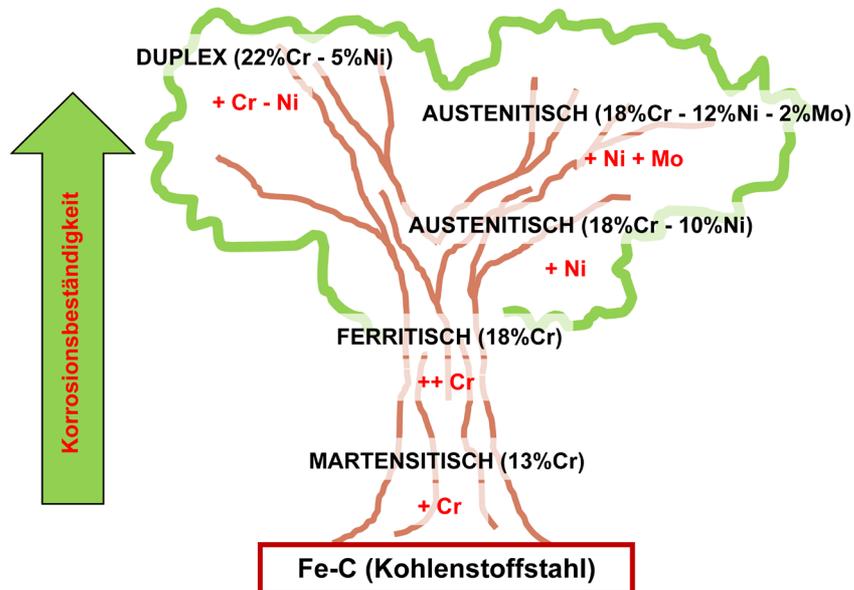


Abbildung 4 - Schematische Darstellung der Evolution der nichtrostenden Stähle beginnend bei den rein kohlenstoffhaltigen Stählen: Das Baumdiagramm der nichtrostenden Stähle

Beginnen wir mit einem gewöhnlichem Vergütungsstahl, der nur aus Kohlenstoff besteht, zum Beispiel einem Stahl des Typs EN C30: Damit ein solcher Stahl nicht rostet, muss lediglich ein beachtlicher Gehalt an Chrom (~13%) hinzugefügt werden, um eine erste mögliche Sorte von nichtrostendem Stahl zu erhalten. Es ist dies die Sorte EN X30Cr13.

Ein Stahl mit dieser chemischen Zusammensetzung kann thermisch behandelt werden (es handelt sich nämlich um einen Vergütungsstahl). Nach Härten und Anlassen (Vergütung) ist sein Gefüge martensitisch ausgehärtet. Dies hat zudem den Vorteil einer bescheidenen Korrosionsbeständigkeit zusammen mit einer guten mechanischen Beständigkeit.

Wollte man die vorgeschlagene Korrosionsbeständigkeit des nichtrostenden Stahls weiter verbessern, müsste man größere Mengen an Chrom hinzufügen und gleichzeitig den Kohlenstoff verringern. So erhält man die Stahlsorte EN X6Cr17, die aufgrund des hohen Gehalts an stark ferritisierendem Chrom bei Raumtemperatur ein Ferritgefüge aufweist. Die Korrosionsbeständigkeit des neuen Stahls ist höher als jene der Stahlsorte EN X30Cr13. Die mechanische Beständigkeit der Stahlsorte EN X6Cr17 ist hingegen viel begrenzter, da keine Wärmebehandlung zum Erhärten möglich ist.

Einen Stahl mit einer noch höheren Korrosionsbeständigkeit als die zwei genannten Stahlsorten erhält man durch Hinzufügen von Nickel und Molybdän bzw. durch Anhebung des Chromgehalts.

In diesem Fall sind zwei Möglichkeiten denkbar:

- a) Ausgehend von EN X6Cr17 kann man Nickel hinzufügen, um einen nichtrostenden Stahl der Sorte EN X5CrNi18-10 zu erhalten, oder sowohl Nickel als auch Molybdän hinzufügen, um die Sorte EN X5CrNiMo17-12-2 zu erzielen: Bei Raumtemperatur wird das Gefüge also austenitisch sein, da die austenitisierende Wirkung des Nickels gegenüber der ferritisierenden des Chroms überwiegt.
- b) Alternativ dazu könnte man, immer ausgehend vom EN X6Cr17, bei einem gewissen Prozentsatz von Molybdän weniger Nickel und mehr Chrom hinzufügen, um nichtrostenden Stahl der Sorte EN X2CrNiMoN22-5-3 zu erhalten: Diese Lösung ergibt ein gemischtes (oder zweiphasiges) Gefüge von Ferrit und Austenit.

Die vier beschriebenen Stähle, die aus verschiedenen Gründen zum Baundiagramm der nichtrostenden Stähle laut Abbildung 4 gehören, sind auch repräsentativ für die vier Hauptsorten der gängig verwendeten nichtrostenden Stähle. Sie werden anhand ihres Mikrogefüges bei Raumtemperatur definiert und umfassen:

- martensitische nichtrostende Stähle (wie z.B. EN X30Cr13),
- ferritische nichtrostende Stähle (z.B. EN X6Cr17),
- austenitische nichtrostende Stähle (z.B. EN X5CrNi18-10 und EN X2CrNiMo17-12-2),
- nichtrostende austenitisch-ferritische Stähle oder biphasische oder Duplex-Stähle (z.B. EN X2CrNiMoN22-5-3).

Zu diesen vieren kommt noch eine fünfte hinzu, und zwar die Sorte der nichtrostenden ausscheidungshärtenden Stähle: Diese wird nicht wie gewöhnlich anhand des metallurgischen Stahlgefüges bei Raumtemperatur definiert, sondern anhand der Wärmebehandlung/ des Erhärtungsverfahrens, die sie auszeichnen (Ausscheidungshärtung).





3. METALLURGIE DER NICHTROSTENDEN STÄHLE

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, werden die vier Hauptsorten der nichtrostenden Stähle anhand ihres Gefüges bei Raumtemperatur eingeteilt, und zwar in:

- martensitische nichtrostende Stähle (bestehend aus einem Martensitgefüge),
- ferritische nichtrostende Stähle (bestehend aus einem Ferritgefüge),
- austenitische nichtrostende Stähle (bestehend aus einem Austenitgefüge),
- austenitisch-ferritische nichtrostende Stähle (bestehend aus einem Mischgefüge aus Austenit und Ferrit).

Um zu verstehen, wie so unterschiedliche Gefüge erzielt werden können, muss man die Wirkungen der Legierungselemente auf das Zustandsdiagramm der nichtrostenden Stähle punktuell berücksichtigen: Nur anhand einer genauen Prüfung der Zustandsdiagramme kann man verstehen, wie so unterschiedliche Gefüge und Eigenschaften innerhalb derselben Materialgruppe möglich sind.

Bei der Analyse der Zustandsdiagramme muss man jedoch stets berücksichtigen, dass diese nur unter Gleichgewichtsbedingungen gelten, d.h. nur dann, wenn die jeweilige Legierung sehr langsam abkühlt, damit von der Schmelztemperatur bis zur Raumtemperatur Gleichgewichtszustände vorherrschen.

3.1 Eisen-Chrom

Das erste zu untersuchende Zustandsdiagramm ist zwingend das *Fe-Cr*-Diagramm, da gerade das Element Chrom die Gruppe der nichtrostenden Stähle auszeichnet und für die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit verantwortlich ist. Siehe in diesem Zusammenhang Abbildung 5.

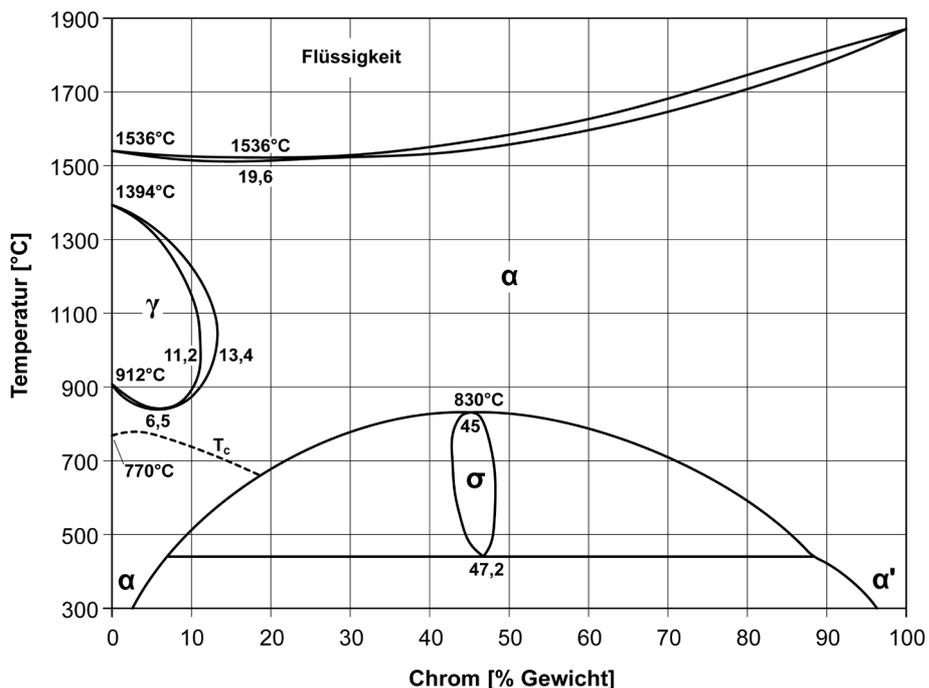


Abbildung 5 - Das *Fe-Cr*-Zustandsdiagramm [aus ASM-H.3 1992].

Da Chrom ein ferritisierendes Element ist, also den Definitionsbereich der Phase α ausweitet, zeigt das $Fe-Cr$ -Zustandsdiagramm das geschlossene Feld γ , dessen untere und obere Grenze jeweils bei 11,2% bzw. 13,4% liegt: Ist also der Chromgehalt höher als 13,4% wird die Eisen-Chrom-Legierung ab der Erstarrungstemperatur der Legierung bis zur Raumtemperatur ein α -Gitter mit stabilem Ferritgefüge aufweisen. Ist der Chromgehalt hingegen geringer als 13,4% ist die gewöhnliche Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$, die für das $Fe-Cr$ -Zustandsdiagramm typisch ist, beobachtbar².

Führt das Hinzufügen von ferritisierenden Legierungselementen wie Chrom, Aluminium, Vanadium, Silizium, Molybdän, Titan, Niob oder Wolfram einerseits zu einer Verengung des Definitionsbereichs γ , so wird dieser andererseits durch austenitisierende Elemente wie Nickel, Mangan, Kohlenstoff oder Stickstoff verbreitet und die Grenze nach rechts verschoben.

Das ist alles sehr wichtig, da sich der Definitionsbereich der Phase γ durch Hinzufügen von Kohlenstoff, Stickstoff oder Nickel zur Eisen-Chrom-Legierung beachtlich ausweitet (Abbildung 6): So kann man auch bei einem Chromgehalt von mehr als 13,4% eine stabile Phase bei hohen Temperaturen erreichen.

Diese zwei besonderen Eigenschaften des $Fe-Cr$ -Zustandsdiagramms sind der Grund, weshalb es zwei wichtige Hautsorten nichtrostender Stähle gibt.

Liegt der Chromgehalt bei 16-17% und ist der Kohlenstoff sehr gering (weniger als 0,1%) finden keine strukturellen Umwandlungen statt und das Stahlgefüge ist ferritisch (Bereich der ferritischen nichtrostenden Stähle); Liegt der Chromgehalt bei 13% und der Kohlenstoff bei 0,2-0,3%, weist die Legierung die Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ auf und es sind martensitische nichtrostende Stähle möglich.

Die andere wichtige Eigenschaft des $Fe-Cr$ -Diagramms ist die Phase α , also eine intermetallische Verbindung zwischen Eisen und Chrom mit einem tetragonalen Gefüge (der Chromgehalt variiert zwischen 40% und 50%), die sich an der Korngrenze ablagert und dem Stahl einen hohen Härte- und Sprödigkeitsgrad verleiht. Da die Phase α sehr reich an Chrom ist, neigt sie dazu, die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle deutlich zu verschlechtern (sie entzieht dem Stahl gerade das Element, das die Korrosionsbeständigkeit garantiert). Sie ist damit tunlichst zu vermeiden, indem darauf geachtet wird, das Material nicht zwischen 100 bis 1000 Stunden dem Temperaturintervall 550° - 850°C auszusetzen. Das angegebene Temperaturintervall (550°-850°C) gilt nämlich nur für Legierungen aus Eisen und Chrom. Sollten andere Legierungselemente wie Molybdän vorhanden sein, kann sie auch bei Temperaturen bis zu 980°C auftreten. Bisweilen werden Phänomene, die aus der Phasenumwandlung resultieren, auch als „Versprödung bei 800°C“ bezeichnet.

² Im Zusammenhang mit nichtrostenden Stählen wird die Phase α , der das Ferritgefüge entspricht, auch als Phase δ bezeichnet. Die Unterscheidung (α und δ) zwischen den zwei Bezeichnungen für dasselbe Gefüge (Ferrit) ist durchaus üblich: Für gewöhnlich wird die kubisch-raumzentrierte Phase bei hoher Temperatur als δ und bei Raumtemperatur als α bezeichnet.

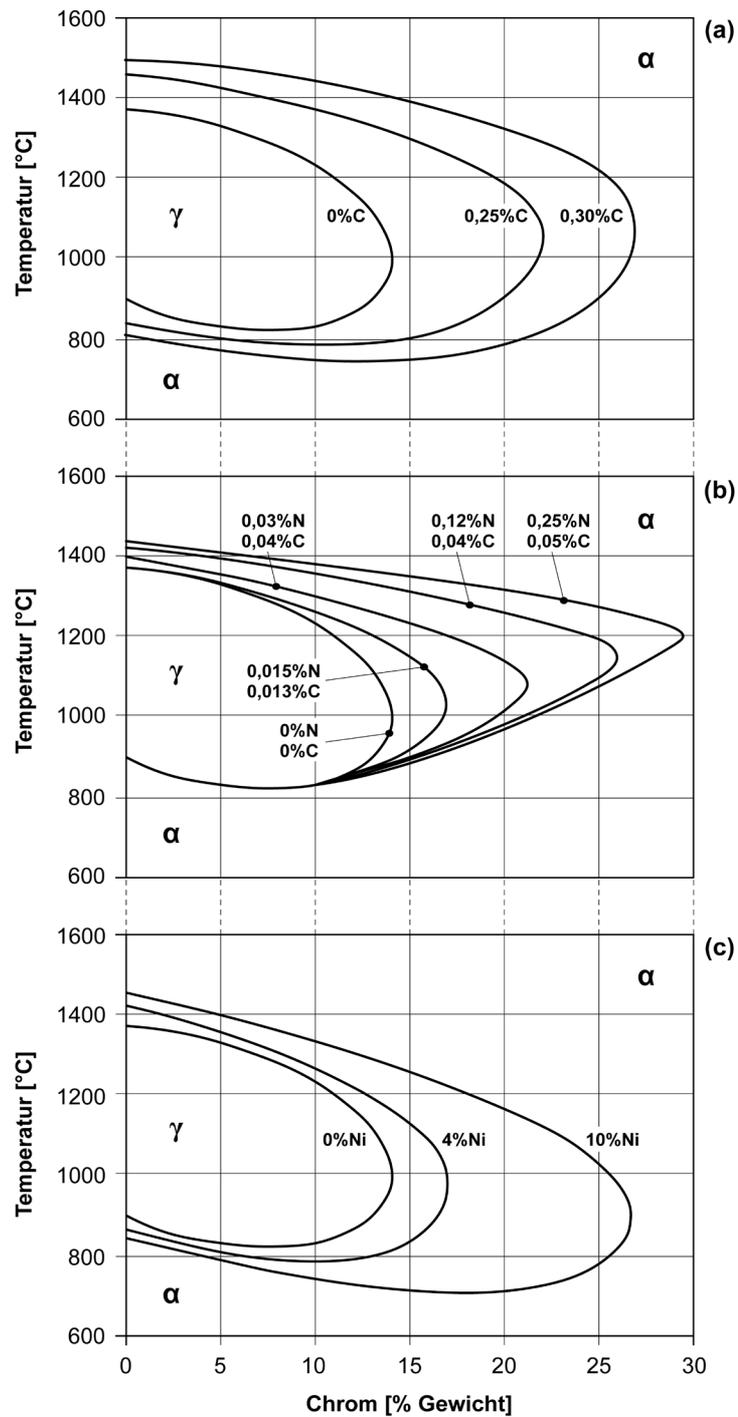


Abbildung 6 - Folgen des Hinzufügens von (a) Kohlenstoff, (b) Stickstoff und (c) Nickel auf die Ausdehnung des Definitionsbereichs der Phase γ im $Fe-Cr$ -Zustandsdiagramm [aus Lacombe et al. 1993].

Im *Fe-Cr* -Zustandsdiagramm findet sich auch eine Phase α' : Diese Phase bildet sich bei Temperaturen zwischen ca. 350°C und 550°C und bleibt mehr oder weniger lang bestehen. Der kritischste Moment tritt bei 475°C nach einigen Dutzenden Minuten der Exposition ein, daher die Bezeichnung „Versprödung bei 475°C“³.

Die Phase α' bildet sich in den ferritischen Kernen und weist eine kubisch-raumzentrierte Struktur auf: Diese Phase ist reich an Eisen und Chrom, entsprechend der Stahlmatrix, und die Dimension ist submikroskopisch. Die Phase α' ist in jeglicher Hinsicht eine Entmischung/Umwandlung des Ferritgefüges, die aufgrund der submikroskopischen Dimensionen und Gitterkennwerten, die jenen der Phase α entsprechen, nicht über normale metallographische Untersuchungen oder Röntgenstrahlen erkennbar ist⁴.

Die Phase α' tendiert dazu, bei zunehmender Dauer der kritischen Temperaturen den Stahl schrittweise zu verspröden. Außerdem verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit der Legierung. Dieses Phänomen tritt bei Legierungen mit einem Chromgehalt von mehr als 14% und einer Kinetik auf, die gleichzeitig mit den Legierungselementen zunimmt.

3.2 Eisen-Nickel

Prüfen wir nun die Wirkungen des Nickels (*Fe-Ni*-Zustandsdiagramm), also des anderen Legierungselements, das in der chemischen Zusammensetzung der beiden übrigen Gruppen nichtrostender Stähle enthalten ist (austenitische nichtrostende Stähle und austenitische-ferritische nichtrostende Stähle).

Nickel verleiht dem Material Duktilität und höchste Zähigkeit, auch bei tiefen Temperaturen. Es steigert die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle nicht so sehr durch eine Verbesserung der Stabilität der passiven Schicht (wie das beim Chrom der Fall ist), sondern vielmehr, weil es die erneute Passivierung des Stahls fördert und damit die Korrosionsbeständigkeit in reduzierenden Umgebungen. Wie Chrom verleiht auch Nickel dem nichtrostenden Stahl eine hohe Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxidation und Kriechen.⁵

Während Chrom den Definitionsbereich der Phase γ schließt, öffnet Nickel den Bereich γ bis zur Raumtemperatur und schließt gleichzeitig den Bereich α : Siehe in diesem Zusammenhang das *Fe-Ni* -Zustandsdiagramm in Abbildung 7.

³ Nach den meisten Autoren bildet sich die Phase α' durch spinoidale Entmischung, also durch Entmischung einer instabilen Phase (der ursprünglichen Phase α), die zwei feste Lösungen mit gleicher kristallinen Struktur aber unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung hervorbringt (die Phase α' und die modifizierte Phase α); Eine Minderheit ist hingegen der Ansicht, dass sich die Phase α' durch Kernbildung und Wachstum der Phase abbildet.

⁴ Mit dem Symbol α' wird für gewöhnlich auch das durch plastische Kaltverformung der nichtrostenden austenitischen Stähle erhaltene Martensit infolge der Austenitumwandlung bezeichnet (siehe weiter unten) Da die beiden Phasen (α' - Martensit und α' -Ferrit aus spinoidaler Entmischung) nicht verwechselt werden dürfen, wurde im Text stets der Begriff „475°C-Versprödung“ dem Begriff α' vorgezogen.

⁵ Wird die passive Oberflächenschicht mechanisch verkratzt oder, noch schlimmer, chemisch beschädigt, fördert Nickel die Neubildung der Schicht. Dabei wird die ursprüngliche nichtrostende Eigenschaft des Materials wieder hergestellt.

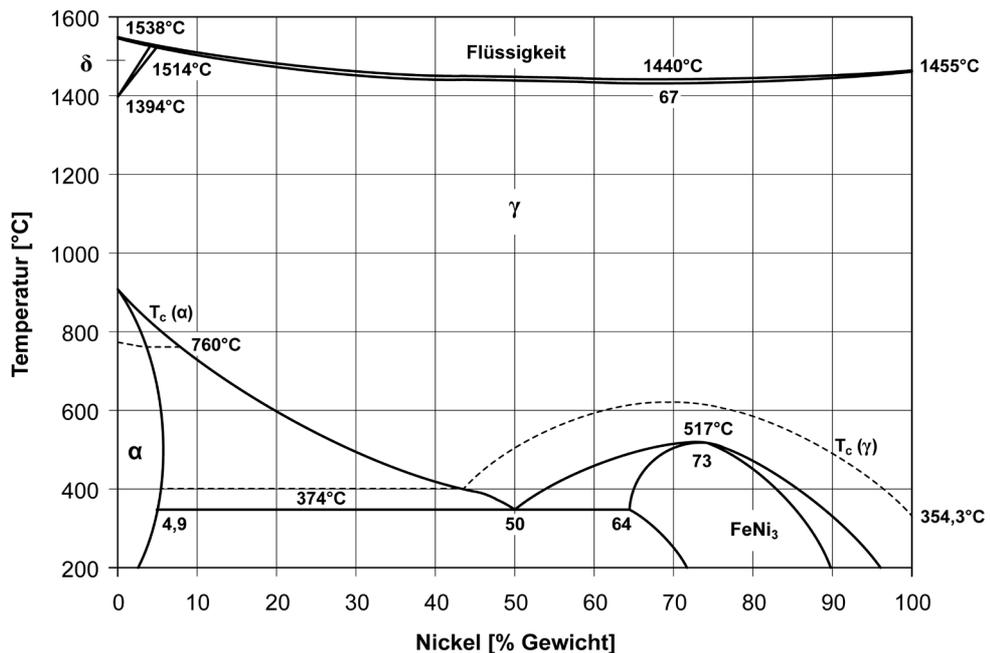


Abbildung 7 - Das Fe-Ni -Zustandsdiagramm [aus ASM-H.3 1992].

Bleibt der Bereich γ ab der Erstarrungs- und bis zur Raumtemperatur offen (und die Phase γ damit stabil), erhält man einen Stahl mit einem vollständigen Austenitgefüge. Dieses Phänomen ist möglich, da durch das Hinzufügen von Nickel eine Verschiebung der kritischen Punkte des Phasenübergangs auf sehr niedrige Temperaturen erzielt wird: Bei der Abkühlung wandelt sich das Material nicht um, da es auch bei Raumtemperatur austenitisch bleiben wird. Das Fe-Ni -Zustandsdiagramm zeigt auch eine Ni_3Fe -Phase, die jedoch von geringem praktischem Interesse für die nichtrostenden Stähle ist.

Während es bei den einfachen Fe-Ni -Legierungen ca. 30% Nickel braucht, damit nur die Phase γ bei Raumtemperatur stattfindet, bedarf es bei 17% Chrom nur mehr 8% Nickel, um ein stabiles Austenitgefüge zu erhalten: So können austenitische nichtrostende Stähle mit 17-18% Chrom und 10-12% Nickel (Abbildung 8) erklärt werden.

3.3 Eisen-Chrom-Nickel

Zum besseren Verständnis des soeben beschriebenen Phänomens ist das Fe-Cr-Ni -Dreiecksdiagramm zu berücksichtigen, das sicherlich aussagekräftiger ist, um Legierungen mit drei Legierungselementen in beachtlichen Mengen zu beschreiben. Da es in der Praxis schwierig ist, Dreiecksdiagramme zu ziehen (die also eine dreidimensionale Struktur aufweisen), werden sie normalerweise als Zweistoffgemische dargestellt, in denen der Prozentsatz einer der drei Legierungselemente festgelegt wird.

Siehe in diesem Zusammenhang das *Cr-Ni*-Zweistoffgemisch des *Fe-Cr-Ni*-Dreiecksdiagramms mit einem Eisengehalt von 70% (Abbildung 9), das sehr nützlich ist, wenn die Legierung gleichzeitig Chrom und Nickel aufweist⁶.

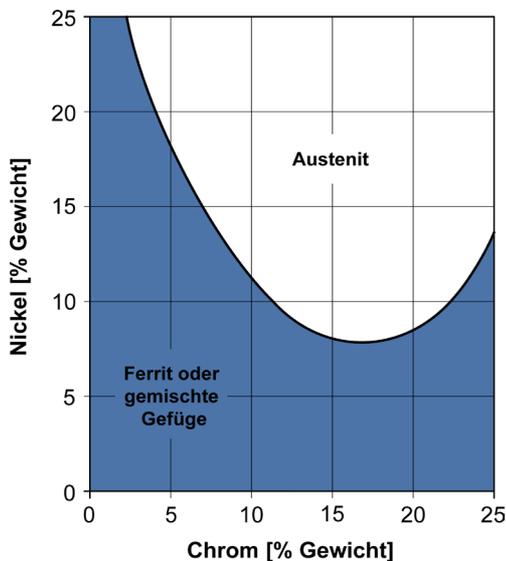


Abbildung 8-Folgendes Nickels auf die Bildung des Austenitgefüges je nach Chromgehalt der Legierung: Stähle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung mit $C = 0,1\%$, aufgelöst in Wasser bei 1100°C [aus Peckner und Bernstein 1977].

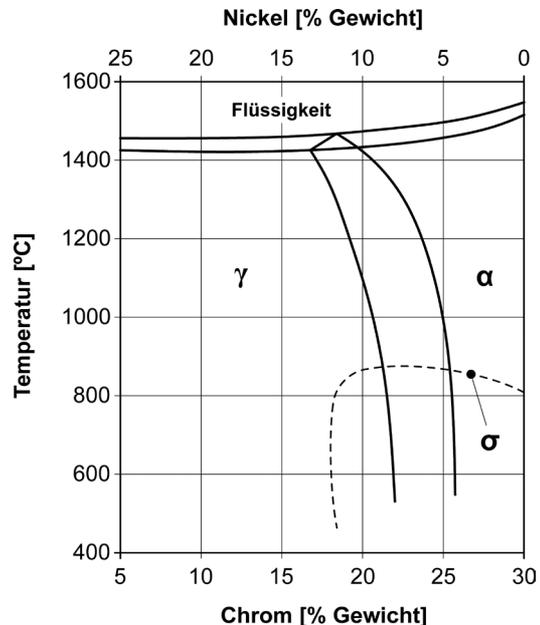


Abbildung 9 - Zweistoffgemisch aus *Cr-Ni* des *Fe-Cr-Ni*-Dreiecksdiagramms (mit $Fe = 70\%$) [aus Lippold und Kotecki 2005].

Der Dreiecksabschnitt in Abbildung 9 zeigt nochmals, dass keine kritischen Transformationspunkte vorliegen. Dadurch können auch in Abhängigkeit vom Chrom- und Nickelgehalt in der Legierung die ausschließlich austenitischen Gefüge (austenitische nichtrostende Stähle) oder die zweiphasigen Austenit- und Ferritgefüge (austenit-ferritische nichtrostende Stähle oder Duplexstähle) erklärt werden: Bei einem Chrom-Gehalt von 17-18% und einem Nickelgehalt von 10-12% ist das Gefüge austenitisch. Beträgt der Chromgehalt 22-25% und der Nickelgehalt 4-8%, wird das Gefüge austenitisch-ferritisch sein.

⁶ Der Genauigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass die Gefüge der austenitischen nichtrostenden Stähle mit Chrom-Nickel oder Chrom-Nickel-Molybdän nicht vollständig austenitisch sind. Eine Prüfung der Dreiecksdiagramme ergibt immer einen kleinen Prozentsatz an Ferrit (bis zu 5%): Dies ist generell von Vorteil, da dies die Heißrisseignung des Stahls während des Schweißens verringert.

3.4 Die anderen Legierungselemente

Zusätzlich zu Chrom und Nickel sind in den nichtrostenden Stählen auch andere chemische Elemente vorhanden, die sowohl die metallurgischen als auch die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit des Stahls verändern, und diesem weitere und spezifische Eigenschaften verleihen. Alle nichtrostende Stähle enthalten, da sie Stähle sind, Kohlenstoff.

Da Kohlenstoff ein austenitisierendes Element wie Nickel ist, verleiht es dem Stahl Härte und mechanische Beständigkeit. Nachdem Kohlenstoff ein sehr Chrom-ähnliches chemisches Element ist, neigen die nichtrostenden Stähle stets zur Bildung von Chromkarbiden wie $Cr_{23}C_6$, die besonders schädlich sind, da sie dem nichtrostenden Stahl gerade das chemische Element entziehen, das dessen Korrosionsbeständigkeit garantiert. Das Phänomen der Chromkarbid-Bildung erfolgt bei höheren Temperaturen als der Raumtemperatur, normalerweise im Intervall zwischen 450°C und 900°C.

Chromkarbide lagern sich vorzugsweise an der Korngrenze ab und führen punktuell, also um die Korngrenze herum, zu einer Chromverarmung: Infolgedessen sinkt die chemische Zusammensetzung der Metallmasse unter die Passivierungsgrenze (10,5% Chrom) und führt zu Phänomenen intergranulärer Korrosion, auch in leicht aggressiven Umgebungen⁷. Das Ausmaß der Korrosion wird nicht nur durch die Menge der niedergeschlagenen Karbide beeinflusst, sondern auch durch die mehr oder weniger ausgeprägte Verteilung des Chroms im Stahlgitter: Dies bedingt im kristallinen Stahlgefüge eine kurz- oder langfristige Chromverarmung mit unterschiedlichen Auswirkungen in Bezug auf die Materialbeschädigung (Abbildung 10)⁸.

Angesichts des bedeutenden Problems der Chromkarbide wird nachfolgend näher darauf eingegangen. In der Zwischenzeit sei daran erinnert, dass das oben beschriebene Problem vermieden werden kann, indem der Karbidgehalt so weit wie möglich herabgesetzt oder die Aktion des Karbids durch Vermischen mit anderen chemischen Elementen neutralisiert wird, außer man will hohe mechanische Eigenschaften erzielen (wie im Fall der martensitischen nichtrostenden Stählen).

Nach Chrom, Nickel und Kohlenstoff ist das vierte chemische Element, das für die nichtrostenden Stähle von Bedeutung ist, das Molybdän, ein ebenfalls ferritisierendes Element.

Wird es zur Legierung hinzugefügt, wird die Korrosionsbeständigkeit merklich verbessert, insbesondere was punktuelle Aggressionsphänomene wie *Pitting* oder Spaltkorrosion betrifft. Molybdän fördert auch die Hitzebeständigkeit nichtrostender Stähle, zumindest bis auf mittlere Temperaturen.

⁷ Auch der von der Phase ausgelöste Materialverfall entspricht dem, der von der Chromkarbidbildung verursacht wird, mit einer punktuellen Chromverarmung und intergranulärer Korrosion.

⁸ In den ferritischen nichtrostenden Stählen ist die Chromverbreitung ausgeprägt und die Chromverarmung, die von der Karbidbildung verursacht wird, wird sich weitläufig ab der Korngrenze ausdehnen. Im Gegensatz dazu ist die Chromverarmung bei den austenitischen nichtrostenden Stählen (geringe Chromverbreitung) nicht sehr weitläufig. Infolgedessen sind mögliche Phänomene der intergranulären Korrosion in den austenitischen nichtrostenden Stählen viel ausgeprägter als in den ferritischen nichtrostenden Stählen.

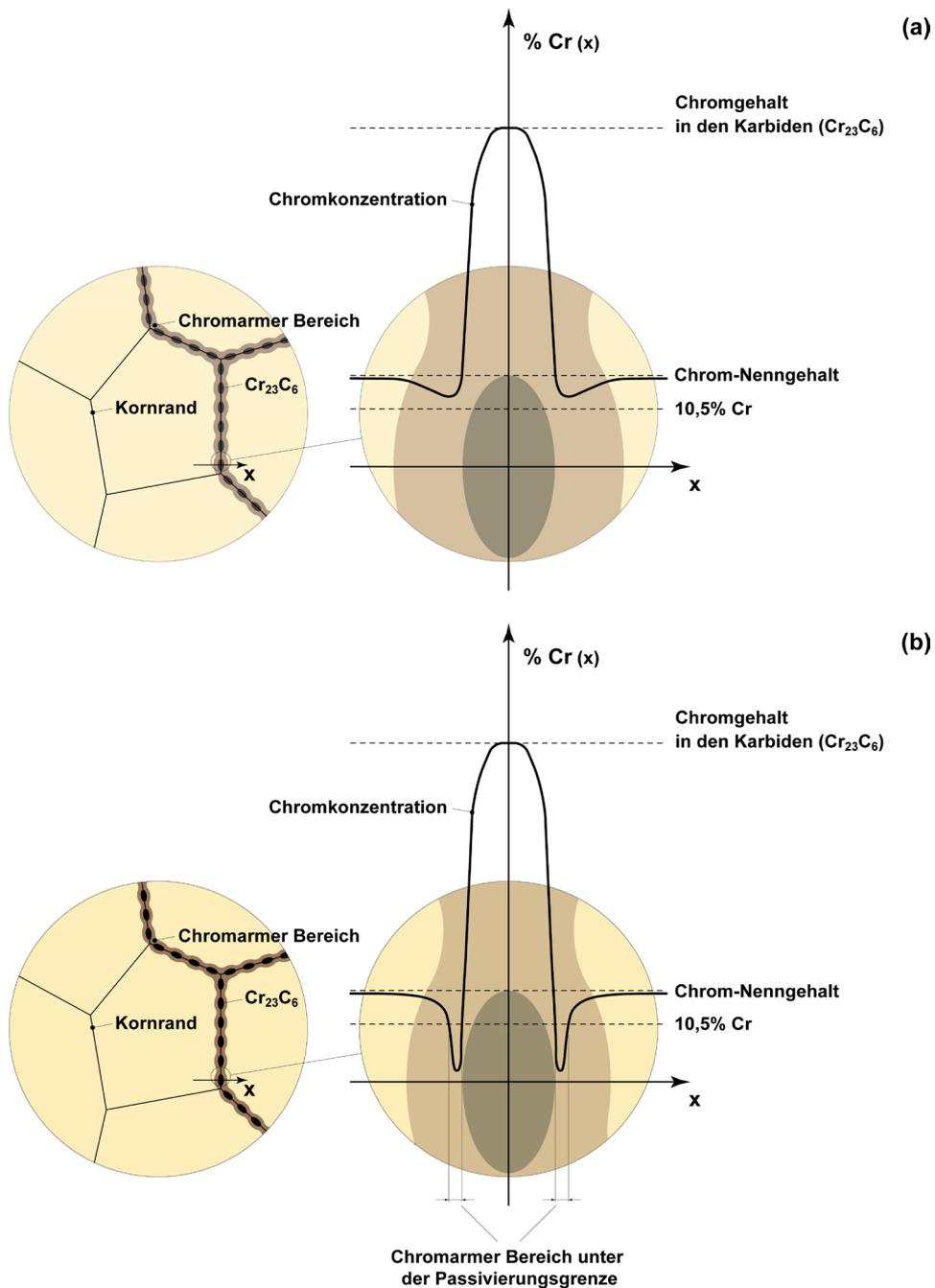


Abbildung 10 - Verlauf der Chromkonzentration an einer Korngrenze, an der ein Chromkarbidniederschlag stattgefunden hat: (a) eines ferritischen nichtrostenden Stahls (hohe Chromverbreitung); (b) eines austenitischen nichtrostenden Stahls (geringe Chromverbreitung).

Bei Temperaturen über 800°C neigt es allerdings zur Bildung flüssiger Oxide (MoO_3) und zu selektiver, auch katastrophaler, Oxidation.

Weiters gibt es eine Reihe weiterer Legierungselemente, die in den nichtrostenden Stählen oft vorkommen: Diese sind jedoch im Vergleich unbedeutender. Es sind dies Mangan, Titan, Niob, Schwefel, Stickstoff und Kupfer. Mangan kommt normalerweise im Ausmaß von weniger als 2% vor, da es im Stahlherstellungsverfahren als starkes Desoxidationsmittel⁹ verwendet wird. Bei Mengen über 2% wird es aufgrund seiner austenitisierenden Eigenschaften als Nickeltersatz verwendet.

Bei einem hohen Mangangehalt (> 2%) verbessert sich zwar die Aushärtungsfähigkeit des nichtrostenden Stahls, aber es verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit.

Titan und Niob sind beide ferritisierende Elemente und im Falle nichtrostender Stähle werden sie als stabilisierende Elemente bezeichnet. Diese zwei Elemente werden bei der chemischen Analyse hinzugefügt, da sie große Ähnlichkeit zum Kohlenstoff aufweisen und Karbide, Titancarbonitride oder Niob des Typs MC oder $M_x(NC)_y$ (dabei ist $M = Ti$ oder Nb) bilden können.

Dies verhindert, dass sich Kohlenstoff mit Chrom verbindet und sich Chromkarbide bilden, die die Korrosionsbeständigkeit des Stahls verringern¹⁰.

Zur Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit durch Werkzeugmaschinen (Zerspanbarkeit) kann den nichtrostenden Stählen Schwefel beigemischt werden: Schwefel bildet Mangan- bzw. Chromsulfide, die die Zersplitterung des Spans bei der Rohbearbeitung und Fertigbearbeitung der Teile begünstigen.

Schwefel hat aber eine Reihe von Nachteilen: Es verschlechtert die Korrosionsbeständigkeit und die Zähigkeit/Kerbzähigkeit nichtrostenden Stahls, sowie seine plastische Hochtemperaturverformbarkeit und Schweißbarkeit.

Stickstoff, ein stark austenitisierendes Element, wird zu einigen Gruppen nichtrostender (austenitischer und austenitisch-ferritischer) Stähle hinzugefügt, um sowohl ihre mechanische Beständigkeit als auch ihre Beständigkeit gegen punktuelle Korrosion zu steigern.

Schließlich Kupfer, ebenfalls ein austenitisierendes Element: Es wird in geringen Prozentsätzen (höchstens 1%) hinzugefügt, um die Duktilität (plastische Niedrigtemperaturverformbarkeit) der austenitischen nichtrostenden Stähle zu verbessern. Kupfer verschlechtert jedoch die Korrosionsbeständigkeit, genauso wie die Schweißbarkeit und die plastische Niedrigtemperaturverformbarkeit.

⁹ Auf ähnliche Weise wird auch Silizium verwendet, ein starkes Desoxidationsmittel im Stahl-Metallbad.

¹⁰ Alternativ zu Titan und Niob kann auch Tantal hinzugefügt werden, das auch Columbium genannt wird und ähnlich stabilisierend wirkt.

3.5 Das Schaefflerdiagramm und das DeLong-Diagramm

Angesichts der zahlreichen Legierungselemente, die in der chemischen Zusammensetzung der nichtrostenden Stähle enthalten sind, muss stets die ferrit- oder austenitbildende Wirkung jedes Elements berücksichtigt werden, um das Stahlgefüge bei Raumtemperatur eindeutig bestimmen zu können.

Zur Lösung dieses Problems bedarf es eines intuitiveren Instruments als die Zustandsdiagramme.

Zu diesem Zweck wurde ursprünglich von Schaeffler ein strukturelles Diagramm entwickelt, das dann aber von anderen Forschern modifiziert wurde. Damit kann nach einer schnellen Verfestigung das metallurgische Gefüge nichtrostender Stähle bei Raumtemperatur ausgehend von den Legierungselementen in der chemischen Zusammensetzung bestimmt werden. Obgleich das Diagramm nicht über die für Gleichgewichtsschaubilder typischen festen thermodynamischen Grundlagen verfügt, ist es für unzählige praktische Anwendungen sehr nützlich (Abbildung 11).

Im Schaefflerdiagramm ist auf der Abszisse die Gesamtheit der ferritbildenden Elemente (Chromäquivalente genannt, Cr_{eq}), während auf der Ordinate die Gesamtheit der austenitbildenden Elemente (Nickeläquivalente genannt, Ni_{eq}) abgebildet. In beiden Fällen wurde jedes Element mit einem Koeffizienten gewichtet, der für die ferritbildende bzw. die austenitbildenden Wirkung bei 1 liegt.

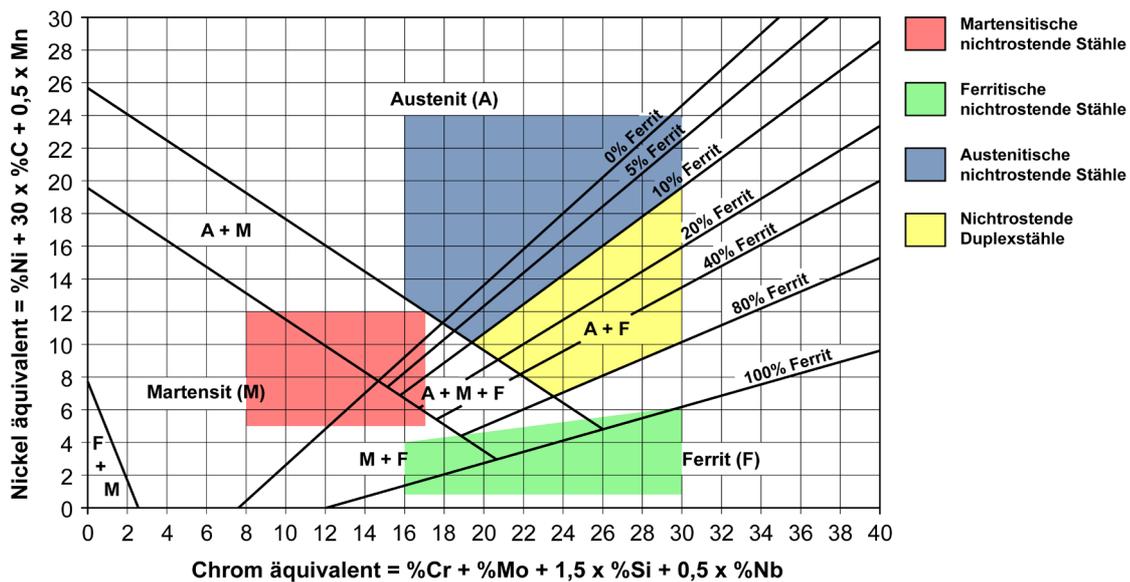


Abbildung 11 - Strukturelles Schaefflerdiagramm [aus Krauss 2005]; Der Definitionsbereich der vier Hauptkategorien der nichtrostenden Stähle ist hervorgehoben.

Das Schaefflerdiagramm ist in vier Zonen unterteilt, die genau den vier typischen Mikrogefügen der genannten nichtrostenden Stähle entsprechen (Martensit, Ferrit, Austenit und Austenit-Ferrit): Ist die chemische Zusammensetzung des Stahls bekannt, kann das Mikrogefüge bei Raumtemperatur und die Zugehörigkeitsgruppe des Materials bestimmt werden.

Wie man sieht, zählt das Schaefflerdiagramm Stickstoff nicht zu den Legierungselementen: Um diesem Problem Abhilfe zu schaffen, wurde das Diagramm in den 70er Jahren von De Long nur in Bezug auf den Austenit- und den Austenit-Ferrit-Bereich überarbeitet (Abbildung 12). Das Erfordernis eines kompletteren Diagramms als jenes von Schaeffler entstand, als es in der Herstellungsphase möglich wurde, vor allem den austenitisch und austenitisch-ferritischen nichtrostenden Stählen kontrollierte Stickstoffmengen beizufügen, um deren Härte und Beständigkeit zu steigern.

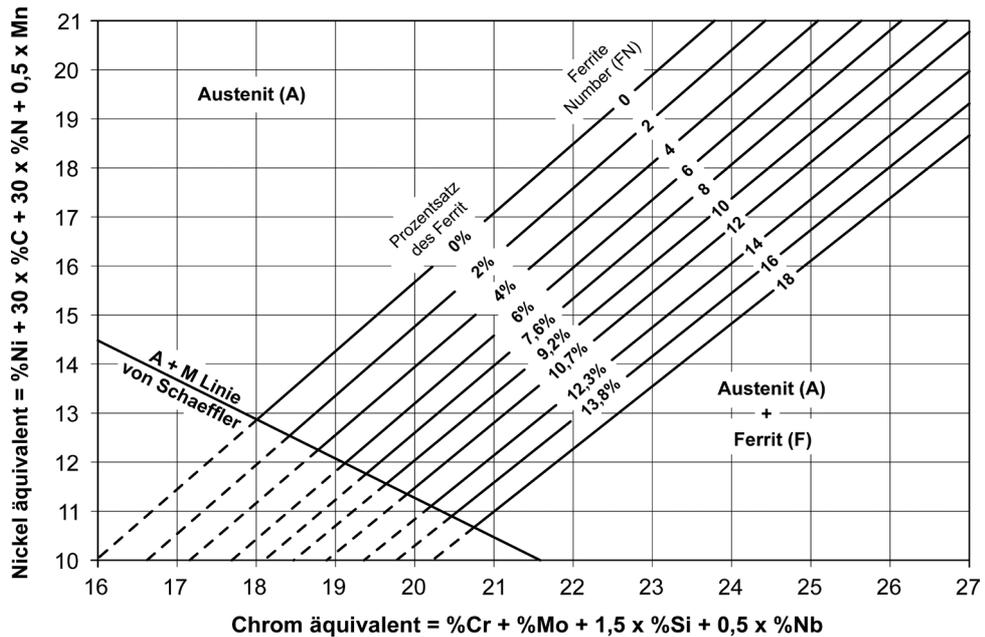


Tabelle 12 - Strukturelles DeLong-Diagramm [aus Krauss 2005]; Die Ferrite Number (oder FN) ist eine Beschreibung des Ferritgehalts eines Schweißgutes, die unter Verwendung einer standardisierten magnetisch-induktiven Methode bestimmt wird.

Schließlich sei nochmals betont, dass sowohl das Schaeffler- als auch das DeLong-Diagramm für Schweißnähte, also für Legierungen konzipiert wurde, die ab der Schmelztemperatur schnell abgekühlt werden. Diese Diagramme ergeben also nur unter diesen besonderen Bedingungen zuverlässige Ergebnisse. In vielen Fällen werden die zwei Diagramme jedenfalls auch zur Bewertung des Gefüges von Halbfertigprodukten im geglühten oder gelösten Zustand verwendet (Gussstücke, Walzerzeugnisse, Schmiedestücke, Ziehprodukte usw.)¹¹.

¹¹ Das Schaeffler-Diagramm darf nie dazu verwendet werden, die Spezifikationen des Mikrogefüges des Stahls ausgehend von seiner chemischen Zusammensetzung zu definieren. Obgleich auch quantitative Daten erzielt werden können, sind die Mikrogefüge der Halbfertigprodukte in nichtrostendem Stahl stets von der jeweiligen Wärmebehandlung beeinflussbar, sowie von etwaigen lokalen Uneinheitlichkeit der chemischen Zusammensetzung sowie natürlich vom Cr_{eq} und dem Ni_{eq} -Wert.



4. DIE BESTIMMUNGEN ÜBER DIE NICHTTOSTENDEN STÄHLE

In Europa ist die einschlägige Bestimmung für nichtrostende Stähle die EN 10088, Teil 1 bis 5 (in Deutschland wird die länderspezifische Abkürzung DIN EN vorangestellt): Die Norm führt verschiedene Arten von nichtrostenden Stählen an, ihre chemische Zusammensetzung, die physikalischen und mechanischen Eigenschaften und die Wärmebehandlungen. Dabei werden auch die technischen Lieferbedingungen für Flach- und Langerzeugnisse erwähnt.

Neben der europäischen Norm kommt die mittlerweile veraltete - aber praktische - AISI-Bestimmung (American Iron and Steel Institute) zur Anwendung, deren letzte Fassung auf die Mitte der 80er Jahre zurückgeht: Diese Bestimmung bezieht sich, wie alle US-amerikanischen Normen, auf eine Kennzeichnung, bei der jedem nichtrostenden Stahl eine fortlaufende Nummer im Rahmen einer bestimmten Klasse (oder Serie) zugewiesen wird. Die AISI-Bestimmung wurde in der Folge von der ASTM (American Society for Testing and Materials) übernommen, die sie in einigen ihrer Normenpakete erwähnt¹².

Die AISI-Norm unterteilt die nichtrostenden Stähle in verschiedene Serien. Dies sind die wichtigsten:

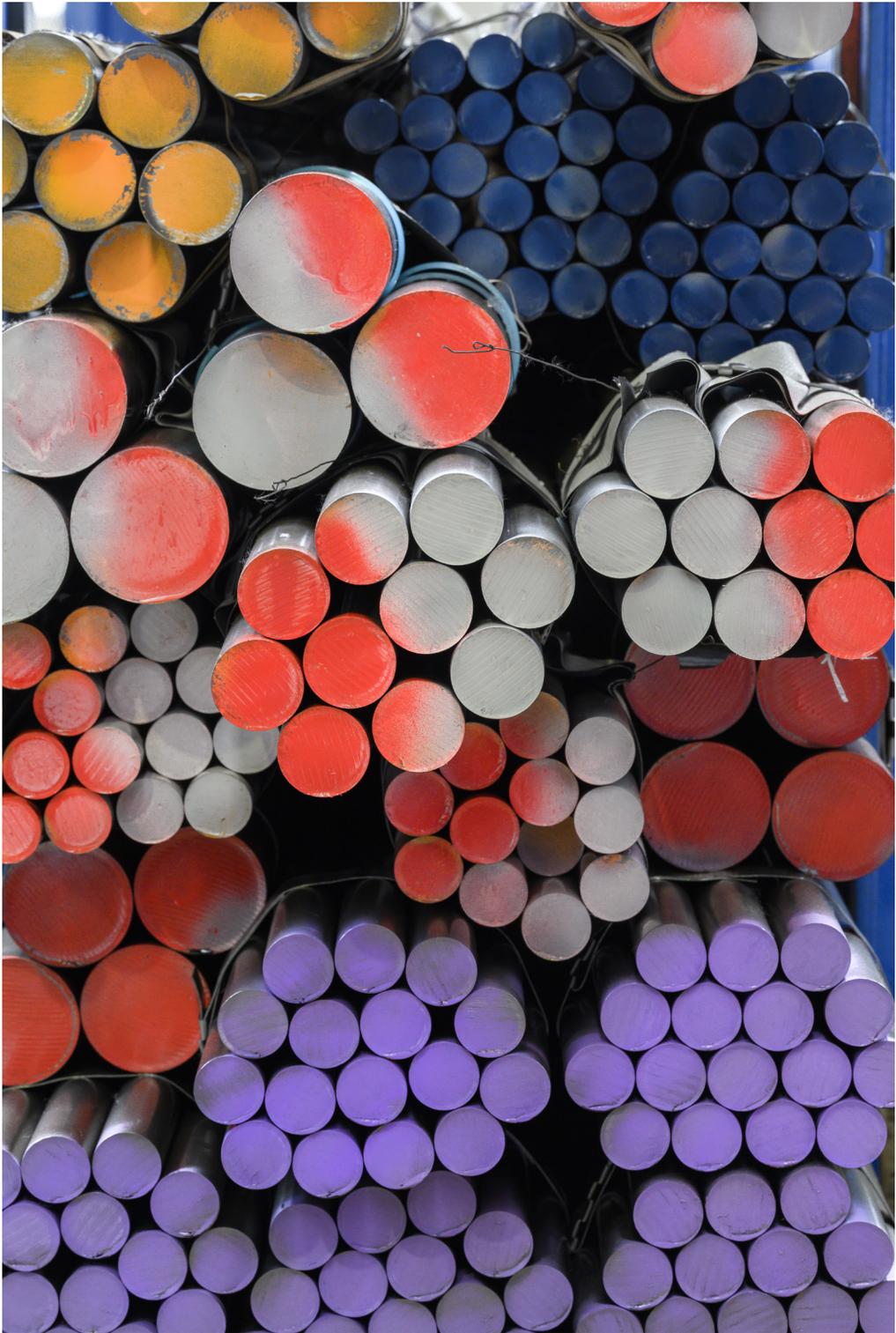
- Serie 200: austenitische nichtrostende Chrom-Mangan-Stähle,
- Serie 300: austenitische nichtrostende Chrom-Nickel-Stähle,
- Serie 400: ferritische und martensitische nichtrostende Chrom-Stähle,
- Serie 600: ausscheidungshärtende nichtrostende Stähle.

Bei aller gebotenen Vorsicht sind die Kennzeichnungen der europäischen Norm in etwas mit jenen der US-amerikanischen AISI-Norm vergleichbar. Den Hauptsorten der (bereits genannten) nichtrostenden Stähle entsprechen folgende AISI-Kennzeichnungen¹³.

- Der martensitische nichtrostende Stahl EN X30Cr13 entspricht ungefähr dem Typ AISI 420,
- Der ferritische nichtrostende Stahl EN X6Cr17 entspricht ungefähr dem Typ AISI 430,
- Die austenitischen nichtrostenden Stähle EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNiMo17-12-2 entsprechen ungefähr den Typen AISI 304 und AISI 316.

¹² Dies gilt zum Beispiel für die Norm ASTM A240/A240M „Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications“ oder für die Norm ASTM A473 “Standard Specification for Stainless Steel Forgings“, die zusammen mit dem Kürzel UNS (Unified Numbering System) das gleichbedeutende Kürzel AISI, falls vorhanden, führt.

¹³ In diesem Text werden in Bezug auf die Entsprechungen zwischen den Bestimmungen stets die Wendungen „entspricht ungefähr“ oder „ähnlich“ verwendet, damit der Leser nicht den Eindruck erhält, diese Kennzeichnungen seien deckungsgleich.



5. ANMERKUNGEN ZUM MARKT DER NICHTROSTENDEN STÄHLE

Obgleich die Herstellung nichtrostender Stähle nur einem Bruchteil der gesamten Stahlproduktion entspricht (ca. 2% der Halbfertigprodukte) ist sie trotzdem von großer Bedeutung, sei es aufgrund des hohen Einheitswerts des vermarkteten Produkts (mit einem Marktanteil von ungefähr 15%), sei es aufgrund der Tatsache, dass nichtrostender Stahl in einigen spezifischen Anwendungen unabdingbar ist.

Ungefähr Dreiviertel der weltweiten Produktion von nichtrostendem Stahl wird für Flacherzeugnisse (Blech, Folien, Bänder, usw.) und nur ein Viertel für Langerzeugnisse verwendet (Stäbe, Walzdraht, Profile usw.)

Als Folge der genannten Marktanteile reagiert die Produktion von Langerzeugnissen viel flexibler auf die Erfordernisse des Marktes (mehr Arten und Formate) als die Produktion von Flacherzeugnissen, die standardisierter ist.

Abbildung 13 zeigt ein ungefähres Schema des Verwendungsgrades der verschiedenen Kategorien nichtrostender Stähle, wobei zwischen Flach- und Langerzeugnissen unterschieden wird.

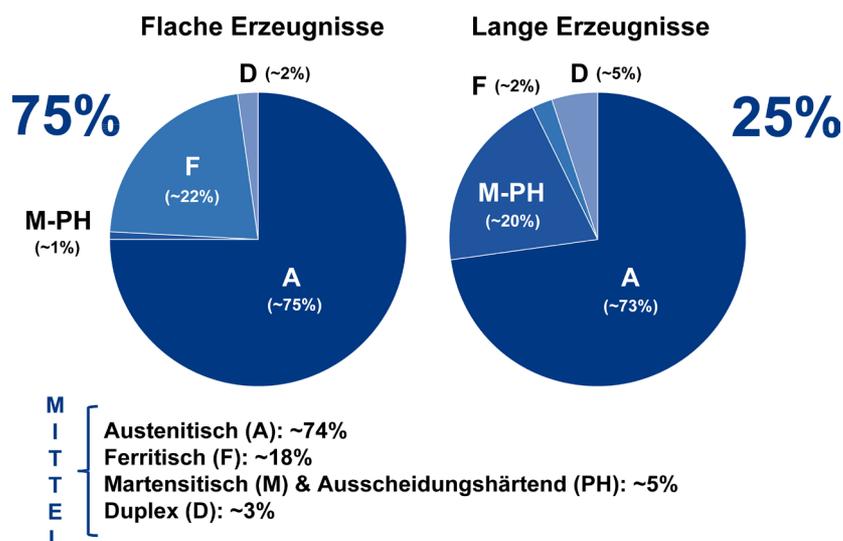


Abbildung 13 - Ungefähres Schema der weltweiten Herstellung/Verwendung nichtrostender Stähle für Flach- und Langerzeugnisse.

Unter den meist verwendeten Arten nichtrostender Stähle machen die austenitischen nichtrostenden Stähle sicherlich den Löwenanteil aus, da diese den größten Anteil der Verwendungen (Flach- und Langerzeugnisse) abdecken. Dementsprechend stellen sie den wichtigsten Anteil der weltweiten Produktion von nichtrostenden Stählen dar. Weniger oft verwendet werden ferritische und martensitische nichtrostende Stähle, obgleich sie nicht weniger wichtig sind. Austenitisch-ferritische nichtrostende Stähle und ausscheidungshärtende nichtrostende Stähle kommen hingegen nur für Nischenprodukte zur Anwendung.

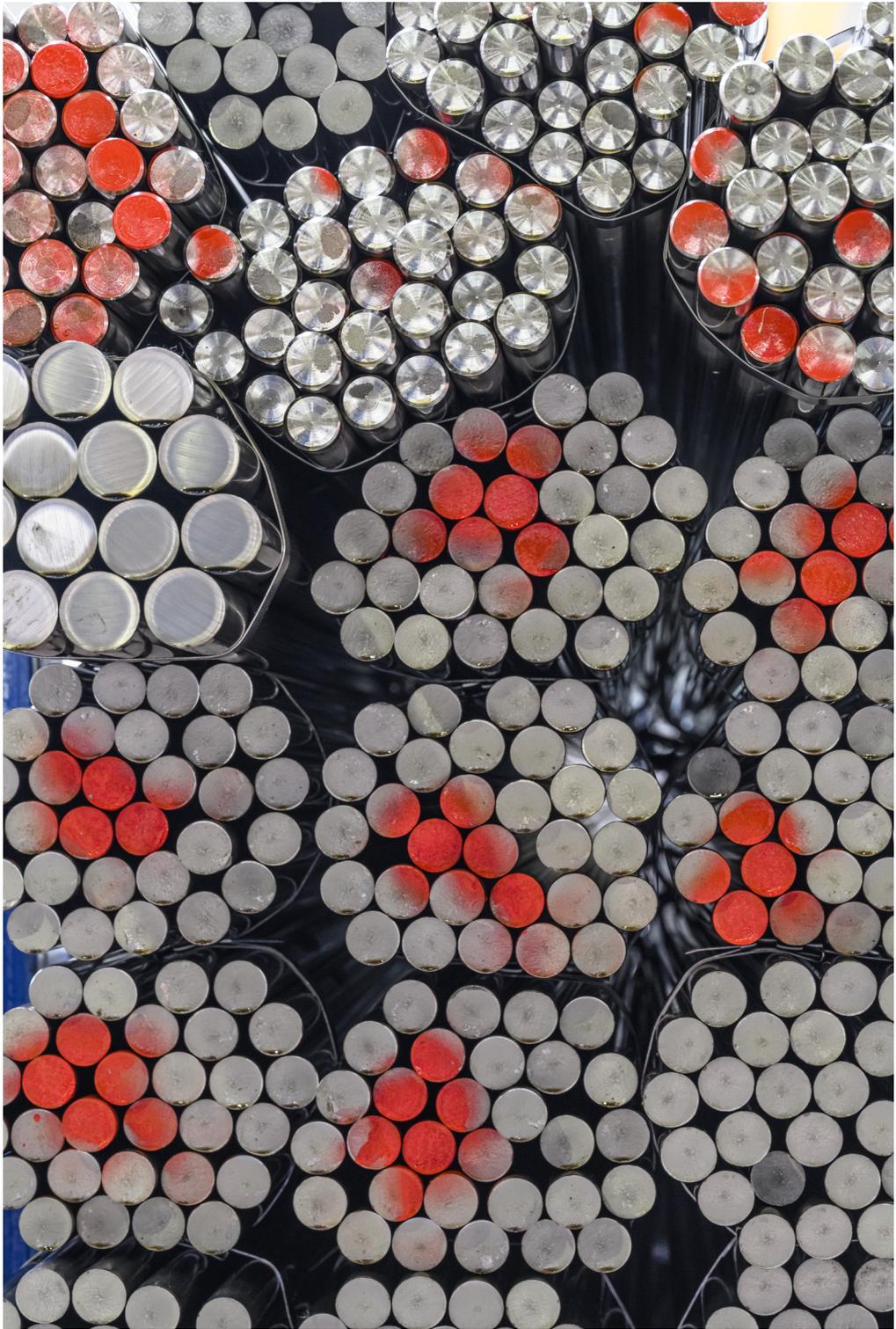
Die wichtigsten Verwendungszwecke der nichtrostenden Stähle sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

SEKTOR BZW. ANWENDUNG	%
Petrochemie und Energie (Onshore- und Offshore-Anlagen, Ölförder- und produktionsindustrie, Öl- und Gastransportsysteme, Unterwasserausrüstung, Geothermie-, Solar-, Photovoltaikanlagen usw.)	12-14
Verarbeitende Industrie (chemische, petrochemische und pharmazeutische Industrie, verarbeitende und herstellende Industrie von Halbzeugen und Komponenten, Lebensmittelindustrie, Papier- und Zelluloseindustrie, Wasseraufbereitung und Entsalzungsanlagen usw.)	18-20
Transportwesen (Autos, Fahrräder und Motorräder, Lastkraftwagen, Züge, Schiffe und Boote usw.)	12-14
Bauwesen, Architektur und Stadtplanung (Denkmäler und Bauwerke, Fassaden und Verschalungen, Abzugsrohre und Schornsteine, Handläufe und Gitter, Wasserrohre usw.)	16-18
Elektro- und Haushaltsgeräte (Töpfe, Besteck, Waschmaschinen, Geschirrspüler, Spülbecken, Armaturen, generell Küchengeräte usw.)	34-36
Sonstiges	~3

Tabelle 1 – Hauptsächlichliche Einsatzbereiche von nichtrostendem Stahl.

Etwa 55% der produzierten nichtrostenden Stähle (Lang- und Flacherzeugnisse) werden normalerweise für die Herstellung von Gebrauchsgütern und Komponenten - für Industrieanlagen, Bau- und Verkehrswesen - und ca. 45% werden für Verbrauchsgüter genutzt, vor allem für Elektro- und Haushaltsgeräte.

Diese zwei Märkte unterscheiden sich merklich: Beim ersten interessiert sich der Endnutzer vor allem für die metallurgischen Eigenschaften des verwendeten nichtrostenden Stahls und vergleicht die Leistungsfähigkeit und die Kosten mit jenen anderer Materialien, wie des beschichteten Stahls, der Aluminiumlegierungen, Plastik usw. Bei den Verbrauchsgütern sind die technischen Spezifikationen im Vergleich zu den Kosten des Gutes und den Marktbedingungen beim Kauf zweitrangig.





6. MARTENSITISCHE NICHTTOSTENDE STÄHLE

6.1 Metallurgie

Wie dem Schaeffler-Diagramm entnommen werden kann, zeichnet sich die Gruppe der martensitischen nichtrostenden Stähle durch einen geringen Chromanteil (typischerweise zwischen 11,5% und 18%) und einem der höchsten Kohlenstoffanteile der gängigen nichtrostenden Stähle (generell zwischen 0,1% und 1%) aus. Chrom als ferritbildendes Element und Kohlenstoff als austenitbildendes Element halten sich insofern die Waage, als Stahl bei hohen Temperaturen ein Austenitgefüge und bei Raumtemperatur nach dem Abschrecken ein Martensitgefüge aufweist.

Ein hoher Kohlenstoffanteil, der für eine gute Härte bzw. mechanische Beständigkeit des Stahls erforderlich ist, fördert auch die Bildung von Chromkarbiden. Infolgedessen weisen die martensitischen nichtrostenden Stähle unter allen nichtrostenden Stählen die geringste Korrosionsbeständigkeit auf: Sie werden nämlich vorwiegend in wenig aggressiven Umgebungen verwendet.

Die chemische Zusammensetzung einiger der wichtigsten martensitischen nichtrostenden Stähle und die jeweilige Kennzeichnung nach EN 10088 sind in der Tabelle 2 angegeben.

Die Abbildung 14 enthält eine schematische Darstellung der „metallurgischen“ Logik, die zur Bildung der wichtigsten Arten von martensitischen nichtrostenden Stählen ausgehend vom Typ EN X30Cr13 (der AISI 420B ähnlich ist) führt. Dies ist der Hauptvertreter dieser Gruppe und wird heute noch sehr oft bei der Messerherstellung verwendet.

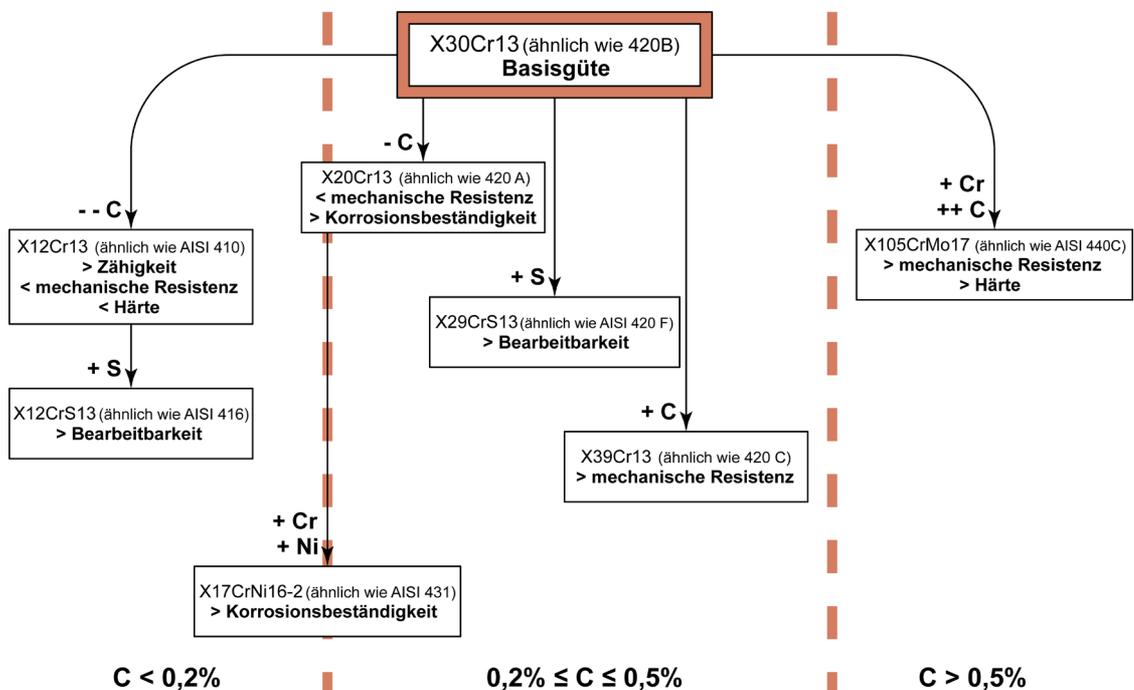


Abbildung 14 - Schematische Darstellung der wichtigsten Arten von martensitischen nichtrostenden Stählen ausgehend vom Typ EN X30Cr13 (der AISI 420B ähnlich ist), dem Hauptvertreter dieser Gruppe.

EN-Bezeichnung	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	Sonstige	Ungefähre AISI-Entsprechung
X12Cr13 (1.4006)	0,08-0,15	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	11,5-13,5	1	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	0,08-0,15	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	0,15-0,35	12,0-14,0	2	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	0,16-0,25	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	12,0-14,0	---	AISI 420 (420A) (*)
X30Cr13 (1.4028)	0,26-0,35	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	12,0-14,0	---	AISI 420 (420B) (*)
X39Cr13 (1.4031)	0,36-0,42	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	12,5-14,5	---	AISI 420 (420C) (*)
X29CrS13 (1.4029)	0,25-0,32	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	0,15-0,25	12,0-13,5	3	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	0,12-0,22	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	15,0-17,0	4	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	0,95-1,20	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	5	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	≤ 0,050	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	12,0-14,0	6	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.44185)	≤ 0,060	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	15,0-17,0	7	---

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 420B).

1: %Ni ≤ 0,75.

2: %Mo ≤ 0,60.

3: %Mo ≤ 0,60.

4: 1,50 ≤ %Ni ≤ 2,50.

5: 0,40 ≤ %Mo ≤ 0,80.

6: 3,50 ≤ %Ni ≤ 4,50; 0,30 ≤ %Mo ≤ 0,70; %N ≤ 0,020.

7: 4,00 ≤ %Ni ≤ 6,00; 0,80 ≤ %Mo ≤ 1,50; %N ≤ 0,020.

Tabelle 2 – Chemische Zusammensetzung einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden martensitischen Stahlsorten [gemäß EN 10088].

Die Zustandsdiagramme, die zum besseren Verständnis der Metallurgie der martensitischen nichtrostenden Stähle dienen, sind in Abbildung 15 und 16 dargestellt: Kritische Punkte sind möglich, d.h. es besteht die Möglichkeit einer Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ wie im klassischen Fe-C-Diagramm. Dies geschieht zum Beispiel, wenn der Kohlenstoffanteil in etwa 0,3% beträgt, wie im Fall von EN X30Cr13 (der AISI 420B ähnlich ist) oder in etwa 1%, wie im Fall von EN X105CrMo17 (der AISI 440C ähnlich ist).

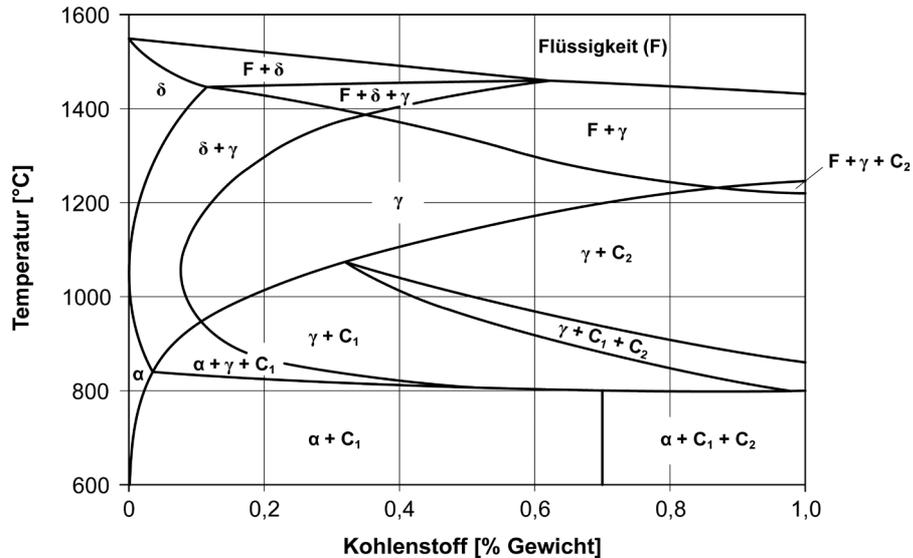


Abbildung 15 – Fe-C -Zweistoffgemisch des Fe-Cr-C -Dreiecksdiagramms mit Cr = 13%; Typische C_1 Karbide $(Cr, Fe)_{23}C_6$, typische C_2 Karbide $(Cr, Fe)_7C_3$ [aus Lippold und Kotecki 2005].

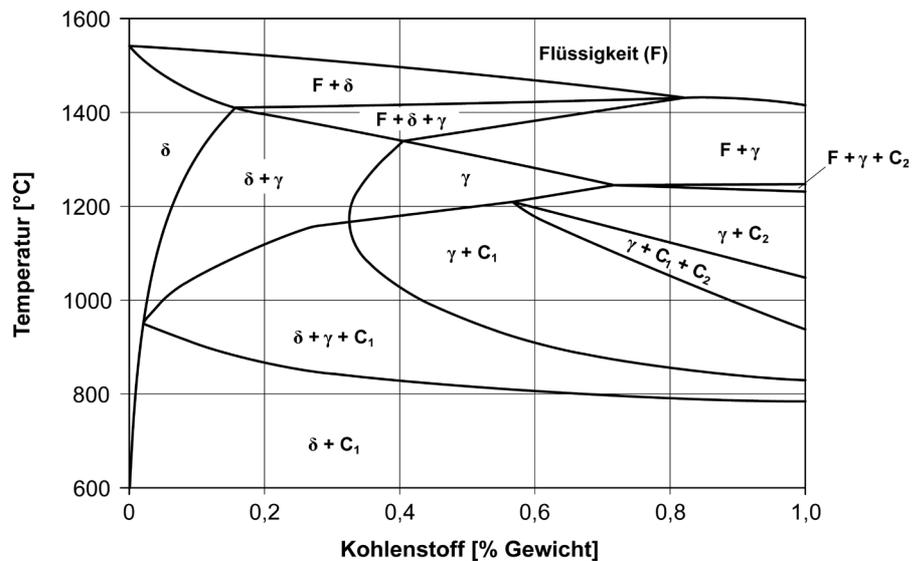


Abbildung 16 - Fe-C -Zweistoffgemisch des Fe-Cr-C -Dreiecksdiagramms mit Cr = 17%; Typische C_1 Karbide $(Cr, Fe)_{23}C_6$, typische C_2 Karbide $(Cr, Fe)_7C_3$ [aus Lippold und Kotecki 2005].

Wird der Stahl also auf Temperaturen über den kritischen Punkten erhitzt, verwandelt sich das ursprüngliche Mikrogefüge in Austenit plus Karbide und verwandelt dann sich infolge der Abkühlung der Stahls in Öl oder an der Luft in Martensit plus Karbide.

Man beachte, dass die Zugabe von Kohlenstoff (oder auch von Stickstoff oder Nickel) die Ausdehnung des Definitionsbereichs der Phase γ fördert und nach dem Abschrecken die Bildung eines Martensitgefüges ermöglicht, auch weil der Chromanteil weit über der Obergrenze von 13,4% des *Fe-Cr*-Diagramms (Abbildung 5) liegt.

Angesichts der kritischen Punkte können folglich die Kurven der isothermen (T.T.T.) und anisothermen Zustandsänderung (C.C.T.) des Austenits berechnet werden: Diese Kurven sind in der Abbildung 17 für einen typischen martensitischen nichtrostenden Stahl dargestellt. Wie bereits erwähnt, erklären sich die soliden Karbide sowohl bei hoher als niedriger Temperatur durch den hohen Kohlenstoffanteil, der für ihre Bildung förderlich ist.

Man beachte weiters, dass die T.T.T.- und die C.C.T.-Kurven aufgrund der vielen Legierungselemente im Vergleich zu den Temperatur- und Zeit-Achsen weit nach rechts und nach unten verschoben sind: Dies fördert die Abschreckbarkeit des Stahls (martensitische nichtrostende Stähle sind nämlich selbsthärtende Stähle), kann aber gleichzeitig auch zu Restaustenit (vor allem bei Stählen mit einem hohen Kohlenstoffanteil) und zur Bildung von Abschreckrissen führen.

6.2 Wärmebehandlungen

Vor ihrer Verwendung müssen die Halbfertigprodukte aus martensitischem nichtrostendem Stahl einer Wärmebehandlung unterzogen werden, damit die Struktur mit den Werkzeugmaschinen besser bearbeitet werden kann. Zu diesem Zweck könnte, wie im Falle der klassischen Baustähle, der Stahl gegläht werden (Grobkornglühen oder isothermisches Glühen). In der Praxis werden die martensitischen nichtrostenden Stähle unterkritisch gegläht, d.h. die Wärmebehandlung erfolgt für einige Stunden bei Temperaturen zwischen 730°-830°C, gefolgt von einem langsamen Abkühlen im Ofen oder an der Luft: Man erhält ein perlitisches granuläres Gefüge mit eingeschränkter Härte und einer Phasenmatrix α mit kugelförmigen Karbiden.

Während der Wärmebehandlungen der martensitischen nichtrostenden Stähle ist besonders auf eine etwaige Oberflächenentkohlung und eine Hochtemperaturoxidation des Chroms aufgrund des Sauerstoffs in der Behandlungsatmosphäre zu achten. Um dies zu verhindern, erfolgt die Behandlung in vielen Fällen in Öfen mit kontrollierter Atmosphäre neutraler oder reduzierender Art (Stickstoff oder Stickstoff/Wasserstoff). Im technologischen Verfahren, das Komponenten aus martensitischem nichtrostendem Stahl hervorbringt (wie z.B. eine Antriebswelle für Verwendungszwecke in der Seefahrt), kommt ein geglähtes Halbfertigprodukt zur Anwendung: Dies wird mit Werkzeugmaschinen entsprechend roh bearbeitet, damit sich die Dimensionen jenen des Fertigprodukts annähern, abgesehen von einem entsprechenden Schlichtaufmaßes.

X39Cr13

Chemische Zusammensetzung: 0,44% C - 0,20% Mn - 0,30% Si - 0,025% P
0,010% S - 13,12% Cr - 0,09% Cu - < 0,01% Mo - 0,31% Ni - 0,02% V

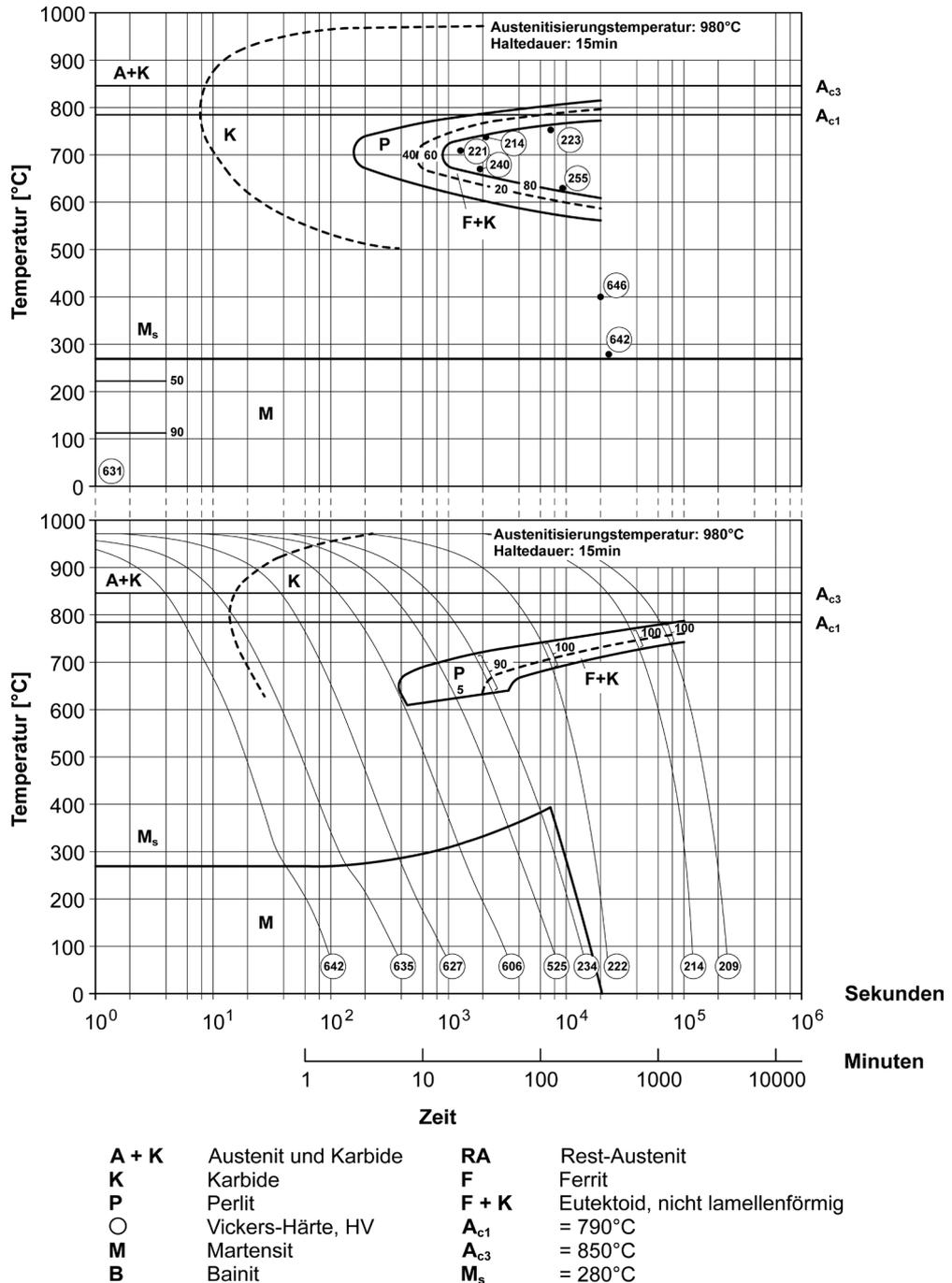


Abbildung 17 - Kurven der isothermen Zustandsänderung (T.T.T.-Kurve) und Kurven der anisothermen Zustandsänderung (C.C.T.-Kurve) für martensitischen nichtrostenden Stahl des Typs EN X39Cr13 (ähnlich wie AISI 420C) [aus Wever et al. 1954/56/58].

Das mithilfe von Werkzeugmaschinen roh bearbeitete Halbfertigprodukt wird einer Vergütung unterzogen: Dies verleiht dem Produkt die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit, die es für ein gutes Betriebsverhalten braucht. Schließlich erfolgt die mechanische Fertigbearbeitung durch die Werkzeugmaschinen, um ein Halbfertigprodukt mit den für das Fertigteil geforderten Dimensionen und den Toleranzen zu erhalten. Ein Schema des technologischen Verfahrens zur Herstellung eines Bestandteils aus martensitischem nichtrostendem Stahl ist in Abbildung 18 angeführt.



Abbildung 18 - Technologisches Verfahren zur Herstellung eines Bestandteils aus martensitischem nichtrostendem Stahl.

In Bezug auf die Wärmebehandlung zur Vergütung der nichtrostenden Stähle sind allerdings einige Anmerkungen vonnöten.

Die Erwärmung während des Härtens muss vorsichtig gehandhabt werden. Die Wärmeleitfähigkeit der martensitischen nichtrostenden Stähle ist, wie bei allen nichtrostenden Stählen, schlecht. Um dauerhafte Verformungen der Teile oder schlimmer noch Brüche zu vermeiden, muss die Erwärmung kontrolliert erfolgen (zum Beispiel schrittweise mit einer Vorwärmung zwischen 550°C und 800°C), insbesondere bei Halbfertigprodukten von großen Dimensionen bzw. mit komplexer Form.

Bei der nachfolgenden austenitischen Phase muss die Temperatur höher sein als jene, die gewöhnlich für normale Vergütungsstähle zur Anwendung kommt: Martensitische nichtrostende Stähle werden nämlich auf 950°-1100°C¹⁴ erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten. Diese hohen Temperaturen sind nicht nur erforderlich, um ein Austenitgefüge zu erhalten, sondern auch um das Lösungsglühen der vorhandenen Karbide zu fördern, wodurch fester Kohlenstoff für das Erhärten des Martensits beim nachfolgenden Härten

¹⁴ Mit dem Anstieg des Kohlenstoff- (und Chrom-) anteils nimmt proportional auch die Austenitisierungstemperatur des Stahls zu.

verfügbar wird (Abbildung 19). Es gibt jedoch eine optimale Austenitisierungstemperatur, über die hinaus die Kornvergrößerung überwiegt und sich die Beständigkeit des Stahls verschlechtert (Abbildung 20).

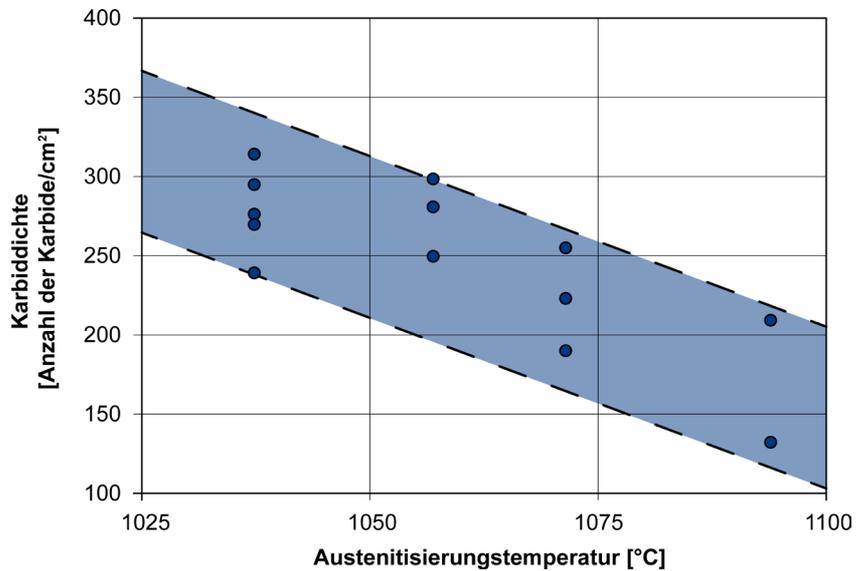


Abbildung 19 - Auswirkungen der Austenitisierungstemperatur auf die Dichte der Chromkarbide nach dem Härten in einem martensitischen nichtrostenden Stahl mit 0,65%C-12,8%Cr-0,4%Si-0,65%Mn [aus Verhoeven 2007].

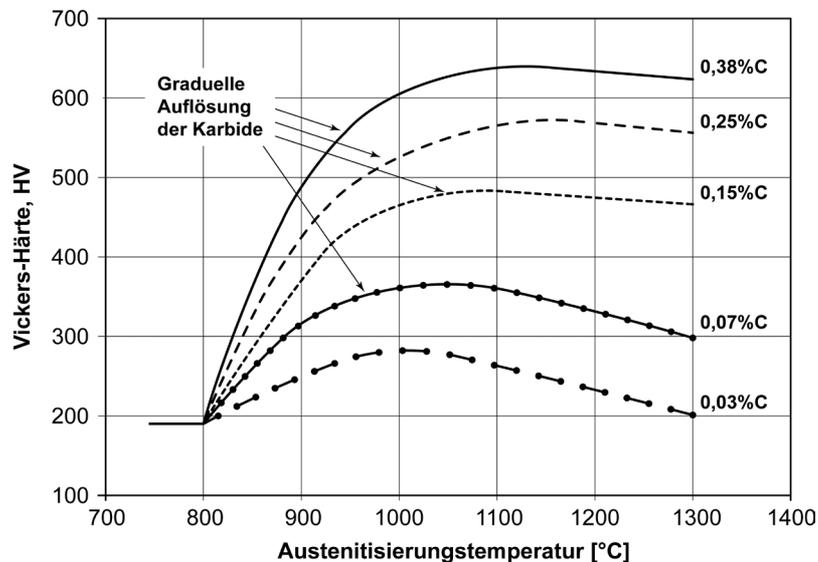


Abbildung 20 - Auswirkungen der Austenitisierungstemperatur auf die Härte eines martensitischen nichtrostenden Stahls mit 13%Cr und steigendem Kohlenstoffanteil (in Öl gehärtet und dann bei 200°C entspannt) [aus Lacombe et al. 1993].

Die Austenitisierungstemperatur der martensitischen nichtrostenden Stähle darf jedoch nicht nach Belieben erhöht werden: Dies würde die Gefahr einer Kornvergrößerung und die Wahrscheinlichkeit von Restaustenit bei Raumtemperatur vor allem in Stählen mit hohem Kohlenstoffanteil steigern (Abbildung 21).

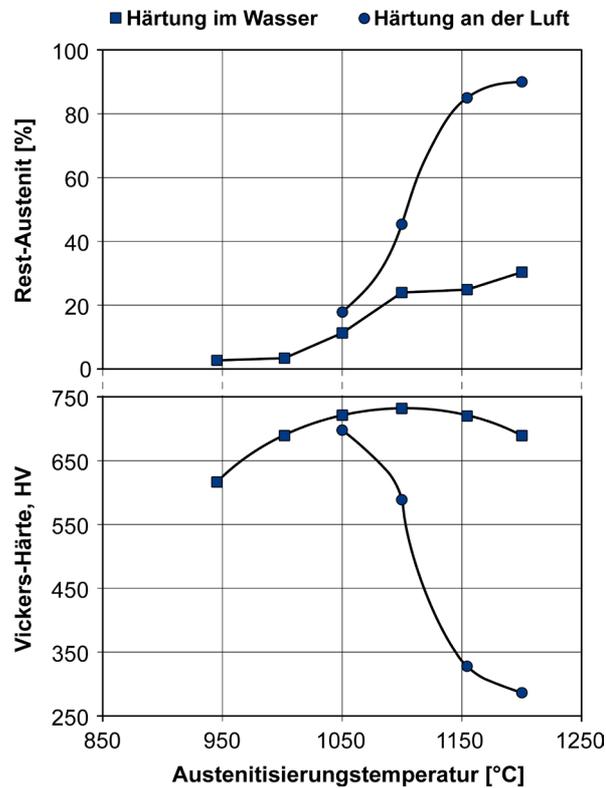


Abbildung 21 - Auswirkungen der Austenitisierungstemperatur und des Härteverfahrens auf die Härte und den % des Restaustenits in einem martensitischen nichtrostenden Stahl mit 0,4%C-16%Cr-0,9%Mo-0,5%Ni [aus Lacombe et al. 1993].

Aufgrund ihrer besonderen chemischen Zusammensetzung sind die martensitischen nichtrostende Stähle wie bereits erwähnt selbsthärtend und er härten sich auch bei reiner Abkühlung an der Luft. Sehr oft kann aber auch eine Abkühlung im Öl (Ölhärten) erfolgen, besonders im Falle von Teilen von mittleren bis großen Dimensionen, damit das Mikrogefüge homogener und das mechanische Verhalten entlang des resistenten Abschnitts der Komponente einheitlicher wird.

Auch das nach dem Härten stets erforderliche Anlassen weist einige Besonderheiten auf. Wie bereits im Zusammenhang mit den Baustählen erwähnt, verringert das Anlassen die Sprödigkeit des vollgehärteten Martensits sowie die auf die Härtebehandlung zurückzuführende Restspannung in den Komponenten.

Das Anlassen der martensitischen nichtrostenden Stähle erfolgt entweder bei niedriger Temperatur (weniger als 400°C) oder bei hoher Temperatur (über 640°C). Dabei ist unbedingt zu achten, dass das Anlassen

im Intervall zwischen 450°C und 600°C stattfindet: Dieses Intervall gilt als kritisch, da die Sprödbrittsicherheit abnimmt (eine Art Anlassbrödigkeit) und sich die Korrosionsbeständigkeit merklich verschlechtert (Abbildung 22).

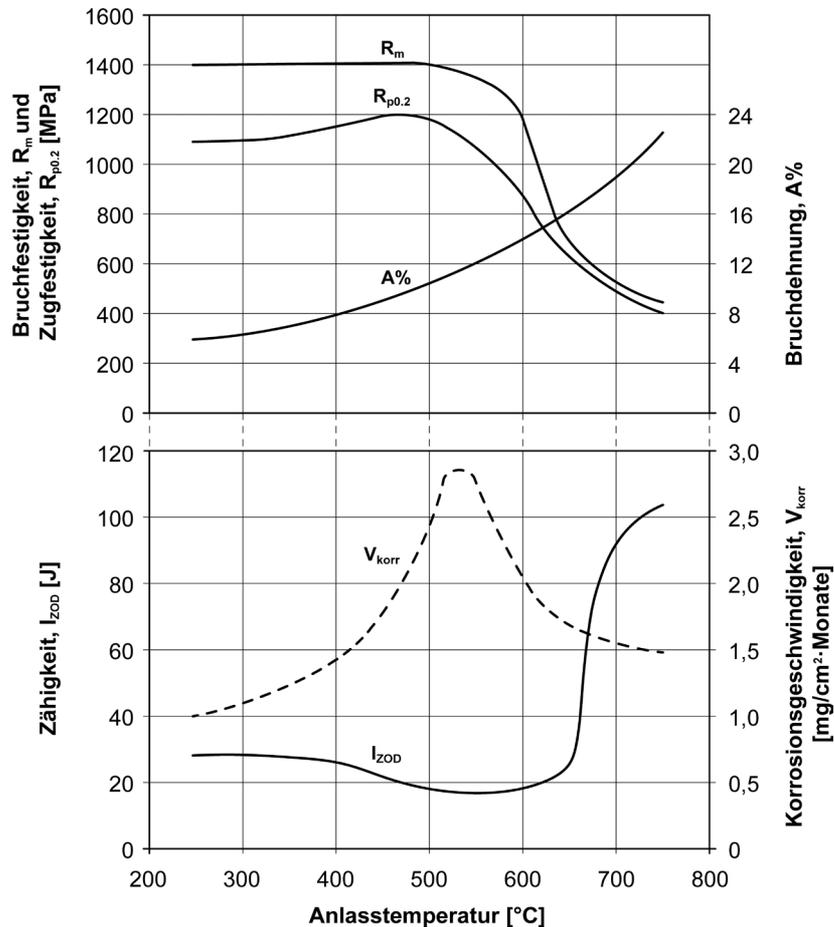


Abbildung 22 - Wirkung der Anlassstemperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit eines martensitischen nichtrostenden Stahls des Typs EN X20Cr13 (ähnlich wie AISI 420A) [aus Sedriks 1996].

Werden martensitische nichtrostende Stähle bei Temperaturen unter 400°C angelassen (in diesem Fall spricht man von Erholung), erzielt man maximale Härte und die höchsten Spannungs- und Korrosionsbeständigkeiten. Obgleich eine gewisse Sprödigkeit des nicht zur Gänze angelassenen Martensitgefüges verbleibt, ist die Erholung dennoch das gesetzlich vorgeschriebene und von der Industrie normalerweise angewandte Verfahren für kleine Komponenten aus martensitischem nichtrostendem Stahl. Alternativ dazu kann das Anlassen bei einer Temperatur von mehr als 640°C (bis höchstens 750°C) durchgeführt werden: In diesem zweiten Fall erzielt man eine höhere Widerstandsfähigkeit bzw. Bruchzähigkeit des Stahls (im Vergleich zum Anlassen bei weniger als 400°C). Die Härte und die Korrosionsbeständigkeit sind jedoch geringer. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenfassung der Wärmebehandlungen der gängigen martensitischen nichtrostenden Stähle.

EN-Bezeichnung	Glühen Rekristallisations-glühen	Abkühlung	Austenitisierung	Härtung	Anlassen Entspannungs-glühen	Ungefähre AISI-Entsprechung
X12Cr13 (1.4006)	820°-900°C 730°-790°C	Ofen ruhende Luft	930°-1010°C	Öl, Luft	600°-750°C 150°-400°C	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	820°-900°C 730°-790°C	Ofen ruhende Luft	930°-1010°C	Öl, Luft	600°-750°C 150°-400°C	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	840°-900°C 730°-790°C	Ofen ruhende Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-750°C 150°-400°C	AISI 420 (420A) (*)
X30Cr13 (1.4028)	840°-900°C 730°-790°C	Ofen ruhende Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-700°C 150°-400°C	AISI 420 (420B) (*)
X39Cr13 (1.4031)	840°-900°C 730°-790°C	Ofen ruhende Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-700°C 150°-400°C	AISI 420 (420C) (*)
X29CrS13 (1.4029)	840°-900°C 730°-790°C	Ofen ruhende Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-700°C 150°-400°C	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	840°-900°C 680°-790°C	Ofen ruhende Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-700°C 150°-400°C	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	840°-900°C 730°-770°C	Ofen ruhende Luft	1010°-1070°C	Öl, Luft	150°-400°C	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	hot forming (**)	Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-700°C	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	hot forming (**)	Luft	950°-1050°C	Öl, Luft	600°-700°C	---

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 420B).

(**) Diese Stahlsorten werden nach der plastischen Warmumformung an der Luft gekühlt und können sofort weiterverwendet oder gehärtet bzw. angelassen werden.

Tabelle 3 – Ungefähre Eigenschaften der Wärmebehandlungen einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden martensitischen Stahlsorten.

6.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften

Die martensitischen nichtrostenden Stähle weisen ähnliche Eigenschaften wie die gewöhnlichen Vergütungsstähle auf und haben dasselbe Gefüge aus angelassenem Martensit (Tabelle 4).

Die mechanischen Eigenschaften der martensitischen nichtrostenden Stähle hängen von der Wärmebehandlung ab. Während man im Glühzustand Härtewerte zwischen 160-250HB erzielt, hat der Großteil der martensitischen nichtrostenden Stähle im vergüteten Zustand eine einheitliche Zugfestigkeit R_m zwischen 700MPa und 1700MPa je nach chemischer Zusammensetzung und Anlassbedingungen.

Die Ermüdungsgrenze an der Luft liegt bei $0,45 \cdot R_m$.

Die Tabelle 5 führt die mechanischen Eigenschaften an, die für jede Art von martensitischem nichtrostendem Stahl je nach Wärmebehandlung erzielt werden kann.

Auch die Sprödbrochbarkeit ist stark von der chemischen Zusammensetzung und den Bedingungen der Wärmebehandlung des Stahls abhängig. Mit dem Anstieg des Kohlenstoff- und Phosphoranteils sowie der durchschnittlichen Größe des Kristallits (also mit steigender Austenitisierungstemperatur) verschlechtern sich die Widerstandsfähigkeit und auch die Übergangstemperatur.

Die Abbildung 23 zeigt den Verlauf der Übergangskurven einiger gängiger martensitischer nichtrostender Stähle: Das Verhalten ist ähnlich dem der in der Industrie gängigen Vergütungsstähle.

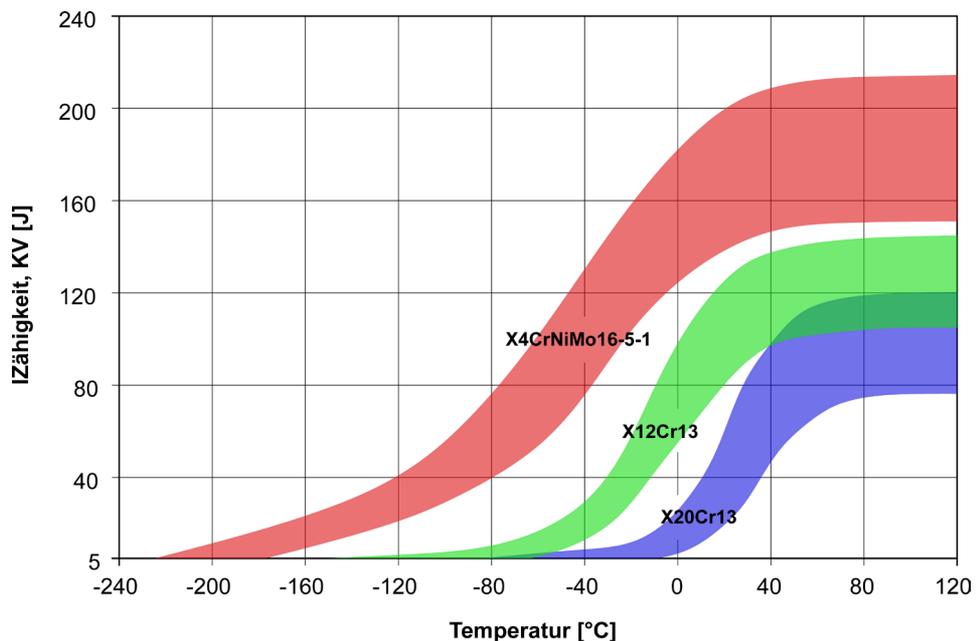


Abbildung 23 - Übergangskurven einiger martensitischer nichtrostender Stähle nach Härten und Anlassen bei 650°C.

EN-Bezeichnung	Relative Dichte [kg/dm ³]	Spezifische Wärme bei 20°C [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Elektrischer Widerstand bei 20°C [W·mm ² ·m ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Mittlere Längenausdehnung [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]		Elastizitätsmodul [GPa]		Ungefähre AISI-Entsprechung
					zwischen 20°C und 100°C	zwischen 20°C und 200°C	auf 20°C	auf 200°C	
X12Cr13 (1.4006)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420A) (*)
X30Cr13 (1.4028)	7,7	460	0,65	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420B) (*)
X39Cr13 (1.4031)	7,7	460	0,55	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420C) (*)
X29CrS13 (1.4029)	7,7	460	0,55	30	10,5	---	215	205	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	7,7	430	0,70	25	10,0	10,5	215	205	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	7,7	460	0,80	15	10,4	10,8	215	205	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	7,7	430	0,60	25	10,5	10,9	200	185	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	7,7	430	0,80	15	10,3	10,8	200	185	---

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 420B).

Tabelle 4 – Ungefähre physikalische Eigenschaften einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden martensitischen Stahlsorten [gemäß EN 10088].

EN-Bezeichnung	Metallurgischer Zustand	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Härte	Ungefähre AISI-Entsprechung
X12Cr13 (1.4006) X12CrS13 (1.4005) (#)	A	300-400	500-600	18-28	160-200HB	AISI 410 AISI 416
	A + CD (**)	450-900	650-1000	12-18	---	
	QT 200°C	1000-1250	1350-1500	11-16	42-46HRC	
	QT 350°C	950-1150	1250-1400	11-17	40-44HRC	
	QT 650°C	550-700	650-850	18-24	16-24HRC	
X20Cr13 (1.4021) X17CrNi16-2 (1.4057)	A	350-450	550-700	16-26	220-260HB	AISI 420 (420A) (*) AISI 431
	A + CD (**)	500-900	700-1100	12-18	---	
	QT 200°C	1050-1300	1350-1550	11-16	42-46HRC	
	QT 350°C	1000-1200	1250-1450	11-17	40-44HRC	
	QT 650°C	600-800	750-950	16-20	21-25HRC	
X30Cr13 (1.4028) X39Cr13 (1.4031) X29CrS13 (1.4029) (#)	A	350-450	550-700	14-24	180-220HB	AISI 420 (420B) (*) AISI 420 (420C) (*) AISI 420F
	A + CD (**)	600-1000	700-1200	10-16	---	
	QT 200°C	1250-1400	1550-1750	10-15	48-52HRC	
	QT 350°C	1200-1350	1450-1650	10-16	45-49HRC	
	QT 650°C	650-900	800-1050	14-18	22-28HRC	
X105CrMo17 (1.4125)	A	400-550	650-800	12-20	230-270HB	AISI 440C
	A + CD (**)	600-900	750-1100	8-14	---	
	QT 200°C	1650-1900	1900-2100	4-8	56-60HRC	
	QT 350°C	1600-1750	1750-1900	4-8	54-58HRC	
X3CrNiMo13-4 (1.4313) X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	Warmgeformt QT 650°C	550-750	650-900	18-24	16-24HRC	---
		650-850	750-1000	16-22	24-32HRC	

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 441).

A: Geglüht (Annealed).

A + CD: Geglüht (Annealed) und kaltgezogen (Cold Drawn).

QT: Gehärtet (Quenched) und angelassen (Tempered) bei der angegebenen Temperatur.

(**) Die Werte der mechanischen Eigenschaften bei den Voraussetzungen A + CD sind eher variabel, da sie von den Kaltverfestigungs-Bedingungen abhängen.

(#) Die schwefelhaltigen Stahlsorten weisen eine niedrigere Bruchdehnung aus als die entsprechenden Stahlsorten ohne Schwefel.

Tabelle 5 – Ungefähre mechanische Eigenschaften einiger hauptsächlich nichtrostender martensitischer Stahlsorten.

6.4 Arten und Anwendungen

Die auf dem Markt erhältlichen Halbfertigprodukte aus martensitischem nichtrostendem Stahl befinden sich im Glüh- oder Vorvergütungszustand und es handelt sich vorwiegend um Langerzeugnisse (Stäbe und Rundstahl). Nur für einige Arten werden Flacherzeugnisse (Bänder und Bleche), insbesondere für den Bereich der Schneidklingen, hergestellt.

Die am häufigsten in der Industrie zur Anwendung kommenden martensitischen nichtrostenden Stähle sind EN X30Cr13 (ähnlich dem AISI420B¹⁵) und EN X12Cr13 (ähnlich dem AISI 410): Der erste ist aufgrund des höheren Kohlenstoffanteils härter, während sich der zweite durch eine höhere Zähigkeit auszeichnet.

Diese beiden Stähle kommen meist dann zum Einsatz, wenn eine hohe mechanische Beständigkeit und Verschleißfestigkeit gefragt ist. Die Korrosionsbeständigkeit ist gut, insbesondere auf dem Land, in nicht chloridverseuchtem Süßwasser, im Kontakt mit Lebensmitteln oder schwachen Säuren (wie zum Beispiel organischen Säuren), mit (unbearbeiteten und halbfertigen) Erdölzeugnissen und mit oxidierenden Salzlösungen (mit Chrom und Permanganat usw.)

Sie werden vielfach für die Herstellung von Tafelmessern, industriellen Schneidklingen, chirurgischen Instrumenten, Rasiermessern, Kalibern, Maschinengewehrläufen und Bremsscheiben für Kraftfahrzeuge verwendet. Außerdem kommen sie für die Herstellung von Plastik- und Federformen zur Anwendung.

Ein weiterer Anwendungsbereich dieser Stähle ist die Herstellung von Getriebewellen in leicht aggressiven Umgebungen, von Schaufeln für Dampfturbinen oder Kompressorschaukeln, Pleuelstangen, Buchsen für Pumpen oder Kompressoren, Filtern, Armaturen, Schrauben, Klinken, Münzen und Medaillen.

Der Typ EN X29CrS13 (der dem Typ AISI420F ähnlich ist) und der Typ EN X12CrS13 (der dem Typ AISI 416 ähnlich ist) sind den zwei vorher beschriebenen Typen (EN X30Cr13 und EN X12Cr13) ähnlich, weisen aber dank dem hohen Schwefelanteil (um die 0,2%) eine verbesserte Verarbeitungsfähigkeit auf. Dementsprechend ist die Zähigkeit eingeschränkt und vor allem gestaltet sich das Schweißen schwierig. Außerdem ist die Korrosionsbeständigkeit etwas geringer als jene der Stähle ohne Schwefel.

Der Stahl Art EN X17CrNi16-2 (der dem Typ AISI 431 ähnlich ist¹⁶) ist aufgrund des höheren Chromanteils in der Legierung korrosionsbeständiger als die bereits beschriebenen Stähle. Außerdem weist er dank dem Nickel (der in den Typen EN X30Cr13 und EN X12Cr13 nicht vorhanden ist) eine größere Zähigkeit auf.

Der Stahl EN X17CrNi16-2 kommt insbesondere in Wasserfahrzeugwellen, Propellerwellen, Pumpenbestandteilen, Wellen hydraulischer Anlagen, Ventilen, Turbinenschaufeln und verschleißfesten Bestandteilen von Erdölraffinerien zur Anwendung.

¹⁵ Die AISI-Norm AISI unterteilt den Typ 420 in drei Untergruppen mit einem niedrigen, einem mittleren und einem hohen Kohlenstoffanteil. Der Typ 420A mit einem durchschnittlichen Kohlenstoffanteil von 0,2%, der Typ 420B mit einem durchschnittlichen Kohlenstoffanteil von 0,3% und der Typ 420C mit einem durchschnittlichen Kohlenstoffanteil von 0,4%: Mit steigendem Kohlenstoffanteil nimmt proportional auch die Härte und gleichzeitig die Neigung zur Karbidbildung zu.

¹⁶ Tatsächlich umfasst die AISI-Norm zwei martensitische nichtrostende Stähle mit einem Nickelanteil zwischen 1,25% und 2,5%: AISI 414 und AISI 431. AISI 414 hat einen Kohlenstoffanteil von 0,15%, während er bei AISI 431 0,20% erreicht. Laut EN 10088 hat EN X17CrNi16-2 einen Kohlenstoffanteil zwischen 0,12% und 0,22%.

Wir weisen außerdem auf den Typ EN X105CrMo17 hin, (der AISI 440C ähnlich ist¹⁷): Aufgrund des beachtlichen Chrom- und Kohlenstoffanteils weist dieser Stahl eine gute Korrosionsbeständigkeit auf (die mit jener des Typs EN X12Cr13 vergleichbar ist) sowie infolge der Vergütung eine ausgezeichnete Härte und Bruchzähigkeit auf. Er wird zur Herstellung verschleißfester, nichtrostender und korrosionsbeständiger Komponenten verwendet, wie zum Beispiel zur Herstellung von Ketten bei hoher Einsatztemperatur, besonderen Kugellagern und chirurgischen Instrumenten für besondere Eingriffe.

Die letzten sind der Typ EN X3CrNiMo13-4 und der Typ EN X4CrNiMo16-5-1, die auch als Supermartensite bezeichnet werden. Sie sind zwei Beispiele von martensitischen nichtrostenden Stählen mit einem geringen Kohlenstoffanteil mit Nickel und Molybdän: Diese Materialien verfügen nach dem Herstellungsverfahren (zum Beispiel vor dem Warmwalzen) auch ohne Wärmebehandlung über eine gute mechanische Beständigkeit und über eine hohe Zähigkeit.

Die mit diesen Stählen erzeugten Rohrprodukte werden in der Chemie- und Erdölindustrie zur Beförderung von Flüssigkeiten, als strukturelle Elemente oder auch für die Herstellung von Wärmeübertragern verwendet: Sie sind in H_2S - und CO_2 -reichen Umgebungen äußerst aggressionsresistent, weshalb sie ohne Korrosioninhibitoren verwendet werden können.

¹⁷ Auch in diesem Fall sieht die AISI-Norm einen Typ mit niedrigem (AISI 440A mit C = 0,60-0,75%), mittlerem (AISI 440B mit C = 0,75-0,95%) und hohem Kohlenstoffanteil (AISI 440C mit C = 0,95-1,20%) vor.



7. FERRITISCHE NICHTROSTENDE STÄHLE

7.1 Metallurgie

Steigt der Chromanteil in der Legierung über 17% (oder mehr) und sinkt der Kohlenstoff gleichzeitig auf ein Minimum (weniger als 0,1%), wird die ferritisierende Wirkung des Chroms nicht mehr durch die austenitisierende Wirkung des Kohlenstoffs ausgeglichen. Dem Schaeffler-Diagramm entsprechend wird der nichtrostende Stahl bei Raumtemperatur ein Ferritgefüge aufweisen: Dies ist genau das, was mit dem Stahl EN X6Cr17, dem Hauptvertreter der ferritischen nichtrostenden Stähle (der dem AISI 430 ähnlich ist), geschieht. Die auf dem Markt erhältlichen ferritischen nichtrostenden Stähle beschränken sich jedoch nicht nur auf diese chemische Zusammensetzung: Es gibt nämlich mehrere Arten, die je nach Chromanteil der Legierung in drei Kategorien eingeteilt werden können.

In der Abbildung 24 ist die „metallurgische“ Logik schematisch dargestellt, die zur Bildung der auf dem Markt erhältlichen Hauptkategorien von ferritischen nichtrostenden Stählen, beginnend bei EN X6Cr17, dem Hauptvertreter dieser Gruppe, geführt haben. In der Tabelle 6 ist hingegen die chemische Zusammensetzung einiger der wichtigsten Haupttypen der ferritischen nichtrostenden Stähle und ihre Kennzeichnung nach EN 10088 angeführt.

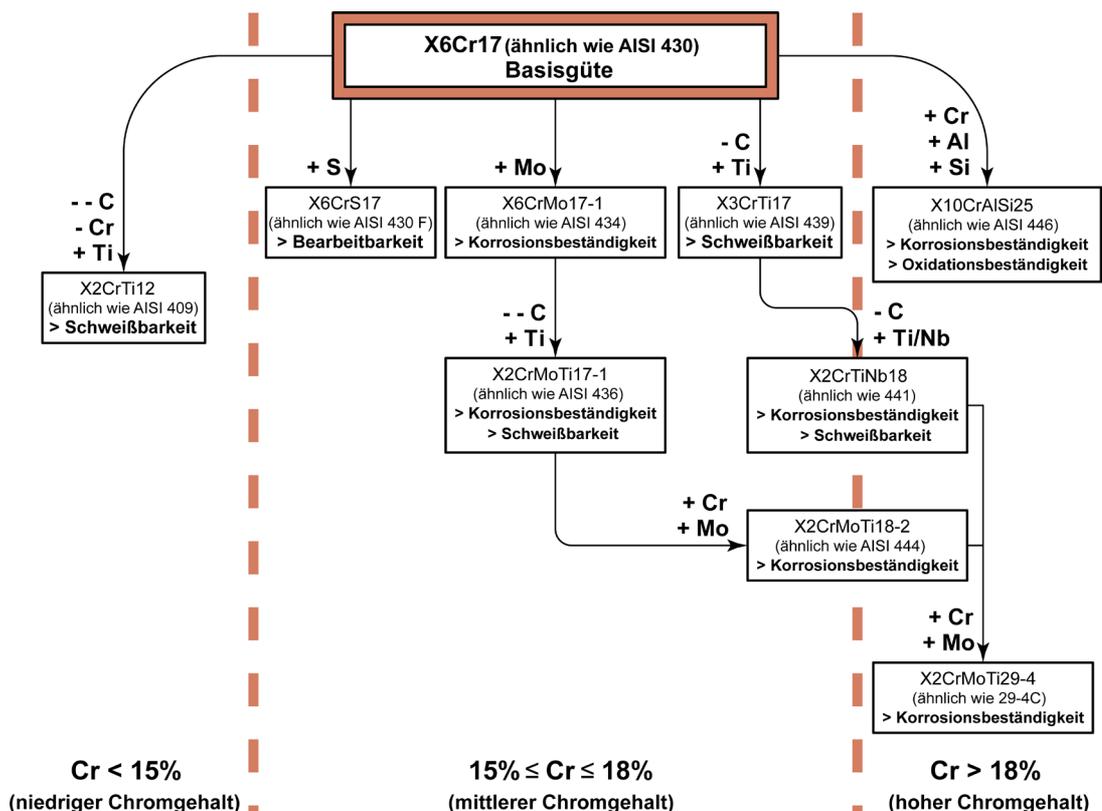


Abbildung 24 - Schematische Darstellung der wichtigsten Arten von ferritischen nichtrostenden Stählen ausgehend vom Typ EN X6Cr17, dem Hauptvertreter dieser Gruppe (der AISI 430 ähnlich ist).

EN-Bezeichnung	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	Sonstige	Ungefähre AISI-Entsprechung
X2CrTi12 (1.4512)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	10,5-12,5	---	1	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	---	---	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	≤ 0,08	≤ 1,50	≤ 1,50	≤ 0,040	0,15-0,35	16,0-18,0	0,20-0,60	---	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	≤ 0,05	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	---	2	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	0,90-1,40	---	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.44513)	≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	0,80-1,40	3	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	17,0-20,0	1,80-2,50	4	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	17,5-18,5	---	5	441) (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	≤ 0,12	0,70-1,40	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	23,0-26,0	---	6	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	≤ 0,025	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,030	≤ 0,010	28,0-30,0	3,50-4,20	7	29-4C) (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 441).

1: %Ti = $[6 \times (C + N)] - 0,65$.

2: %Ti = $[4 \times (C + N) + 0,15] - 0,80$.

3: $0,30 \leq \%Ti \leq 0,60$; %N ≤ 0,020.

4: %Ti = $[4 \times (C + N) + 0,15] - 0,80$; %N ≤ 0,030.

5: $0,10 \leq \%Ti \leq 0,60$; $[3 \times C + 0,30] \leq \%Nb \leq 1,00$.

6: $1,20 \leq \%Al \leq 1,70$; $1,20 \leq \%Si \leq 1,70$.

7: %Ti = $[4 \times (C + N) + 0,15] - 0,80$; %N ≤ 0,045.

Tabelle 6 – Chemische Zusammensetzung einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden ferritischen Stahlsorten [gemäß EN 10088].

Die erste Gruppe, der auch der genannte Typ EN X6Cr17 angehört, hat einen Chromanteil, der zwischen 15,5% und 18% schwankt. Diese Gruppe ist die größte der auf dem Markt erhältlichen Legierungen. Es gibt dann noch zwei weitere Gruppen, von denen eine einen Chromanteil zwischen 11,5% und 14,5% (ferritische nichtrostende Stähle mit einem niedrigen Chromanteil) und die andere einen Chromanteil von über 18% aufweist (diese werden auch als „superferritische“ nichtrostende Stähle bezeichnet). In allen drei beschriebenen Gruppen - mit niedrigem, mittlerem und hohem Chromanteil - können auch andere Legierungen vorkommen, darunter Aluminium und Silizium, die das Ferritgefüge stabilisieren und die Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxidation verbessern, Molybdän, das die Korrosionsbeständigkeit steigert, sowie Titan und Niob, die die Ausscheidung der schädlichen Chromkarbide verhindern. Um eine umfassende Vorstellung des Gefüges eines allgemeinen ferritischen nichtrostenden Stahls mit einem hohen Chrom- und einem sehr niedrigen Kohlenstoffanteil zu erhalten, muss man wie immer das entsprechende Zustandsdiagramm berücksichtigen. In diesem Zusammenhang wird auf die Veränderung des ursprünglichen Fe-Cr-Diagramms (Abbildung 5) aufgrund eines Kohlenstoffanteils von 0,05% verwiesen (Abbildung 25).

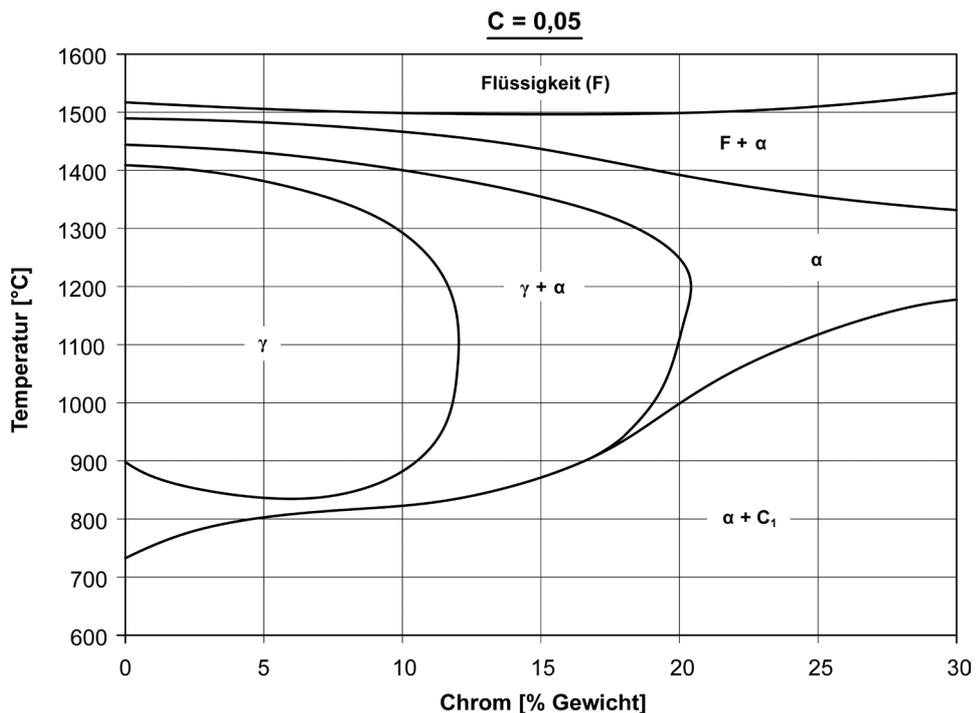


Abbildung 25 - Fe-Cr -Zweistoffgemisch des Fe-Cr-C -Dreiecksdiagramms für einen Stahl mit 0,05 Kohlenstoff; typisches C₁-Karbid (Cr, Fe)₂₃C₆ [aus McGuire 2008].

Beim ferritischen nichtrostenden Stahl des Typs EN X6Cr17 beobachtet man eine anfängliche Erstarrung in der Phase α , die von einer zweiphasigen $\gamma+\alpha$ -Umwandlung gefolgt wird. In der Folge wird der Stahl

von einer Temperatur von 900°-950°C bis Raumtemperatur¹⁸ wieder einphasig, mit einem Gefüge aus Ferritkörnern.

Würde man also diesen Stahl durch Erhitzen auf 800°C erhärten und dann im Wasser abkühlen, würde sich das Gefüge nicht sonderlich verändern und die Beständigkeit würde sich nach der Abkühlung auch nicht merklich verbessern. Im Temperaturintervall 20°-900°C fehlen nämlich die kritischen Punkte, die die Umwandlung von Austenit zu Martensit ermöglichen: Die klassische Wärmebehandlung zum Härten, die die Spannungseigenschaften des Stahls steigert (wie das zum Beispiel für die martensitischen nichtrostenden Stähle der Fall ist), ist daher nicht möglich.

Über 900°-950°C ist, wie bereits erwähnt, ein zweiphasiger Ferrit- und Austenitbereich vorhanden: Dies ist typisch für nicht stabilisierte ferritische nichtrostende Stähle mit einem Chromanteil von 16-17%¹⁹.

Einerseits sind geringe Prozentsätze von Austenit bei hoher Temperatur positiv, da auf diese Weise eine übermäßige Kornvergrößerung während der Wärmebehandlung des Glühens vermieden wird.

Austenit bei hoher Temperatur muss hingegen aufgrund eines anderen zusätzlichen Problems berücksichtigt werden: Wenn der Stahl von so hohen Temperaturen rasch abgekühlt wird, wie dies zum Beispiel beim Schweißen der Fall ist, könnte sich Austenit in Martensit verwandeln und zu intergranularer Sprödigkeit des Stahls führen.

Enthält der ferritische nichtrostende Stahl hingegen stabilisierende Elemente wie Titan oder Niob bzw. einen hohen Chromanteil (von mehr als 18%) oder Molybdän (1-2%), ist sein Mikrogefüge von der Schmelztemperatur bis zur Raumtemperatur gänzlich ferritisch: Dies verbessert die Schweißbarkeit dieser Stähle im Vergleich zu den traditionellen, nicht stabilisierten Stählen ungemein.

Ein weiteres typisches metallurgisches Problem der nichtrostenden Stähle, das auch die ferritischen Stähle betrifft, hängt mit der Ausscheidung von Chromcarbiden des Typs $Cr_{23}C_6$ zusammen: Bekannterweise ist dies auf die große Ähnlichkeit zwischen Chrom und Kohlenstoff zurückzuführen und kann zu intergranularer Korrosion des Materials führen.

Da die Löslichkeit des Kohlenstoffs im kubisch-raumzentrierten Gefüge sehr gering ist, ist die Ausscheidung der Carbide in den nichtrostenden Stählen praktisch unvermeidbar. Andererseits sind die Chromgradienten an der Korngrenze wegen der starken Verbreitung des Chroms im Raster der Phase α im Vergleich zu den austenitischen nichtrostenden Stählen viel weniger ausgeprägt (siehe dazu Abbildung 10, insbesondere den Fall „a“): Dementsprechend ist die intergranulare Korrosion der ferritischen nichtrostenden Stähle aufgrund der Ausscheidung der Carbide an der Korngrenze weniger problematisch als in den austenitischen nichtrostenden Stählen.

¹⁸ Die Temperatur, bei der der Übergang von der zweiphasigen Struktur $\gamma+\alpha$ zur einphasigen Struktur α stattfindet, hängt vom Chromanteil der Legierung ab. Der angegebene Wert von 900°-950°C ist für Stähle mit einem Chromanteil von 17% repräsentativ. Wäre der Chromanteil höher, würde auch die Temperatur proportional zunehmen und umgekehrt.

¹⁹ Die Menge an Austenit bei hohen Temperaturen in den nicht stabilisierten ferritischen nichtrostenden Stählen ist jedenfalls begrenzt: Sie beträgt höchstens 20%.

Zwecks Vermeidung des Problems der Chromkarbide muss oft am Ursprung angesetzt werden, also bei der Verarbeitung des flüssigen Stahls: Es werden stabilisierende Elemente wie Titan und Niob hinzugefügt und es wird versucht, den Kohlenstoffanteil in der chemische Zusammensetzung des Stahls sowie wie möglich zu reduzieren. Außerdem ist es, wie im nachfolgenden Absatz noch genauer ausgeführt wird, stets angebracht, die Halfertigprodukte einem Grobkornglühen zu unterziehen, bevor sie zur Anwendung kommen.

Im Zusammenhang mit Temperaturschäden sind in Bezug auf die ferritischen nichtrostenden Stähle zwei weitere Probleme anzuführen: Die Bildung der Phasen σ und die Versprödung bei 475°C.

Das Problem der Bildung der Phase σ (*Fe-Cr-Phase*) schadet der Korrosionsbeständigkeit und der Zähigkeit, weshalb es ausschließlich in Bezug auf sehr chrom- und molybdändreiche (superferritische) Stähle zu berücksichtigen ist: In diesen Stählen fördert das Molybdän auch die Bildung weiterer schädlicher Phasen, wie die Phase χ und die *Laves-Phase* (in beiden Fällen handelt es sich um *Fe-Cr-Mo-Phasen*).

Zwecks Eliminierung etwaiger Sekundärphasen (σ , χ , *Laves*) muss der Stahl auf Temperaturen um die 1050°C erhitzt und das Halfertigprodukt rasch im Wasser abgekühlt werden. Auf diese Weise lösen sich die Chromverbindungen, wodurch ihre Neubildung während der Abkühlung verhindert wird.

Ein typisches Beispiel von Diagrammen, die die Karbidbildung und die Sekundärphasen bei veränderter Temperatur und Expositionszeit der Eisen-Chrom-Legierung beschreiben, ist in der Abbildung 26 dargestellt.

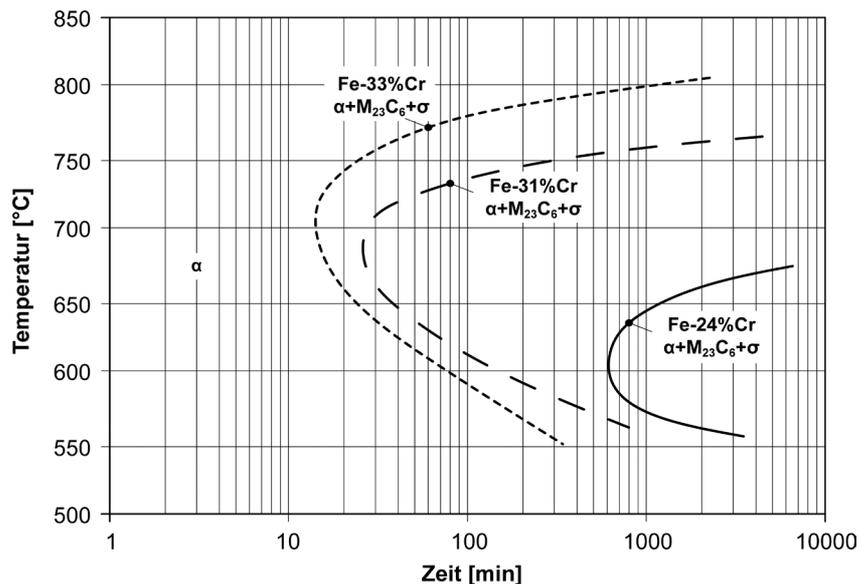


Abbildung 26 - Zeit-Temperaturdiagramm, das die Chromkarbid- und Phasenbildung in verschiedenen *Fe-Cr*-Legierungen darstellt [aus Vander Voort 1991].

Die Versprödung bei 475°C ist in Bezug auf die Bildung der Phase σ sicherlich problematischer: Sie betrifft nämlich eine größere Gruppe von ferritischen nichtrostenden Stählen. Davon ausgeschlossen sind nur jene mit einem geringen Chromanteil ($Cr < 14\%$). Auch in diesem Fall sind zur Beschreibung des Phänomens Zeit-Temperaturdiagramme wie jenes in der Abbildung 27 verfügbar oder Diagramme, die eine von der

Versprödungstemperatur und einer veränderten Expositionszeit bedingten Abnahme der Widerstandsfähigkeit (Abbildung 28) darstellen. Die schädliche Wirkung der 475°C-Versprödung wird durch eine Glühbehandlung bei einer Temperatur zwischen 550°-600°C aufgehoben. Diese darf jedoch nicht zu lange dauern, da es ansonsten zu einer Bildung von Karbiden/ der Phase σ kommt. Die nachfolgende Abkühlung muss in der Luft oder im Wasser erfolgen.

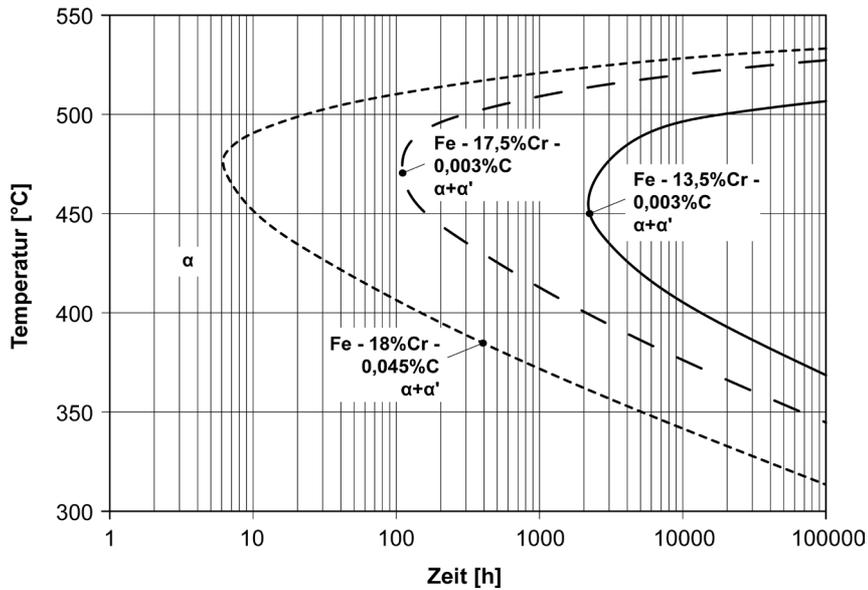


Abbildung 27 - Zeit-Temperaturdiagramm, das die 475°C-Versprödung (spinoidale Entmischung der Phase σ) in verschiedenen Fe-Cr-Legierungen darstellt [aus Grobner 1973].

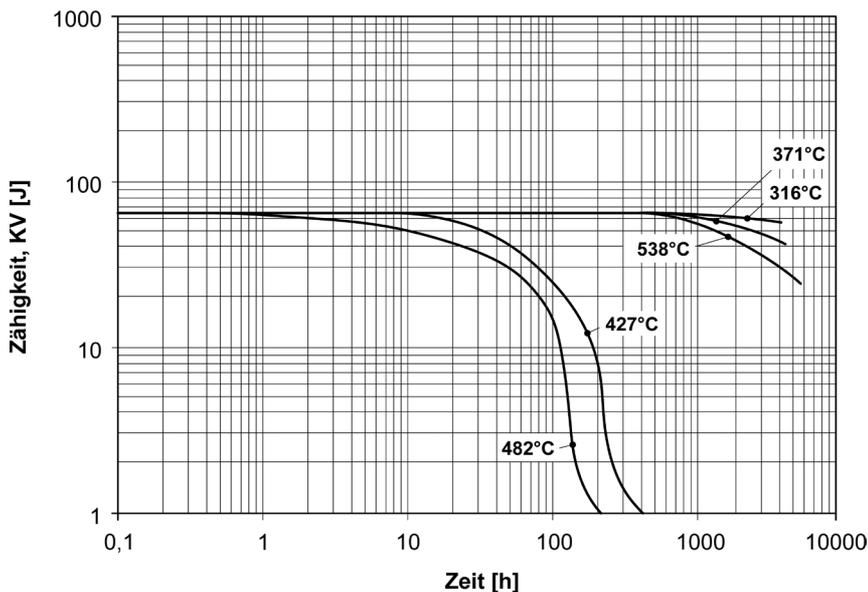


Abbildung 28 - Verlauf der Widerstandsfähigkeit in ferritischen nichtrostenden Stählen mit 18% Chrom, die bei 316°C, 371°C, 427°C, 482°C und 538°C bei allmählich zunehmenden Zeiten ausgehärtet wurden [aus Grobner 1973].

7.2 Wärmebehandlungen

Die einzige Wärmebehandlung, die für ferritische nichtrostende Stähle möglich ist, ist das Grobkornglühen oder das Glühen im eigentlichen Sinne. Sie dient der Optimierung der Korrosionsbeständigkeit durch eine einheitliche Chromverteilung im Kristallgefüge des Halbfertigprodukts²⁰.

Das Glühen der ferritischen nichtrostenden Stähle erfolgt je nach chemischer Zusammensetzung des behandelten Stahls bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei müssen die Temperatur und die Aufrechterhaltungsdauer sorgfältig gewählt werden, da diese Materialgruppe zu Kornvergrößerung neigt. In der Tabelle 7 ist die Art der Wärmebehandlung für die gemeinen Formen von ferritischen nichtrostenden Stählen angeführt.

Dünne Flacherzeugnisse oder kleine Langerzeugnisse werden nach dem Glühen stets an der Luft, größere Bestandteile hingegen im Wasser abgekühlt. Für chromreiche Verbindungen ist zur Vermeidung einer 475°C-Versprödung eine Abkühlung im Wasser zwingend erforderlich.

Das Glühen ferritischer nichtrostender Stähle hat auch einen weiteren wichtigen Vorteil. Wäre das zu behandelnde Material verfestigt, hätte die Wärmebehandlung auch die Funktion, das Mikrogefüge umzukristallisieren, also ausgehend von den ursprünglichen Körnern, die bei der plastischen Kaltverformung verlängert wurden, neue Kristallite zu bilden. Im Allgemeinen sind die neugebildeten Körner feiner als die ursprünglichen Körner des kaltverformten Halbfertigprodukts. Man spricht dabei von Rekristallisationsglühen (Abbildung 29).

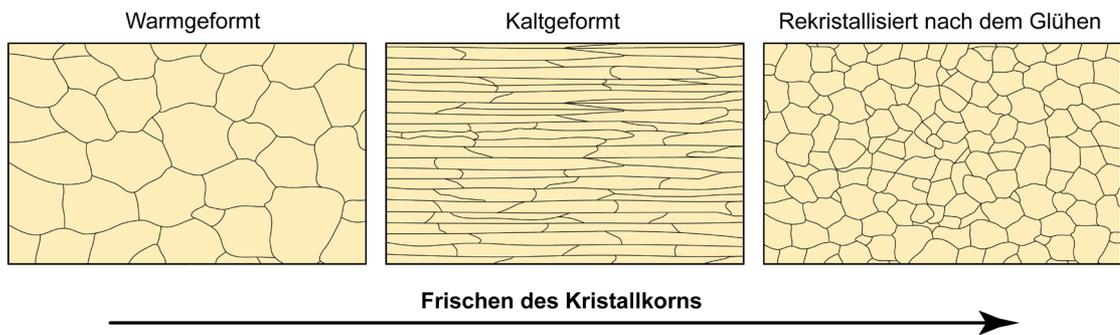


Abbildung 29 - Folgen des Rekristallisationsglühens auf die ferritischen nichtrostenden Stähle

Schließlich wird darauf hingewiesen, dass die Halbfertigprodukte, die einer Wärmebehandlung zu unterziehen sind, sorgfältig von Ölen, Fetten oder Kohlenstoffresten gereinigt werden müssen. Ansonsten könnte es zu einer oberflächlichen Karbonisation kommen, die bei kohlenstoffarmen Stählen häufig ist.

²⁰ Die Glühtemperaturen der ferritischen nichtrostenden Stähle sind nicht ausreichend, um die Lösung etwaiger Chromkarbide zu ermöglichen. Das Glühen wird dennoch durchgeführt, da es durch Diffusionsmechanismen die Umverteilung des Chroms im Metallgefüge des Stahls begünstigt. Daher wird der Chromanteil auch in der Nähe der Karbide höher sein als bei der Passivierung, wodurch die charakteristischen Probleme intergranularer Korrosion vermieden werden.

EN-Bezeichnung	Glühen	Abkühlung	Ungefähre AISI-Entsprechung
X2CrTi12 (1.4512)	770°-850°C	Luft oder Wasser	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	770°-850°C	Luft oder Wasser	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	770°-850°C	Luft oder Wasser	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	770°-850°C	Luft oder Wasser	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	770°-850°C	Luft oder Wasser	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	800°-880°C	Luft oder Wasser	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	800°-880°C	Luft oder Wasser	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	850°-930°C	Luft oder Wasser	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	800°-880°C	Luft oder Wasser	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	900°-1000°C	Luft oder Wasser	29-4C (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 441).

Tabelle 7 – Ungefähre Merkmale bei der Wärmebehandlung des Glühens einiger hauptsächlich nichtrostender ferritischer Stahlsorten.

7.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften einiger der häufigsten ferritischen nichtrostenden Stähle sind in der Tabelle 8 dargestellt.

Eine wichtige physikalische Eigenschaft der ferritischen nichtrostenden Stähle ist angesichts ihres besonderen Mikrogefüges das magnetisch weiche Verhalten, das sich nach einer langen Glühbehandlung (Abbildung 30) steigert.

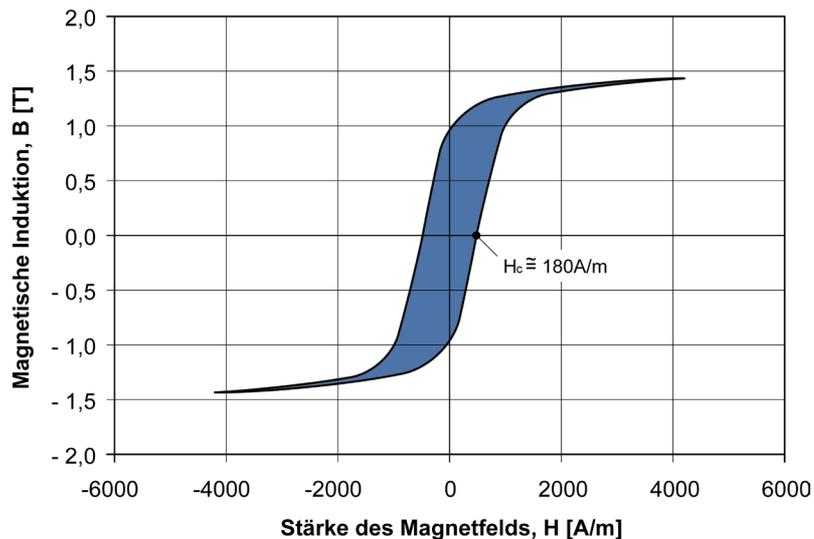


Abbildung 30 - Hysteresekurve bis 4200 A/m eines ferritischen nichtrostenden Stahls des Typs EN X6Cr17 (der dem Typ AISI 430 ähnlich ist) [aus Oxley et al. 2009]

Die Widerstandsfähigkeit der ferritischen nichtrostenden Stähle ist nicht besonders relevant: Diese Stähle bestehen nämlich aus homogenen Ferritkörnern und kommen geglüht zum Einsatz. Der Wert der einheitlichen Bruchfestigkeit R_m schwankt je nach chemischer Zusammensetzung zwischen 450MPa und 600MPa mit einer Härte von 150-220HB.

Die Tabelle 9 führt die typischen mechanischen Eigenschaften einiger Sorten von ferritischen nichtrostenden Stählen an.

Wie bereits erwähnt, können ferritische nichtrostende Stähle nicht mittels einer Härtebehandlung erhärtet werden: Die mechanische Beständigkeit kann einzig und allein durch plastische Kaltverformung wie Ziehen oder Kaltwalzen gesteigert werden, die zu einer Kaltumformung des Stahls führen. In diesem Fall kann der Bruchwert 900-1000MPa erreichen (Abbildung 31).

Die Widerstandsfähigkeit der ferritischen nichtrostenden Stähle ist sehr variabel und es ist nicht sehr sinnvoll, irgendwelche Bezugsdaten anzugeben: Ganz allgemein nimmt die Übergangstemperatur mit dem Chromanteil der Legierung zu, weshalb sich das Verhalten verschlechtert (Abbildung 32).

EN-Bezeichnung	Relative Dichte [kg/dm ³]	Spezifische Wärme bei 20°C [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Elektrischer Widerstand bei 20°C [W·mm ² ·m ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Mittlere Längenausdehnung [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]		Elastizitätsmodul [GPa]		Ungefähre AISI-Entsprechung
					zwischen 20°C und 100°C	zwischen 20°C und 200°C	auf 20°C	auf 200°C	
X2CrTi12 (1.4512)	7,7	460	0,60	25	10,5	11,0	220	210	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	7,7	460	0,60	25	10,0	10,0	220	210	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	7,7	460	0,60	25	10,0	10,0	220	210	AISI 439 (430Ti) (*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	7,7	430	0,80	23	10,4	10,8	220	210	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	7,7	460	0,60	26	10,0	10,0	220	210	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	7,7	500	1,10	17	---	10,5	220	210	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	7,7	440	0,67	17	11,5	---	220	210	29-4C (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 441).

Tabelle 8 – Ungefähre physikalische Merkmale einiger hauptsächlich nichtrostender ferritischer Stahlsorten [gemäß EN 10088].

EN-Bezeichnung	Metallurgischer Zustand	R _{p0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Härte [HB]	Ungefähre AISI-Entsprechung
X2CrTi12 (1.4512)	A	250-350	400-500	27-32	140-180	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	A	300-400	450-550	25-30	150-200	AISI 430
	A + CD (**)	550-850	650-950	5-18	---	
X6CrMoS17 (1.4105)	A	250-350	450-550	20-25	150-200	AISI 430F
	A + CD (**)	400-700	600-850	5-15	---	
X3CrTi17 (1.4510)	A	250-350	450-550	25-30	150-200	AISI 439 (430Ti) (*)
	A + CD (**)	500-800	600-900	5-20	---	
X6CrMo17-1 (1.4113)	A	300-400	480-580	22-28	150-200	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	A	250-350	420-520	25-30	140-180	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	A	350-450	480-580	25-30	160-220	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	A	250-350	450-550	20-25	150-200	441 (*)
X10CrAlSi25 (1.4762)	A	350-450	550-650	12-18	170-230	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	A	450-550	560-660	22-27	150-200	29-4C (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 441).

A: Geglüht (Annealed).

A + CD: Geglüht (Annealed) und kaltgezogen (Cold Drawn).

(**) Die Werte der mechanischen Eigenschaften bei den Voraussetzungen A + CD sind eher variabel, da sie von den Kaltverfestigungs-Bedingungen abhängen.

Tabelle 9 – Ungefähre mechanische Eigenschaften einiger hauptsächlich nichtrostender ferritischer Stahlsorten.

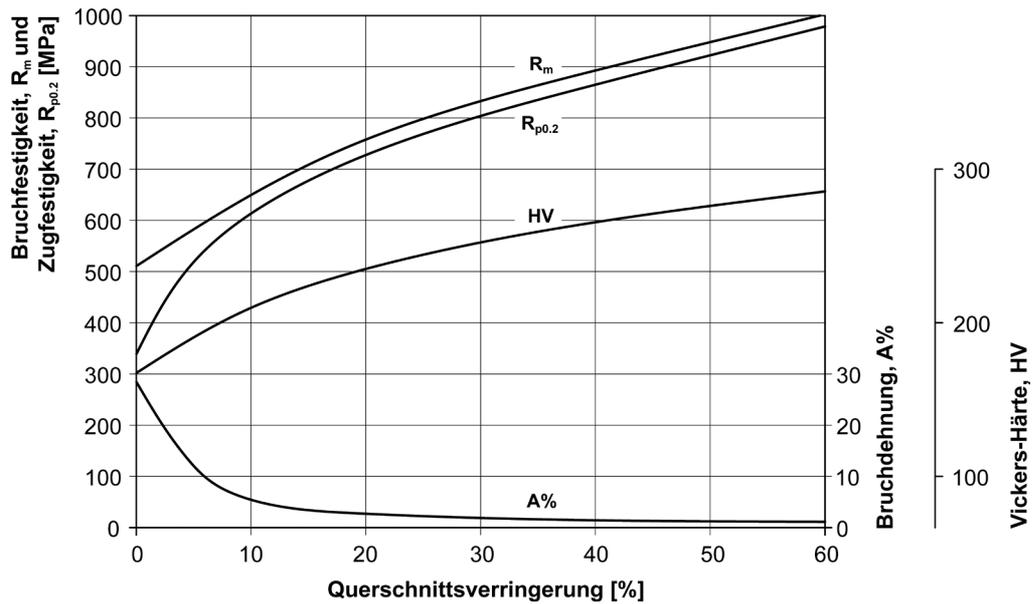


Abbildung 31 - Folgen der Kaltumformung auf die mechanischen Eigenschaften eines ferritischen nichtrostenden Stahls EN X6Cr17 Art (ähnlich AISI 430) [aus Lacombe et al. 1993].

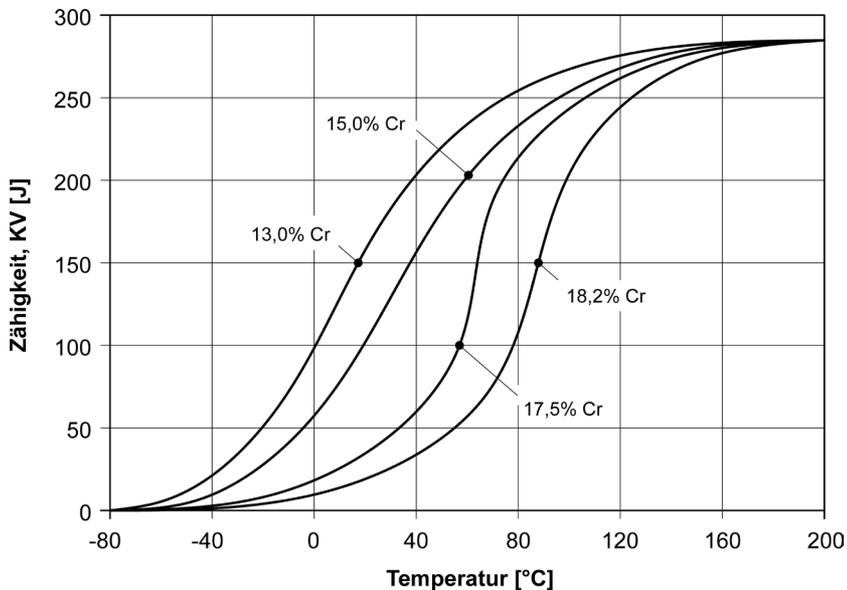


Abbildung 32 - Folgen des Chromanteils auf die Übergangskurven der Eisen-Chrom-Legierung (der Kohlenstoffanteil beträgt 0,01%) [aus Sedriks 1996].

Abgesehen vom Chromanteil hängt die Sprödbrechtsicherheit auch vom kombinierten Effekt der anderen metallurgischen Kennwerte ab. Die Übergangstemperatur erhöht sich mit dem Anteil der interstitiellen Elemente (Kohlenstoff und Stickstoff) und nimmt aufgrund einer Verkleinerung der durchschnittlichen Kristallitgröße ab. Die Dicke der Halbfertigprodukte hat außerdem einen sonderbaren Effekt auf den Sprödbbruch der ferritischen nichtrostenden Stähle (Abbildung 33).

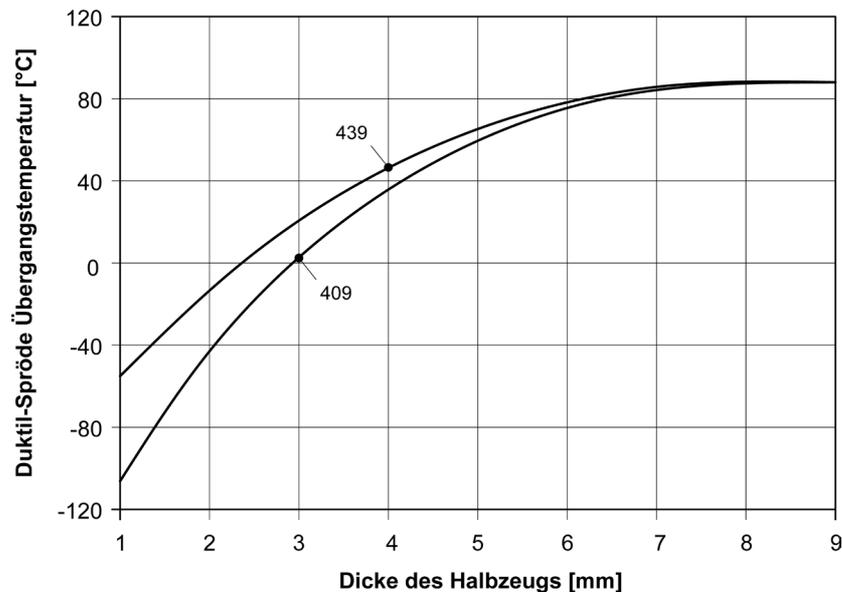


Abbildung 33 - Folgen der Dicke des Halbfertigprodukts auf die Übergangstemperatur zweier ferritischer nichtrostender Stähle [aus Sedriks 1996].

7.4 Arten und Anwendungen

Die ferritischen nichtrostenden Stähle sind auf dem Markt im geglühten Zustand, vorwiegend in Form von Blechen, Folien, Bändern bzw. in geringerer Anzahl in Form von Langerzeugnissen wie Stäbe und Walzdraht erhältlich. Die in der Industrie am häufigsten zur Anwendung kommenden ferritischen nichtrostenden Stähle sind EN X6Cr17 (dem AISI 430 ähnlich) und EN X2CrTi12 (dem AISI 409 ähnlich).

Der Stahl EN X6Cr17 ist der klassische ferritische nichtrostende Stahl, der sich plastisch einfach verformen lässt und mit Werkzeugmaschinen verarbeitbar ist.

Der EN X6Cr17 wird vorwiegend als Blech, zu ziehende oder druckende Bänder oder als gezogene Rohre und Stäbe hergestellt; Er weist eine gute Korrosionsbeständigkeit auf, die sicherlich höher als jene der martinitischen Stähle ist, insbesondere wenn Salpetersäure vorhanden ist (bis zu 90% in kalten wässrigen Lösungen bzw. bis 10% in warmen wässrigen Lösungen).

Wie bereits erwähnt, wird der Stahl EN X6Cr17 (der dem AISI 430 ähnlich ist) für Maschinenteile zur Produktion und Umwandlung von Salpetersäure (Behälter, Kondensatoren, Rohre, Schlangenrohre usw.) verwendet.

Er kommt häufig in Crack- und Reforminganlagen im Erdölsektor, für die kostengünstige Herstellung von Besteck, Haushaltsgeräten, Dekoelementen und Inneneinrichtungsgegenständen, Abdeckungen von Bartresen und -tischen und Abzugshauben zur Anwendung. Einige Anwendungsgebiete betreffen auch die Milchwirtschaft und die Herstellung von Bus- und Zugkarosserien. Der ferritische rostfreie Stahl wird aufgrund seiner ausgezeichneten Beständigkeit gegen Hochtemperaturen auch in Komponenten eingesetzt, die Temperaturen bis 750°-800°C ausgesetzt sind.

Der Typ EN X6CrMoS17 (der AISI 430F ähnlich ist) ist gleich wie EN X6Cr17, aber dank dem Schwefel in der Legierung besser verarbeitbar: Mit diesem Stahl werden Stäben und Walzdraht (Langerzeugnisse) hergestellt, die hauptsächlich für Magnetventile und metallische Kleinteile für den Abbau von Spänen verwendet werden²¹.

Ein anderer weit verbreiteter Stahl ist der Typ EN X2CrTi12 (der dem AISI 409 ähnlich ist). Dieser ist weniger korrosionsbeständig als der traditionelle EN X6Cr17, weist aber stattdessen aufgrund der Titan-Stabilisierung eine größere plastische Kaltverformbarkeit und Schweißbarkeit auf. Außerdem ist er günstiger als der EN X6Cr17.

Der Typ EN X2CrTi12 kommt hauptsächlich in der Automobilindustrie für die Herstellung von Katalysatoren und Auspuffrohren von PKW, LKW und Motorrädern zum Einsatz: Dies ist sicherlich der größte Einzelmarkt für eine spezifische Stahlsorte.

Um die Probleme in Bezug auf die Schweißbarkeit des Materials zu lösen und dabei gleichzeitig die für die Sorte EN X6Cr17 typische Korrosionsbeständigkeit zu wahren, wurde die mit Titan stabilisierte Sorte EN X3CrTi17 mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,025% entwickelt (die der Sorte AISI 439, die auch 430Ti genannt wird, ähnlich ist).

Die Sorte EN X3CrTi17 wird in denselben Fällen wie der ferritische nichtrostende Stahl EN X6Cr17 verwendet bzw. zumindest immer dann, wenn der Stahl zur Herstellung des Bestandteils geschweißt werden muss. Ein typischer Anwendungsbereich sind Haushaltsgeräte: Waschmaschinentrommeln werden entweder ausgehend von einem EN X6Cr17-Band mechanisch verbunden (Falzen) oder ausgehend von einem EN X3CrTi17-Band geschweißt.

Um die Korrosionsbeständigkeit des traditionellen EN X6Cr17 zu steigern, vor allem in Bezug auf punktuellen Verschleiß, wurden auch andere chemische Zusammensetzungen entwickelt.

In aggressiven Umgebungen kann der ferritische nichtrostende Stahl EN X6CrMo17-1 eingesetzt werden (der dem Typ AISI ähnlich ist), dessen Molybdängehalt die Beständigkeit gegen *Pitting* verbessert oder die stabilisierenden Typen EN X2CrTiNb18 mit 18% Chrom (der auch 441 genannt wird) und EN X2CrMoTi17-1 mit Molybdänzusätzen (der dem AISI 436 ähnlich ist).

²¹ Für den Bereich der Magnetventile wurden ferritische nichtrostende Stähle mit spezifischen chemischen Zusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt um 1-1,5% entwickelt, damit das Material magnetisch weich wird, um die Funktion des beweglichen Kerns des Magnetventils besser zu erfüllen.

Außer für Auspuffsysteme in der Automobilindustrie werden diese Stähle auch für die Innenverkleidung von Gebäuden, für Rolltreppen, Aufzüge und Förderbänder, Trinkwasserrohre oder als Traggerüste für Photovoltaikzellen verwendet.

Die ferritischen nichtrostenden Stähle EN X2CrMoTi18-2 (der dem AISI 444 ähnlich ist) und EN X2CrMoTi29-4 (der auch 29-4C genannt wird) sind aufgrund der höheren Chrom- und Molybdänzusätze noch korrosionsbeständiger: Sie kommen häufig für die Herstellung von Wärmeaustauscher, Dampfkessel und Warmwasserbehälter zur Anwendung.

Die letzte Stahlsorte ist der ferritische nichtrostende Stahl EN X10CrAlSi25 mit einem hohen Chromanteil und Silizium- und Aluminiumzusätzen (genauer gesagt ein hitzebeständiger Stahl laut EN-Norm 10088): Diese Legierung ist bis 1100°C hitzebeständig, und zwar sowohl in oxidierenden als auch reduzierenden Umgebungen. Sie weist zudem ein ausgezeichnetes Verhalten in schwefelhaltigen Umgebungen auf (Produkte der Schwefeloxide usw.) , in denen sich die austenitischen nichtrostenden Stähle aufgrund des hohen Nickelgehalts nicht so gut verhalten würden. Sie kommt weitgehend für die Herstellung von Öfen und Dampfkesseln, Herden und Muffeln, Glühkästen, Schmelztiegeln, Teilen von Härungsanlagen (auch mit schwefelreichen Ölen) und Rohren von Überhitzern zur Anwendung.



8. AUSTENITISCHE NICHTTOSTENDE STÄHLE

8.1 Metallurgie

Wird der Chromanteil auf mindestens 17-18% erhöht und gleichzeitig Nickel im Ausmaß von 8% bis 9% hinzugefügt, hat der Stahl bei Raumtemperatur ein Austenitgefüge: Dies hängt mit der beachtlichen austenitbildenden Wirkung des Nickels zusammen, die gegenüber der ferritbildenden Wirkung des Chroms überwiegt (siehe in diesem Zusammenhang die Abbildung 8 und das Schaefflerdiagramm in Abbildung 11). Der Chromanteil ist wie üblich sehr niedrig ($C = 0,02-0,06\%$), um die Bildung von Chromkarbiden weitestgehend zu vermeiden.

Durch die Kombination aus Chrom und Nickel in der Legierung ergibt sich ein nichtrostender Stahl mit Austenitgefüge, also mit einem kubisch-flächenzentrierten Gitter, das sehr beständig gegen atmosphärische Korrosion und wässrige Lösungen ist: Es handelt sich um den Typ EN X5CrNi18-10 (der dem AISI 304 ähnlich ist) und der Hauptvertreter der Gruppe der austenitischen nichtrostenden Stähle mit Chrom-Nickel ist²².

Eine weitere Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit kann sowohl durch eine Erhöhung des Nickelanteils auf 11-12% als auch durch den Zusatz von Molybdän im Ausmaß von 2-3% erzielt werden: Auf diese Weise erhält man einen weiteren nichtrostenden Stahl, der vielseitig eingesetzt werden kann, und zwar der EN X5CrNiMo17-12-2 (der dem AISI 316 ähnlich ist) und der Hauptvertreter der zweiten Gruppe der austenitischen nichtrostenden Stähle, jener mit Chrom-Nickel-Molybdän²³, ist.

Es gibt dann auch eine dritte Möglichkeit, einen austenitischen nichtrostenden Stahl zu erzeugen, und zwar indem ein Teil des Nickels durch Mangan ersetzt wird. Dieses Element wäre ansonsten nur als Desoxidationsmittel in der Legierung vorhanden. Diese Lösung wurde Mitte der 50er Jahre zur Eingrenzung der Herstellungskosten ausgearbeitet: Der Hauptvertreter der Gruppe der austenitischen nichtrostenden Stähle mit Chrom-Mangan-Nickel ist der EN X12CrMnNi17-7-5 (der dem AISI 201 ähnlich ist).

Die austenitischen nichtrostenden Stähle mit Mangan, die hier nicht berücksichtigt werden, verbreiteten sich jedoch nicht so wie verhofft, vielleicht aufgrund der beschränkten Korrosionsbeständigkeit im Kontakt mit wässrigen Lösungen, die eher dem Verhalten eines ferritischen nichtrostenden Stahls des Typs EN X6Cr17 ähnelt, als jenem eines austenitischen nichtrostenden Stahls mit Chrom-Nickel des Typs EN X5CrNi18-10²⁴. In der Abbildung 34 ist die „metallurgische“ Logik schematisch dargestellt, die zur Bildung der zwei Hauptkategorien der auf dem Markt vorhandenen austenitischen nichtrostenden Stähle führte: einerseits die nichtrostenden Stähle mit Chrom-Nickel wie EN X5CrNi18-10 und andererseits die nichtrostenden Stähle

²² In der Luft und in wässrigen Lösungen, die auch zum Teil mit Chloriden kontaminiert sind (generell bis 500ppm Cl⁻ Ionen) ist die Korrosionsbeständigkeit des austenitischen nichtrostenden Stahls EN X5CrNi18-10 höher als jene der martensitischen und ferritischen Stähle wie EN X30Cr13 und EN X6Cr17.

²³ Der austenitische nichtrostende Stahl mit Chrom-Nickel-Molybdän EN X5CrNiMo17-12-2 (ähnlich AISI 316) eignet sich für Anwendungen, mit stark chloridkontaminierten wässrigen Lösungen in Berührung kommen ($Cl^- \approx 2.000\text{ppm}$).

²⁴ Mangan als Nickelalternative ist auf die austenitbildende Wirkung beider Elemente zurückzuführen, wenn man sie zu Fe-C-Legierungen beimischt. Da die austenitbildende Wirkung des Mangans der Hälfte des Nickels entspricht, muss man ca. 2% Mn pro ersetzten 1% Ni hinzufügen.

mit Chrom-Nickel-Molybdän wie EN X5CrNi17-12-2 mit den entsprechenden Derivaten. Eine weitere klassische Unterscheidung unterteilt diese zwei Gruppen in „austenitisch“ wenn der Nickelanteil weniger oder gleich 20% bzw. in „superaustenitisch“ wenn er höher ist.

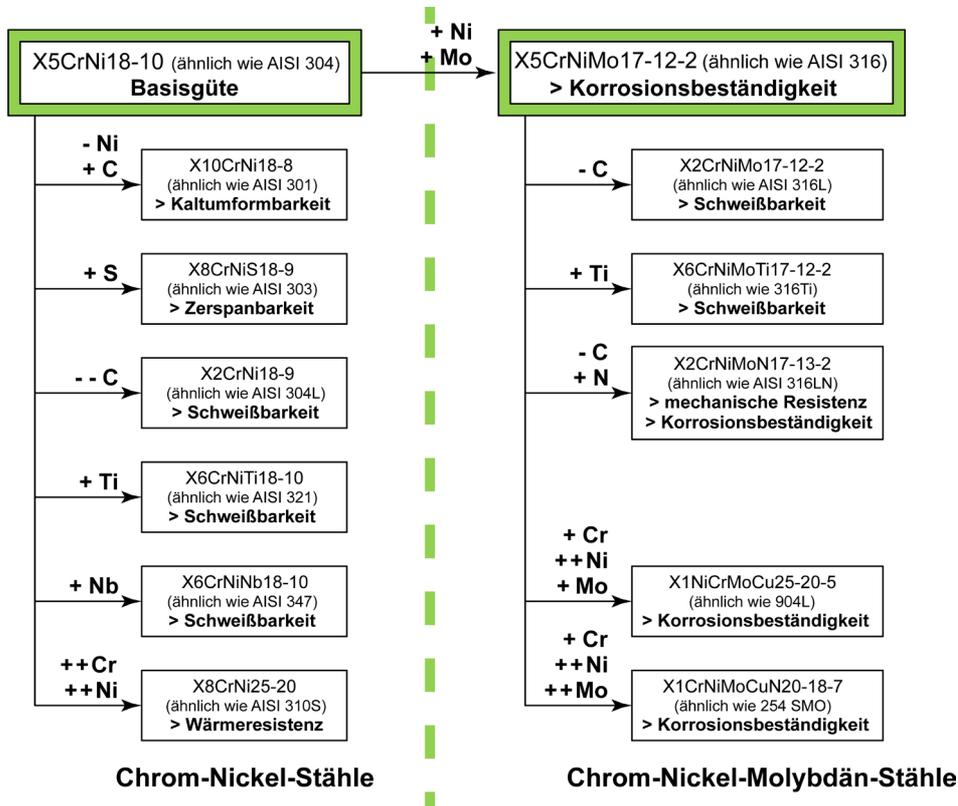


Abbildung 34 - Schema der Haupttypen austenitischer nichtrostender Stähle mit Chrom-Nickel und mit Chrom-Nickel-Molybdän ausgehend von EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNiMo17-12-2.

Die Tabelle 10 zeigt die chemische Zusammensetzung einiger der meist verwendeten austenitischen nichtrostenden Stähle und die entsprechende Bezeichnung nach EN 10088.

Wie in den anderen Fällen ist es auch für die austenitischen nichtrostenden Stähle sinnvoll, sich auf die Zustandsdiagramme zu beziehen, um die metallurgischen Probleme dieser Legierungen gänzlich zu verstehen: Die Abbildung 35 zeigt das vereinfachte Zustandsdiagramm eines Stahls mit 18% Chrom und 8% Nickel bei variierendem Kohlenstoffgehalt.

Ein sicher relevanter Aspekt des Zustandsdiagramms der austenitischen nichtrostenden Stähle ist das Fehlen kritischer Punkte, also die fehlende Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$, wie man eindeutig sieht, wenn man in Abbildung 35 der Abkühlung einer Legierung mit einem sehr niedrigen Kohlenstoffanteil folgt. Nach einer anfänglichen Erstarrung bei sehr hoher Temperatur in der Phase $\gamma + \delta$, wird der nichtrostende Stahl gänzlich austenitisch (Phase γ) und bleibt so bis zur Raumtemperatur, abgesehen von den unvermeidlichen Chromkarbiden.

EN-Bezeichnung	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Sonstige	Ungefähre AISI-Entsprechung
X10CrNi18-8 (1.4310)	0,05-0,15	≤ 2,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,0-19,0	6,0-9,5	≤ 0,80	1	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	≤ 0,10	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	0,15-0,35	17,0-19,0	8,0-10,0	---	1, 2	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	3	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	4	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	≤ 0,10	≤ 1,50	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	24,0-26,0	19,0-22,0	---	1	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	11,0-14,0	2,50-3,00	5	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16,5-18,5	10,5-13,5	2,00-2,50	3	316Ti (*)
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	≤ 0,02	≤ 0,70	≤ 2,00	≤ 0,030	≤ 0,010	19,0-21,0	24,0-26,0	4,00-5,00	6	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	≤ 0,02	≤ 0,70	≤ 1,00	≤ 0,030	≤ 0,010	19,5-20,5	17,5-18,5	6,00-7,00	7	254 SMO (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 904 L).

1: %N ≤ 0,11.

2: %Cu ≤ 1,0.

3: %Ti = 5 x C-0,70.

4: %Nb = 10 x C-1,00.

5: %N = 0,12-0,22.

6: %N ≤ 0,15; %Cu = 1,20-2,00.

7: %N = 0,18-0,25; %Cu = 0,50-1,00.

Tabelle 10 – Chemische Zusammensetzung einiger der hauptsächlichsten austenitischen Stahlsorten [gemäß EN 10088].

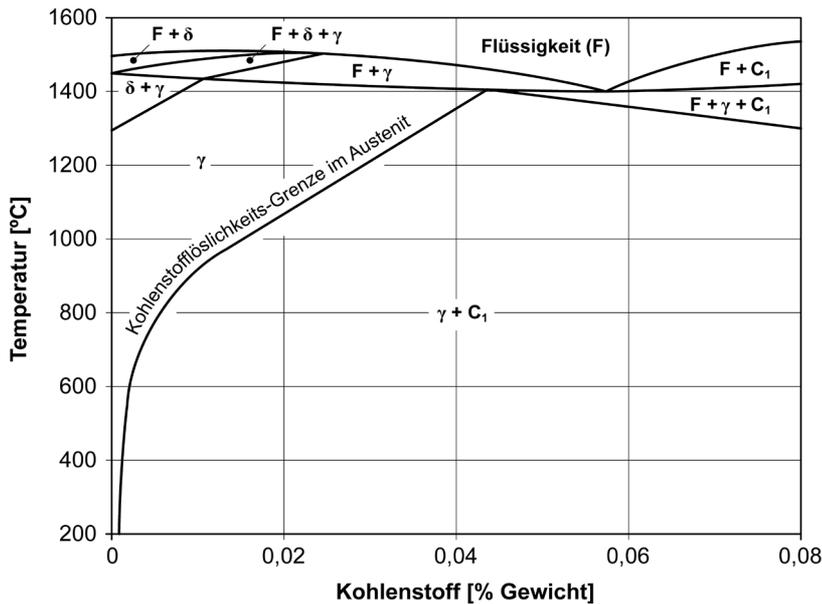


Abbildung 35 - Fe-C -Zweistoffgemisch des Fe-Cr-Ni-C -Viereckdiagramms mit Cr = 18% und Ni = 8%; typische C_1 -Karbide $(Cr,Fe)_{23}C_6$ [aus Sedriks 1996].

Die verschiedenen austenitbildenden Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff, Nickel und Mangan drücken die Umwandlungstemperatur des Austenits in Martensit weit unter die Raumtemperatur: Daher sind Wärmebehandlungen wie Härten, die die mechanische Beständigkeit der austenitischen nichtrostenden Stähle erhöhen können, praktisch unmöglich.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der ebenfalls aus dem Diagramm in der Abbildung 35 hervorgeht, ist die äußerst begrenzte Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Phase γ ²⁵: Auch wenn der Kohlenstoffanteil sehr gering gehalten wird (in diesen Stählen typischerweise C = 0,04-0,06%), sind Chromkarbide des Typs $(Cr,Fe)_{23}C_6$ bei Raumtemperatur praktisch gewiss.

Das Phänomen der Karbidausscheidung, auch Sensibilisierung genannt, ist ziemlich komplex. Diese erfolgt bei Temperaturen zwischen 450°C und dem 900°C bei sehr variablen Expositionszeiten: Am kritischsten sind die Bedingungen bei 700°C und wenigen Minuten der Exposition.

Die Sensibilisierung der austenitischen nichtrostenden Stähle bedingt eine Chromverarmung in unmittelbarer Nähe der Bereiche, in denen sich die Karbide bilden, also an den Korngrenzen: Dementsprechend verursachen die Korngrenzen aufgrund eines Chromanteils, der geringer als die Passivierungsgrenze des Stahls ist, eine örtliche Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit mit interkristalliner Korrosion, die auch in geringfügig aggressiven Umgebungen stattfinden kann (siehe dazu nochmals Abbildung 10 Fall „b“).

²⁵ Die Löslichkeitsgrenze eines austenitischen nichtrostenden Stahls mit 18% von Chrom und 8% Nickel beträgt in der Phase γ ca. 0,03%.

Um dem Problem der Chromkarbide Abhilfe zu schaffen, wurden verschiedene Verfahren entwickelt: Sie stützen sich sowohl auf die Veränderung der chemische Zusammensetzung des Stahls als auch auf entsprechende Wärmebehandlungen.

Eine erste Lösung des Problems ist die Beigabe von Titan oder Niob bei der Herstellung: Titan und Niob bilden nämlich sehr stabile Karbide und verhindern dadurch, dass sich Kohlenstoff mit dem Chrom verbindet und sich Chromkarbide bilden (Titan und Niob wirken gleich wie die beschriebenen ferritischen nichtrostenden Stähle). In Anbetracht dieser metallurgischen Überlegungen wurden „stabilisierte“ austenitische nichtrostende Stähle wie EN X6CrNiTi18-10 (ähnlich wie AISI 321), EN X6CrNiNb18-10 (ähnlich wie AISI 347) oder EN X6CrNiMoTi17-12-2 (ähnlich wie AISI 316Ti) entwickelt: Diese Stähle sind praktisch gleich wie EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNiMo17-12-2, aber mit Titan- oder Niobzusatz²⁶. Wie im Absatz über die Wärmebehandlungen näher ausgeführt wird, müssen die Halbfertigprodukte dieser Stähle vor ihrer Verwendung einer „stabilisierenden“ Wärmebehandlung unterzogen werden, damit die Karbide der stabilisierenden Elemente (Ti und Nb) gebildet werden können.

Eine zweite Lösung, die aus mehreren Gründen einfacher ist als die vorherige, besteht darin, den Kohlenstoffanteil des Stahls bis auf einen Prozentsatz von 0,02-0,03% zu senken. Infolgedessen steigt die erforderliche Zeit für die Inkubation und die Bildung von Chromkarbiden von wenigen Minuten auf einige Stunden, wodurch die Sensibilisierung des Materials praktisch vernachlässigbar wird.

Um sich eine bessere Vorstellung der Beschreibung zu machen, hilft das Isothermendiagramm in Abbildung 36, das eigentlich dazu dient, bei bekannter Temperatur die Mindestzeit für die Karbidausscheidung festzulegen. Die Kurven dieses Diagramms werden auch C-Kurven genannt.

Wie man sieht, hängt die zur Sensibilisierung des Stahls erforderliche Temperatur nicht nur von der Expositionstemperatur, sondern auch vom Kohlenstoffgehalt der Legierung ab: Wenn der Kohlenstoffanteil z.B. bei 0,8% liegt, beträgt die Ausscheidungszeit des Kohlenstoffs eine Minute, während sie auf einige Dutzend Stunden ansteigt, wenn der Kohlenstoff auf 0,02% verringert wird.

Auf der Grundlage der „C-Kurven“ wurden austenitische nichtrostende Stähle mit einem geringen Kohlenstoffanteil wie EN X2CrNi18-9 (ähnlich wie AISI 304L²⁷) oder EN X2CrNiMo17-12-2 (ähnlich wie AISI 316L) entwickelt, die gegenüber der Ausscheidung von Chromkarbiden fast gänzlich unsensibel sind.

²⁶ Die klassischen nichtrostenden Stähle und die stabilisierten nichtrostenden Stähle sind nicht nur formal gesehen analog. Auch in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit gibt es keine erheblichen Unterschiede. Der einzige Unterschied sind die stabilisierenden Elemente, die de facto die Bildung der Chromkarbide unterbinden.

²⁷ Die L-Reihe AISI-Norm zeigt einen sehr niedrigen Kohlenstoffanteil an, typischerweise $C = 0.03\%$. L steht für low carbon, also „kohlenstoffarm“.

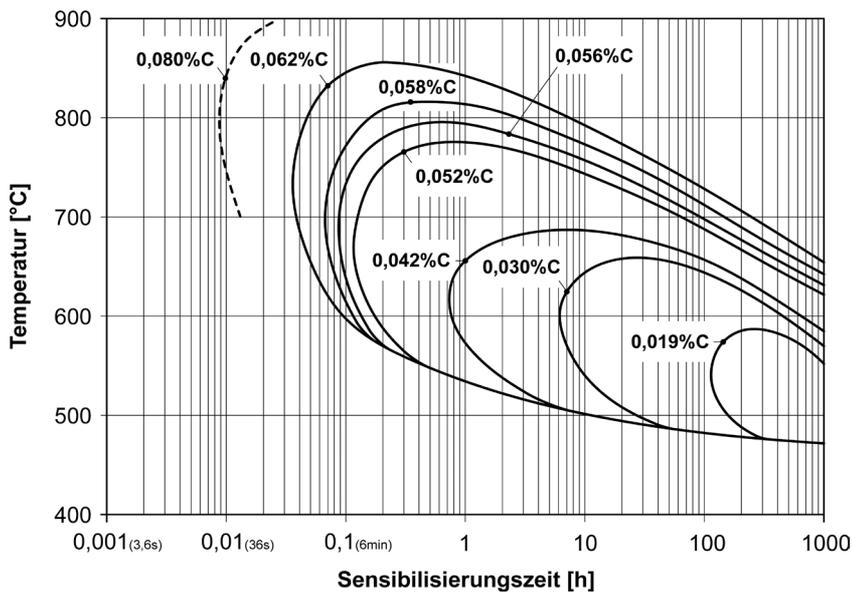


Abbildung 36 - Zeit-Temperatur-Diagramm („C-Kurve“), das die Ausscheidung der Chromkarbide bei verändertem Kohlenstoffanteil eines austenitischen nichtrostenden Stahls mit 18% Chrom und 9% Nickel zeigt [aus McGuire 2008].

Schließlich sei daran erinnert, dass noch eine weitere Möglichkeit besteht, um die intergranulare Korrosion zu verhindern. Bestehen berechtigte Gründe für die Annahme, in einer oder mehreren Zonen des Bestandteils habe eine Ausscheidung der Chromkarbide stattgefunden, kann man immer noch eine Wärmebehandlung zur Lösung bei 1040°-1050°C²⁸ durchzuführen: Auf diese Weise können allfällige Chromkarbide gelöst werden. Aber Näheres dazu im nächsten Absatz.

Im Zusammenhang mit den austenitischen nichtrostenden Stählen liegen aber auch andere metallurgische Probleme vor, die mit der Aufrechterhaltungsdauer des Materials auf hohen Temperaturen zusammenhängen. Da diese Legierungen einen beachtlichen Anteil an Chrom oder Chrom-Molybdän aufweisen, muss die Bildung einer Phase σ , einer Phase χ oder einer *Laves*-Phase in Betracht gezogen werden: Dies geschieht wegen einer verlängerten Exposition (über 100 Stunden) bei Temperaturen zwischen 550°C und 900°C (Abbildung 37). Das Problem der Ausscheidung chrom- oder chrom-molybdänreicher Phasen ist gegenüber dem Phänomen der Ausscheidung der Chromkarbideausscheidung, die wie bereits erwähnt bei denselben Temperaturen aber für kürzere Zeiten auftritt, zweitrangig.

Den austenitischen nichtrostenden Stählen werden manchmal auch andere Legierungselemente beigemischt. Diejenigen, die am häufigsten zur Anwendung kommen, sind Schwefel, Stickstoff und Kupfer.

²⁸ Die Durchführung eines Lösungsglühens hängt auch von der Größe des Halbfertigproduktes oder der zu behandelnden Komponente ab. Kleinere Teile sind handlicher. Bei Anlagenteilen oder große, geschweißte Strukturen ist die Durchführung einer abschließenden Wärmebehandlung nach allen Bearbeitungen nahezu unmöglich. In diesen Fällen muss auf die stabilisierte oder die kohlenstoffarme Reihe zurückzugreifen.

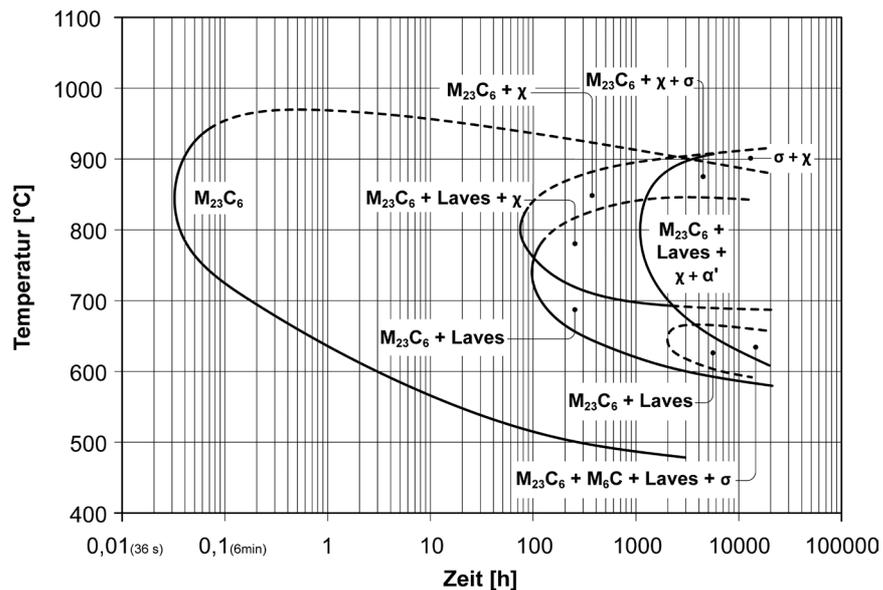


Abbildung 37 - Zeit-Temperatur-Diagramm, das die Ausscheidung der Phasen σ , χ , Laves und der Chromkarbide in einem austenitischen nichtrostenden Stahl des Typs EN X5CrNiMo17-12-2 zeigt [aus Khatak und Baldev 2002].

Schwefel verbessert aufgrund der Bildung von Eisen- und Eisen-Chromsulfide die Zerspanbarkeit (wie bei den martensitischen und ferritischen nichtrostenden Stählen).

Andere Überlegungen gelten für Stickstoff und Kupfer. Während Stickstoff aufgrund seiner starken austenitisierenden Wirkung und zur gleichzeitigen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit hinzugefügt wird, neigt Kupfer dazu, die plastische Kaltverformbarkeit der nichtrostenden Stähle zu steigern.

Beobachtet man das Schaeffler-Diagramm²⁹ sorgfältig, sieht man, dass auch in den gewöhnlichen austenitischen nichtrostenden Stählen (EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNiMo17-12-2) das Mikrogefüge bei Raumtemperatur einen kleinen Anteil an Ferrit aufweisen könnte (üblicherweise zwischen 1% und 5%): Dies tritt auf, wenn das Material ab der Schmelztemperatur schnell abgekühlt wird, wie dies beim Schweißen³⁰ geschieht. Nur wenn man den Nickelanteil (auf über 12%) erhöht bzw.

Stickstoff (0,10-0,25%) hinzufügt, erhält man ein vollständig austenitisches Gefüge. Dies ist dann erforderlich, wenn es die Nutzungsbestimmung erfordert, wie zum Beispiel in bestimmten korrosiven Umgebungen (stark reduzierende Säurelösungen), für nukleare Anwendungen (magnetischer Einschluss bei 0-5K) oder bei bestimmten Problemen der Warmverarbeitung.

²⁹ Etwas Vergleichbares sieht man auch im Zustandsdiagramm in Abbildung 35. Hier ist die anfängliche Erstarrung mit zweiphasiger Struktur $\gamma + \delta$, die so bleiben kann, wenn die Legierung schnell bis zur Raumtemperatur abgekühlt wird.

³⁰ In einigen Fällen sind kleine Ferrit-Prozentsätze in den austenitischen nichtrostenden Stähle auch positiv: Dies fördert die Schweißbarkeit des Materials, da es die Wahrscheinlichkeit von Heißriss im geschmolzenen Bereich der Schweißnaht verringert und die Kornvergrößerung während den Wärmebehandlungen begrenzt.

8.2 Wärmebehandlungen

Wie bereits erwähnt können austenitische nichtrostende Stähle nicht über eine Wärmebehandlung erhärtet werden, da ihr Gefüge von der Schmelztemperatur bis zur Raumtemperatur unverändert bleibt.

Die einzige machbare Wärmebehandlung ist das Lösungsglühen: Diese Behandlung wird normalerweise sowohl auf Halbfertigprodukte als auch Fertigprodukte aus austenitischem nichtrostendem Stahl angewandt, nach den verschiedenen Fertigungsprozessen.

Die Behandlung wird bei hohen Temperaturen (ca. zwischen 1000°C und dem 1100°C) so lang durchgeführt, bis die Homogenisierung der chemische Zusammensetzung des Stahls gewährleistet ist: Während der Behandlung werden auch etwaige Unregelmäßigkeiten des Mikrogefüges eliminiert und vor allem die Chromkarbide gelöst.

Siehe Tabelle 11 für eine genauere Angabe der Behandlungstemperaturen der meistverwendeten austenitischen nichtrostenden Stähle.

Vor der Wärmebehandlung müssen die Teile von sämtlichen Rückständen vorhergehender Verarbeitungen (Öl, Fette usw.) gereinigt werden. In vielen Fällen wird das Lösungsglühen in kontrollierter Atmosphäre durchgeführt (Stickstoff oder Stickstoff + Wasserstoff), damit der Stahl die typisch glänzende metallgraue Farbe beibehält und eine Oxidation an der Luft oder unerwünschtes Aufkohlen vermieden wird.

Damit das Lösungsglühen gut gelingt, müssen die austenitischen nichtrostenden Stähle schnell im Wasser abgekühlt werden, vor allem wenn es sich um dicke Komponenten handelt. Die Abkühlung muss rasch erfolgen, um zu vermeiden, dass sich die homogene Zusammensetzung des Austenits beim Übergang von 450°C auf 900°C verschlechtert bzw. sich die Karbide an der Korngrenze trennen, mit einer örtlichen Chromverarmung³¹. Im Falle einer geringen Dicke kann auch ein Hochdruck-Stickstoffstrahl verwendet werden, obgleich die Abkühlung im Wasser dennoch vorzuziehen ist³².

Eine besondere Behandlung wird hingegen auf den stabilisierten austenitischen nichtrostenden Stählen durchgeführt. Für die Arten EN X6CrNiTi18-10, EN X6CrNiNb18-10 und EN X6CrNiMoTi17-12-2 ist nach dem Lösungsglühen stets eine Stabilisierung durchzuführen.

Bei der Stabilisierung wird der Stahl je nach Größe der Halbfertigprodukte von 1 bis 4 Stunden auf einer Temperatur von 850°C bis 950°C beibehalten. Während der Behandlung kommt es zu einer Titan- und Niobkarbidausscheidung. Da diese den Kohlenstoff fixieren, verhindern sie, dass welcher zur Bindung der schädlichen Chromkarbide übrig bleibt. Die nachfolgende Abkühlung erfolgt an der Luft.

³¹ Die Abkühlung im Wasser führt weder zu einer Veränderung des Gefüges noch zu einer Materialverhärtung, da sich die austenitischen nichtrostenden Stähle nicht durch kritische Punkte auszeichnen: Nach diesem Verfahren ist die Härte nämlich normalerweise geringer als die anfängliche Härte.

³² Auch wenn sie weniger radikal als die Abkühlung im Wasser ist, hat die Stickstoffabkühlung (zusammen mit der Behandlung in kontrollierter Umgebung) den eindeutigen Vorteil, keine Oxidation der Komponentenoberfläche zu verursachen, die angenehm glänzenden bleibt: Die Behandlung wird mit dem englischen Begriff brAspect konservieren: die Behandlung wird als Blankglühen bezeichnet.

EN-Bezeichnung	Lösungsglühen	Abkühlung	Stabilisierung	Ungefähre AISI-Entsprechung
X10CrNi18-8 (1.4310) X8CrNiS 18-9 (1.4305) X5CrNi18-10 (1.4301) X2CrNi18-9 (1.4307)	1010° - 1120°C	Wasser, Luft	No	AISI 301 AISI 303 AISI 304 AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	955° - 1065°C	Wasser, Luft	850°C-950°C	AISI 321
X6CrNiNb18- 10 (1.4550)	980° - 1065°C			
X8CrNi25-21 (1.4845)		Wasser	No	AISI 347 AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404) X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	1020° - 1120°C	Wasser, Luft	No	AISI 316 AISI 316L AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	1020° - 1120°C	Wasser, Luft	850°C-950°C	316Ti (*)
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	1050° - 1150°C	Wasser, Luft	No	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	1140° - 1200°C	Wasser, Luft	No	254 SMO (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 904 L).

Tabelle 11 – Ungefähre Eigenschaften der Wärmebehandlung einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden austenitischen Stahlsorten.

8.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften einiger der häufigsten austenitischen nichtrostenden Stähle sind in der Tabelle 12 dargestellt. Es fällt umgehend auf, dass diese Eigenschaften besonders sind und vom kubisch-flächenzentrierten Gitter des Austenits abhängen, das sich von dem der ferritischen und martensitischen Stählen sehr unterscheidet.

Die lineare Wärmeausdehnung der austenitischen nichtrostenden Stähle ist beispielsweise um 50-60% größer als jene der ferritischen oder martensitischen nichtrostenden Stähle. Die Wärmeleitfähigkeit ist im Gegenzug um 40-50% geringer. Diese besonderen Eigenschaften sind bei industriellen Anwendungen gebührend zu berücksichtigen: Während der Erwärmung und der Abkühlung bei Wärmebehandlungen wird sich die Größe der Bestandteile in austenitischem nichtrostendem Stahl weit mehr verändern als bei gewöhnlichen Stählen. Der Wärmeaustausch wird hingegen viel geringer ausfallen³³.

Im Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften ist auf das nicht magnetische Verhalten der austenitischen nichtrostenden Stählen hinzuweisen, wodurch sie für einige militärische Anwendung interessant sind. Außerdem werden die Halbfertigprodukte aufgrund der plastischen Kaltverformung dazu neigen, leicht ferromagnetisch zu werden.

Die mechanischen Eigenschaften der austenitischen nichtrostenden Stähle sind aufgrund der hohen Verformbarkeit des Austenitgitters ziemlich begrenzt. Im lösungsgeglühten Zustand garantieren diese Stähle eine einheitliche Bruchlast R_m von 550-650MPa und eine einheitliche Dehngrenze $R_{p0.2}$ von 220-280MPa; Im Gegenzug weist das Austenitgefüge eine hohe Duktilität auf, mit Werten der prozentualen Bruchdehnung von 40-50% und einer Härte von 160-200HB.

In der Tabelle 13 sind die Spannungseigenschaften der Hauptarten austenitischen nichtrostenden Stahls angeführt. Der einzige Weg, die Zugfestigkeit der austenitische nichtrostenden Stähle zu steigern, ist durch Verfestigung: Über die plastische Kaltverformung (Walzen, Ziehen usw.) kann eine Bruchfestigkeit R_m von 1500-1800MPa und eine Dehnfestigkeit $R_{p0.2}$ von 1300-1600MPa erzielt werden. Diese Werte sind viel höher als jene eines gewöhnlichen Stahls mit einem geringen Kohlenstoffanteil (Abbildung 38).

Diese bemerkenswerte Steigerung der Spannungseigenschaften (R_m kann sich im Vergleich zum lösungsgeglühtem Zustand verdreifachen und zu $R_{p0.2}$ versechsfachen!) ist auf die große Kaltumformungsfähigkeit des Austenits und auf die Wirkung der strukturellen Umformung des Austenits in Martensit zurückzuführen, die von der mechanischen Energie ausgelöst wird, die während der Kaltverformungsprozesse auf den Stahl übertragen wird.

Die austenitischen nichtrostenden Stähle, die am einfachsten kaltumgeformt werden können, sind also jene mit einem instabilen Austenitgefüge, das aufgrund der mechanisch induzierten Verformungen eher zu einer Martensitumwandlung neigt. Dies ist typisch für nickelarme nichtrostende Stähle wie EN X10CrNi18-8 ist (der AISI 301 ähnlich ist); Stabiler und daher nur schwer kaltumformbar sind hingegen die Stähle mit einem hohen Nickel- und Stickstoffanteil, wie zum Beispiel EN X8CrNi25-21 (ähnlich wie AISI 310S) oder EN X2CrNiMoN17-13-3 (ähnlich wie AISI 316LN). Siehe in diesem Zusammenhang Abbildung 39.

³³ Bei der Herstellung von Töpfen erfordert die schlechten Leitfähigkeit der austenitischen nichtrostenden Stähle die Verwendung von Thermodiffusionsböden (normalerweise aus Aluminium) für eine einheitliche Wärmeausbreitung während des Kochens.

EN-Bezeichnung	Relative Dichte [kg/dm ³]	Spezifische Wärme bei 20°C [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Elektrischer Widerstand bei 20°C [W·mm ² ·m ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Mittlere Längenausdehnung [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]		Elastizitätsmodul [GPa]		Ungefähre AISI-Entsprechung
					zwischen 20°C und 100°C	zwischen 20°C und 200°C	auf 20°C	auf 200°C	
X10CrNi18-8 (1.4310)	7,9	500	0,73	15	16,0	17,0	200	186	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	7,9	500	0,85	15	---	15,5	---	---	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	8,0	500	0,75	15	16,5	17,5	200	186	316Ti (*)
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	8,0	450	1,00	12	15,8	16,1	195	182	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	8,0	500	0,85	14	16,5	17,0	195	182	254 SMO (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 904 L).

Tabelle 12 – Ungefähre physikalische Eigenschaften einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden austenitischen Stahlsorten [gemäß EN 10088].

EN-Bezeichnung	Metallurgischer Zustand	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Härte [HB]	Ungefähre AISI-Entsprechung
X10CrNi18-8 (1.4310)	Lösungsgeglüht	250-300	600-750	40-50	170-220	AISI 301
X5CrNi18-10 (1.4301)	Lösungsgeglüht	220-270	550-650	45-55	160-210	AISI 304
X8CrNiS18-9 (1.4305)	Lösungsgeglüht	200-250	520-630	35-45	170-220	AISI 303
X2CrNi18-9 (1.4307)	Lösungsgeglüht	200-250	520-630	45-55	160-210	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541) X6CrNiNb18-10 (1.4550)	Lösungsgeglüht + Stabilisiert	230-280	550-650	40-50	170-220	AISI 321 AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	Lösungsgeglüht	250-300	550-650	40-50	150-200	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	Lösungsgeglüht	250-300	550-650	40-50	160-210	AISI 316 AISI 316L
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	Lösungsgeglüht + Stabilisiert	250-300	550-650	40-50	160-210	316Ti (*)
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	Lösungsgeglüht	290-340	600-700	40-50	190-240	AISI 316LN
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	Lösungsgeglüht	230-280	550-650	35-45	170-220	904 L (*)
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	Lösungsgeglüht	300-350	700-800	35-45	200-250	254 SMO (*)

(*) Die angegebene Bezeichnung bezieht sich nicht auf die AISI-Norm, oft bezieht sie sich auf jene mit dem Begriff "Typ" (Typ 904 L).

Tabelle 13 – Ungefähre mechanische Eigenschaften einiger der hauptsächlichsten austenitischen nichtrostenden austenitischen Stahlsorten.

Abbildung 38 - Folgen der Verringerung des Querschnitts durch Ziehen auf die Verbesserung der Zugfestigkeit zweier austenitischer nichtrostender Stähle im Vergleich zu einem gewöhnlichen rein kohlenstoffhaltigen Stahl [aus Atlas Speciality Metals 2003].

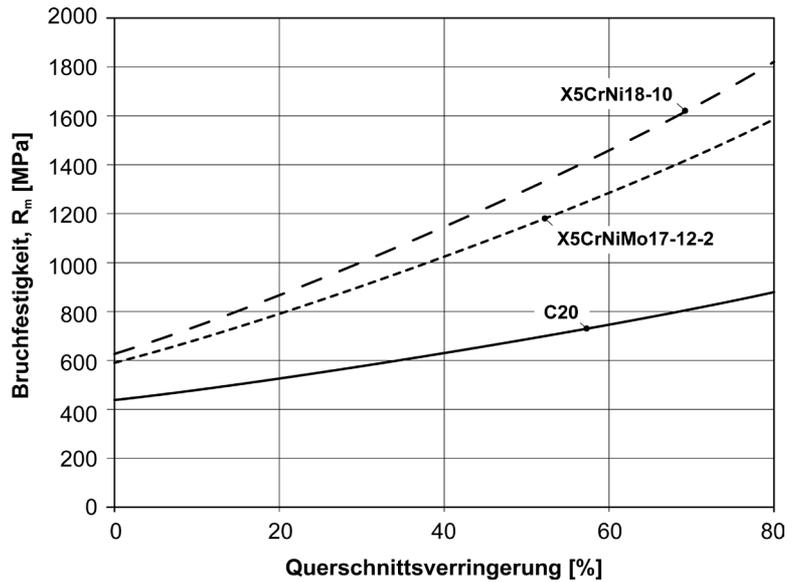
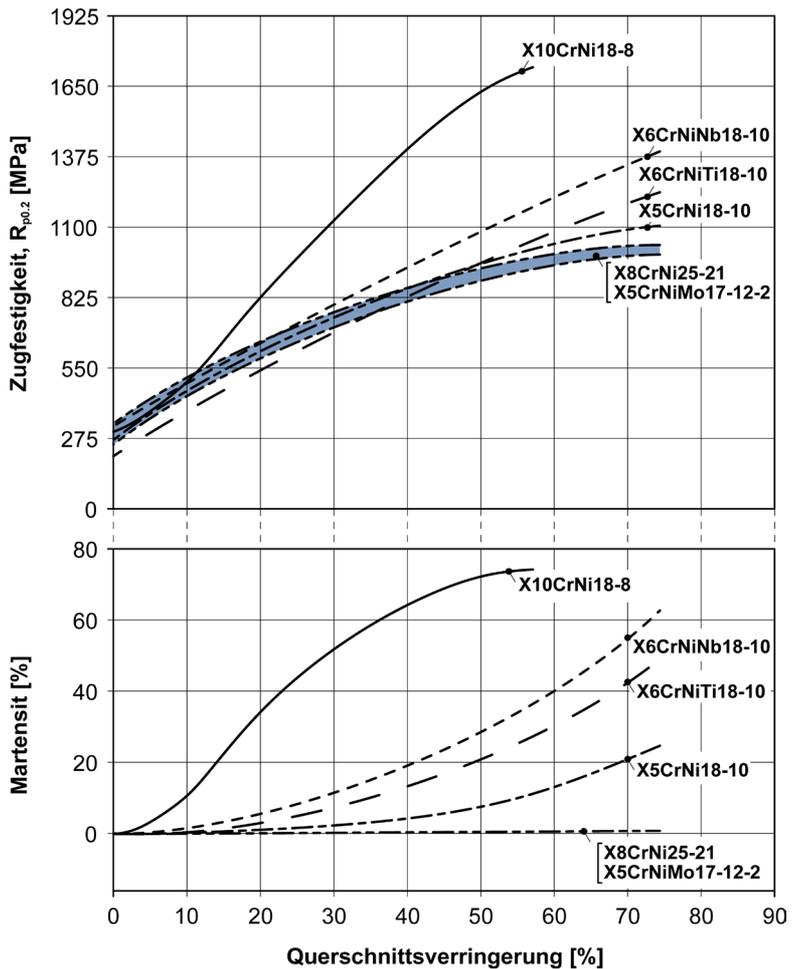


Abbildung 39 - Folgen der Verringerung des Querschnitts durch Kaltwalzen auf die Verbesserung der einheitlichen Dehnfestigkeit $R_{p0.2}$ und auf die Umwandlung von Austenit im Martensit verschiedener nicht rostender Stähle [aus Llewellyn und Hudd 2003].



Eine sehr interessante mechanische Eigenschaft dieser Materialfamilie ist die hohe Sprödbrechtsicherheit. Aufgrund des besonderen Kristallgitters zeigt die Kerbschlagfähigkeitskurve der austenitischen nichtrostenden Stähle nie den Übergang zum spröden Verhalten. Sie bleiben vielmehr bis Temperaturen nah am absoluten Nullpunkt zäh (Abbildung 40). Aus diesem Grund werden die austenitischen nichtrostenden Stähle vielfach bei Tieftemperaturen verwendet.

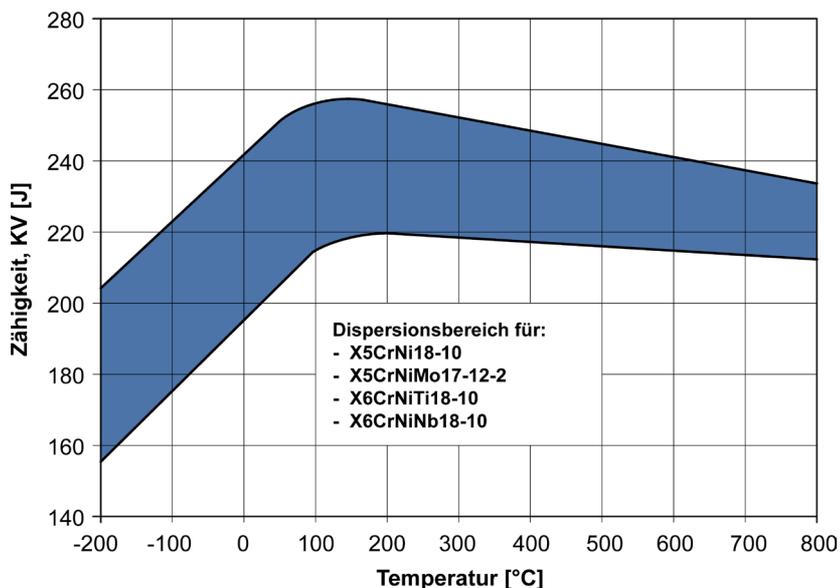


Abbildung 40 - Verlauf der Kerbschlagfähigkeit verschiedener austenitischer nichtrostender Stähle nach Charpy V bei verschiedenen Temperaturen [aus Llewellyn und Hudd 2003].

8.4 Arten und Anwendungen

Der Stahl EN X5CrNi18-10 (ähnlich wie AISI 304) ist der Hauptvertreter der austenitischen nichtrostenden Stähle mit Chrom-Nickel: Er ist von allen nichtrostenden Stählen das meist produzierte und verwendete Material. Dieser Stahl wird in zahlreichen Bereichen (Industrie, Hochbau, Militär usw.) vielseitig verwendet. Die mechanischen Eigenschaften sind zwar nicht besonders ausgeprägt, aber er verfügt über eine weit höhere Korrosionsbeständigkeit als die martensitischen und ferritischen Stähle, die nur Chrom enthalten. Die Art EN X5CrNi18-10 ist problemlos kälteverformbar und mithilfe von entsprechenden Elektroden schweißbar. Dieser Stahl wird vielseitig verwendet: in Dampfkesseln, Druckkesseln, Behältern, Wärmeaustauschern, Rohren für den Transport von Flüssigkeiten, Armaturen, Aufzügen und Schildern. Dieser Stahl kommt im Bauwesen und für die Herstellung von Haushaltsartikeln (Kochgeschirr, Besteck, Haushaltsgeräten), Waschbecken und Abzugshauben, in der Chemie-, Nuklear- und Pharmaindustrie, in der Milch- und Bierbrauwirtschaft sowie zur Herstellung von Konserven, Papier, Zellulose, Farbe und Sprengstoff zur Anwendung. Aufgrund seiner hohen Zähigkeit bei sehr niedrigen Temperaturen wird er auch im Sektor der Kryogenie für die Lagerung und Beförderung von Flüssiggas verwendet.

Eng verwandt mit dem Stahl EN X5CrNi18-10 sind die Sorten EN X6CrNiTi18-10 (ähnlich wie AISI 321) und EN X6CrNiNb18-10 (ähnlich wie AISI 347), die die mit Titan und Niob stabilisierten Versionen sind. Da diese Materialien eine mit EN X5CrNi18-10 vergleichbare Korrosionsbeständigkeit aufweisen, kommen sie in den selben Verwendungsgebieten zur Anwendung, vor allem für die Herstellung von großen bzw. dicken Produkten, die geschweißt werden. Die stabilisierten Typen sind für dekorative Zwecke nicht geeignet, da die an der Oberfläche anstoßenden Titan- oder Niobkarbide keine perfekte Oberflächenbeschaffenheit erlauben.

Im Gegenzug weisen EN X6CrNiTi18-10 und EN X6CrNiNb18-10 eine bessere mechanische Hitzebeständigkeit als der klassische EN X5CrNi18-10 auf. Außer in den traditionellen Anwendungen werden diese Stähle auch für die Herstellung von Auspuffringen, Kesselkörpern, chemischen Reaktoren, Dampfgeräten und Rohren für Rohrheizkörper verwendet.

EN X2CrNi18-9 (ähnlich wie AISI 304L) ist hingegen die kohlenstoffarme Version des EN X5CrNi18-10: Auch diese Zusammensetzung wurde entwickelt, um dem Problem der Chromkarbidausscheidung während des Schweißens Abhilfe zu schaffen und stellt eine gute Alternative zu den erwähnten stabilisierenden Typen dar. Die mechanische Beständigkeit ist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen geringer als jene der stabilisierten nichtrostenden Stähle. Die Oberflächenbeschaffenheit ist hingegen ausgezeichnet. Der EN X2CrNi18-9 wird sehr oft für Aufschweißungen, zur Herstellung von großen Behältern, dicken Reaktoren und sämtliche Anwendungen verwendet, bei denen der ästhetische Aspekt des nichtrostenden Stahls von großer Bedeutung ist.

Der Stahl EN X10CrNi18-8 (ähnlich wie AISI 301) ist der am meisten verwendete austenitische nichtrostende Stahl im kaltumgeformten Zustand: Er wurde zum spezifischen Zweck konzipiert, nach der plastischen Kaltverformung eine hohe mechanische Beständigkeit zu erzielen. Er wird häufig für die Herstellung von Ketten für Förderbänder, Federn, Tragestrukturen für die Automobilindustrie und manchmal auch von Messern verwendet. Er eignet sich nicht für das Tiefziehen.

Der Stahl EN X8CrNiS18-9 (ähnlich wie AISI 303) ist die Version des EN X5CrNi18-10, die sich besser verarbeiten lässt. Der Schwefel fördert die Zerspanbarkeit durch Werkzeugmaschinen. Die Korrosionsbeständigkeit ist hingegen schlechter, vor allem in Bezug auf örtliche Angriffe. Die Sorte EN X8CrNiS18-9 wird oft für die Herstellung von Metallwaren sowie von Schrauben, Muttern, Stiften und Buchsen verwendet.

Die letzte Stahlsorte ist die EN X8CrNi25-20 (ähnlich wie AISI 310S), ein austenitischer nichtrostender Stahl, der gegen Hochtemperaturoxidation beständig ist. Er wird für Komponenten oder Anlagenteile verwendet, die in oxidierenden nicht schwefelhaltigen Atmosphären Temperaturen bis 1100°C aushalten müssen. In oxidierenden schwefel- oder kohlenstoffhaltigen Atmosphären beträgt die höchste Betriebstemperatur um die 1000°C. In reduzierenden Atmosphären ist die Anwendungstemperatur auf 750°C begrenzt. Mit diesen Stählen werden Salzbadtiegel, Aufkohlungskästen, Schutzrohre für Thermoelemente, Destillierblasen und Rohre für Cracking- und Reforminganlagen hergestellt.

Der Hauptvertreter der nichtrostenden Stähle mit Chrom-Nickel-Molybdän ist der Typ EN X5CrNiMo17-12-2

(ähnlich wie AISI 316) mit 2-2,5% Molybdän. Dies ist die erste Wahl für die Herstellung von Komponenten oder Anlagenteilen, die in Salzwasser oder in Umgebungen mit erheblicher Korrosionsgefahr zum Einsatz kommen: Üblicherweise wird dieser Stahl dann verwendet, wenn die nichtrostenden Chrom-Nickel-Stähle (wie EN X5CrNi18-10) die Betriebsbedingungen nicht erfüllen. Dieser in großen Mengen produzierte Stahl lässt sich leicht verformen und schweißen. Die mechanischen Eigenschaften sind mit jenen des EN X5CrNi18-10 vergleichbar.

Der nichtrostende Stahl EN X5CrNiMo17-12-2 weist im Meerwasser, in Berührung mit halogenidkontaminiertem Prozesswasser (Cl^- , I^- , F^-), mit saurem Kondenswasser und Abwasser eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Sein Verhalten gegenüber allfälligen organischen Säuren oder Alkalilösungen ist ausgezeichnet und außerdem weist er in mit Schwefel-, Chlorid- oder Phosphorsäure verdünnten Lösungen eine zufriedenstellende Beständigkeit auf.

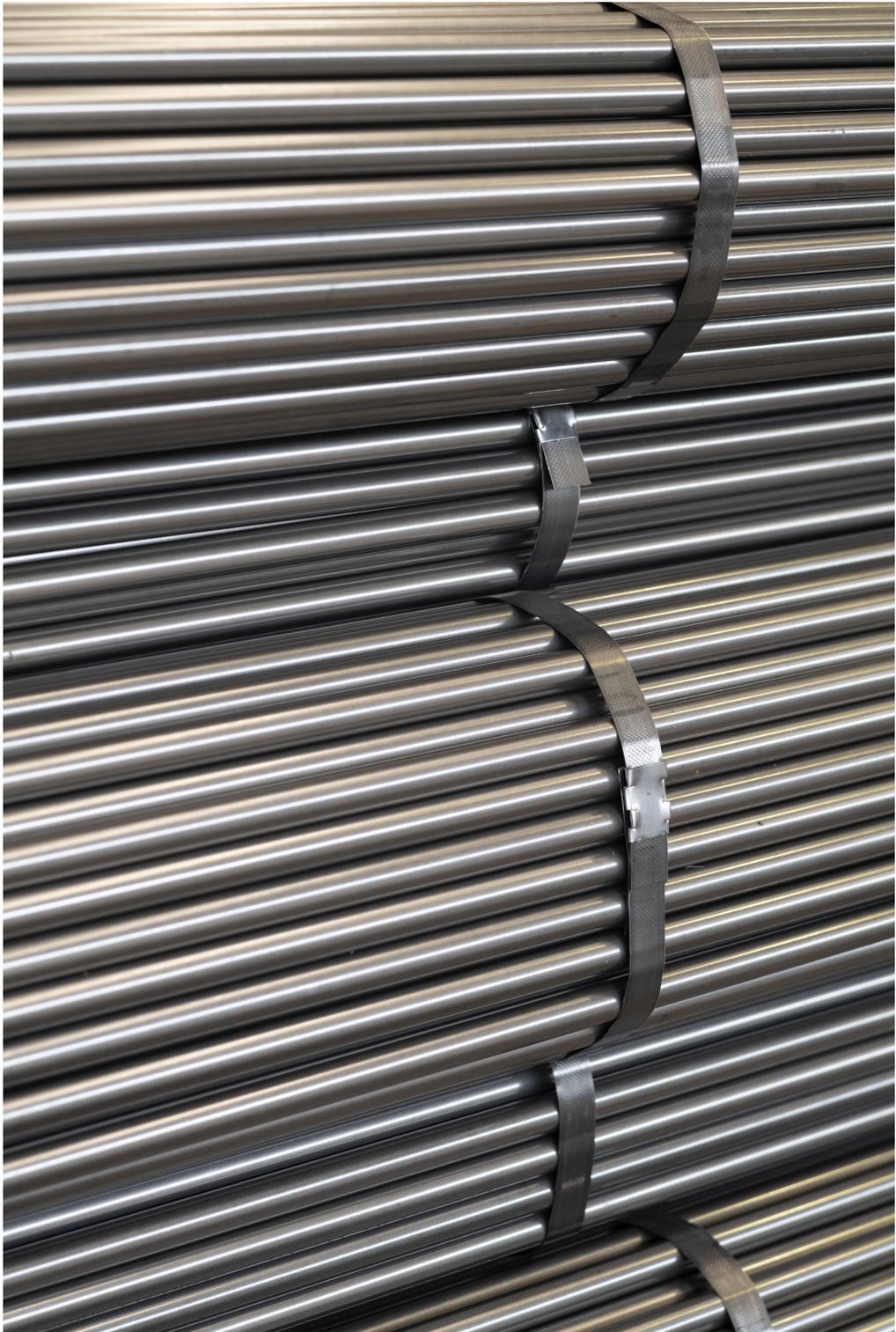
Dieser Stahl kommt in Chemie- und Petrochemieanlagen, auf Bohrinseln, in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie sowie in der Färberei oft zur Anwendung. Wegen des antimagnetischen Verhaltens wird er für einige militärische Anwendungen wie zum Beispiel für den Rumpf von Unterseebooten verwendet.

Für den stabilisierenden Typ mit Titan EN X6CrNiMoTi17-12-2 (ähnlich wie AISI 316Ti) und den kohlenstoffarmen EN X2CrNiMo17-12-2 (ähnlich wie AISI 316L) gelten dieselben Überlegungen wie für die stabilisierenden und kohlenstoffarmen Typen des EN X5CrNi18-10: Beide Stähle sind für Schweißarbeiten ideal, denn sie bedürfen keines zusätzlichen Lösungsglühens zur Eliminierung allfälliger Chromkarbide.

Um die Korrosionsbeständigkeit noch weiter zu steigern, wurden die nichtrostenden Stähle EN X1NiCrMoCu25-20-5 (ähnlich wie 904L) und EN X1CrNiMoCuN20-18-7 (ähnlich wie 254 SMO) entwickelt. Der zweite gehört zur Gruppe der „superaustenitischen“ Stähle. Diese beiden speziellen nichtrostenden Stähle werden in besonderen Fällen verwendet.

Der Typ EN X1NiCrMoCu25-20-5 ist aufgrund des hohen Nickelanteils sehr beständig gegen (verdünnte und konzentrierte) Schwefel- und Phosphorsäurelösungen und kommt in Lager- und Transportanlagen zum Einsatz. Der Typ Art EN X1CrNiMoCuN20-18-7 weist hingegen aufgrund des hohen Chrom- und Molybdänanteils eine sehr hohe Beständigkeit gegen Chloridangriffe auf. Er kommt in Entsalzungsanlagen, in der Chemieindustrie, in Bleichverfahren in der Zellstoffherstellung, bei denen Bleichmittel in großen Mengen zum Einsatz kommen, zur Anwendung.





9. AUSTENITISCH-FERRITISCHE NICHTROSTENDE STÄHLE

9.1 Metallurgie

Die austenitisch-ferritischen Stähle (die auch Duplexstähle oder zweiphasige Stähle genannt werden) heißen wegen ihres Austenit-Ferritgefüges bei Raumtemperatur so. Dies ist das Ergebnis einer ausgewogenen Kombination von Chrom und Nickel in der chemischen Zusammensetzung der Legierung. Normalerweise beträgt der Chromanteil der Duplexstähle zwischen 22% und 25% und der Nickelanteil zwischen 4% und 7%, wobei in vielen Fällen Molybdän (3-4%) und Stickstoff (0,1-0,25%) hinzugefügt werden.

Die Tabelle 14 zeigt die chemische Zusammensetzung einiger der meist verwendeten austenitisch-ferritischen nichtrostenden Stähle und die entsprechende Bezeichnung nach EN 10088. Für gewöhnlich wird die ursprünglich von Sandvik konzipierte Handelsbezeichnung verwendet, die zwei Zahlenpaare umfasst. Das erste entspricht dem Chromanteil und das zweite dem Nickelanteil (so steht zum Beispiel 2205 für einen zweiphasigen nichtrostenden Stahl mit 22% Chrom und 5% Nickel).

Das Zustandsdiagramm der nichtrostenden Duplexstähle (das bereits in Abbildung 9 angeführt ist) zeigt eine anfängliche Erstarrung in der ferritischen Phase. Erst dann wird das Gefüge zweiphasig und bleibt bis zur Raumtemperatur fast unverändert. Bei Temperaturen zwischen 1050°-1150°C erzielt man ein optimales Verhältnis zwischen Austenit und Ferrit (die beiden Phasen schwanken zwischen 40% und 60%), wodurch sich hohe mechanische Eigenschaften und eine gute Korrosionsbeständigkeit ergeben. Insbesondere die zweiphasigen nichtrostenden Stähle weisen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Stress Corrosion Cracking d.h. Spannungsrisskorrosion auf. Die nichtrostenden Duplexstähle kombinieren die besonderen Eigenschaften der Korrosionsbeständigkeit der austenitischen und ferritischen nichtrostenden Stähle. Sie weisen aber auch einige spezifische Probleme auf, die jeweils für die einen und die anderen typisch sind, wie die Ausscheidung der Chromkarbide, allfällige schädliche Phasen bei 800°C und das Problem der Versprödung bei 475°C.

Die Bildung von Karbiden/Nitriden und intermetallischen Phasen (σ , χ und *Laves*) auch bei kurzer Exposition zwischen 550°C und 900°C kann die Zähigkeit des Materials merklich verringern und die Korrosionsbeständigkeit nachhaltig verschlechtern. Daher muss jenen technologischen Prozessen, die thermische Veränderungen zum Nachteil des Stahls bedingen, höchste Aufmerksamkeit geschenkt werden: Dies ist zum Beispiel bei Schweißarbeiten oder während der Abkühlung nach dem Schmieden von mittelgroßen und großen Halbfertigprodukten der Fall.

Vergleichbare Veränderungen der Zähigkeit und der Korrosionsbeständigkeit treten wegen der spinoidalen Entmischung des Ferrits bei Temperaturen um die 475°C auf. Aufgrund dieses Problems und des genannten Problems bei 800°C können zweiphasige nichtrostende Stähle nur bei Temperaturen unter 300°C zur Anwendung kommen. Für eine Gesamtbewertung der beiden genannten Probleme siehe Abbildung 41, mithilfe derer die Bildung der schädlichen Phasen bei Änderung der Temperatur und der Aufrechterhaltungsdauer für einige zweiphasige nichtrostende Stähle eingeschätzt werden kann.

EN-Bezeichnung	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N	Sandvik-Bezeichnung
X2CrNiN23-4 (1.4362)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,015	22,0-24,0	3,50-5,50	0,10-0,60	0,05-0,20	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,015	21,0-23,0	4,50-6,50	2,50-3,50	0,10-0,22	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,015	24,0-26,0	6,00-8,00	3,00-4,50	0,24-0,35	2507

Tabelle 14 – Chemische Zusammensetzung einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden austenitisch-ferritischen Stahlsorten (Duplexstahl) [gemäß EN 10088].

EN-Bezeichnung	Lösungsglühen	Abkühlung	Sandvik-Bezeichnung
X2CrNiN23-4 (1.4362)	950°-1050°C	Wasser, Luft	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	1020°-1100°C	Wasser	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	1040°-1120°C	Wasser	2507

Tabelle 15 – Ungefähre Eigenschaften der Wärmebehandlung einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden austenitisch-ferritischen Stahlsorten (Duplexstahl).

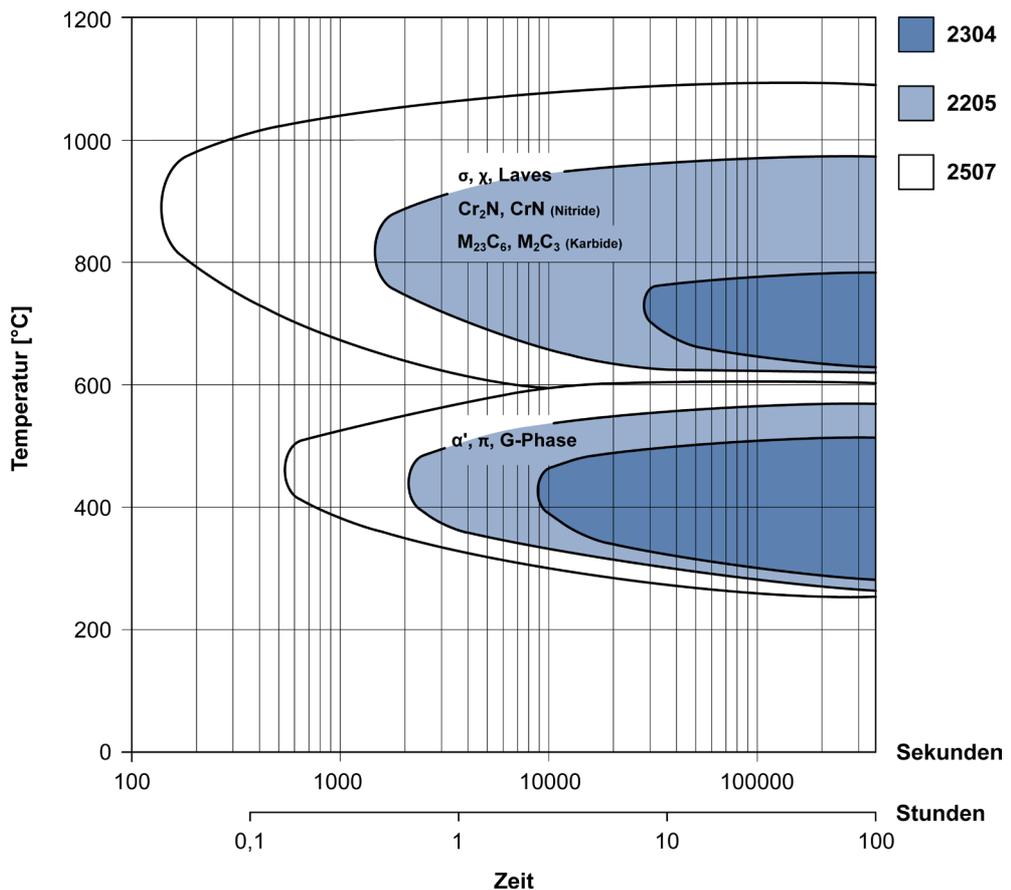


Abbildung 41 - Zeit-Temperatur-Diagramm zu den Versprödungsintervallen bei 800°C und 475°C für drei sehr oft verwendete nichtrostende Duplexstähle.

9.2 Wärmebehandlungen

Halbfertigprodukte aus zweiphasigem nichtrostendem Stahl müssen vor ihrer Verwendung stets einem Lösungsglühen unterzogen werden. Bei dieser Wärmebehandlung wird der Stahl normalerweise im Temperaturintervall 1050°-1150°C beibehalten. Sodann erfolgt eine rasche Abkühlung im Wasser, um das Austenit-Ferrit-Verhältnis zu optimieren und das Lösen unerwünschter Phasen zu begünstigen³⁴, die sich unter Umständen während der Herstellung und Umwandlung gebildet haben.

In der Tabelle 15 sind die Arten von Wärmebehandlung für die gemeinen Formen von zweiphasigen nichtrostenden Stählen angeführt.

Auch für diese Materialien erfolgen das Lösungsglühen und die nachfolgende Abkühlung oft in einer kontrollierten Atmosphäre, um eine oberflächliche Oxidation des Halbfertigprodukts zu vermeiden.

³⁴ Nur im Falle von kleinen Teilen ist eine Abkühlung an der Luft denkbar.

EN-Bezeichnung	Relative Dichte [kg/dm ³]	Spezifische Wärme bei 20°C [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Elektrischer Widerstand bei 20°C [W·mm ² ·m ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Mittlere Längenausdehnung [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]		Elastizitätsmodul [GPa]		Sandvik-Bezeichnung
					zwischen 20°C und 100°C	zwischen 20°C und 100°C	auf 20°C	auf 200°C	
X2CrNiN23-4 (1.4362)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2507

Tabelle 16 – Ungefähre physikalische Eigenschaften einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden austenitisch-ferritischen Stahlsorten (Duplexstahl) [gemäß EN 10088].

EN-Bezeichnung	Metallurgischer Zustand	R _{p0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]	Härte [HB]	Sandvik-Entsprechung
X2CrNiN23-4 (1.4362)	Lösungsgeglüht	420-480	650-750	25-35	200-250	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	Lösungsgeglüht	460-520	700-800	25-35	200-250	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	Lösungsgeglüht	520-580	750-850	25-35	230-280	2507

Tabelle 17 – Ungefähre mechanische Eigenschaften einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden austenitisch-ferritischen Stahlsorten (Duplexstahl).

9.3 Physikalische und mechanische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften einiger der häufigsten zweiphasigen nichtrostenden Stähle sind in der Tabelle 16 dargestellt.

Die meisten physikalischen Eigenschaften sind mit denen der austenitischen nichtrostenden Stähle durchaus vergleichbar (spezifische Wärmekapazität, Leitfähigkeit, spezifischer Widerstand und elastisches Modul). Die einzige Ausnahme bildet die Wärmeausdehnung, die zwischen jener der austenitischen nichtrostenden Stähle und der ferritischen nichtrostenden Stähle liegt. Werden sie Magnetfeldern ausgesetzt, ist das Verhalten der Duplexstähle ferromagnetisch, genauso wie die ferritischen nichtrostenden Stähle.

Aufgrund des besonderen Mikrogefüges der zweiphasigen nichtrostenden Stähle können hohe Werte sowohl für die einheitliche Dehngrenze $R_{p0.2}$ (die ungefähr doppelt so hoch ist wie die der austenitischen nichtrostenden Stähle) als auch für die einheitliche Bruchlast R_m erzielt werden. In der Tabelle 17 sind einige der mechanischen Eigenschaften der wichtigsten zweiphasigen nichtrostenden Stähle angeführt.

Die hohe Beständigkeit der Duplexstähle, die weit über jene der klassischen austenitischen und ferritischen nichtrostenden Stähle liegt, ist in der Planungsphase sehr wichtig, da die resistenten Abschnitte der Komponenten merklich verringert werden können.

Die zweiphasigen nichtrostenden Stähle sind außerdem äußerst kerbzäh: Ihre Übergangstemperatur liegt bei -80°C . Ein qualitativer Vergleich der Kerbzähigkeitseigenschaften dieser Stähle mit jenen der austenitischen oder ferritischen nichtrostenden Stähle ist in Abbildung 42 angeführt.

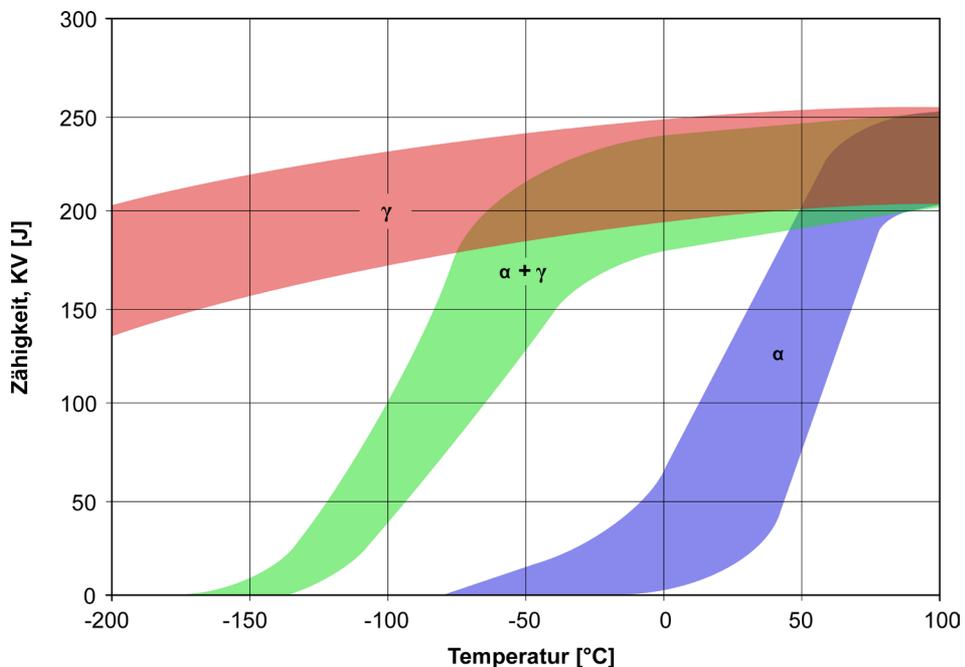


Abbildung 42 - Auswirkungen des Mikrogefüges auf die Kerbzähigkeit einiger Gruppen nichtrostender Stähle (γ = Austenit, $\alpha + \gamma$ = Ferrit und Austenit; α = Ferrit) [aus Nicodemi 2002].

9.4 Arten und Anwendungen

Der EN X2CrNiN23-4 (Typ 2304) ist der Hauptvertreter der zweiphasigen niedriglegierten nichtrostenden Stähle: Dieser Stahl wurde konzipiert, um wirtschaftlich mit den klassischen austenischen nichtrostenden Stählen EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNiMo17-12-2 in jenen Bereichen konkurrieren zu können, in denen die mechanische Beständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit in chloridhaltigen Umgebungen unerlässlich ist. Er wird in Anlagen zur Herstellung von Salpetersäure und in Berührung mit ätzenden Stoffen (Konzentrationen < 30%), mit organischen Säuren oder chloridreichen wässrigen Lösungen verwendet.

Die Stahlsorte EN X2CrNiMoN22-5-3 (Typ 2205) ist sicher die verbreitetste Art der zweiphasigen nichtrostenden Stähle. Sie weist eine hohe mechanischen Beständigkeit und ausgezeichnete rostfeste Eigenschaften auf, besonders im Meerwasser, wo ihr Verhalten eindeutig besser ist als jenes der Stahlsorte EN X5CrNiMo17-12-2. Dieser Stahl kommt in der Chemie- und Petrochemie, in chloridkontaminierten Umgebungen und bei Vorhandensein von Kohlendioxyd CO_2 oder Schwefelwasserstoff H_2S ³⁵ häufig zur Anwendung. Er wird in oft in Entsalzungsanlagen und in Verbindung mit verdünnten oder konzentrierten Schwefel-, Phosphor-, Essig- und Ameisensäurelösungen verwendet.

Der letzte Stahl ist der EN X2CrNiMoN25-7-4 (Typ 2507): Er ist die Evolution des Typs 2205 und wurde konzipiert, um eine weitere Verbesserung der Spannungseigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit zu erzielen. Er ist im Vergleich zum vorherigen Typ eher ein Nischenprodukt, stellt aber eine mögliche Alternative zu den „superaustenitischen“ Stählen und den Titanlegierungen dar. Er kommt in Bohrlöchern und unterseeischen Leitungen zum Einsatz, wo eine beachtliche Beständigkeit gegen Korrosionsermüdung, Verschleiß und die typischen Verfallserscheinungen im Salzwasser gefragt ist.

³⁵ Schwefelsäure ist auch unter dem Namen Wasserstoffsulfid bekannt.





10. AUSSCHIEDUNGSHÄRTENDE NICHTTOSTENDE STÄHLE

10.1 Metallurgie

Die ausscheidungshärtenden nichtrostenden Stähle wurden konzipiert, um das mechanische Verhalten der martensitischen nichtrostenden Stähle (insbesondere der Bruchzähigkeit) bei gleichzeitiger Steigerung der Korrosionsbeständigkeit zu verbessern.

Sie werden anhand des Mikrogefüges eingestuft, das sie am Ende des anfänglichen Lösungsglühens aufweisen, und zwar in martensitische, semiaustenitische und austenitische Stähle³⁶. Die Erhärtungsphase (die auf das Lösungsglühn folgt), besteht in einer Erhärtung des Materials durch die Ausscheidung der intermetallischen und interstitiellen Verbindungen im Kristallgitter des Stahls. Zu diesem Zweck werden Legierungselemente wie Aluminium, Kupfer, Titan und Niob hinzugefügt, die Verbindungen wie $Ni_3(Al, Ti)$, Ni_3Ti und $NiAl$ oder $Fe_2(Mo, Nb)$ bzw. auch Kohlenstoffnitride des Typs $M(C, N)$ mit $M = Nb, Ti, Cr$ hervorbringen; Kupfer bildet hingegen keine Verbindungen, sondern wird in Form winziger metallischer Partikel ausgeschieden, die die Stahlmatrix stärken. In den ausscheidungshärtenden nichtrostenden Stählen ist immer auch Nickel vorhanden, sowohl um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, als auch um die Metallmasse zäh zu machen. Der Kohlenstoffanteil ist normalerweise sehr gering ($C \leq 0,1\%$) und oft wird Molybdän als Antikorrosionsmittel beigemischt.

In der Tabelle 18 ist die chemische Zusammensetzung einiger der Hauptarten der ausscheidungshärtenden nichtrostenden Stähle angeführt.

10.2 Wärmebehandlungen, physikalische und mechanische Eigenschaften

Die ausscheidungshärtenden nichtrostenden Halbfertigprodukte weisen bei der Lieferung, also nach dem Lösungsglühn, ein Mikrogefüge aus, das sich durch eine zufriedenstellende plastische Kaltverformung und eine gute Verarbeitbarkeit mit Werkzeugmaschinen auszeichnet. In der Folge wird das Teil einer Alterungshärtung unterzogen, um mechanische Eigenschaften zu erzielen, die den Betriebsbeanspruchungen standhalten.

Die ausscheidungshärtenden nichtrostenden martensitischen Stähle wie zum Beispiel der EN X5CrNiCuNb16-4 (der auch 17-4 PH genannt wird) werden normalerweise bei 1030°-1060°C lösungsgelüht und dann an der Luft abgekühlt. Man erzielt dadurch ein Martensitgefüge mit einem geringen Kohlenstoffanteil von geringfügiger Härte und passabler Verformbarkeit.

Nach der Formung und dem Spanabtrag wird das Halbfertigprodukt für eine Dauer von 1 bis 4 Stunden einer Alterungshärtung zwischen 480°C und 630°C unterzogen³⁷.

³⁶ Wie im Absatz über die Wärmebehandlungen näher ausgeführt wird, behalten die ausscheidungshärtenden martensitischen und austenitischen nichtrostenden Stähle ihr Mikrogefüge bis zum Abschluss des Erhärtungsprozesses bei, während die ausscheidungshärtenden semi-austenitischen Stähle einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden, die zur Umwandlung des anfänglichen Gefüges in Martensit führt.

³⁷ Die Lösungsbehandlung wird mit dem Buchstaben A (Annealing) und die Aushärtungsbehandlung mit H (Hardening) gekennzeichnet, gefolgt von der Alterungstemperatur in Fahrenheit. A + H925 bedeutet z.B., dass der Stahl bei 495°C (925°F) lösungsgelüht und ausgehärtet wurde.

EN-Bezeichnung	Allgemeine Bezeichnung	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Sonstige	Ungefähre AISI-Bezeichnung
X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)	17-4 PH	≤ 0,07	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	15,0-17,0	3,50-5,00	≤ 0,60	1	AISI 630
X7CrNiAl17-7 (1.4568)	17-7 PH	≤ 0,09	≤ 0,70	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	16,0-18,0	6,50-7,80	---	2	AISI 631
X5NiCrTiMoVB25-15-2 (1.4606)	A-286	≤ 0,08	≤ 1,00	1,00-2,00	≤ 0,025	≤ 0,015	13,0-16,0	24,00-27,00	1,00-1,50	3	AISI 600

1: %Cu = 3,00-5,00; %Nb = 5 x C-0,45.

2: %Al = 0,70-1,50.

3: %B = 0,001-0,010; %Ti = 1,90-2,30; %V = 0,10-0,50; %Al ≤ 0,35.

Tabelle 18 – Chemische Zusammensetzung einiger der hauptsächlichsten austenitstabilisierenden nichtrostenden Stahlsorten [gemäß EN 10088].

Auf diese Art erzielt man eine einheitliche Zugfestigkeit R_m zwischen 850MPa und 1400MPa mit einer A%-Verlängerung zwischen 25% bis 12% (siehe Abbildung 43); die Kerbzähigkeit bei Raumtemperatur schwankt zwischen 40 J (wenn $R_m = 1400\text{MPa}$) und 100 J (wenn $R_m = 850\text{MPa}$).

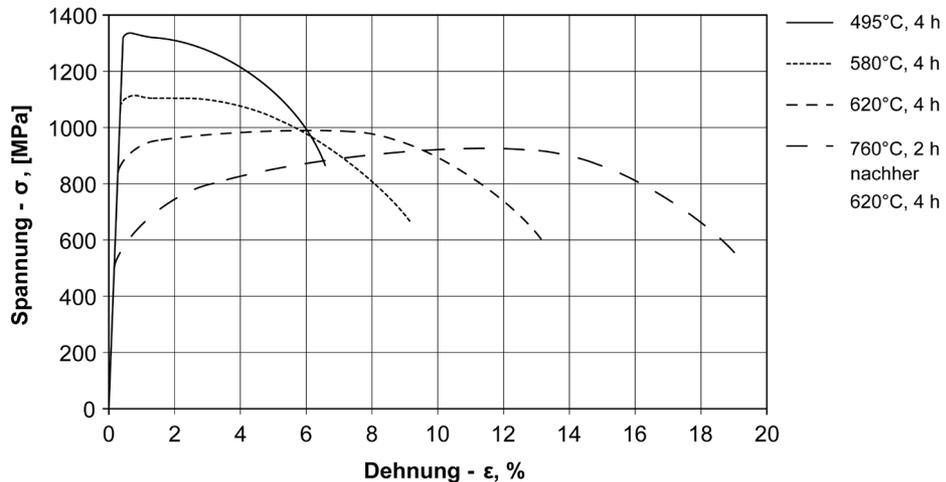


Abbildung 43 - Stahl EN X5CrNiCuNb16 (auch 17-4 PH genannt), bei -1050°C an der Luft lösungsgeglüht und dann unterschiedlich gealtert: Spannungs-Dehnungs-Diagramme [Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano - Milano].

Die ausscheidungshärtenden nichtrostenden semi-austenitischen Stähle, wie zum Beispiel EN X7CrNiAl17-7 (auch 17-7 PH genannt) weisen nach dem Lösungsglühen bei Raumtemperatur ein vorwiegend austenitisches Gefüge auf³⁸. Dies erleichtert drastische plastische Kaltverformungen wie das Walzen zu dünnen Blechen und Bändern. Aufgrund der besonderen chemischen Zusammensetzung ist das Austenitgefüge nach dem Lösungsglühen instabil und wird sowohl wegen der plastische Kaltverformung als auch wegen den Folgen entsprechender Wärmebehandlungen in Martensit umgewandelt³⁹. Die Alterungshärtung wird auf dem so erhaltenen Martensitgefüge durchgeführt, genauso wie das auch bei den normalen PH nichtrostenden Stählen martensitischen Stählen erfolgt.

Eine schematische Darstellung der auf einem ausscheidungshärtenden semi-austenitischen nichtrostenden Stahl des Typs EN X7CrNiAl17-7 durchführbaren technologischen Prozesse ist in Abbildung 44 dargestellt. Die mechanischen Eigenschaften schwanken in Bezug auf die einheitliche Bruchlast zwischen 1300MPa und 1700MPa und in Bezug auf die Dehngrenze $R_{p0.2}$ zwischen 1100MPa und 1500MPa. Die Härte beträgt um die 42-48HRC.

³⁸ In den ausscheidungshärtenden nichtrostenden semi-austenitischen Stählen ist das Gefüge nach dem Lösungsglühen immer auch eine bestimmte Menge Ferrit.

³⁹ Die Bezeichnung der „semi-austenitischen“ nichtrostenden Stähle ist gerade auf die Instabilität des in diesen Stählen enthaltenen Austenits zurückzuführen.

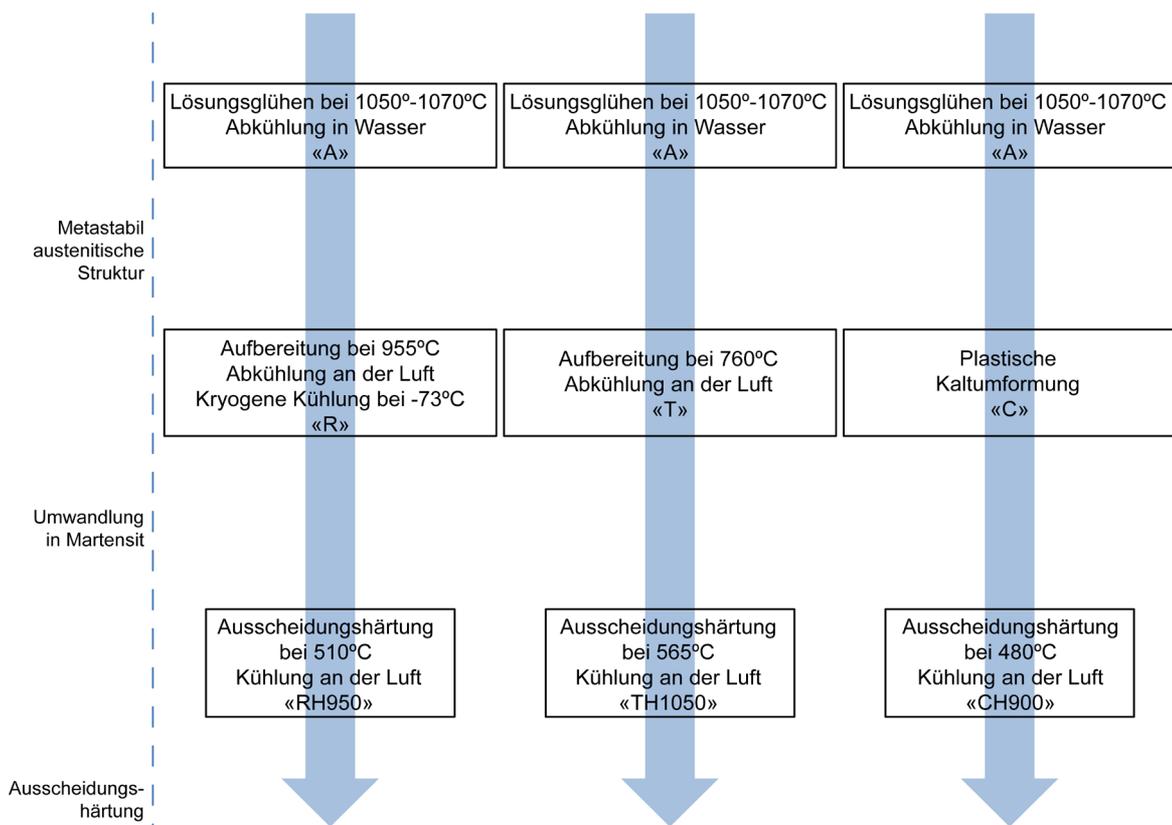


Abbildung 44 - Stahl EN X7CrNiAl17-7 (auch 17-7PH genannt): Mögliche thermische und thermomechanische Verfahren zur Ausscheidungshärtung.

Die letzten sind die ausscheidungshärtenden nichtrostenden austenitischen Stähle wie EN X5NiCrTiMoVB25-15-2 (auch A-286 genannt⁴⁰).

Wegen des hohen Nickelanteils ist das Gefüge dieses Stahls vollständig austenitisch und ist auch nach der plastischen Kaltverformung sehr stabil. Das Lösungsglügen erfolgt zwischen 970°C und 1050°C mit Abkühlung in Wasser oder Öl. Die Alterung erfolgt zwischen 650°C und 750°C.

Die Abbildung 45 zeigt den Verlauf der Härte des Stahls EN X5NiCrTiMoVB25-15-2 nach dem Lösungsglügen, der Kaltumformung durch Walzen und nachfolgender Alterung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die physikalischen Eigenschaften der Hauptarten des ausscheidungshärtenden nichtrostenden Stahls sind in Tabelle 19 angegeben.

⁴⁰ Man beachte, dass dieser Stahl auch als Incoloy A-286 bezeichnet wird: Incoloy ist die Handelsbezeichnung, die die US-amerikanische Special Metal Corporation den Fe-Ni-Cr-Superlegierungen aus der eigenen Produktion zuweist.

10.3 Arten und Anwendungen

Die ausscheidungshärtenden nichtrostenden Stähle sind im Allgemeinen in Form von Langerzeugnissen, d.h. runden oder sechseckigen Stangen, seltener Flachstab oder Blech, auf dem Markt erhältlich.

Sie kommen in der Luft-, Raum- und Schifffahrt, in der Chemie- und Petrochemie und im Energiesektor zur Herstellung von Bestandteilen mit einer hohen mechanischen und Korrosionsbeständigkeit wie Ventile, Wellen, Lager, Turbinenschaufeln und Kompressoren zum Einsatz. Außerdem werden sie auch für Ladezellen, Zahnräder, Waffen, Werkzeuge, Federn und chirurgische Instrumenten verwendet.

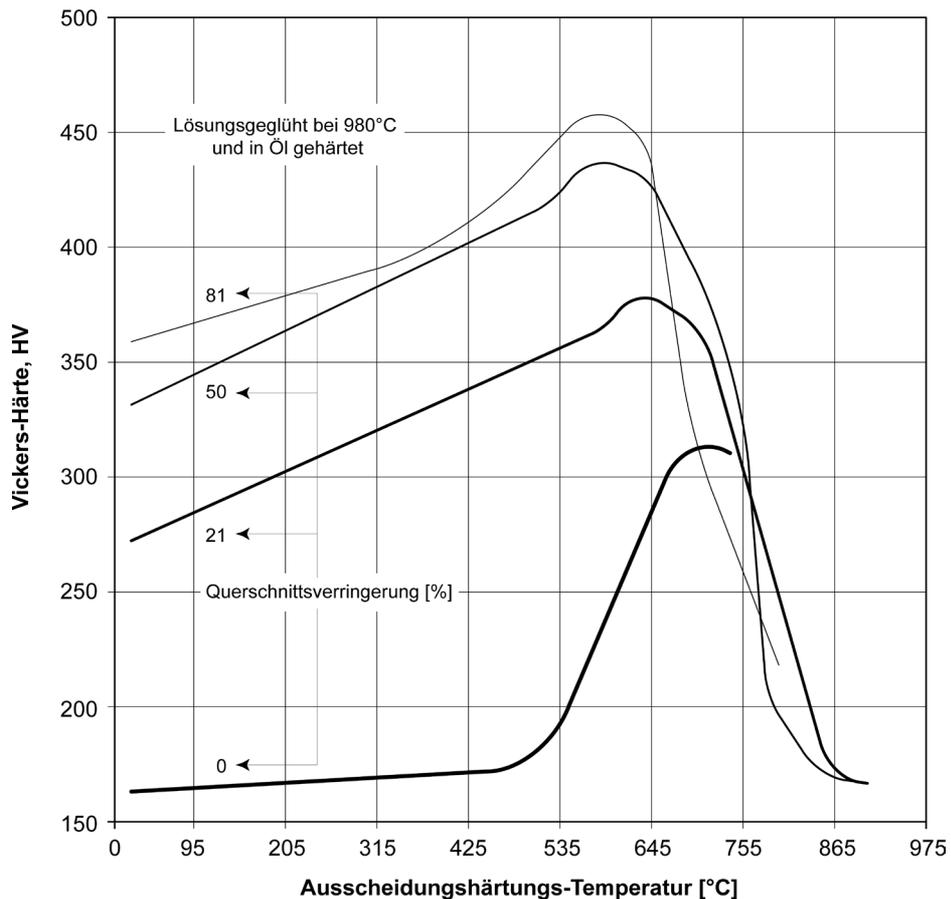
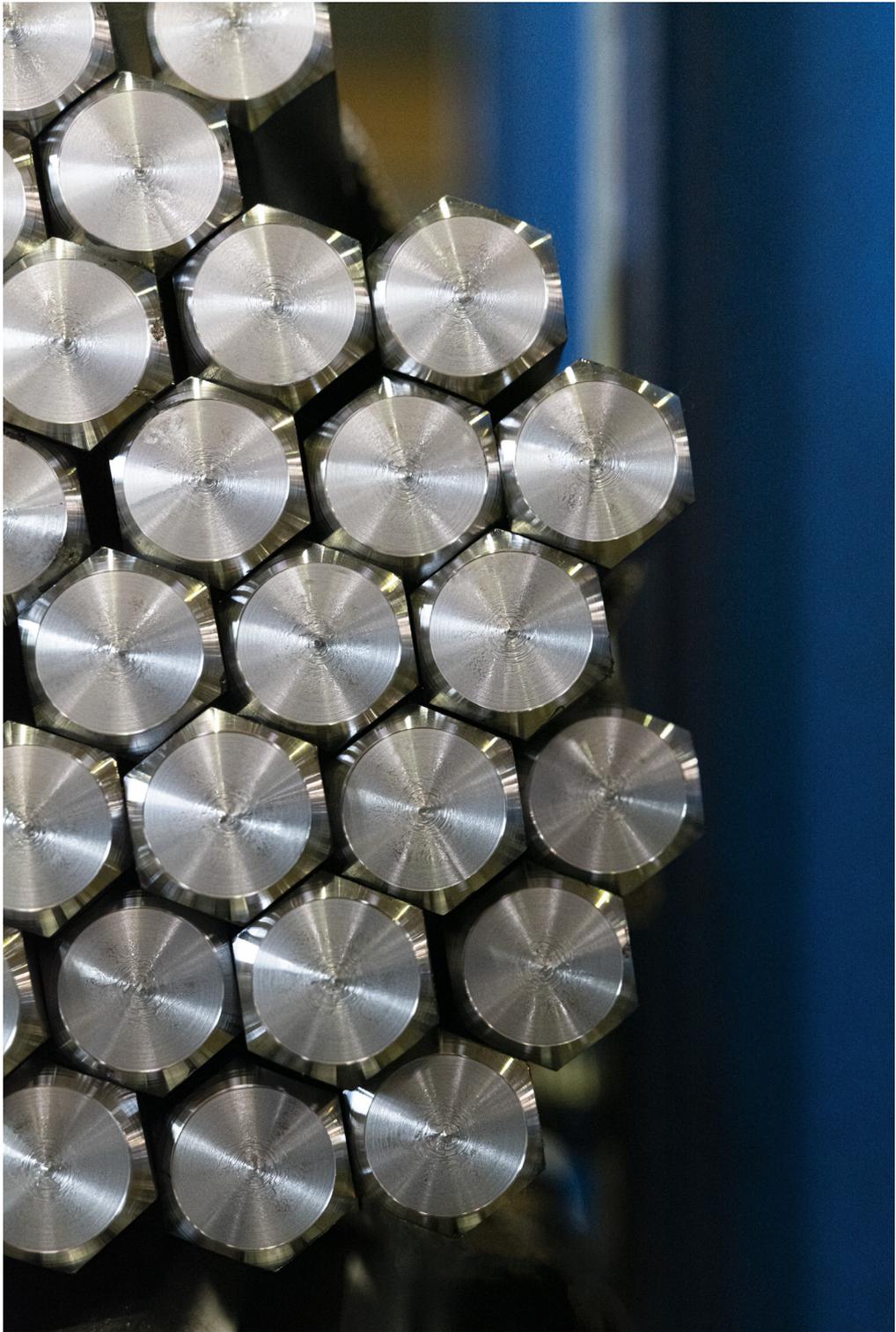


Abbildung 45 - Verlauf der Härte je nach Alterungstemperatur eines Stahls EN X5NiCrTiMoVB25-15-2 (auch A-286 genannt) nach Lösungsglühen, Ölhärten, Kaltwalzen bei verschiedenen Niveaus der Kaltumformung.

EN-Bezeichnung	Allgemeine Bezeichnung	Relative Dichte [kg/dm ³]	Spezifische Wärme bei 20°C [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Elektrischer Widerstand bei 20°C [W·mm ² ·m ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Mittlere Längenausdehnung [10 ⁻⁶ ·K ⁻¹]		Elastizitätsmodul [GPa]		Ungefähre AISI-Bezeichnung
						zwischen 20°C und 100°C	zwischen 20°C und 200°C	auf 20°C	auf 200°C	
X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)	17-4 PH	7,8	500	0,71	16	10,9	---	200	185	AISI 630
X7CrNiAl17-7 (1.4568)	17-7 PH	7,8	500	0,80	16	13,0	13,5	200	185	AISI 631
X5NiCrTiMoVB25-15-2 (1.4606)	A-286	7,9	460	0,91	14	16,5	16,8	211	200	AISI 600

Tabelle 19 – Ungefähre physikalische Eigenschaften einiger der hauptsächlichsten nichtrostenden ausscheidungshärtenden Stahlsorten [gemäß EN 10088].





11. DIE KORROSION NICHTROSTENDER STÄHLE

11.1 Einleitung⁴¹

Nichtrostende Stähle werden hauptsächlich wegen ihrer hervorragenden Korrosionsbeständigkeit eingesetzt. Die Korrosion ist vielleicht eben aus diesem Grund die typische Form der Funktionsbeeinträchtigung. Daher ist eine gründliche Untersuchung dieses Problems notwendig, denn nur die Kenntnis der Mechanismen, die der Korrosion zugrunde liegen, ermöglicht die Angabe korrekter Kriterien für die richtige Auswahl und Verwendung dieser Werkstoff-Familie.

Die Korrosion ist eine durch chemische und elektrochemische Reaktionen hervorgerufene Erscheinung, die an der Schnittstelle zwischen der Oberfläche eines Werkstoffs und des umgebenden Mediums auftritt, mit dem der Werkstoff in Kontakt kommt. Das Ergebnis ist ein progressiver Rückgang der Funktionsmerkmale nichtrostender Stähle, der dann eintritt, wenn die wichtigsten Legierungsbestandteile (*Fe*, *C*, *Cr*, *Ni* usw.) in Kombination mit den in der Umgebung vorhandenen aggressiven Wirkstoffen Korrosionsprodukte bilden.

Die Korrosion nichtrostender Stähle kann verschiedene Probleme hervorrufen. Bei Rohrleitungen und Tanks kann die Lochkorrosion das Austreten der darin enthaltenen Flüssigkeit verursachen. Bei Strukturteilen kann die Korrosion zur Reduzierung des korrosionsbeständigen Bereichs und somit zum Verlust der Belastbarkeit des Bauteils führen. Weitere Probleme sind mit der Entstehung der Korrosionsprodukte verbunden, wodurch das optische Erscheinungsbild von Oberflächen verändert oder die Kontamination der behandelten Stoffe verursacht werden kann (man denke an Lebensmittel und an die mögliche Veränderung ihrer organoleptischen Eigenschaften)⁴².

Es gibt zwei grundsätzliche Arten der Korrosion nichtrostender Stähle:

- Die elektrochemische Korrosion - auch feuchte Korrosion genannt - bei der durch einen Elektrolyten (meistens Wasser) eine Oxidation auf der Metalloberfläche entsteht. Mit der Oxidationsreaktion ist auch eine Reduktionsreaktion der in der Umgebung vorhandenen Stoffe (meistens Sauerstoff) verbunden. Das Zusammenwirken dieser beiden Reaktionen, und zwar anodisch (Oxidation) und kathodisch (Reduktion), betrifft sowohl chemische Spezies (Ionen und Moleküle) als auch Elektronen.
- Die chemische Korrosion (auch Hochtemperaturkorrosion oder Trockenkorrosion genannt) ist die Oxidationsreaktion der Metalllegierung im Kontakt mit einer Gasatmosphäre (meistens Luft). Diese Erscheinung tritt gewöhnlich bei Temperaturen auf, die die Raumtemperatur weit überschreiten (> 300°C). Die Korrosionsprodukte sind Oxide oder niedrigschmelzende Salze.

⁴¹ Dieser und die beiden folgenden Abschnitte greifen teilweise auf den Artikel von Boniardi M., Casaroli A., Tagliabue C., "Fenomeni di danneggiamento dei materiali metallici dovuti all'esercizio (Failure Analysis), in AA.VV., Le Prove non Distruttive", Vol. 1, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2013, zurück.

⁴² Der Leser wird darauf hingewiesen, dass die Erscheinung der „Korrosion“ nicht nur auf die Eisenlegierungen beschränkt ist (unlegierte Stähle, Edelstähle, nichtrostende Stähle, Gusseisen usw.), sondern verschiedene Arten von Metallwerkstoffen betrifft (Aluminium, Magnesium, Kupfer, Titan, Nickel und deren Legierungen). Ungelöste Probleme mit Korrosionsumgebungen von Metallwerkstoffen haben erhebliche wirtschaftliche Auswirkungen. So wird geschätzt, dass die durch Korrosion verursachten Schäden 4-5% des BIP betragen, und zwar sowohl direkte Schäden durch Wiederinstandsetzung der beschädigten Strukturen als auch indirekte Schäden durch Produktionsausfall.

Die Beschädigung nichtrostender Stähle ist größtenteils (~95%) auf die elektrochemische oder feuchte Korrosion zurückzuführen, während nur ein eher geringer Anteil (~5%) mit der Hochtemperaturkorrosion verbunden ist.

11.2 Die feuchte oder elektrochemische Korrosion

Die feuchte Korrosion nichtrostender Stähle kann anhand des elektrochemischen Modells beschrieben werden. Der Mechanismus, der dieser Erscheinung zugrunde liegt, hängt von einem stattfindenden anodischen Prozess ab, das heißt von der Oxidation des Metalls bzw. der metallischen Legierung, die der Korrosion ausgesetzt ist, und von einem kathodischen Reduktionsprozess einer chemischen Spezies, die in der aggressiven Umgebung vorhanden ist (in vielen Fällen handelt es sich um eine Sauerstoffreduktion oder um die Entwicklung von Wasserstoff). Die Korrosion erfolgt dann, wenn die anodische Reaktion (Oxidation) und die kathodische Reaktion (Reduktion) gleichzeitig mit derselben Geschwindigkeit auf der Oberfläche der Metallmasse auftreten. Damit die Oxidations- und die Reduktions-Reaktion stattfindet, muss ein flüssiger Ionenleiter, ein so genannter Elektrolyt, vorhanden sein, der den Übergang des Stroms zwischen dem anodischen und dem kathodischen Bereich ermöglicht. Bei den meisten Korrosionserscheinungen ist Wasser als Elektrolyt vorhanden (Süßwasser, Meerwasser, Wasserdampfkondensat, Luftfeuchtigkeit).

Zum besseren Verständnis des Problems dient das in der Abbildung 46 dargestellte Schema: ein Eisenplättchen steht in Kontakt mit einem Kupferplättchen und der Wassertropfen ist der Elektrolyt.

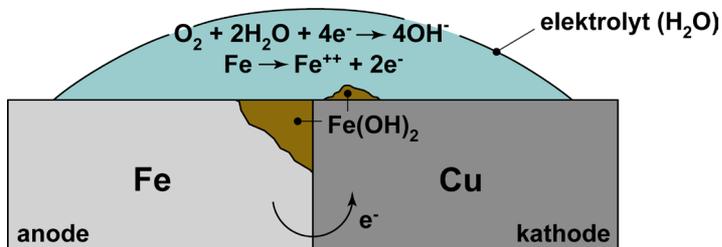
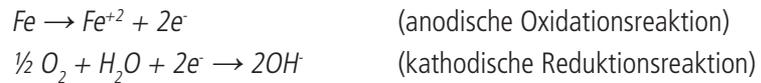


Abbildung 46 – Elektrochemisches Schema der Korrosionserscheinung zwischen einem Eisenplättchen in Kontakt mit einem Kupferplättchen.

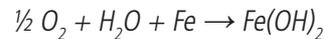
Da Kupfer ein edleres Metall als Eisen ist (Kupfer hat ein größeres elektrochemisches Potenzial als Eisen), entsteht eine Potenzialdifferenz zwischen Kupfer und Eisen, d.h. eine elektromotorische Kraft, die das Fließen von Strom ermöglicht. Es besteht eine offensichtliche Analogie mit der galvanischen Zelle⁴³, denn das Eisen verhält sich als Anode, das Kupfer als Kathode und durch das unterschiedliche Potenzial der beiden Metalle kann Strom zirkulieren. An der Anode (Eisen) findet die Oxidationsreaktion statt und an der Kathode (Kupfer) findet gleichzeitig die Reaktion der Sauerstoffreduktion statt.

⁴³ Aus diesem Grund wird die Korrosionserscheinung bei Kontakt zwischen unterschiedlichen Metallen oder Metalllegierungen als Korrosion durch galvanischen Kontakt bezeichnet.

Es handelt sich um folgende Reaktionen:



Es entsteht dabei:



Zusammenfassend: Das Eisen löst sich nach und nach in Form von Ionen Fe^{+2} auf und unterliegt der Korrosion aufgrund der Kupferkathode, wo die Sauerstoffreduktion stattfindet.

Im oben dargestellten Beispiel sind der anodische und der kathodische Bereich deutlich voneinander getrennt. Die Korrosionserscheinung findet aufgrund einer galvanischen Kopplung⁴⁴ statt, wodurch ein Potenzialunterschied E wegen der unterschiedlichen Art der beiden betroffenen Metalle möglich ist.

Man darf aber nicht davon ausgehen, dass die Korrosion nur unter diesen Bedingungen auftritt, denn Korrosionserscheinungen an Metalllegierungen, die nicht im Kontakt mit unähnlichen Metallen stehen, sind viel häufiger. Zum besseren Verständnis des Problems wird auf den in Abbildung 47 dargestellten, besonders signifikanten Versuch von Evans⁴⁵ hingewiesen, der die Erscheinung der Korrosion homogener Metalle erklärt.

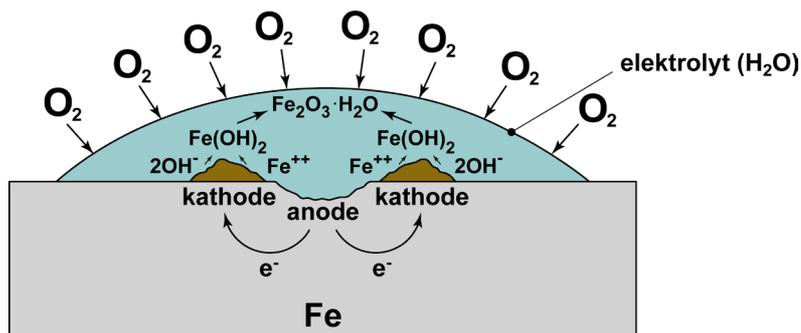


Abbildung 47 – Modell von Evans; elektrochemische Korrosion eines homogenen metallischen Werkstoffs [Pedefferri 2010].

Wenn ein Eisenplättchen mit einem Tropfen entgastem Wasser als Elektrolyt benetzt wird, treten kurz danach Korrosionserscheinungen nur in der Nähe des mittleren Bereichs des Wassertropfens auf, was sich durch die Sauerstoffdiffusion im Wassertropfen erklären lässt. Dieser Vorgang wird auch Differenzbelüftung genannt. Am Anfang ist die chemische Zusammensetzung des Wassertropfens konstant und es ist kein Sauerstoff vorhanden. Mit der Zeit treten wegen des Kontakts mit der Luft Sauerstoffdiffusionserscheinungen in der Nähe der Außenfläche des Wassertropfens auf (dies ist die Austauschfläche mit der Umgebungsluft) und es

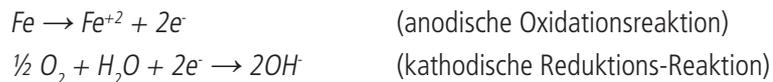
⁴⁴ Eine besondere Form der Korrosion wird galvanische Korrosion genannt, die dann eintritt - wie nachstehend angegeben -, wenn nichtrostender Stahl mit einem edleren Metall (wie Graphit) oder mit einem unedleren Metall (wie Aluminium) in Berührung kommt.

⁴⁵ Ulick Richardson Evans (1889-1980) war einer der Gründer der modernen Wissenschaft, die sich mit der Korrosion und dem Schutz von Metallwerkstoffen auseinandersetzt.

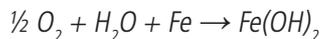
ist eine Änderung der Sauerstoffkonzentration im Wassertropfen zu beobachten. Durch die unterschiedliche O_2 Konzentration im Wassertropfen entsteht ein anodischer Bereich, d.h. ein sauerstoffarmer Bereich in der Mitte des Tropfens, und ein kathodischer Bereich, d.h. ein sauerstoffreicher Bereich außerhalb des Tropfens⁴⁶. Es entsteht dadurch eine lokale Mikropaarung von Anode und Kathode, die einen Korrosionsprozess auslösen kann.

Das zwischen Anode und Kathode vorhandene Potenzial E ist eine Art elektromotorischer Kraft, die das Auftreten der Korrosion ermöglicht. Es wird daher "freies Korrosionspotenzial" genannt.

Die anodische und die kathodische Reaktion entsprechen vollauf den oben betrachteten Reaktionen bei der galvanischen Korrosion:

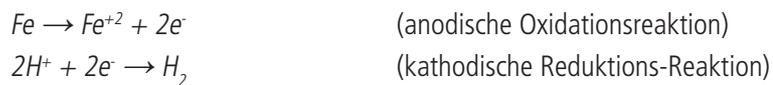


Daraus ergibt sich insgesamt:

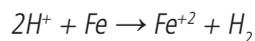


unter Bildung von Korrosionsprodukten (Oxide/Eisenhydroxide).

Wenn die Oxidationsreaktion des Eisens in einer sauren Umgebung stattfindet (wie bei Eintauchen eines Eisenplättchen in Salzsäure), ist der kathodische Prozess die Reduktion des hydrogenen Ions auf gasförmigen Wasserstoff (Entwicklung von Wasserstoff), d.h.:



Daraus ergibt sich insgesamt:



Für das Auftreten von Korrosion müssen die beiden Reaktionen, und zwar die anodische und die kathodische, gleichzeitig stattfinden. Bei der Oxidationsreaktion von Eisen entsteht an der Anode eine gewisse Zahl von Elektronen, die durch die Reduktionsreaktion an der Kathode verbraucht werden.

Was oben beschrieben wurde, ist eine häufige Erscheinung bei allen der Korrosion ausgesetzten metallischen Werkstoffen. Wenn aus einem beliebigen Grund ein Anoden-Kathoden-Mikropaar vorhanden ist, entsteht die elektromotorische Kraft, die zum Auslösen und Fortsetzen des Korrosionsprozesses erforderlich ist.

Die Erscheinung der Differenzbelüftung ist jedoch nicht die einzige, die Anoden-Kathoden-Mikropaare entstehen lässt und dadurch zur Korrosion führen. Oft sind in der Verbindung von Werkstoff und korrosiver Umgebung bereits besondere lokale Bedingungen vorhanden, wodurch Bereiche mit unterschiedlichem Potential auftreten.

Das Problem entsteht aus verschiedenen Gründen: Heterogenität der chemischen Zusammensetzung der Metallmasse, inhomogene Phasen im Mikrogefüge der Grundmasse (Einschlüsse, Karbide usw.), hohe Restzugspannungen, lokale Teilefehler (Mikrohohlräume, Luftblasen, hohe Rauheit usw.). All diese Bereiche verhalten sich als Anode gegenüber der umliegenden Metallmasse, die als Kathode fungiert, und erzeugen lokale Mikropaare unter Auslösung von Korrosion.

⁴⁶ Die Anode und die Kathode - um es klar zu sagen - sind Bereiche, die in der mit der Flüssigkeit in Kontakt stehenden Metallmasse lokalisiert sind: Dort, wo Sauerstoff angereichert wurde, entwickelt sich der kathodische Bereich, während sich der anodische Bereich bei Sauerstoffmangel bildet.

Ähnliche Situationen entstehen auch durch die Veränderbarkeit der elektrochemischen Eigenschaften der Korrosionsumgebung, wie es beispielsweise bei Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration schädlicher Spezies, bei Elektrolyten mit Zonen mit höherer oder niedrigerer Stagnation oder bei ungleichmäßigen Temperaturen der Fall ist.

11.3 Die potenziodynamischen Kurven

Während eines Korrosionsprozesses gibt es immer eine gewisse Anzahl von Ionen, die sich im Elektrolyten auflösen, und eine gleichzeitige Zirkulation von Ionen im Metall, und zwar ein Umlauf von elektrischem Strom wie bei einer Batterie.

Dieser Mechanismus ist verkettet, denn je größer die Menge an Eisenionen ist, die sich auflösen, umso höher ist die Zahl an zirkulierenden Elektronen pro Einheit der Fläche, die der Korrosionsumgebung ausgesetzt ist. Daher erhöht sich mit zunehmender Dichte⁴⁷ des fließenden Stroms i_c die Korrosionsgeschwindigkeit V_{corr} dieses Materials in der bestimmten Umgebung, und zwar:

$$\text{Korrosionsgeschwindigkeit } (V_{corr}) \propto i_c = i_{anodisch} = i_{kathodisch}^{48}$$

Die Korrosionserscheinung - es soll nochmals betont werden - ist ein Veränderungsprozess, der dann auftritt, wenn ein anodischer und ein kathodischer Bereich⁴⁹ vorhanden sind, zwischen denen ein Potenzialunterschied E entsteht (das sogenannte freie Korrosionspotenzial bei Kurzschluss zwischen Anode und Kathode), der den Umlauf einer Stromdichte i im Verhältnis zur Korrosionsgeschwindigkeit des Systems ermöglicht.

Das Verhältnis zwischen dem Potenzial E und der Stromdichte i des Anoden-Kathodenpaares hängt sowohl von den elektrochemischen Eigenschaften des anodischen Prozesses ab (d.h. "wie schnell sich das Metall auflöst"), als auch von den elektrochemischen Eigenschaften des kathodischen Prozesses (d.h. "wie schnell" sich der Sauerstoff reduziert oder der Wasserstoff entwickelt).

Wenn man diese beiden Prozesse trennt, d.h. wenn man die Korrelation $E - i$ getrennt für die anodische und die kathodische Reaktion untersucht, kann der Verlauf der Stromdichte i bei Änderung der elektromotorischen Kraft E ⁵⁰ beurteilt werden.

Evans machte genau diesen Versuch, der auch heute noch im Labor durchgeführt werden kann: Aufzeichnung von Kurven, die die anodische und die kathodische Reaktion bei Veränderung der Spannungszustände E

⁴⁷ Der Parameter, der die elektrochemischen Korrosionserscheinungen am besten ausdrückt, ist die Stromdichte, d.h. der pro Oberflächeneinheit zirkulierende Strom. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Korrosion auf einer bestimmten Oberfläche auftritt, an der sich ein Strom mit einer bestimmten Stärke entwickelt.

⁴⁸ Einfache, auf dem Faradayschen Gesetz beruhende Rechnungen dienen zur Erstellung einer numerischen Relation zwischen Stromdichte und Korrosionsgeschwindigkeit: pro $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erfolgt eine Korrosionsdurchdringung von $10\text{-}12\mu\text{m}/\text{Jahr}$. Dies Angabe gilt für die meisten Eisen-, Kupfer-, Aluminium- und Nickellegierungen.

⁴⁹ Es soll darauf hingewiesen werden, dass der anodische und der kathodische Bereich an zwei unähnlichen Materialien (Fall in Abbildung 46) oder an verschiedenen Flächen desselben Materials (Fall in Abbildung 47) auftreten können.

⁵⁰ Das in der Elektrochemie versuchsweise gemessene Verhältnis Potenzial E - Stromdichte i ist mutatis mutandis jenem Verhältnis ähnlich, das gesucht wird, wenn man den elektrischen Widerstand eines Leiters bestimmen will. Bei ständiger Änderung des Potentials V werden die Stromschwankungen I gemessen, woraus sich das bekannte Verhältnis Ohm $V = R \cdot I$ ergibt.

beschreiben, d.h. das zwischen der gegebenen Spannung E und der Stromdichte i im anodischen und im kathodischen Bereich vorhandene Verhältnis. Die versuchsweise erhaltenen Kurven sind in der Abbildung 48 dargestellt und werden potenziodynamische Kurven oder Evans-Diagramme genannt, und zwar eines für den anodischen Prozess (anodisches Merkmal, Metall/Legierung, an der die Korrosion stattfindet) und das andere für den kathodischen Prozess (kathodisches Merkmal, Sauerstoffreduktion oder Wasserstoffentwicklung). In dem sehr einfachen Fall eines unlegierten Kohlenstoffstahls in belüfteter Wasserlösung (der kathodische Prozess ist die Sauerstoffreduktion) erhält man die die zwei in der Abbildung 48a dargestellten Kurven, während bei einem nichtrostenden Stahl mit derselben Lösung die in Abbildung 48b⁵¹ dargestellte Situation eintritt.

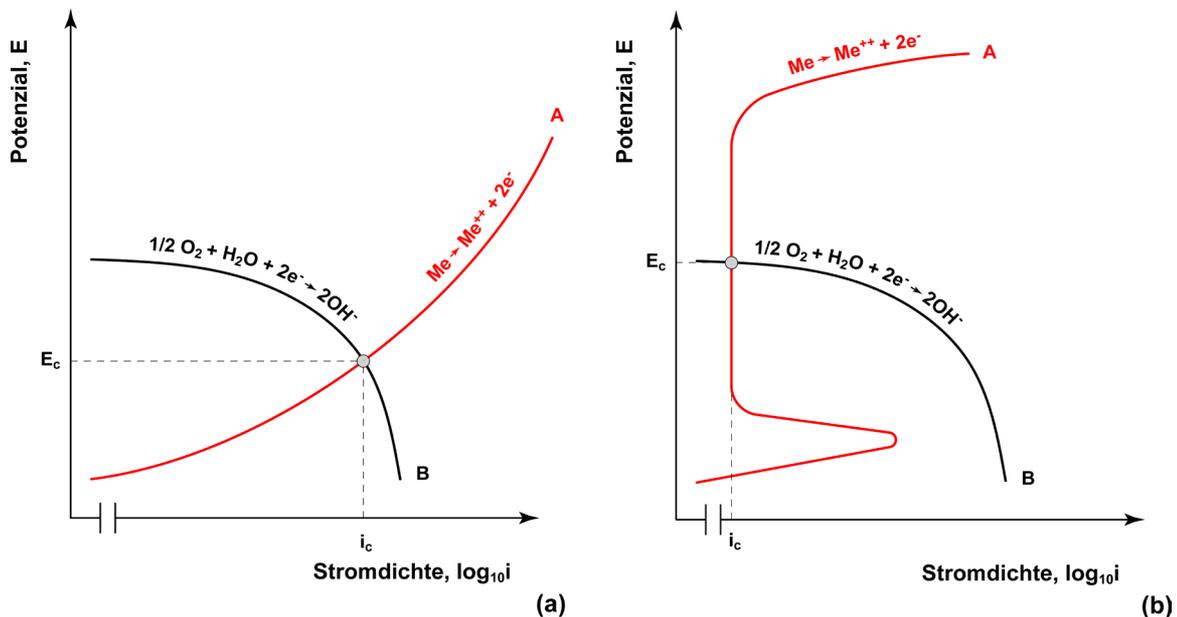


Abbildung 48 – Potenziodynamische Kurven (anodisches Merkmal A: Material-kathodisches Merkmal B: Umgebung) in wässriger Lösung 0,05 M H_2SO_4 : (a) für ein Material mit aktivem Verhalten und (b) für ein Material mit aktiv-passivem Verhalten.

Der Schnittpunkt zwischen den in Abbildung 48 dargestellten Kurven A und B ist die Bedingung für die Gleichwertigkeit zwischen der Stromdichte (die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen - anodisch und kathodisch - ist dieselbe). Er bestimmt den Funktionspunkt des Material-Umgebungs-Systems und dient zur Bestimmung des freien Korrosionspotenzials E_c und der Stromdichte i_c sowie zur Beurteilung der Materialkorrosionsgeschwindigkeit in dieser bestimmten Umgebung ($V_{corr} \propto i_c$).

Bei reinen Kohlenstoffstählen ist die anodische Kurve (Kurve A - Abbildung 48a) monoton steigend: der Strom nimmt bei Spannungserhöhung zu, wodurch sich auch die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht.

⁵¹ Um den typisch aktiven-passiven Verlauf der nichtrostenden Stähle zu beobachten, muss eine geringe Säuremenge hinzugefügt werden (in diesem Fall ~4,9 g/Liter Schwefelsäure, um eine wässrige Lösung 0,05 Molarität = 0,05M H_2SO_4) zu erhalten.

Bei den nichtrostenden Stählen (Kurve A - Abbildung 48b) kann das typische aktive-passive Verhalten beobachtet werden. Es wird darauf hingewiesen, dass die beiden in der Abbildung 48 mit *B* bezeichneten Kathodenkurven hingegen den gleichen Verlauf aufweisen, da sie dieselbe Umgebung darstellen, in der sich die beiden Materialien befinden. Der Vergleich zwischen diesen beiden Bedingungen (Abbildung 48a und Abbildung 48b) ist signifikant und entspricht dem tatsächlichen Betriebsverhalten der beiden unterschiedlichen Materialien. Da der fließende Strom i_c im Fall *a* weitaus größer ist als der fließende Strom i_c im Fall *b*, ist die Korrosionsgeschwindigkeit eines reinen Kohlenstoffstahls in der bestimmten Umgebung weitaus höher als die eines gemeinen nichtrostenden Stahls⁵².

11.4 Die feuchte Korrosion nichtrostender Stähle

Es soll nun die Kennkurve der nichtrostenden Stähle (anodische Kurve) unter Angabe der wichtigsten Parameter eingehender beschrieben werden, mit denen das Werkstoffverhalten klassifiziert werden kann. Dazu wird auf die Abbildung 49 verwiesen.

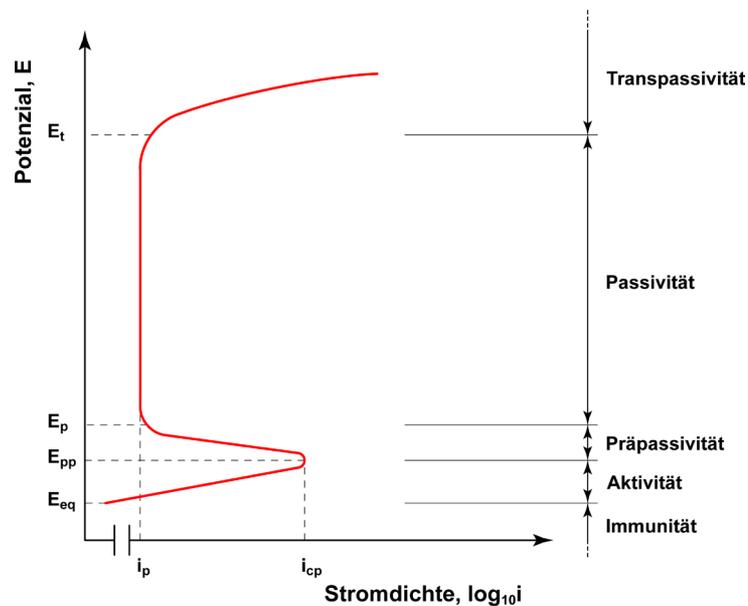


Abbildung 49 – Schematisierung des anodischen Merkmals eines gemeinen nichtrostenden Stahls.

Unterhalb des Gleichgewichtspotenzials E_{eq} kann nichtrostender Stahl durch keine Korrosionserscheinung angegriffen werden, denn er hat seine thermodynamische Stabilität erreicht und die Oxidationsreaktion kann nicht stattfinden.

⁵² Es wird darauf hingewiesen, dass die Abszissenachse die Stromdichte in logarithmischer Darstellung mit Faktor 10 (nicht im Linearmaßstab!) zeigt. Das bedeutet, dass eine lineare Änderung auf der Achse eine Änderung der Größenordnungen des umlaufenden Stroms hervorruft, d.h. der Größenordnungen der Korrosionsgeschwindigkeit des Materials.

Danach zeigt die anodische Kurve ein aktives Verhalten (von E_g , Ausgleichs-Potenzial, bis zum Punkt $E_{pp} - i_{cp}$, Potenzial der Primärpassivierung und kritische Passivierungs-Stromdichte): Der nichtrostende Stahl verhält sich in diesem Bereich wie reiner Kohlenstoffstahl mit Korrosionsgeschwindigkeitswerten, die sich mit der Zunahme des vorgegebenen Potentials erhöhen.

Ausgehend vom Punkt $E_{pp} - i_{cp}$ wird die Passivierungserscheinung deutlich, die die Bildung eines Chromoxid-Schutzfilms zur Folge hat, wie im Kapitel 1 ausführlich beschrieben. Die elektrochemische Eigenschaft des nichtrostenden Stahls ändert sich daher radikal und weist bei zunehmendem Potential E eine progressive Senkung der Stromdichte i auf, die sich in der Nähe des Werts i_p (Passivierungsstromdichte) stabilisiert. Im Verhältnis zu i_p ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr niedrig und kann daher praktisch als Null betrachtet werden⁵³: Dies ist das Feld, in dem sich der dünne Chromoxid-/Chromhydroxidfilm bildet, der den nichtrostenden Stahl schützt.

Der Wert der Passivierungsstromdichte i_p ist in einem breiten Potenzialbereich konstant (von E_p , Passivierungspotenzial, bis E_t , Transpassivierungspotenzial). Außerhalb dieses Werts verhält sich der nichtrostende Stahl wegen der Auflösung des Chromoxidfilms wieder aktiv. Bei Überschreitung des Potentials E_t treten lokalisierte Korrosionserscheinungen genau an den Punkten auf, wo der passive Film von der Umgebung chemisch angegriffen wurde.

Die hohe Korrosionsfestigkeit nichtrostender Stähle ist daher mit niedrigen Werten i_p im Passivierungsbereich zu verbinden, d.h. im Bereich $E_p - E_t$. Die Schutzfilmbildung (Passivierung) tritt wohlgernekt erst dann deutlich in Erscheinung, wenn die Umgebung Oxidationsmerkmale aufweist, wie beispielsweise Luft oder belüftete wässrige Lösungen.

Wie aber verhält sich ein nichtrostender Stahl hinsichtlich der Korrosionsfestigkeit, wenn er mit chemischen Umgebungen in Berührung kommt, die sich durch besondere Merkmale auszeichnen?

Um diese Frage zu beantworten, muss die Interaktion zwischen der Umgebung (kathodische Kurve) und dem nichtrostenden Stahl (anodische Kurve) untersucht werden. Dabei wird auf die Abbildung 50 verwiesen, die die Wirkung vier verschiedener kathodischer Prozesse zeigt ($B1$, $B2$, $B3$ und $B4$), in Verbindung mit dem anodischen Verhalten eines gemeinen nichtrostenden Stahls (A).

Die mit $B1$, $B2$, $B3$ und $B4$ bezeichneten Kurven stellen vier verschiedene kathodische Prozesse dar (d.h. vier verschiedene Umgebungen), die sich durch ein immer höheres Oxidationsvermögen auszeichnen.

Die Kurve $B1$ ist für eine saure Umgebung typisch, in der kein Sauerstoff oder andere Oxidationsmittel vorhanden sind. Der einzige Prozess, der an der Kathode stattfinden kann, ist die Entwicklung von Wasserstoff. Die hier beschriebene Situation entsteht beispielsweise dann, wenn man nichtrostenden Stahl in eine Lösung mit 50% Schwefelsäuregehalt eintaucht. In diesem Fall "arbeitet" der nichtrostende Stahl im Punkt X_1 und verhält sich aktiv, d.h. kann nicht passivieren. Folglich findet die Veränderung durch Korrosion auf der gesamten Oberfläche generell und gleichmäßig statt.

⁵³ Die Passivierungsstromdichte i_p der nichtrostenden Stähle ist generell sehr niedrig (10^{-5} - 10^{-7} A/cm²). Daher kann vernünftigerweise behauptet werden, dass die Korrosions-geschwindigkeit nach Stabilisierung der Stromdichte am Passivierungswert (i_p) praktisch Null beträgt.

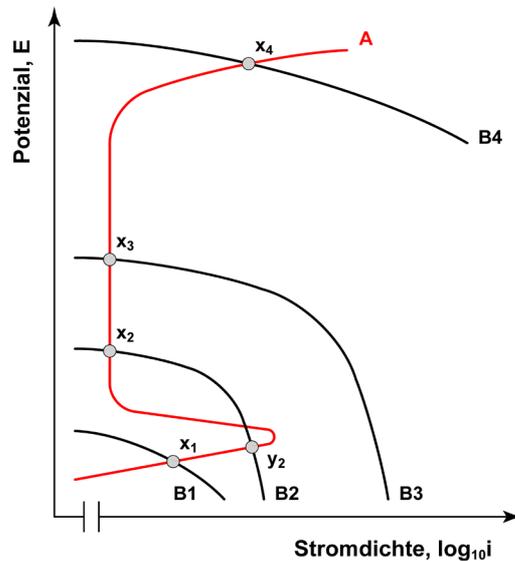


Abbildung 50 – Kathodische Eigenschaften von vier Umgebungen mit zunehmendem Oxidationsvermögen (B1, B2, B3 und B4) und diesbezügliche "Funktionspunkte" an der anodischen Kennlinie eines gemeinen nichtrostenden Stahls.

Die Kurven B2 und B3 stellen hingegen zwei kathodische Prozesse unter Sauerstoffreduktion dar. Der Unterschied entsteht durch die Sauerstoffkonzentration in der Lösung: sie ist geringer im Fall B2 und höher im Fall B3. Dies könnte bei einer stagnierenden (Kurve B2) oder bewegten (Kurve B3) wässrigen Lösung eintreten.

Die beiden durch die kathodischen Prozesse B2 und B3 hervorgerufenen Situationen sind sehr unterschiedlich. Bei der Kurve B2 sind zwei Funktionspunkte des anodisch-kathodischen Systems vorhanden: X_2 und Y_2 . Wenn der nichtrostende Stahl in die wässrige Lösung getaucht wird und sich dabei bereits in einer passiven Bedingung befindet⁵⁴, verbleibt er in diesem Zustand und behält seine typische Korrosionsbeständigkeit (Funktionspunkt X_2). Wird die Passivschicht jedoch beschädigt, beispielsweise durch eine mechanische Aktion, nimmt der nichtrostende Stahl seine aktive Funktion wieder auf (Punkt Y_2), wodurch lokale Korrosionserscheinungen verursacht werden.

Wenn die Bewegung der wässrigen Lösung oder die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit erhöht wird, geht die kathodische Kurve zu höheren Potenzialen bei gleicher Stromdichte über (Kurve B3) und erzeugt dadurch einen einzigen Funktionspunkt des anodisch-kathodischen Systems (X_3). In diesem Fall bleibt die Passivschicht auf dem nichtrostenden Stahl stabil und bildet sich bei mechanischer Beschädigung kompakt und adhärent wieder.

⁵⁴ Bauteile aus nichtrostendem Stahl werden gewöhnlich erst nach dem Beizen und chemischen Passivieren (mit Salpetersäurelösungen) für den Betrieb eingesetzt, denn durch diese Behandlungen bildet sich eine auf der Materialoberfläche haftende, stabile Passivschicht.

Schließlich die durch die Kurve *B4* dargestellte Bedingung: Sie stellt ein kathodisches Verhalten eines stark oxidierenden Elektrolyten dar, wie bei einer wässrigen Lösung, die Chromate enthält. Wenn sich nichtrostender Stahl in einer solchen Umgebung befindet, ist seine Passivschicht nicht stabil, an einigen Punkten tritt eine chemische Beschädigung der Chromoxid-Schutzschicht auf, wodurch lokale Angriffe auf die Metallmasse verursacht werden.

11.5 Die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle

Aus den obigen Kapiteln geht es nunmehr klar hervor, dass die Korrosionsbeständigkeit eines beliebigen nichtrostenden Stahls keine absolute Eigenschaft des Materials und seiner chemischen Zusammensetzung ist, sondern immer von der Umgebung abhängt, in der das Material eingesetzt wird⁵⁵.

Um diese beiden Faktoren (Material und Umgebung) getrennt zu beurteilen, werden nun die Änderungen des anodischen Verhaltens nichtrostender Stähle bei Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung und der Rahmenbedingungen untersucht, das heißt der aggressiven Lösungen, mit denen sie in Berührung kommen. Dabei ist zu beachten, dass zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeitsmerkmale eines nichtrostenden Stahls (bei gleicher Umgebung) versucht werden muss,

- den passiven Bereich zu erweitern, d.h. den Bereich E_p - E_t auszudehnen (vor allem den Wert des Transpassivierungspotenzials E_t zu erhöhen);
- den Wert i_{cp} für die kritische Passivierungsstromdichte zu senken, das ist der Grenzwert für die Stromdichte, oberhalb dessen die Passivierung von Stahl möglich ist;
- den Wert i_p für die Passivierungsstromdichte zu senken, der die Korrosionsgeschwindigkeit von nichtrostendem Stahl angibt, wenn sich dieser im passiven Zustand befindet.

In diesem Zusammenhang wird auf die Abbildung 51 verwiesen, aus der hervorgeht, warum in der breit gefächerten Palette von Metallwerkstoffen (*Fe, Ni, Cr, Mo*) der nichtrostende Stahl der richtige Weg ist, um Korrosionserscheinungen in sehr aggressiven Umgebungen zu vermeiden.

Wenn man sich auf die Beobachtung der Eisen-Chrom-Nickellegierungen beschränkt, stellt man fest, dass die elektrochemische Passivierungserscheinung erst bei Erhöhung des Chromgehalts sichtbar wird, was den im Kapitel 1 angestellten Betrachtungen über die Bildung eines Schutzfilms entspricht (Abbildung 52).

Wenn der Chromanteil etwa 11,7% beträgt, ist ein breites Passivierungsfeld (E_p - E_t) mit Stromdichtewerten von zirka $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu beobachten (Korrosionsdurchdringung: $100\text{-}120\mu\text{m}/\text{Jahr}$). Bei Zunahme des Chromanteils wird der Passivfilm stabiler, wie aus der Senkung der Passivierungsstromdichte, und zwar zirka $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($1\text{-}1,2\mu\text{m}/\text{Jahr}$), und aus der Erweiterung des Intervalls E_p - E_t hervorgeht.

⁵⁵ Es handelt sich dabei um eine grundsätzliche Behauptung, die für alle Metallwerkstoffe mit Korrosionserscheinungen gilt. Die Korrosionsbeständigkeit jedes Werkstoffs hängt immer von den Rahmenbedingungen ab. Um die Korrosion voll zu verstehen, darf das Material niemals von der Umgebung, in der diese Erscheinungen auftreten, getrennt betrachtet werden.

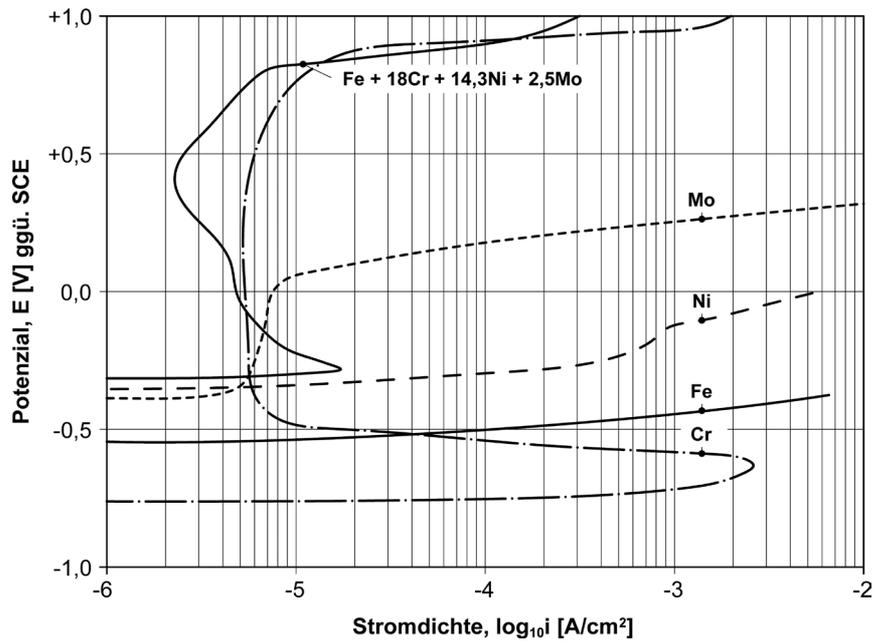


Abbildung 51 – Potenziodynamische Kurven für Chrom, Eisen, Nickel, Molybdän und für einen nichtrostenden Stahl, der 18% Chrom, 14,3% Nickel und 2,5% Molybdän enthält, in wässriger Lösung aus 0,1M HCl + 0,4M NaCl bei 25°C [Olefjord et al. 1985].

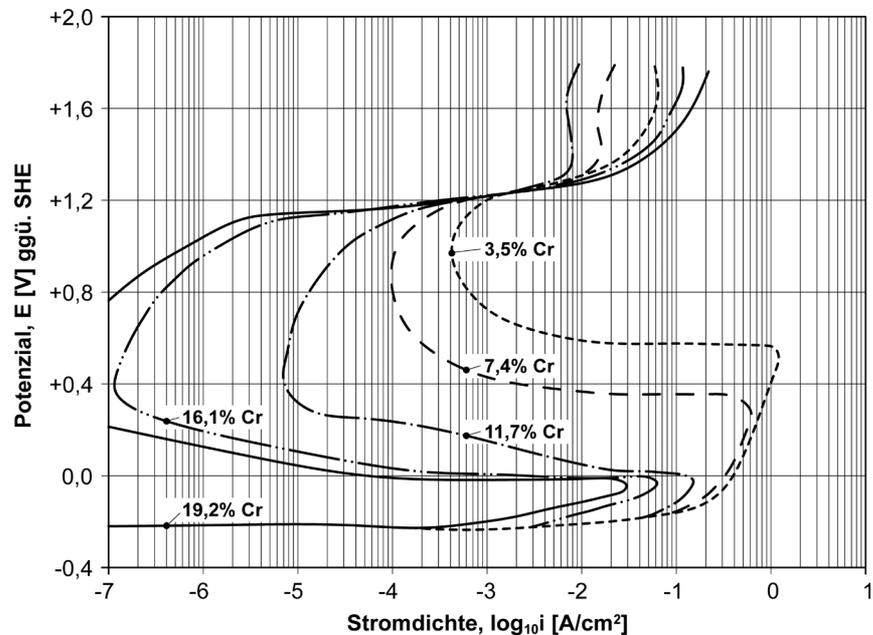


Abbildung 52 – Wirkung von Chrom auf die anodischen Eigenschaften (potenziodynamische Kurven) von Eisen-Chromlegierungen mit 8,3-9,6% Nickelanteil; wässrige Lösung 1M H₂SO₄ bei 90°C [Osozawa und Engell 1966].

Durch die Untersuchung der aktiv-passiven Kurve nichtrostender Stähle wird es verständlich, wie die verschiedenen Legierungsbestandteile die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle beeinflussen (Abbildung 53).

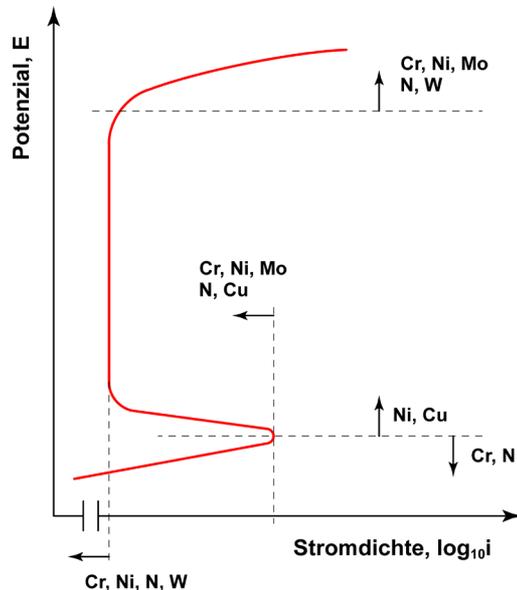


Abbildung 53 – Schematischer Verlauf der aktiv-passiven Kennlinie nichtrostender Stähle in Abhängigkeit vom Anteil der verschiedenen Bestandteile der Legierung [Sedriks 1986].

Durch den Zusatz von Nickel und Molybdän wird die Passivierungsfähigkeit des Stahls nach der anfänglichen Aktivphase (Senkung der kritischen Passivierungsstromdichte i_{cp}) erheblich verbessert und gleichzeitig der Bereich der Potenziale, in denen sich das Material in Passivitätsbedingungen befindet (Erhöhung des Transpassivierungspotenzials E_t) ausgedehnt.

Die Wirkung der Legierungsbestandteile auf die Reduzierung der Passivierungsstromdichte i_p ist hingegen weitaus weniger sichtbar. Wenn sich der Stahl in diesen Bedingungen (Passivität) befindet, ist seine Korrosionsgeschwindigkeit, d.h. die Dichte des umlaufenden Stroms, so niedrig, dass sie durch die chemische Zusammensetzung des Stahls nur in äußerst geringer Weise beeinflusst wird (Abbildung 54).

Ebenso kann beurteilt werden, welchen Einfluss die Umgebung auf das gleiche Material hat. Dazu wird auf die Abbildung 55 verwiesen, die das anodische Verhalten eines nichtrostenden Stahls vom Typ EN X5CrNi18-10 in wässriger Lösung bei Änderung der Chloridkonzentration darstellt. Ähnliche Wirkungen unter Verschlechterung der Korrosionsfestigkeit des Stahls können bei Temperaturanstieg und/oder bei Senkung des pH -Werts der Lösung beobachtet werden (Abbildung 56).

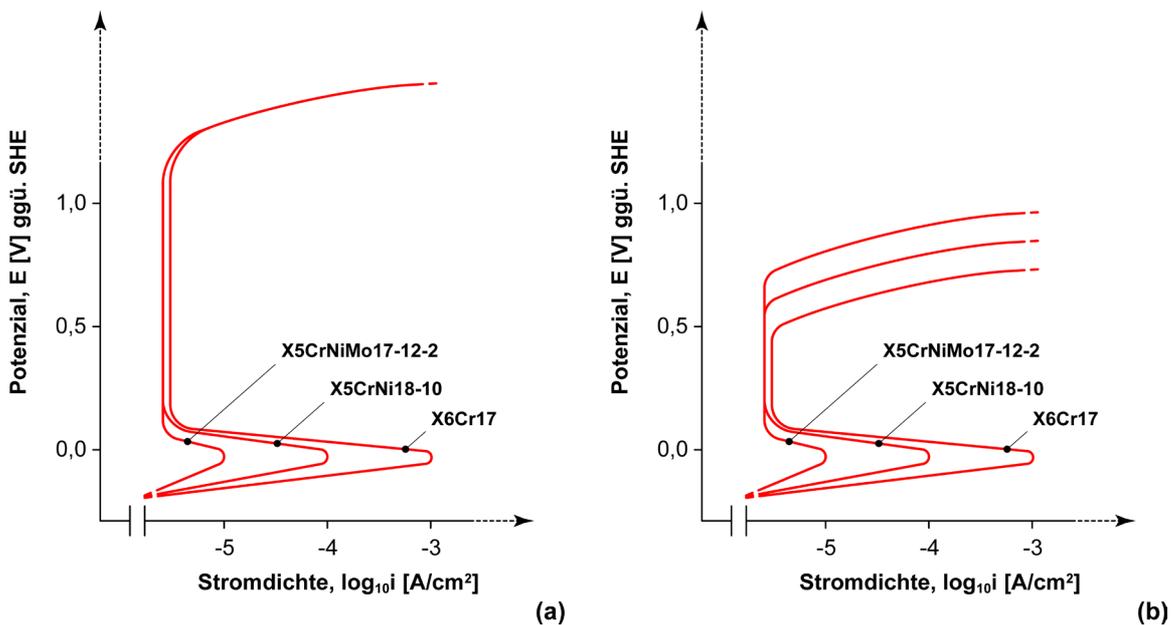


Abbildung 54 – Potenziodynamische Kurven für drei nichtrostende Stähle in sauren Lösungen mit Chloridzusatz: (a) Schwefelsäurelösung 0,05M, (b) Schwefelsäurelösung 0,05M und 0,1M Natriumchlorid. [Talbot und Talbot 1998].

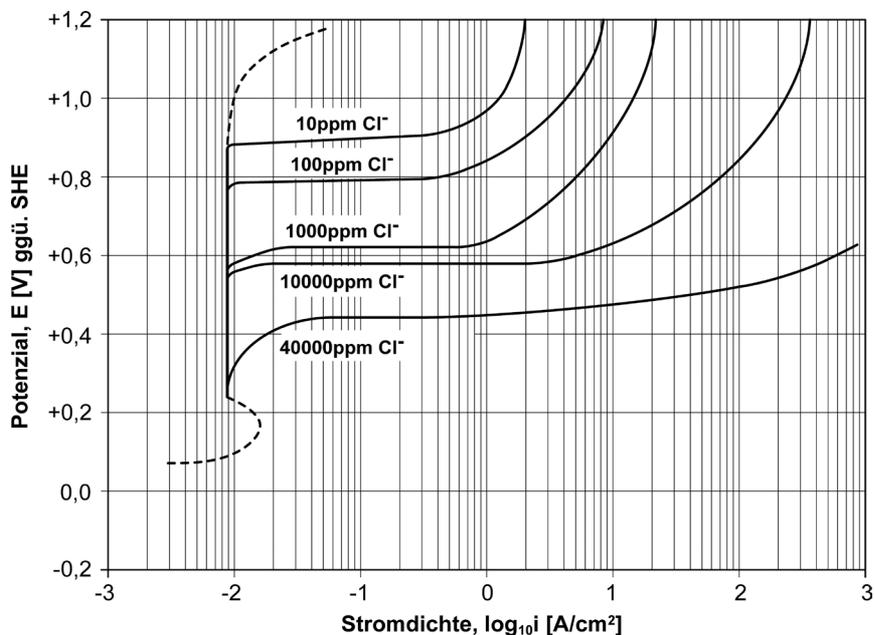


Abbildung 55 – Potenziodynamische Kurven von nichtrostendem Stahl Typ EN X5CrNi18-10 in Wasser bei 25°C mit zunehmendem Anteil an Chloriden Cl^- ; die gestrichelte Kurve gibt annähernd die Position des Spitzenwerts der anodischen Stromdichte und den transpassiven Bereich an [Stansbury und Buchanan 2000].

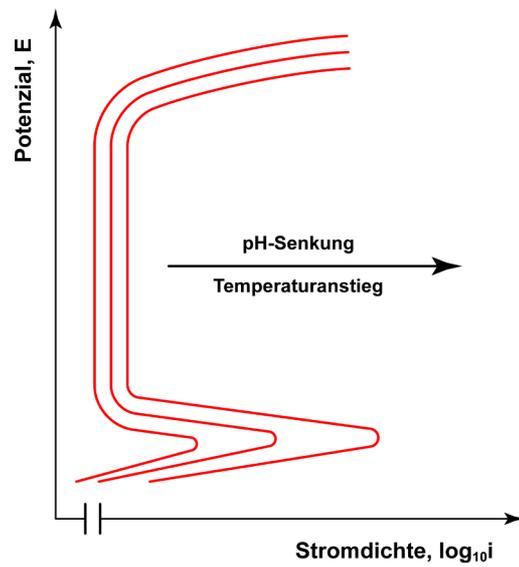
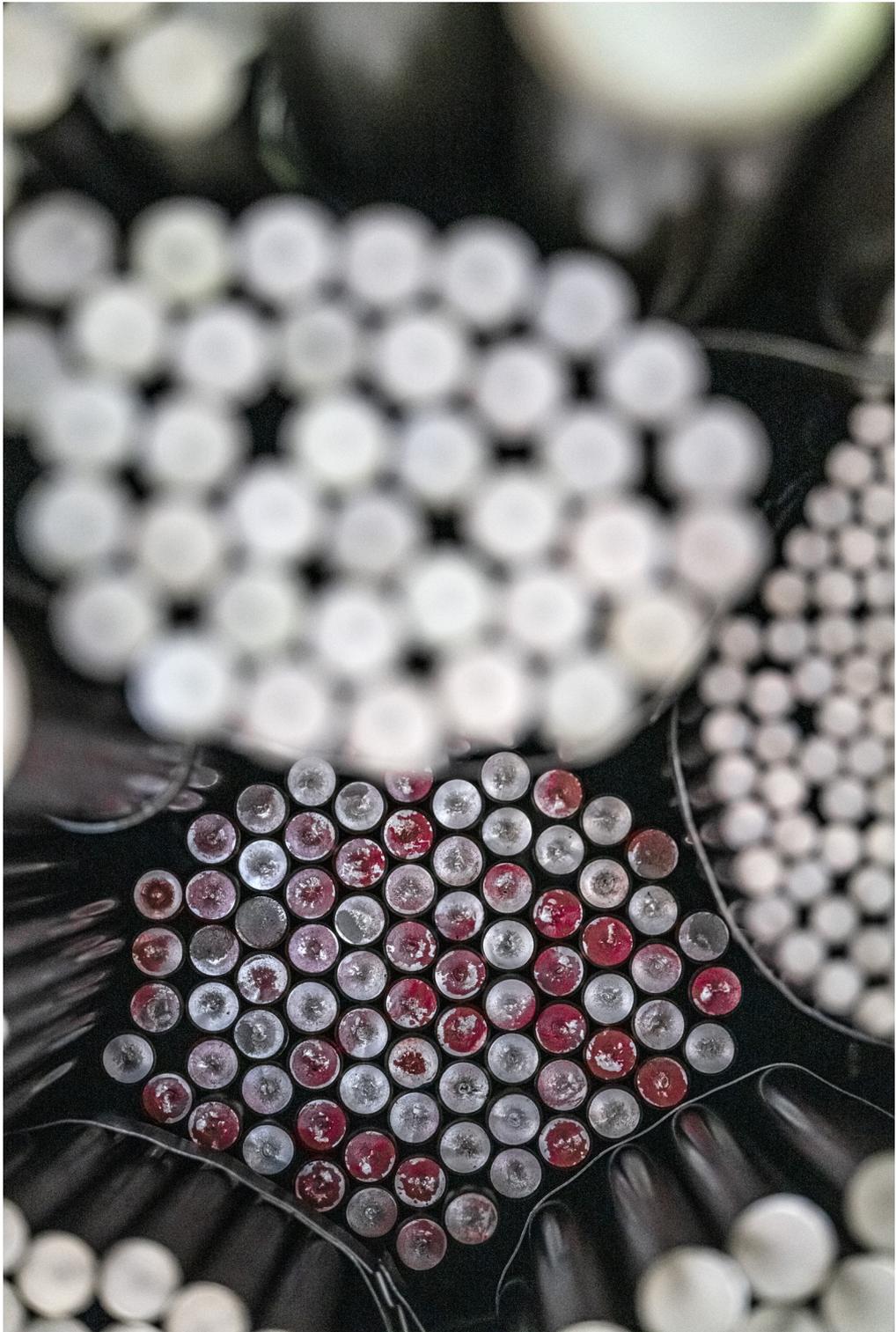


Abbildung 56 – Schematischer Verlauf der aktiv-passiven Kurve eines gemeinen nichtrostenden Stahls aufgrund des Temperaturanstiegs oder des zunehmenden Säuregehalts der Lösung.





12. DIE MORPHOLOGIE DER KORROSION NICHTROSTENDER STÄHLE

12.1 Einführung⁵⁶

Die Korrosionserscheinungen können auch nach der Morphologie eingeteilt werden, mit der sich der Schaden an den Bauteilen zeigt, d.h. in Bezug auf das Aussehen des chemischen Angriffs bei einer einfachen Sichtprüfung oder bei Mikroskopie mit niedriger Vergrößerung.

Eine erste Einteilung kann nach "allgemein abtragender oder gleichmäßiger Korrosion" und "lokaler Korrosion" erfolgen:

- Im ersten Fall wird die gesamte Materialoberfläche durch Korrosion angegriffen (allgemein), bei mehr oder weniger konstanter Korrosionsdurchdringung am gesamten Bauteilquerschnitt (gleichmäßig).
- Im zweiten Fall tritt die aggressive Wirkung nur an einigen Bereichen der Oberfläche (lokal) mit penetrierenden Angriffen, Krater- oder Rissbildungen auf.

Zu dieser zweiten morphologischen Kategorie gehören viele Korrosionsarten, von denen hier die bei nichtrostenden Stählen vorkommenden wichtigsten Arten betrachtet werden, das sind die Kontaktkorrosion, die Lochfraßkorrosion (*Pitting*) die Spaltkorrosion (*Crevice*), die intergranulare Korrosion und die Spannungskorrosion (*Stress Corrosion Cracking*).

12.2 Allgemein abtragende oder gleichmäßige Korrosion

Diese Form der Korrosion betrifft die gesamte Oberfläche des einer aggressiven Umgebung ausgesetzten Metallwerkstoffs mit begrenzten lokalen Schwankungen des Schadensdurchdringungsgrads an der Bauteildicke. Ein typisches Beispiel für die allgemein abtragende oder gleichmäßige Korrosion ist der Fall, wenn nichtrostende Stähle mit sauren Lösungen (Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Ameisen-, Zitronensäurelösungen usw.) in Berührung kommen.

Elektrochemisch gesehen tritt die allgemein abtragende Korrosion nichtrostender Stähle dann auf, wenn das System im aktiven Abschnitt der anodischen Kurve "funktioniert", d.h. im Bereich zwischen dem Gleichgewichtspotenzial E_q und dem Primärpassivierungspotenzial E_{pp} (Fall B1 Abbildung 50).

Bei der allgemein abtragenden Korrosion kann die Korrosionsgeschwindigkeit V_{korr} auch als Masseverlust (Δm) pro Flächeneinheit (A) in der Zeit (t) ausgedrückt werden, und zwar:

$$V_{korr} = \Delta m / A \cdot t$$

üblicherweise in mg pro Tag (day) pro dm² gemessen, d.h. 1 mdd.

⁵⁶ In diesem und den beiden nächsten Abschnitten sind Teile des Artikels von Boniardi M., Casaroli A., Tagliabue C., *Fenomeni di danneggiamento dei materiali metallici dovuti all'esercizio (Failure Analysis)*, in AA.VV., *Le Prove non Distruttive*, Vol. 1, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2013 übernommen.

Bei industriellen Anwendungen ist es oft interessanter, wenn von der Durchdringungsgeschwindigkeit oder der Verdünnungsgeschwindigkeit V_{ver} der Korrosionserscheinung gesprochen wird. Zum Übergang von der Korrosions- zur Verdünnungsgeschwindigkeit braucht nur die Materialdichte (ρ) in der folgenden Gleichung eingesetzt werden:

$$V_{ver} = V_{kor} / \rho = \Delta m / \rho \cdot A \cdot t$$

Die Verdünnung wird in mm/Jahr gemessen. Bei nichtrostendem Stahl und anderen allgemein verwendeten Metallen und Legierungen (allgemeine Baustähle, Spezialstähle, Kupfer, Messing, Zink usw.) beträgt das Verhältnis zwischen Verdünnung und Korrosionsgeschwindigkeit etwa:

$$1 \text{ mdd} \approx 5 \mu\text{m/Jahr}$$

Es gibt zahlreiche Maßnahmen für den Schutz der Bauteile vor allgemein abtragender Korrosion. Generell sieht man die so genannte "Überdicke zum Schutz vor Korrosion" vor, das ist eine zusätzliche Bauteildicke, die während des Betriebs durch die Korrosionswirkung der Umgebung nach und nach gleichmäßig abgetragen wird. Für die richtige Auswahl eines nichtrostenden Stahls werden normalerweise die so genannten Isokorrosionsdiagramme herangezogen. Es handelt sich dabei um Diagramme, welche die Bedingung der konstanten Korrosionsgeschwindigkeit (0,1mm/Jahr) für die verschiedenen nichtrostenden Stähle bei unterschiedlichen Umgebungen angeben. Einige typische Beispiele sind in Abbildung 57 und 58 dargestellt.

12.3 Galvanische Korrosion

Eine erste Form lokaler Korrosion ist die galvanische Korrosion oder Korrosion durch galvanische Kopplung⁵⁷. Sie tritt dann auf, wenn ein Metall oder eine Metalllegierung mit einem anderen Metall/mit einer anderen Metalllegierung mit höherer oder niedrigerer thermodynamischer Edelkeit⁵⁸ verbunden ist (d.h. ein elektrischer Kontakt entsteht). Bei Auftreten einer bedeutenden Potenzialdifferenz kann eine Oxidreduktion mit folgenden Korrosionserscheinungen entstehen, auch wenn die Umgebung nur schwach aggressiv ist. Der Mechanismus ist ähnlich wie bereits in Abbildung 46 dargestellt.

Jedes Metall und jede Metalllegierung hat ein eigenes Potenzial, das von der Beschaffenheit, der chemischen Zusammensetzung und von der Umgebung abhängt (Temperatur, pH, Bewegung, vorhandene Oxidationsmittel oder andere schädliche Stoffe usw.).

Wenn die Differenz zwischen den verschiedenen Potenzialen einen bestimmten Grenzwert übersteigt, entsteht ein signifikanter Übergang von Elektronen zwischen dem Spender (Anode - unedleres Metall) und dem Empfänger (Kathode - edleres Metall). Die Intensität dieser Elektronenbewegung (elektrischer Strom) ist umso höher, je größer die Potenzialdifferenz ist. Folglich ist die Korrosionsgeschwindigkeit umso höher, je weiter sich die beiden Materialien von der Edelkeits-Skala entfernen.

⁵⁷ Diese Korrosionsform wird auch Bimetallkorrosion genannt.

⁵⁸ Die Skala der thermodynamischen Edelkeit (oder Skala der Standard-Potenziale) ist die im Verhältnis zur Referenzelektrode von Wasserstoff gemessene Skala der Elektrodenpotenziale ($E_o = 0,00V$) bei 298K und 100kPa Druck, wenn alle Spezies, die am elektrochemischen Prozess teilhaben, eine einheitliche Aktivität aufweisen.

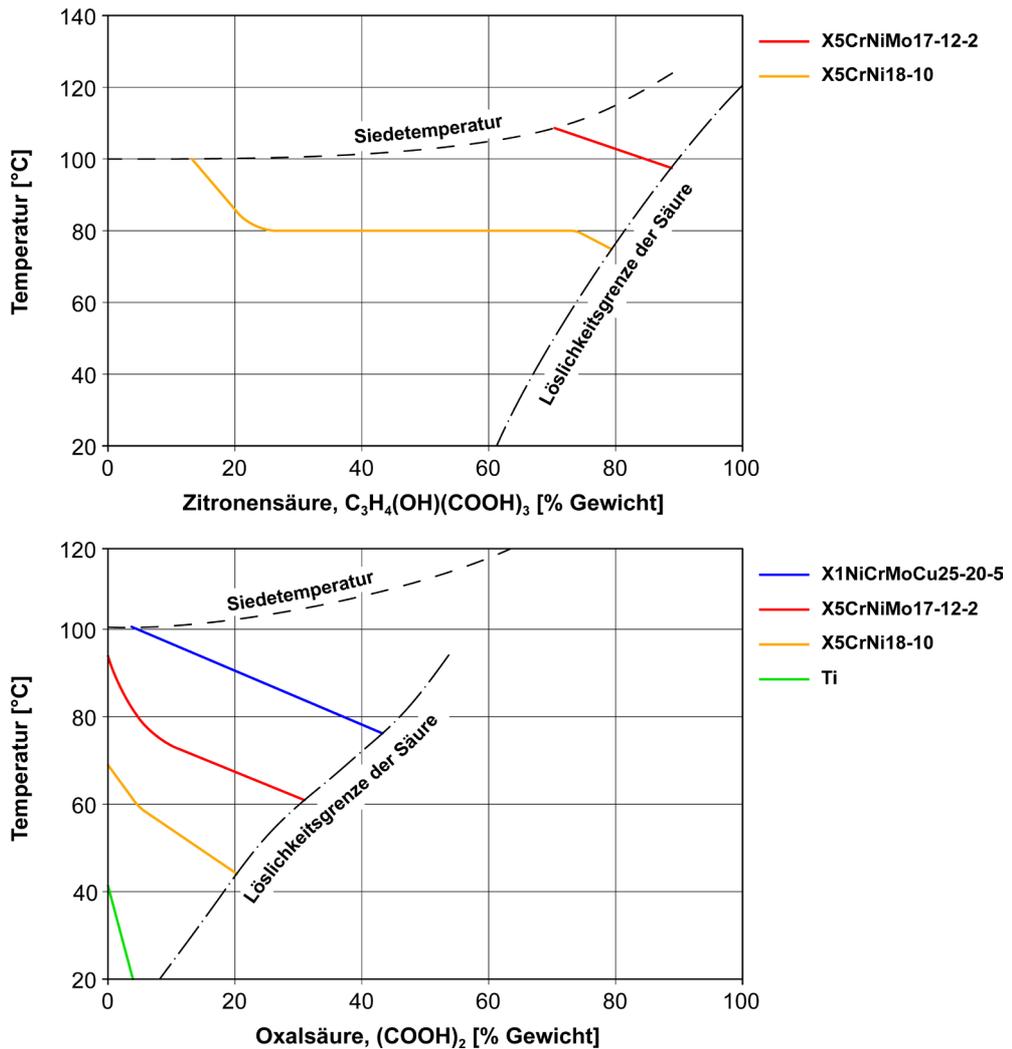


Abbildung 57 – Isokorrosionskurven (0,1mm/Jahr) für einige nichtrostende Stähle in (a) Zitronensäure und (b) Oxalsäure; die gestrichelte Kurve gibt den Siedepunkt an [aus Outokumpu 2009].

Ein weiterer relevanter Aspekt, der die Erscheinung der galvanischen Korrosion beeinflusst, ist das Verhältnis zwischen den Flächen der beiden in Kontakt stehenden Materialien. Die Korrosionsgeschwindigkeit nimmt zu, je größer das Verhältnis zwischen der Fläche des kathodischen (edleren) Bereichs und der Fläche des anodischen (unedleren) Bereichs in der Umgebung ist.

Um in der Praxis zu beurteilen, ob die Bedingungen für den galvanischen Kontakt zwischen zwei Metallen/ Metalllegierungen Probleme verursachen können, soll besser nicht auf die Skalen der elektrischen Standardpotenziale Bezug genommen werden, da große Unterschiede im Verhalten desselben Materials in verschiedenen korrosiven Umgebungen bestehen (und manchmal auch in derselben Umgebung) und da das elektrochemische System in einer realen Umgebung niemals wirklich ausgeglichen ist. Daher verwendet man

gewöhnlich die so genannte praktische Edelkeits-Skala in Meerwasser (Abbildung 59), das ist eine unter solchen Bedingungen gemessene Skala der Potenziale, die annähernd den echten Betriebsbedingungen entsprechen.

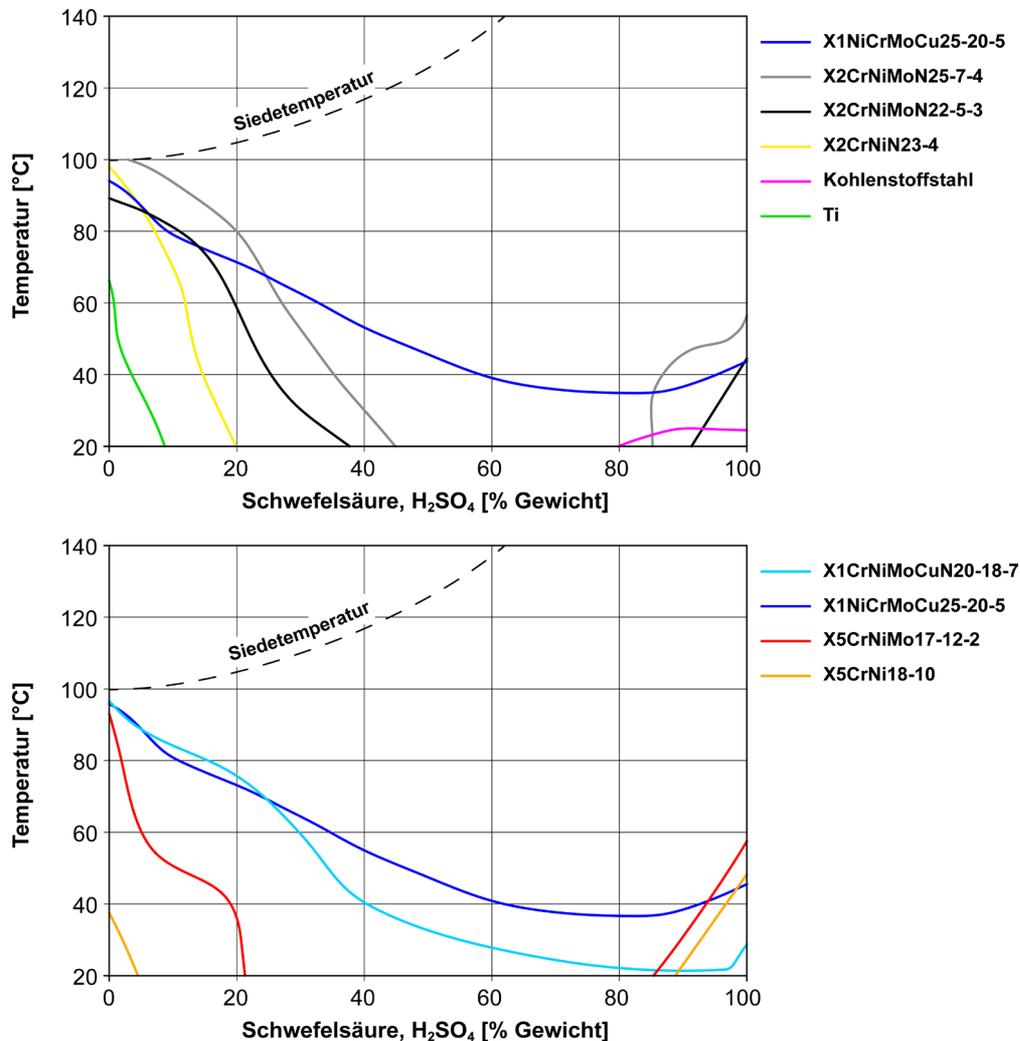


Abbildung 58 – Isokorrosionskurven (0,1mm/Jahr) für einige nichtrostende Stähle in Schwefelsäure; die gestrichelte Kurve gibt den Siedepunkt an [aus Outokumpu 2009].

Ein typisches Beispiel für die galvanische Korrosion kann auf (verzinkten) Kohlenstahlblechen und auf Blechen aus Aluminiumlegierung auftreten, die mit Befestigungselementen aus nichtrostendem Stahl in Verbindung stehen und in einer Meeresumgebung belüfteten wässrigen Lösungen oder schwach aggressiven Umgebungen ausgesetzt sind (Abbildung 60). Weitaus schwieriger wäre die gegenteilige Situation, d.h. Bleche aus nichtrostendem Stahl, die mit Nieten aus Kohlestahl oder verzinktem Stahl befestigt sind. In diesem zweiten Fall würde außer dem Edelkeitsunterschied zwischen den beiden Werkstoffen das Verhältnis zwischen den Flächen einen negativen Einfluss gänzlich zugunsten des nichtrostenden Stahls ausüben.

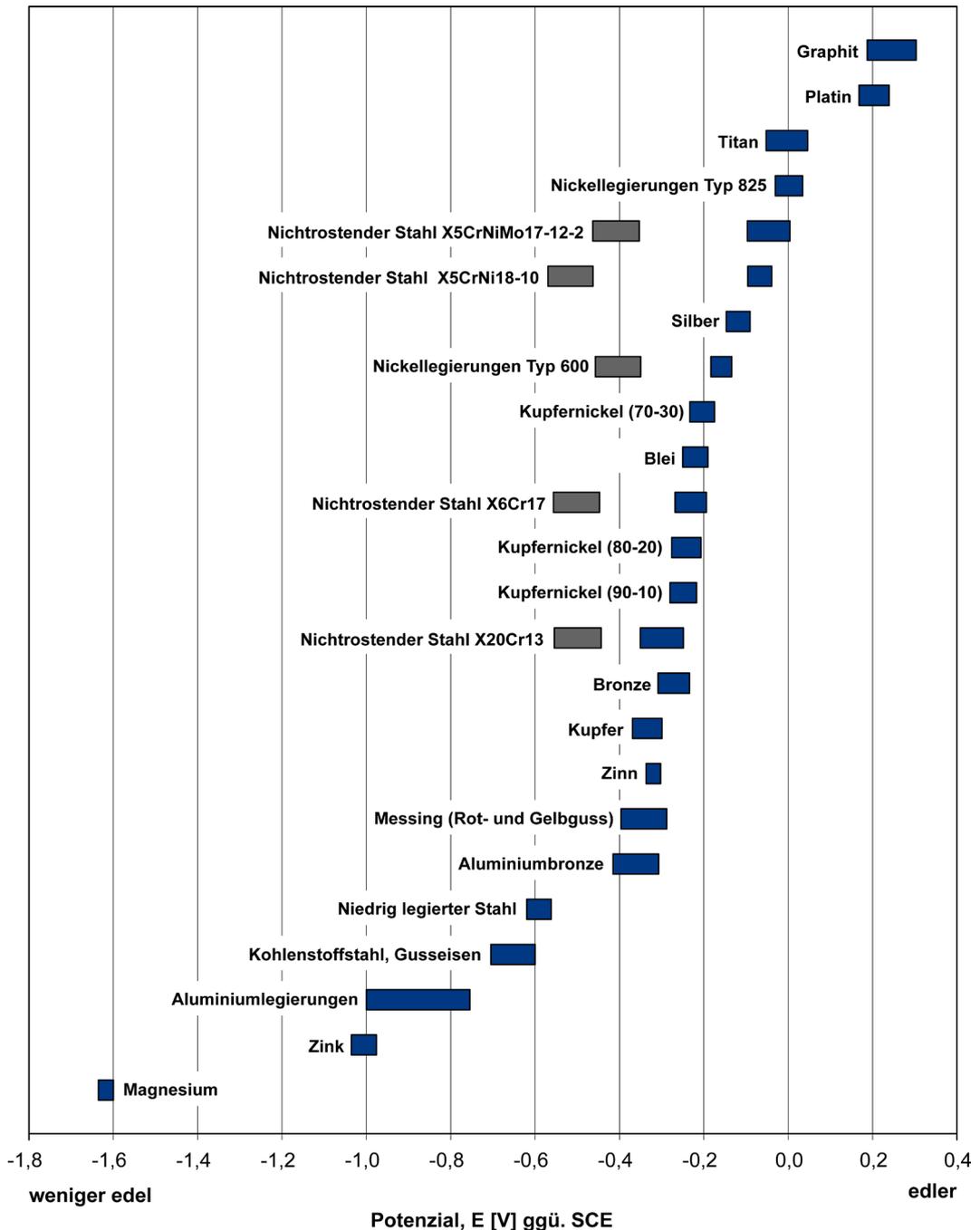


Abbildung 59 – Praktische Edelkeits-Skala in Meerwasser [ASM-H.13 1992].

Die korrekte Lösung zur Vermeidung der Kontaktkorrosion ist die Verhinderung des "elektrischen Kontakts" (d.h. der direkten Berührung mit elektronischer Kontinuität) von Metallwerkstoffen mit unterschiedlicher Edelkeit oder, sollte dies nicht möglich sein, die elektrische Isolierung der Teile (Abbildung 61).

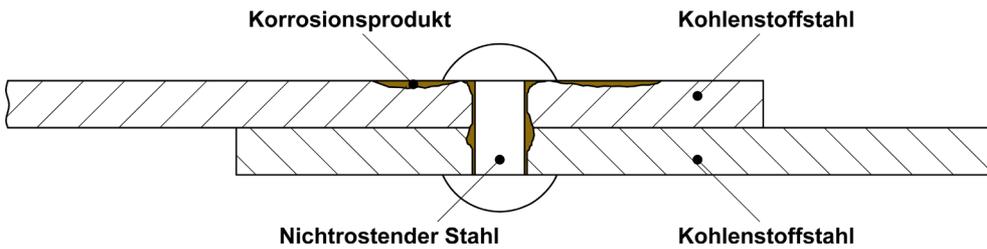


Abbildung 60 – Galvanische Korrosion eines Kohlestahlblechs mit Befestigungselementen aus nichtrostendem Stahl.

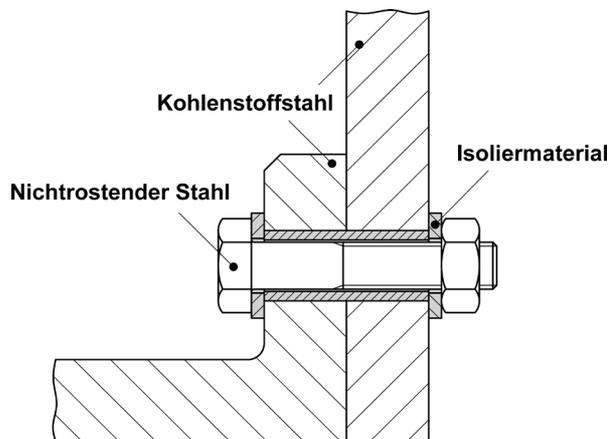


Abbildung 61 – Elektrische Isolierung durch ein nicht leitendes Material zwischen zwei Blechen und dem Verbindungsbolzen.

Eine besondere Form der galvanischen Korrosion ist die Korrosion durch Oberflächenkontamination. Die Veränderung tritt dann ein, wenn die Oberfläche des nichtrostenden Stahls durch Fremdkörper wie Eisenstaub "verschmutzt" wird, die beim Schleifen unlegierter Stähle typischerweise auftreten. Die Teile, die sich an der Oberfläche ansetzen, können in auch nur schwach aggressiver Umgebung die Voraussetzung für lokale Korrosionsangriffe bilden. Auf der Oberfläche können Flecken (rostfarben bei Eisenkontamination, weißlich bei Kontamination durch Aluminium oder Zink) als Folge der schnellen Oxidation des Kontaminanten (Stahl, Aluminium oder Zink) und nicht, wie fälschlich angenommen, des nichtrostenden Stahls auftreten. In extremen Situationen kann der kontaminierende Stoff durch Behinderung der Passivierungserscheinung die Beschädigung des nichtrostenden Stahls verursachen und außerdem einen Bereich bilden, in dem die Voraussetzungen für die Auslösung anderer Korrosionsformen vorhanden sind. Als Abhilfe für das Problem müssen alle Bearbeitungs-, Schneid- und Handhabungsvorgänge an Halberzeugnissen und Fertigprodukten aus nichtrostendem Stahl mit großer Sorgfalt ausgeführt werden. Die Arbeitsmittel und Verpackungsmethoden (Wickler, Abwickler, Schneidsysteme, Scheren, Biegemaschinen,

Ketten, Seile, Umreifungsbänder usw.) müssen für die Berührung von nichtrostendem Stahl geeignet sein. Die Verwendung von Werkzeugen, die für die Verarbeitung anderer Werkstoffe eingesetzt worden sein können, ist absolut zu vermeiden.

Falls der Verdacht auf Oberflächenkontamination besteht, müssen die Fremdkörper durch chemische Passivierung unter Verwendung verdünnter Salpetersäurelösungen entfernt werden.

12.4 Lochfraßkorrosion oder *Pitting*

Pitting ist eine typische Erscheinung lokaler Korrosion nichtrostender Stähle, wodurch schwere durchdringende Schäden und gefährliche Lochbildungen an Bauteilen während ihres Einsatzes verursacht werden.

Typische Merkmale für *Pitting* sind das Auftreten von mehrfachen Hohlräumen mit begrenzten Maßen an der Oberfläche (daher die Bezeichnung Lochfraßkorrosion oder Nadelkopfkorrosion). Beim *Pitting* bilden sich stark in die Tiefe gehende Krater. Daher spricht man in diesen Fällen von Höhlen, Kratern usw. Das Ausmaß dieser Löcher an der Oberfläche ist eher gering, zwischen 0,1mm und 2mm; beim *Pitting* ist die Menge der Korrosionsprodukte stark begrenzt.

Das größte, mit dieser Korrosionserscheinung zusammenhängende Problem ist nicht so sehr der durch diese Veränderung verursachte Verlust an Masse, sondern vielmehr die Tatsache, dass die Beschädigung durch den Querschnitt des Bauteils in die Tiefe geht. Wenn das Beispiel eines Tanks aus nichtrostendem Stahl mit Lochfraßkorrosion betrachtet wird, kann es zu einer Durchbohrung des Behälters, zum Ausströmen der Prozessflüssigkeit und zum Betriebsausfall der Anlage kommen.

Die Lochfraßkorrosion hat unterschiedliche Erscheinungsbilder; in der Abbildung 62 sind einige typische Morphologien im Schnitt dargestellt, wie sie durch die amerikanische Norm ASTM G46 klassiert sind.

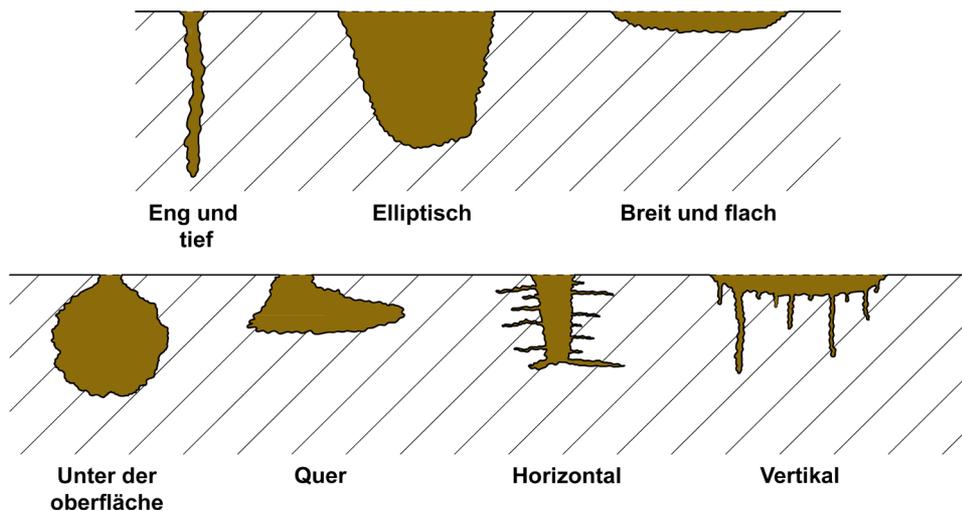


Abbildung 62 – Typische Morphologie der Lochfraßkorrosion oder *Pitting* [nach ASTM G46].

Pitting tritt an Werkstoffen mit aktivem Verhalten, wie Kohlenstoffstähle, und vor allem an Materialien auf, die wie nichtrostende Stähle⁵⁹ passivieren. Die Korrosion wird durch neutrale oder oxidierende Umgebungen verursacht, die den an der Werkstoffoberfläche vorhandenen Schutzfilm angreifen.

Eine typische Beschädigung nichtrostender Stähle durch *Pitting* erfolgt in chloridhaltigen wässrigen Lösungen, wie beispielsweise am Meer (Wasserlinie oder dem Salznebel ausgesetzte Bereiche).

Außer mit der Konzentration von Chloriden⁶⁰ sind die Parameter, die *Pitting* beeinflussen, mit dem Temperaturanstieg, der Säuerung des Elektrolyten und dem Auftreten anderer aggressiver Stoffe in der Umgebung (wie bei industriellen Atmosphären oder bei kontaminierten Prozessflüssigkeiten) verbunden.

Die Lochfraßkorrosion ist eine Erscheinung, die - sobald ausgelöst - fortschreitet, denn der Pit-Hohlraum zieht die Chloridionen durch die elektrophoretische Wirkung nach und nach an⁶¹ und der *pH*-Wert erhöht sich aufgrund der sauren Hydrolyse des Wassers⁶² (Abbildung 63).

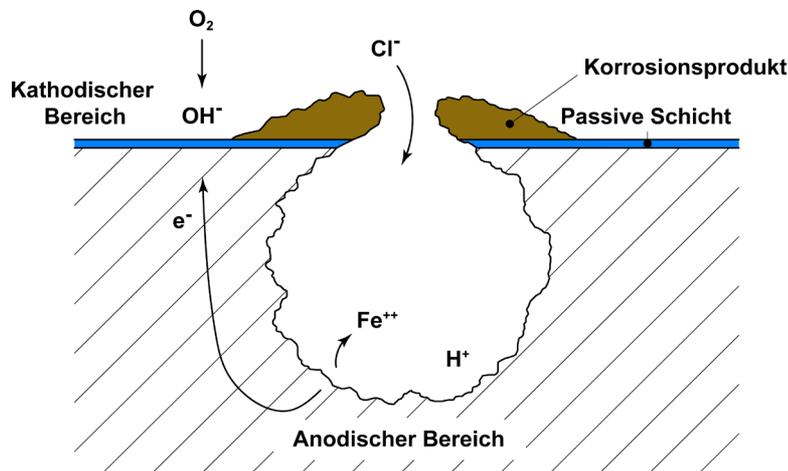


Abbildung 63 – Schematisierung des Beschädigungsmechanismus bei *Pitting*.

Vom elektrochemischen Standpunkt gesehen findet *Pitting* auch dann statt, wenn die Passivierungsbedingungen in der aktiv-passiven Kurve des nichtrostenden Stahls überschritten werden, d.h. wenn das Potenzial der kathodischen Reaktion größer ist als das Transpassivierungspotenzial E_t der anodischen Reaktion (Fall B4, Abbildung 50).

⁵⁹ Die Lochfraßkorrosion tritt allgemein auch an anderen Materialien auf, die passivieren, wie Aluminium und Aluminiumlegierungen oder Titan und Titanlegierungen.

⁶⁰ Bei den nichtrostenden Stählen tritt *Pitting* nicht nur im Kontakt mit wässrigen, durch Chloride kontaminierten Lösungen auf, sondern auch in Präsenz anderer Halogenide, wie Fluoride (F^-) und Iodide (I^-).

⁶¹ Die elektrophoretische Wirkung ist eine Erscheinung, bei der sich in Flüssigkeit getauchte, elektrisch geladene Teilchen (Ionen) aufgrund eines vom Anoden-Kathoden-Mikro paar erzeugten elektrischen Felds bewegen. Die Ionen bewegen sich bei positiver Ladung zur Kathode und bei negativer Ladung zur Anode. Im Fall der Lochfraßkorrosion werden die Cl^- Ionen zur anodischen Zone des Korrosionskraters bewegt.

⁶² Bei Metallionen und Wasser kann eine saure Hydrolyse mit Änderung des *pH*-Werts der Lösung auftreten, mit der Reaktion:
 $Fe^{+2} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$

Daher eignet sich das Transpassivierungspotenzial E_t , auch *Pitting*-Potenzial genannt, sehr gut als Parameter für die Bestimmung der Lochfraßkorrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle in gleicher Umgebung; je größer das *Pitting*-Potenzial, umso höher ist die Beständigkeit des Werkstoffs gegen diese Korrosionserscheinung.

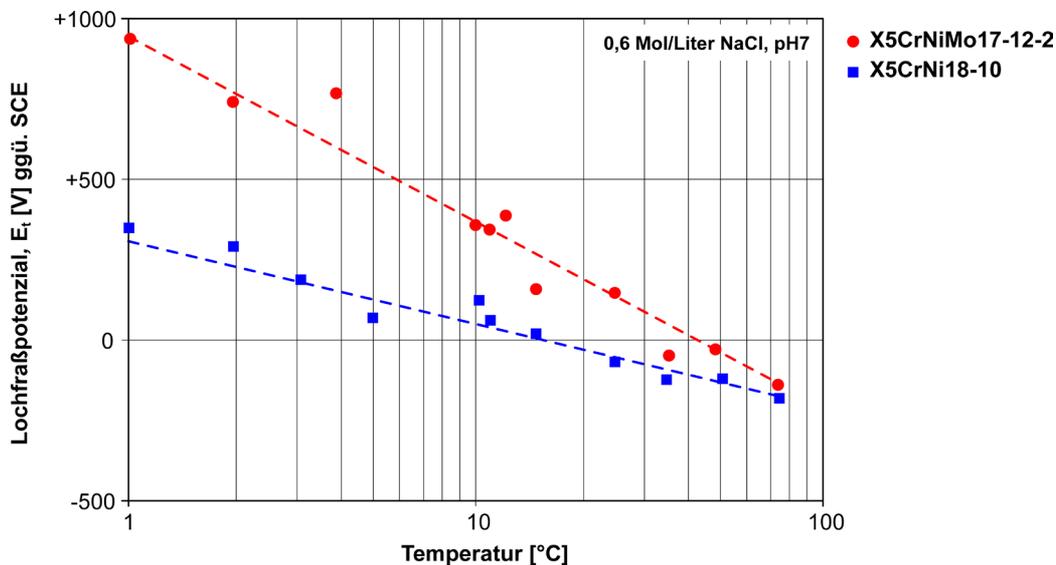


Abbildung 64 – Verlauf des *Pitting*-Potenzials in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur für nichtrostende austenitische Stähle EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNi17-12-2; wässrige Lösung 0,6M NaCl a pH 7 [Shirer 1994].

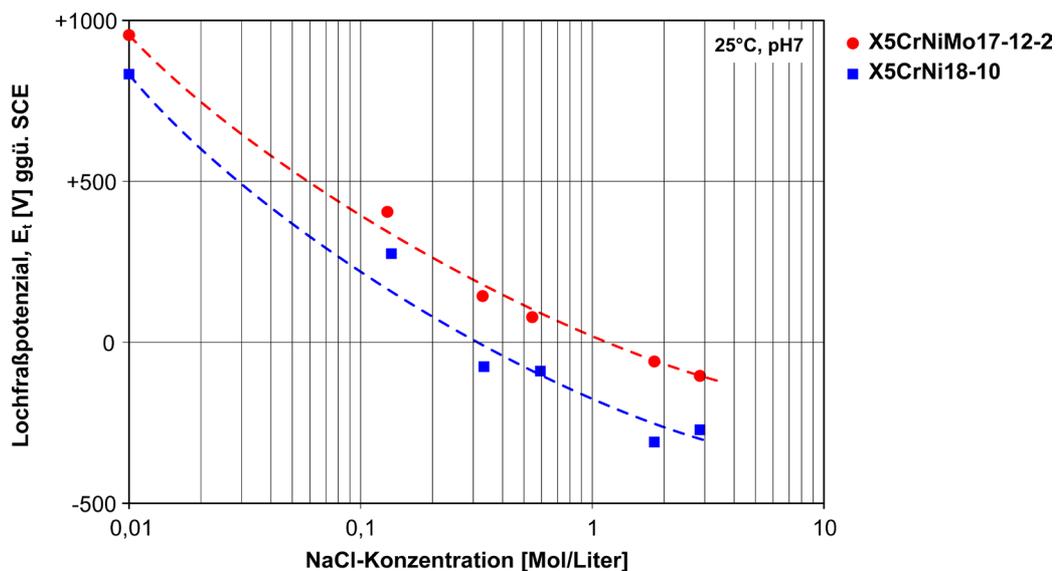


Abbildung 65 – Verlauf des *Pitting*-Potenzials in Abhängigkeit von der Konzentration der Chloride in der Lösung für nichtrostende austenitische Stähle EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNi17-12-2; wässrige Lösung NaCl mit pH 7 bei 25°C [Shirer 1994].

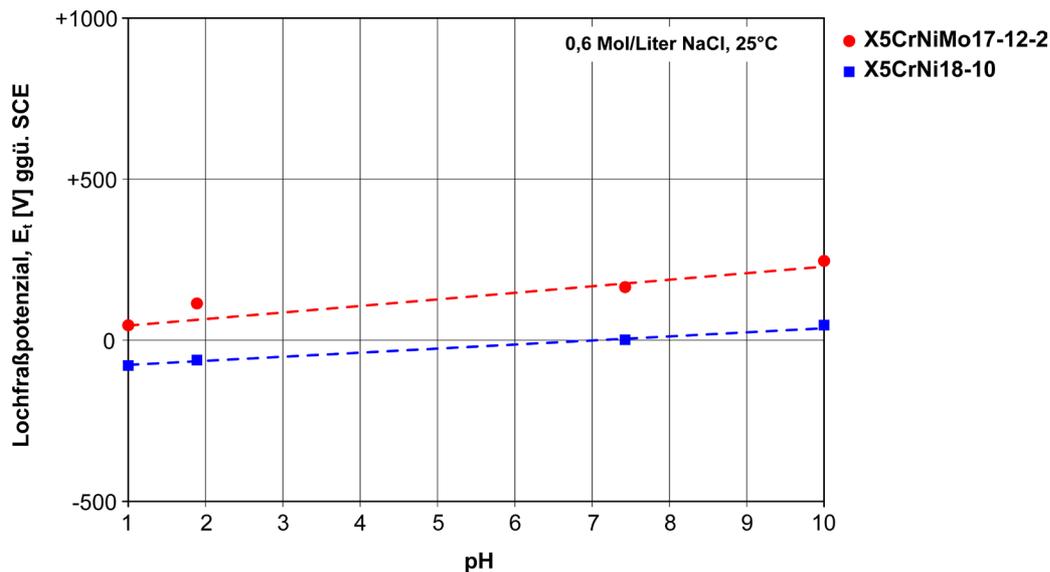


Abbildung 66 – Verlauf des *Pitting*-Potenzials in Abhängigkeit vom *pH*-Wert der Lösung für nichtrostende austenitische Stähle EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNi17-12-2; wässrige Lösung 0,6M NaCl bei 25°C [Shirer 1994].

Es wird als Beispiel auf die Abbildungen 64-66 verwiesen, die den Verlauf des *Pitting*-Potenzials bei einigen allgemein verwendeten nichtrostenden Stählen bei der Änderung der Temperatur, der Chloridkonzentration und des *pH*-Werts darstellen.

Die Beständigkeit gegen *Pitting* kann anhand der chemischen Zusammensetzung der Stähle bestimmt werden, ohne Versuche durchführen zu müssen, denn es ist bekannt, dass Elemente wie Chrom, Molybdän und Stickstoff die Ausdehnung des passiven Felds bewirken (durch Erhöhung des Transpassivierungspotenzials E_i). In diesem Zusammenhang wurde versuchsweise ein *PREN* (*Pitting Resistance Equivalent Number*) genannter Parameter mit der folgenden Formel für die Beschreibung der Korrosionserscheinung bestimmt, der direkt mit der chemischen Analyse des Materials zusammenhängt⁶³:

$$PREN = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$$

Dieser Index dient zur Einteilung der verschiedenen nichtrostenden Stahlarten hinsichtlich der Lochfraßkorrosionsbeständigkeit (Abbildung 67): je höher der *PREN*-Wert, umso höher ist die Korrosionsfestigkeit des Stahls. Zusätzlich zum Diagramm in Abbildung 67 soll auch die grafische Darstellung der Abbildung 68 beachtet werden, womit der Leser auf die stark veränderliche Korrelation zwischen *PREN* und *Pitting*-Potenzial und vor allem der *PREN*-Werte > 30 aufmerksam gemacht wird. Es ist daher zu beachten, dass sich der *PREN*-Index zwar leicht errechnen lässt, aber nur eine Qualitätsbestimmung der nichtrostenden Stähle ermöglicht und außerdem nur für die Lochfraßkorrosion gilt.

⁶³ Die *PREN*-Formel ist nicht eindeutig: Es wurden verschiedene Multiplikationskoeffizienten vorgeschlagen, besonders für Molybdän und Stickstoff. Bei Molybdän kann sowohl 3 als auch 3,3 verwendet werden; bei Stickstoff kann der Koeffizient 13, 16, 27 oder 30 verwendet werden. Die hier beschriebene Gleichung wird am häufigsten verwendet.

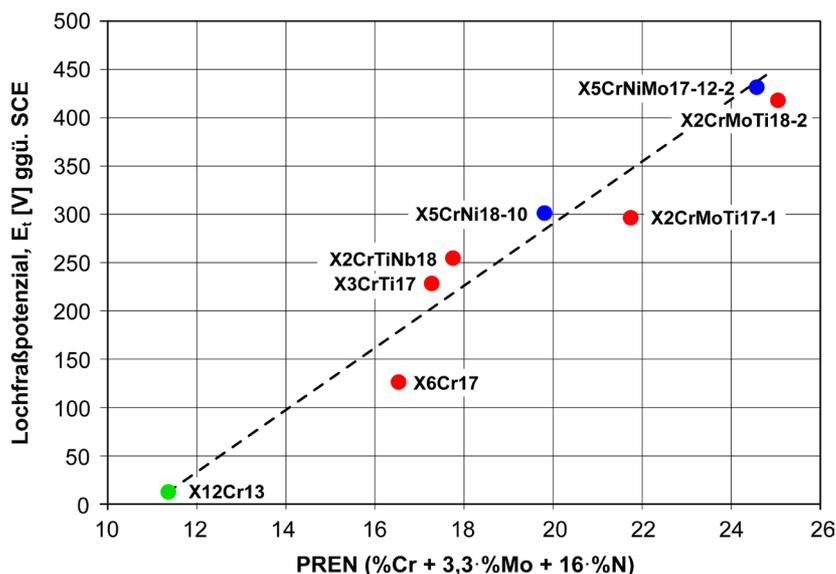


Abbildung 67 – Verlauf des *Pitting*-Potenzials je nach *PREN*-Wert für einige nichtrostende Stähle, wässrige Lösung 0,5M NaCl bei 50°C und *pH*-Wert 6,6 [ArcelorMittal 2010].

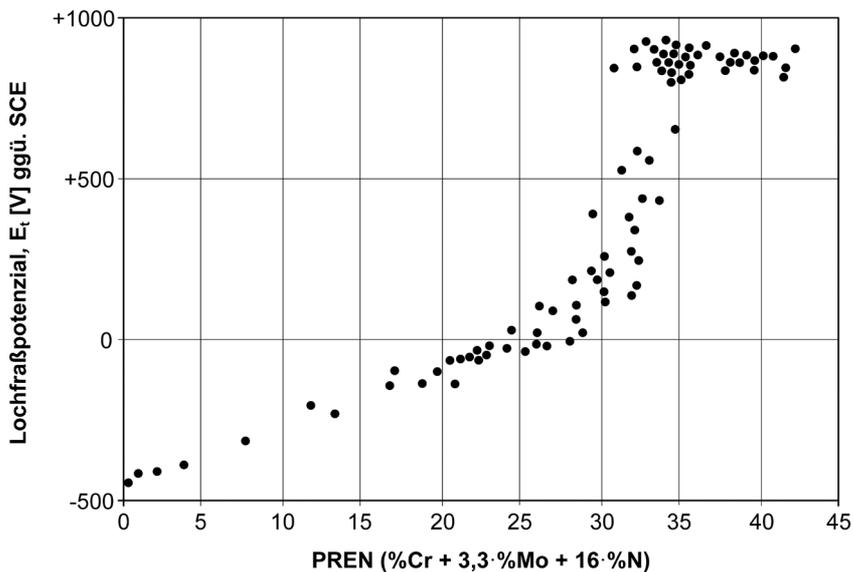


Abbildung 68 – Verlauf des *Pitting*-Potenzials in Abhängigkeit vom *PREN* in wässriger Lösung 0,5M NaCl bei 50°C mit *pH*-Wert 6,6; Eisenlegierungen mit Cr = 0,021-28% Ni = 0,22-20,39% Mo = 0,01-4,23% N = 0,01-0,455% Mn = 0,22-4,53% Si = 0,13-0,71% [Shirer 1994].

Die Neigung eines nichtrostenden Stahls zu *Pitting*-Erscheinungen kann auch durch Standard-Laboruntersuchungen bestimmt werden. Ein typisches Beispiel wird von der amerikanischen Norm ASTM G48 - 2003 (*Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*) genannt, womit die Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur klassiert werden, bei der die Lochfraßkorrosion auftritt.

Bei der Untersuchung wird die Probe in eine wässrige Eisenchloridlösung⁶⁴ getaucht. Bei progressiver Temperaturerhöhung wird versuchsweise der Grenzwert bestimmt, bei der *Pitting* auftritt. Dieser als Critical *Pitting* Temperature (CPT) bezeichnete Grenzwert kann als Index für die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs verwendet werden (siehe Abbildung 69).

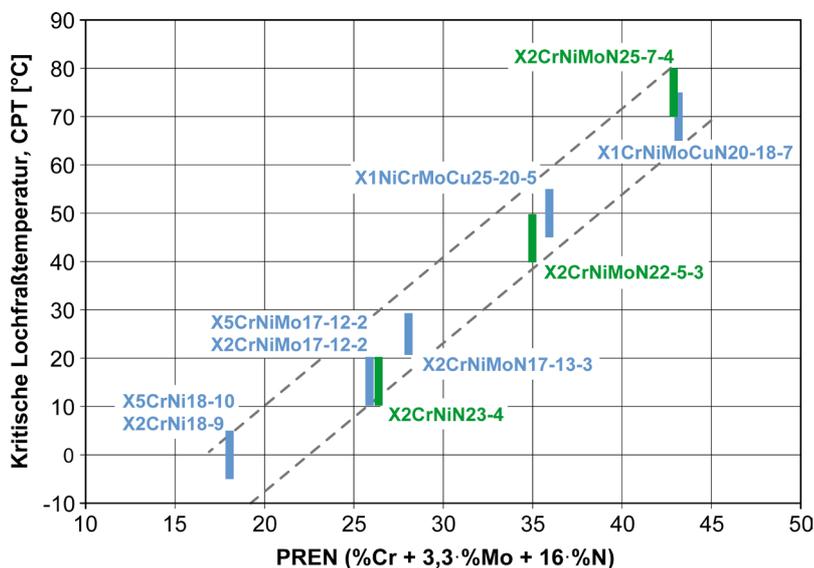


Abbildung 69 – Verlauf der kritischen *Pitting*-Temperatur nach ASTM G48 in Abhängigkeit von *PREN* für einige nichtrostende austenitische und austenitisch-ferritischen Stähle.

Für alle Morphologien durch lokalen Angriff und somit auch für *Pitting* gilt, dass diese Erscheinung besser verhütet als verhindert werden soll. Daher muss das zu verwendende Material in Bezug auf die Umgebung und auf die Rahmenbedingungen (Temperatur, *pH* -Wert, Schadstoffe, Konzentration von Chloriden, Bewegung-Stagnation usw.) mit großer Sorgfalt ausgewählt werden.

12.5 Spaltkorrosion oder *Crevice*

Crevice (oder Spaltkorrosion) ist eine weitere Form der lokalen Aggression, die bei nichtrostenden Stählen oft auftritt, wenn in Zwischenräume, Spalte, Verkrustungen, Anlagerungen und geometrische Diskontinuität vorhanden sind, in denen sich der Elektrolyt (meistens Wasser) aufstaut.

⁶⁴ Eisenchlorid $FeCl_3$ ist Eisensalz (III) der Salzsäure. Es ist wasserlöslich (Löslichkeit 920g/Liter bei 20°C), für unlegierte und Spezialstähle stark korrosiv.

Crevice bildet sich typischerweise an Dichtungen geflanschter Rohrleitungen oder in den Kontaktzonen zwischen verbolzten oder vernieteten Blechen (Abbildung 70). Ähnliche Situationen können an punktgeschweißten Blechen für Automobilkarossen auftreten, an lichtbogengeschweißten Verbindungsstellen bei unvollständiger Penetration, zwischen den Litzen von Metallseilen, unterhalb von Schmierungsfilmen wie Graphit oder Molybdändisulfid, auf Flächen mit Teflon- oder Polyethylenbändern.

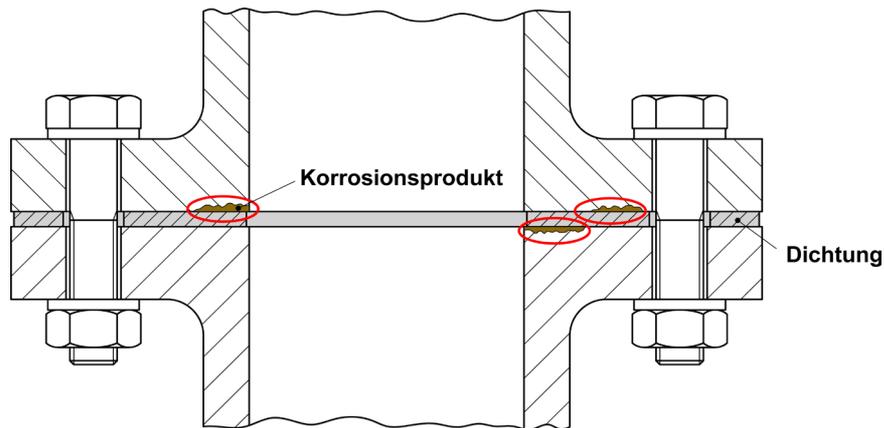


Abbildung 70 – Schematische Darstellung einer konstruktiven Lösung, die eine Spaltkorrosion verursachen kann.

Bei geometrischer Diskontinuität entsteht ein Makropaar wegen unterschiedlicher Belüftung des Zwischenraums, d.h. des anodischen Bereichs, wo die Sauerstoffverbreitung begrenzt ist, und der umliegenden metallischen Masse, die den kathodischen Bereich darstellt, in dem die Sauerstoffsättigung gewährleistet ist (Abbildung 71). Es soll darauf hingewiesen werden, dass in den Spalten die gleiche Kritizität auftritt wie in einem Pit bei Lochfraßkorrosion: progressiver Sauerstoffverbrauch, Anhäufung positiver Metallionen, Bewegung von Chloridionen durch die elektrophoretische Wirkung und saure Hydrolyse mit Senkung des pH-Werts (vergleiche dazu Abbildung 71 mit Abbildung 63).

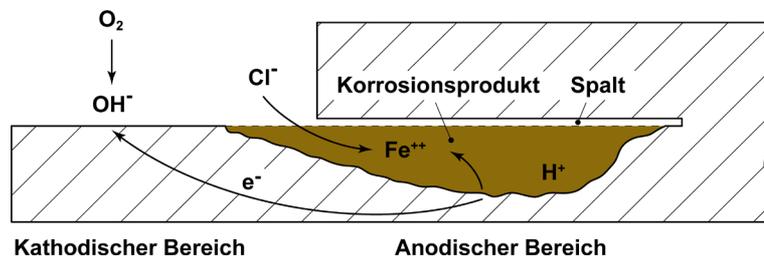


Abbildung 71 – Schematisierung der Spaltkorrosion oder *Crevice*.

Durch die Analogie zwischen den beiden Veränderungsmechanismen ist die gleiche Klassifizierung der nichtrostenden Stähle bei *Pitting* und *Crevice* möglich. Je besser das Verhalten des Materials bei Lochfraßkorrosion ist, desto besser ist auch seine Reaktion bei Spaltkorrosion.

Der *PREN*-Wert kann daher eine gute Hilfe für die richtige Auswahl eines nichtrostenden Stahls auch im Hinblick auf die Spaltkorrosion sein.

Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass bei gleichen Werkstoffen und Umgebungsbedingungen Spaltkorrosionserscheinungen leichter auftreten als *Pitting*. Während der Hohlraum beim *Pitting* durch den chemischen Angriff der Umgebung erst entstehen muss, ist der "Hohlraum" beim *Crevice* wegen geometrischer Diskontinuität bereits im Bauteil vorhanden. *Crevice* ist daher viel kritischer als *Pitting*!

Ein weiterer wichtiger Parameter, der die Beschädigung auslöst, ist die Größe des Spalts, in dem sich die Flüssigkeit aufstauen kann. Oberhalb eines bestimmten Grenzwerts kann der Elektrolyt frei fließen, ohne Probleme zu verursachen, während unterhalb des Grenzwerts die Aufstauung und die Auslösung der Spaltkorrosion gefördert wird (Abbildung 72).

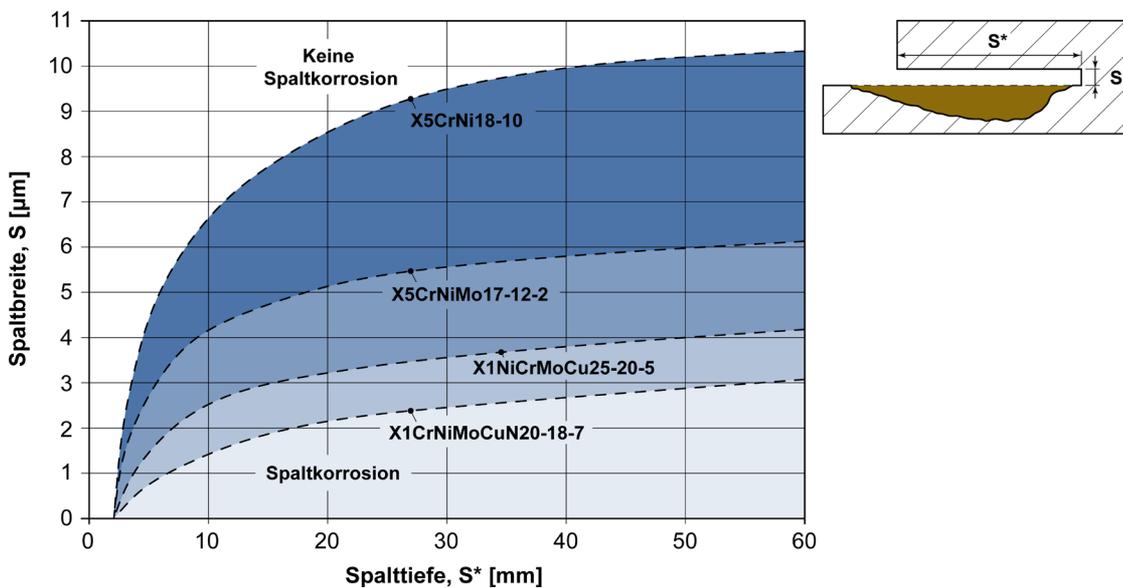


Abbildung 72 – Geometrische Eigenschaften der Spalte, die in Abhängigkeit vom verwendeten nichtrostenden Stahl zu *Crevice* führen können [Sedriks 1996].

Wie aus den obigen Ausführungen klar hervorgeht, muss der Systemplanung große Bedeutung beigemessen werden, um Spalte, Risse, Verkrustungen oder allgemein das Auftreten möglicher Aggressionspunkte am nichtrostenden Stahl zu vermeiden.

Eine besondere Form der Spaltkorrosion ist die Korrosion durch Ablagerung. Diese Korrosion tritt bei der Anhäufung und/oder Ablagerung von Kalk auf (wie an Rohrleitungen in Haustechnikanlagen, durch die sehr kalkhaltiges Wasser fließt). In der Nähe oder unterhalb dieser Ablagerung entstehen "verstopfte Zellen" mit Bildung von Anoden-Katoden-Makropaaaren und Korrosionserscheinungen, die durch die gleichen Mechanismen wie bei der Spaltkorrosion gekennzeichnet sind (Abbildung 73).

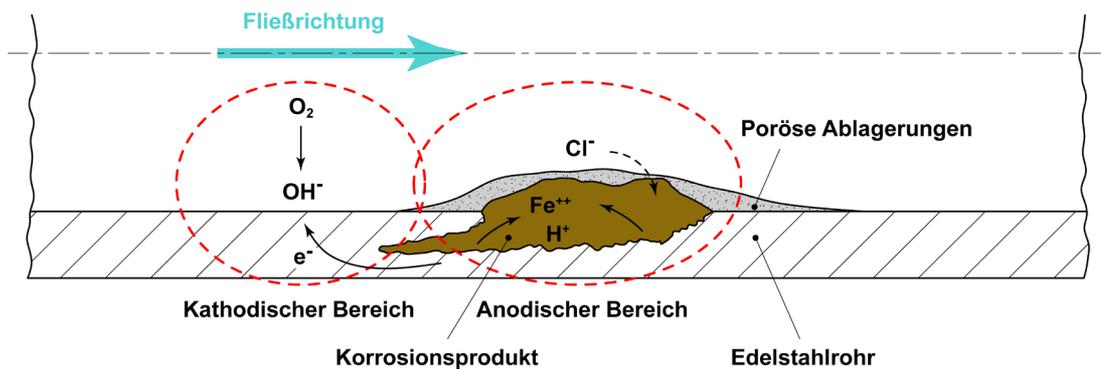


Abbildung 73 – Schematisierung einer Korrosionserscheinung durch Ablagerung in einer Rohrleitung.

12.6 Intergranulare Korrosion

Die intergranulare oder interkristalline Korrosion ist eine Form der Umgebungskorrosion, verbunden mit einer diskontinuierlichen chemischen Zusammensetzung des Werkstoff-Mikrogefüges. Sie ist Symptom für die Bildung eines kontinuierlichen Kohlenstoffgitters oder intermetallischer Phasen, die in der Nähe der Korngrenze des nichtrostenden Stahls reich an Chrom oder Chrom/Molybdän sind (in diesem Zusammenhang wird auf die Abbildung 10 verwiesen).

Es handelt sich um einen lokalen Korrosionsmechanismus, der auch als "Sensibilisierung" bezeichnet wird und an vielen Familien nichtrostender Stähle auch in schwach aggressiven Umgebungen auftritt. Einige Autoren sprechen lieber von selektiver Korrosion, da die Aggression vorwiegend entlang der kristallinen Korngrenze auftritt.

Die Ursache für diese Veränderung ist die lokale Chrom- oder Chrom/Molybdän-Verarmung an der Korngrenze. Im Bauteil entwickelt sich die Korrosion in Form von einzelnen oder verzweigten Rissen, die den Korngrenzen genau dort "folgen", wo eine Ausscheidung der Karbide stattgefunden hat.

Dieses Problem wurde im Abschnitt 3.4 und in den verschiedenen Kapiteln über die einzelnen Familien der nichtrostenden Stähle ausführlich behandelt. Der Leser wird daher für nähere Angaben auf diese Kapitel verwiesen. Nachstehend sollen einige bereits angestellte Betrachtungen nochmals aufgenommen werden. Die Auflistung erfolgt ausgehend von den in der Industrie am meisten verwendeten Familien nichtrostender Stähle.

Bei den nichtrostenden Austenitstählen tritt die Sensibilisierung, das heißt die Karbidausscheidung, infolge einer verlängerten Exposition des Materials im kritischen Intervall zwischen 450°C und 900°C auf. Die Ursache für die so nachteilige Chrom-Verarmung an der Korngrenze lässt sich durch drei Faktoren erklären:

- Der Kohlenstoff kann eine gewisse Menge Chrom in Form von Karbiden "binden", und zwar ein Gewicht, das zirka 16-mal seiner Menge entspricht (Karbide vom Typ $Cr_{23}C_6$).
- Der Kohlenstoff verbreitet sich im Austenit viel schneller als Chrom und "fängt" daher eine weitaus größere Menge Chrom; das Chrom hat eine viel geringere Diffusivität als Kohlenstoff, daher verarmt es nur in der Nähe der Korngrenze.
- Die Karbide werden vorwiegend an der Korngrenze ausgeschieden, da dieser Bereich eine geringere atomare Dichte aufweist und die Keimbildung der ausgeschiedenen Stoffe gefördert wird.

Die nichtrostenden austenitischen Stähle mit Kohlenstoffanteilen über 0,03% sind bei Exposition im kritischen Temperaturintervall durch interkristalline Korrosion gefährdet. Dies kann beispielsweise während der Wärmebehandlung eines Halbfertigteils im Fall von ungeeigneten Betriebstemperaturen oder aufgrund von Schweißarbeiten stattfinden. Im letzteren Fall tritt diese Erscheinung typischerweise in der Nähe der Schweißnaht auf (thermisch veränderte Zone), die über längere Zeit dem kritischen Ausscheidungsintervall ausgesetzt worden ist (Abbildung 74).

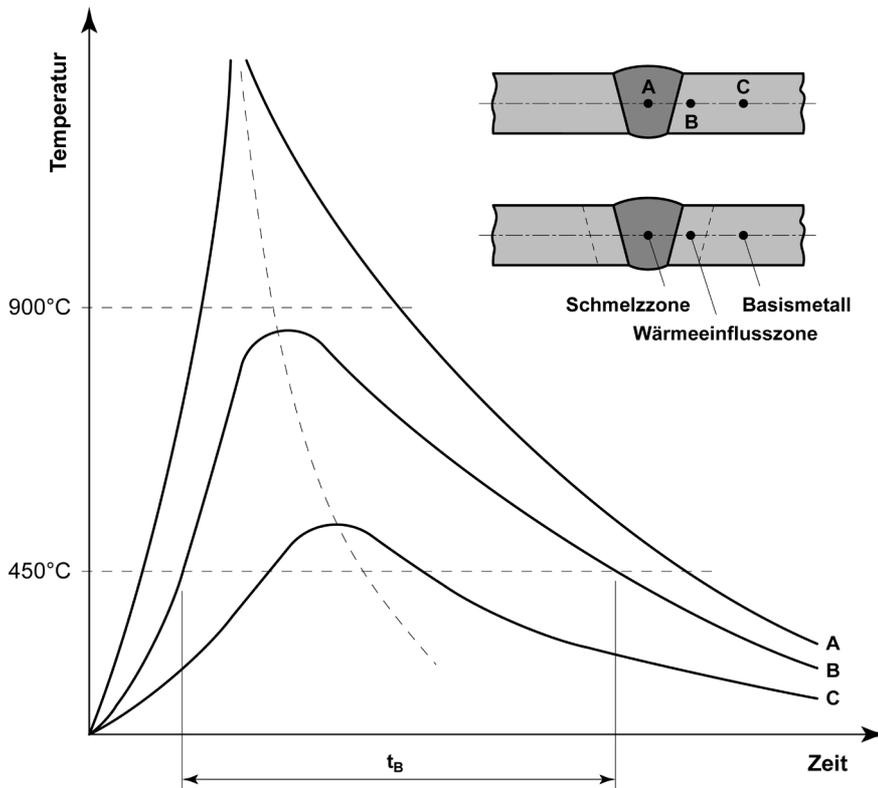


Abbildung 74 – Zeitabhängiger Temperaturverlauf einer Schweißverbindung. Die intergranulare Korrosion kann im Bereich B auftreten, der dem kritischen Intervall stärker ausgesetzt ist als A und C.

Elektrochemisch gesehen zeigt sich die Wirkung der Karbidausscheidung als Erhöhung der Stromdichte bei gleichem Potenzial (Abbildung 75). Daher kann je nach Umgebung und Sensibilisierungsgrad des Stahls eine unterschiedliche Kritizität auftreten.

Zur Abhilfe für dieses Problem, wie bereits im Kapitel 8 beschrieben, kann der Kohlenstoffanteil auf Werte unter 0,03% reduziert werden (nichtrostende austenitische Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt oder Low Carbon) oder dem Chrom können Stabilisierungselemente beigegeben werden, wie Titan oder Niob (nichtrostende stabilisierte Austenitstähle). Andernfalls kann eine Lösungsglühbehandlung mit 1050°C mit Abschrecken im Wasser nach dem Schweißen vorgesehen werden.

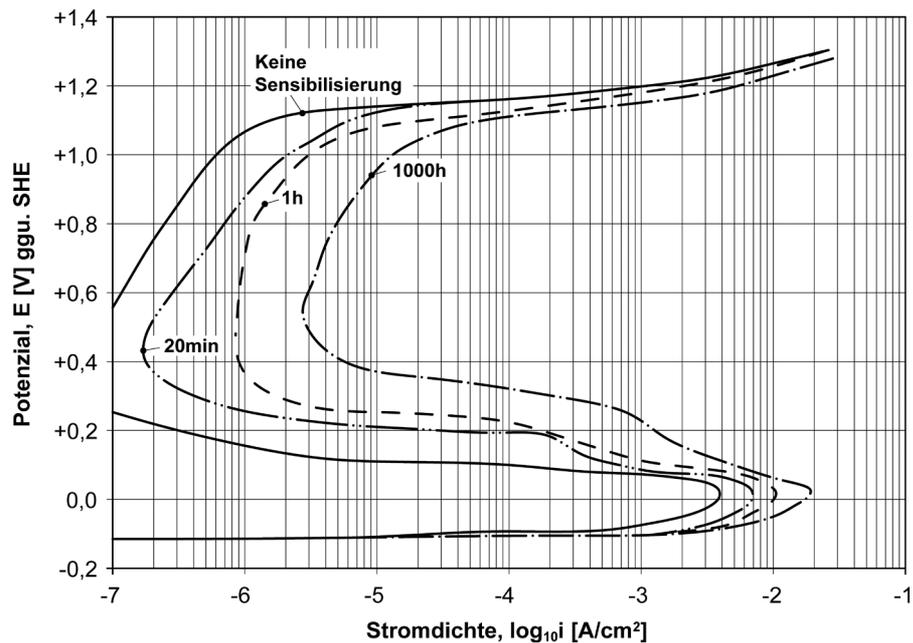


Abbildung 75 – Verlauf der potenziodynamischen Kurven eines nichtrostenden Stahls EN X5CrNi18-10 im gelösten Zustand und nach der Sensibilisierung bei 650°C mit unterschiedlichen Zeiten; wässrige Lösung 1M H_2SO_4 bei 90°C [Osozawa et al. 1966].

Auch bei den nichtrostenden ferritischen Stählen können Sensibilisierungsprobleme durch die Karbidbildung auftreten. Die kritischen Temperaturen sind niedriger als jene der nichtrostenden Austenitstähle und die Abscheidung erfolgt in kürzester Zeit (Abbildung 76). Zur Abhilfe für dieses Problem kann das Glühen des Halbfertigprodukts bei Temperaturen um 800°C erforderlich sein, was eine erneute Chromdiffusion in den verarmten Bereichen bewirkt. Andernfalls kann das Material beim Gießen mit Titan oder Niob stabilisiert werden, wie es bei den nichtrostenden Austenitstählen der Fall ist. Die Reduzierung des Kohlenstoffgehalts auf sehr niedrige Anteile ist keine akzeptable Lösung, da die Löslichkeit des Kohlenstoffs im kubisch-körperzentrierten Gitter von Ferrit äußerst begrenzt ist.

Wir kommen nun schließlich zu den nichtrostenden Dualphasenstählen. Diese Werkstoffe weisen im Vergleich zur Familie der nichtrostenden austenitischen Stähle und zu jener der ferritischen Stähle eine höhere Beständigkeit gegen die intergranulare Korrosion auf.

Die geringere Empfindlichkeit ist darauf zurückzuführen, dass sich die Chromkarbide bei den Duplexstählen an der Schnittstelle zwischen den Austenit- und den Ferritkörnern bilden. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von Chrom im Ferrit 100-150-mal höher ist als im Austenit, bereichern sich die vorhandenen Karbide vor allem auf Kosten des im Ferrit vorhandenen Chroms. Die dadurch entstehende Chromverarmung findet jedoch auf lange Sicht statt und verursacht keine starke Chromreduktion in der Nähe der Schnittstelle γ/α (gleicher Fall, wie in Abbildung 10a dargestellt).

Das Problem ist bei den nichtrostenden Dualphasenstählen vielmehr mit der Entstehung von Phasen, die reich an Chrom oder Chrom/Molybdän sind (Phasen σ , χ und *Laves*), oder mit der Versprödung bei 475°C verbunden, wie in der vorherigen Abbildung 41 dargestellt.

Für diese Familie nichtrostender Stähle ist keine Stabilisierung vorgesehen und bei Entstehung unerwünschter Phasen (wie beim Schweißen großer Querschnitte) ist eine Lösungsglüh-behandlung mit nachfolgendem Abschrecken im Wasser empfehlenswert.

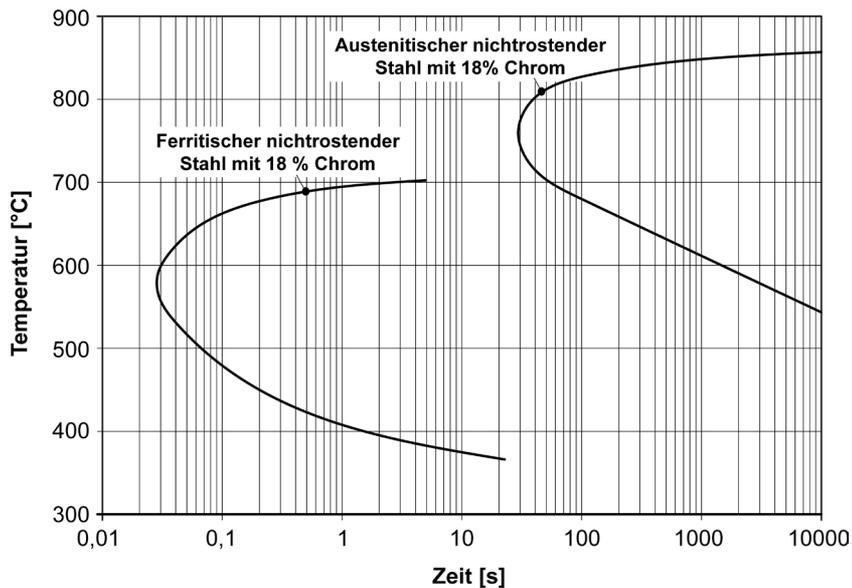


Abbildung 76 – Schematischer Verlauf der Sensibilisierungskurven nichtrostende ferritischer Stähle und nichtrostende austenitischer Stähle mit dem gleichen Chromgehalt [Cowan und Tedmon 1973].

12.7 Spannungskorrosion oder *Stress Corrosion Cracking* (SCC)

Die Spannungskorrosion ist eine weitere, sehr gefährliche Form lokaler Beschädigung, da sie in einer für nichtrostende Stähle nicht besonders aggressiver Umgebung auftritt. Sie hat generell sehr kurze Inkubations- und Ausbreitungszeiten (3 bis 12 Monate) und verursacht oft den Betriebsausfall des Bauteils oder der Anlage, da das Problem erst dann in Erscheinung tritt, wenn die Korrosion bereits fortgeschritten ist⁶⁵.

Die Spannungskorrosion tritt nur dann auf, wenn gleichzeitig drei Bedingungen vorhanden sind:

- nichtrostender Stahl mit spezifischer chemischer Zusammensetzung,
- eine bestimmte Korrosionsumgebung,
- eine mechanische Zugbeanspruchung über einem bestimmten Grenzwert⁶⁶.

⁶⁵ Dieses Problem zeigt sich bei vielen Werkstofffamilien: Es wird darauf hingewiesen, dass beispielsweise SCC an Kupferlegierungen in Ammoniakumgebungen auftritt, an Aluminiumlegierungen bei chloridhaltigen wässrigen Lösungen, an hochfesten Stählen in destilliertem Wasser.

⁶⁶ Die Zugspannungen können entweder durch äußere Kräfte ausgelöst werden, die auf das Bauteil einwirken, oder durch Restspannungen, die aufgrund früherer Bearbeitungen des Werkstoffs (Kaltsenken, Ziehen, Tiefziehen, Biegen, Schweißen usw.) noch vorhanden sind.

Das Zusammenwirken dieser drei Bedingungen ist kritisch, denn normalerweise verursachen die mechanische Beanspruchung und die Korrosionsumgebung einzeln betrachtet keine Probleme mechanischer Art oder mit der Korrosion zusammenhängende Probleme.

Außerdem muss die Temperatur über der Raumtemperatur liegen, denn die meisten Formen der Spannungskorrosion nichtrostender Stähle treten erst bei Temperaturen über 45°-50°C auf.

Bei Spannungskorrosion entstehen einfache oder verzweigte Risse, deren Ausbreitung intergranular (d.h. entlang der Korngrenze) oder transgranular (durch die Körner gehend) sein kann; manchmal erfolgt die Ausbreitung gemischt in beiden Formen

Gewöhnlich sind keine Korrosionsprodukte festzustellen und es kann daher vorkommen, dass die Risse fälschlicherweise auf Ursachen ausschließlich mechanischer Art zurückgeführt werden.

Eine mögliche Schematisierung der obigen Ausführungen ist in Abbildung 77 dargestellt.

In allen Veränderungsfällen, die nachstehend beschrieben werden, erfolgt die Verhütung von Spannungskorrosion durch Wechseln des mit der kritischen Umgebung in Verbindung stehenden Materials. Eine weitere, nur unter besonderen Bedingungen anwendbare Lösung ist die Reduzierung der mechanischen Spannungen, denen das Bauteil unterliegt, die Erhöhung der resistenten Querschnitte (mit folglich Reduzierung der Nennkräfte) und die Beseitigung von Eigenspannungen durch geeignete Wärmebehandlungen (Spannungsfreiglühen)⁶⁷.

Nicht an allen nichtrostenden Stählen tritt *Stress Corrosion Cracking* in jeder korrosiven Umgebung auf. Es gibt praktisch nur einige "Material-Umgebungsverbindungen", die für das Auftreten dieser Korrosionserscheinung kritisch sind.

Der häufigste Fall von SCC tritt an nichtrostenden austenitischen Stählen in Meerwasser oder in einer Salzlösung auf (auch bei sehr niedrigen Cl^- Konzentrationen⁶⁸). Bei Meerwasser-Wärmetauschern handelt es sich um typische Bauteile, die durch diese Veränderung gefährdet sind.

Bei mit Chloriden angereicherten Umgebungen sind die Risse durch Spannungskorrosion nichtrostender austenitischer Stähle meist transgranularer Art und werden sehr oft bei an der Oberfläche vorhandenen Pits ausgelöst. Diese Erscheinung wird bei Zunahme von Temperatur, Konzentration der Chloride und des aufgelösten Sauerstoffs verstärkt. Der kritische Grenzwert für die Beanspruchung liegt bei 70-90MPa, das ist ein Drittel der einheitlichen Zugspannung im gelösten Zustand. Über diesem Wert verschlechtert sich die Situation und die Bruchzeit wird bei zunehmender Belastung nach und nach geringer.

Die Spannungskorrosion nichtrostender austenitischer Stähle in chlorierten Umgebungen hängt davon ab, ob die Legierung Nickel enthält. Es wurde beobachtet, dass die schlechtesten Bedingungen bei einem Nickelanteil von zirka 8-10% eintreten, das sind die typischen Anteile der am häufigsten verwendeten nichtrostenden Stähle (Abbildung 78).

⁶⁷ Wenn die auf das Bauteil wirkenden mechanischen Beanspruchungen beeinflusst werden sollen, können auch mechanische Behandlungen wie das Kugelstrahlen durchgeführt werden, die Druckeigenspannung in das Material einleiten und dadurch gegen die Spannungskorrosion wirken.

⁶⁸ Einige Autoren geben die kritische Konzentration mit 10ppm Cl^- an; dieser Grenzwert darf nicht überschritten werden, um Spannungskorrosionsprobleme zu vermeiden.

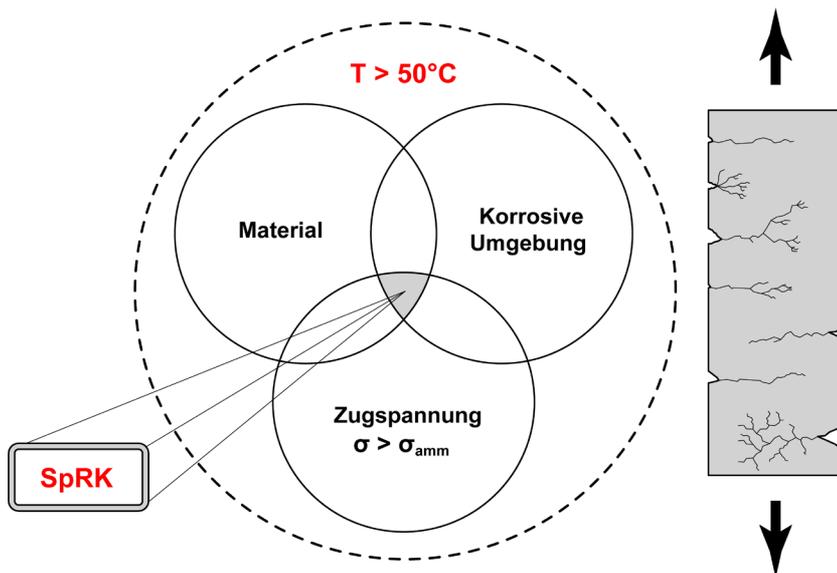


Abbildung 77 – Schematisierung der Erscheinung der Spannungskorrosion oder *Stress Corrosion Cracking*.

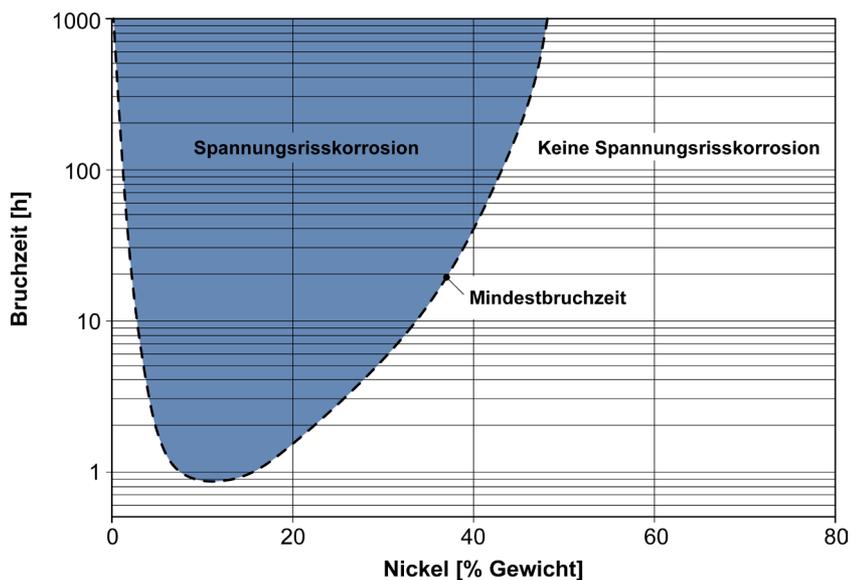


Abbildung 78 – Spannungskorrosion an Drähten aus nichtrostendem Stahl mit 18-20% Chrom, mit variablem Nickelanteil, in wässriger Lösung mit 42% Magnesiumchlorid bei 154°C [Copson 1956].

Wenn mehr als 40 Nickel oder kein Nickel enthalten ist, ist der Stahl gegen Spannungskorrosion weniger empfindlich. Aus diesem Grund ist das Problem an den Nickelbasis-Superlegierungen und an den gemeinen nichtrostenden ferritischen Stählen ohne Nickel praktisch nicht vorhanden⁶⁹.

⁶⁹ In chloridhaltigen Umgebungen kann SCC auch an nichtrostenden ferritischen Stählen auftreten, wenn eine Fällung von Karbiden und/oder versprödenden Phasen im Material stattgefunden hat, wie beispielsweise an Schweißverbindungen.

Nichtrostende Dualphasenstähle sind eine weitere Alternative im Meerwasser zu den nichtrostenden austenitischen Stählen. Dies ist auf die hohe Spannungskorrosionsfestigkeit der ferritischen Phase zurückzuführen, die in ihrem Mikrogefüge zu ca. 50% vorhanden ist (Abbildung 79).

Schließlich soll auf eine außergewöhnliche SCC-Kasuistik hingewiesen werden, die bei weit unter dem Grenzwert liegenden Temperaturen eintritt. Dieses Problem hat sich seit der Hälfte der 80-er Jahre des vorigen Jahrhunderts in Schwimmhallen deutlich gezeigt, entsteht bei ungefähr 30°C an Zugbolzen für Deckenabhängungen oder Stützelemente. In dieser Umgebung mit hoher Feuchtigkeit und hoher Konzentration von Chloriden und anderen schädlichen Stoffen wird die Veränderung beschleunigt und das Auftreten dieser Erscheinung begünstigt.

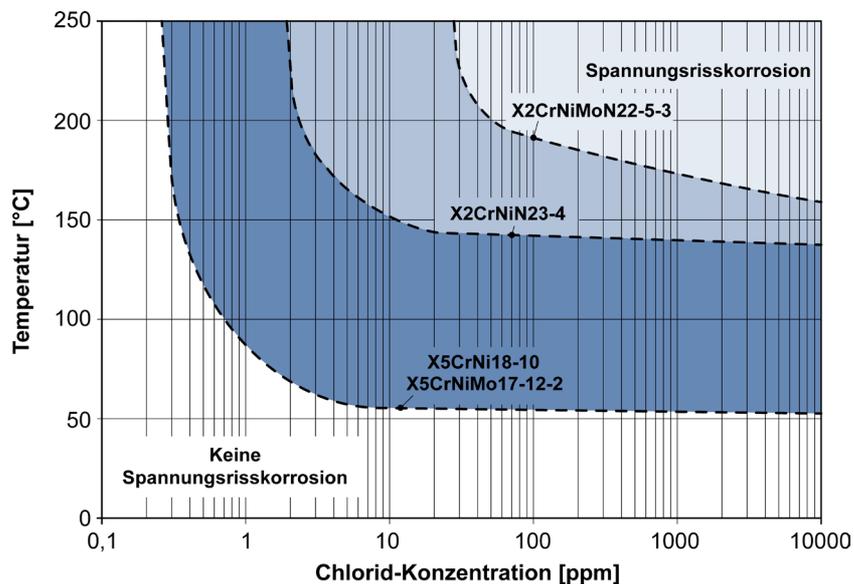


Abbildung 79 – Auswirkung von Temperatur und Konzentration gelöster Chloride auf die Spannungskorrosionsbeständigkeit einiger nichtrostender austenitischer und austenoferritischer Stähle [Sedriks 1996].

Für nichtrostende Stähle sind auch ätzende Lösungen (Lösungen mit hohem Anteil an Natrium- oder Kaliumhydroxid) kritisch, denn in einer solchen Umgebung kann das so genannte *Stress Corrosion Cracking* auftreten, aber auch - es soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden - *Pitting* oder die Korrosion im Allgemeinen. Die Erscheinung ist für nichtrostende austenitische Stähle typisch und tritt bei Temperaturen um 80°-100°C in belüfteten und unbelüfteten Lösungen mit verschiedenen *NaOH* -Konzentrationen auf (Abbildung 80). Bei der ätzenden Spannungskorrosion kann der Bruch transgranular, intergranular oder gemischt sein. Im Betriebsverhalten tritt eine Besserung bei Erhöhung des Nickelgehalts oder bei Verwendung nichtrostender austenoferritischer Stähle ein, auch wenn die vollkommene Beständigkeit gegen diese Erscheinung in beiden Fällen nicht garantiert werden kann.

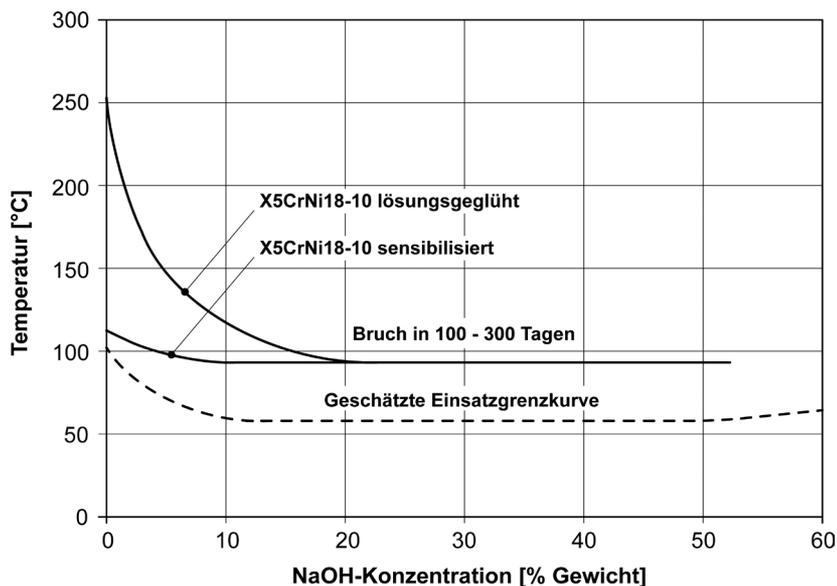


Abbildung 80 – Auswirkung der Temperatur und Konzentration von Natriumhydroxidlösungen (NaOH) auf die Spannungskorrosionsbeständigkeit von nichtrostendem austenitischem Stahl EN X5CrNi18-10 [Lacombe 1993].

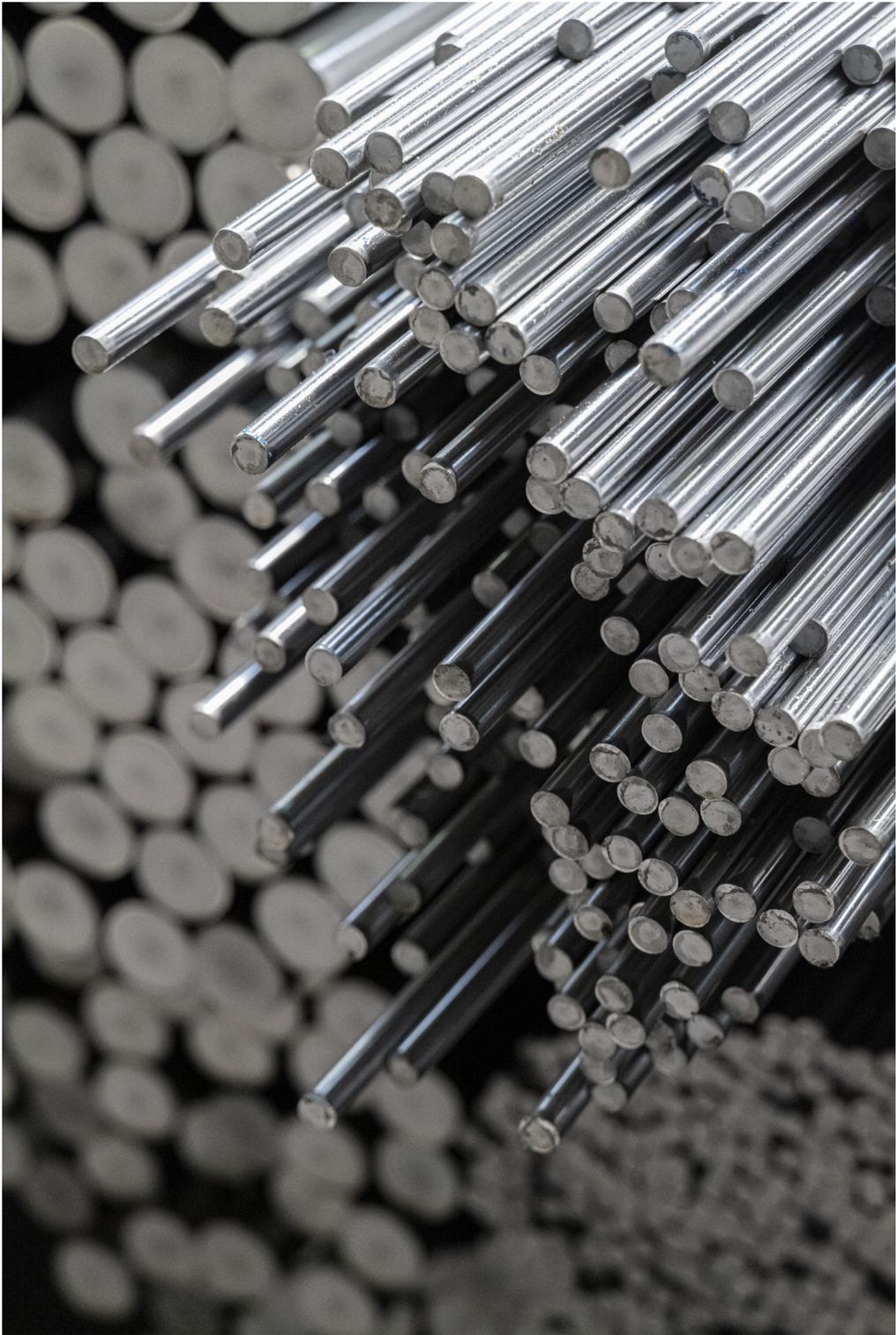
Eine letzte Kombination, die Spannungskorrosion verursacht, bezieht sich auf nichtrostende Stähle mit austenitischem, Duplex- oder martensitischem Gefüge im Kontakt mit Schwefelwasserstoff (H_2S).

Diese Form der Korrosion wird als *SSCC* (*Sulphide Stress Corrosion Cracking*) bezeichnet, ist aber eine Erscheinung der Wasserstoffversprödung⁷⁰. Ihre Kenntnis ist sehr wichtig für die Erdöl- und Erdgasgewinnung und -raffination. Die Wasserstoffversprödung entsteht durch die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Eisen. Dabei entstehen Sulfide und der atomare Wasserstoff (H^+), der leicht in das Stahlgitter eindringen und zur intergranularen Sprödigkeit führen kann. Außer Schwefelwasserstoff sind Chloridionen und die in der Lösung vorhandenen Ionen H^+ (wie es in sauren Umgebungen der Fall ist) die chemischen Spezies, die das Auftreten von *SSCC* begünstigen. Die kritischen Temperaturen liegen im Bereich von 60°-100°C.

Bei den austenitischen, martensitischen oder PH-martensitischen nichtrostenden Stählen hängt die Korrosion auch von der mechanischen Festigkeit des Materials ab. Nach den Normen NACE MR0175 / ISO 15156⁷¹ wird ein max. Härtegrenzwert 22HRC vorgeschrieben, damit der Stahl für diese Verwendungszwecke geeignet ist. Zur Abhilfe für dieses Problem ist oft die Verwendung nichtrostender Dualphasenstähle, nichtrostender super-austenitischer Stähle oder von Nickelbasislegierungen empfehlenswert.

⁷⁰ Wasserstoff im atomaren Zustand (als Ion H^+) ist ein sehr kleines Atom, dessen Diffusion im Kristallgitter bei geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen erfolgt und den Stahl besonders spröde macht.

⁷¹ Es handelt sich um die internationale Norm NACE MR0175/ISO15156 mit dem Titel *Petroleum and Natural Gas Industries - Materials for use in H_2S -containing Environments in Oil and Gas Production*.





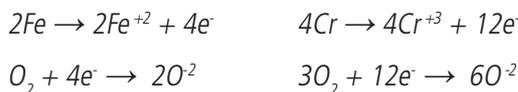
13. DIE HOCHTEMPERATURKORROSION NICHTTROTSTENDER STÄHLE⁷²

Die Hochtemperaturkorrosion ist eine Erscheinung, die dann eintritt, wenn die nichtrostenden Stähle durch heiße Gase chemisch angegriffen werden, wie es bei Bauteilen der Fall ist, die unter hoher Temperatur im Kontakt mit Luft, Sauerstoff, Kohlendioxid und heißem Dampf arbeiten. Korrosionserscheinungen mit ähnlicher Morphologie bilden sich bei reduzierender, aufkohlender, nitrierender oder schwefeliger Atmosphäre, bei Salzbadern oder geschmolzenen Metallen ($NaCl$, KCl , Na_2SO_4 , KCN , Zink, Aluminium, niedrigschmelzenden Metallen usw.). Da die Temperaturen, bei denen die genannten Erscheinungen auftreten, weit über der Raumtemperatur liegen ($T > 300^\circ C$), spricht man in diesen Fällen von Trocken- oder Hochtemperaturkorrosion. Typische Bauteile, die solchen Veränderungsformen ausgesetzt sind, sind Turbinen- oder Kompressorschaukeln, Brennkammern, chemische Reaktoren und Kernreaktoren, Heizkessel, Abgasrohre von Kraftfahrzeugen, Destilliersäulen für Erdölprodukte, Ausrüstungen für Industrieöfen oder Eisenhüttenanlagen.

Die bei hoher Temperatur auftretende Korrosion wird durch das Zusammenwirken von Gas und Metalllegierung verursacht und lässt sich als Summe einer Oxidationsreaktion und einer Reduktionsreaktion erklären, genau so, wie es bei der Feuchtkorrosion stattfindet.

Der Einfachheit halber soll hier die Hochtemperaturoxidation eines nichtrostenden Stahls betrachtet werden, d.h. was bei einer gemeinen Eisen-Chromlegierung passiert, die in Kontakt mit einer sauerstoffreichen Umgebung steht, wie beispielsweise die Kammer eines industriellen WärmebehandlungsOfens, der mit sehr heißer Luft arbeitet.

Die chemischen Spezies, die oxidieren, sind Eisen und Chrom, während der Sauerstoff reduziert. In diesem spezifischen Fall ergibt sich Folgendes:



daraus:



Die angegebenen Reaktionen stellen einen Sauerstoffreduktionsprozess dar, bei denen die Korrosion vorwiegend an der Schnittstelle zwischen Metall und Oxid auftritt, da die Eisen- und die Chromoxide sauerstoffdurchlässig sind (wenngleich mit verschiedenen Modalitäten). Eine mögliche Schematisierung der Hochtemperaturoxidation ist in der Abbildung 81 beschrieben.

Um das Verhalten eines gemeinen Metallwerkstoffs im Kontakt mit einer Oxidationsatmosphäre zu verstehen, ist es wichtig zu wissen, ob das auf der Bauteiloberfläche bildende Oxid spröde, porös und wenig schützend oder anhaftend und kompakt ist.

⁷² In diesem und den beiden nächsten Abschnitten sind Teile des Artikels von Boniardi M., Casaroli A., Tagliabue C., *Fenomeni di danneggiamento dei materiali metallici dovuti all'esercizio (Failure Analysis)*, in AA.VV., *Le Prove non Distruttive*, Vol. 1, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano 2013 übernommen.

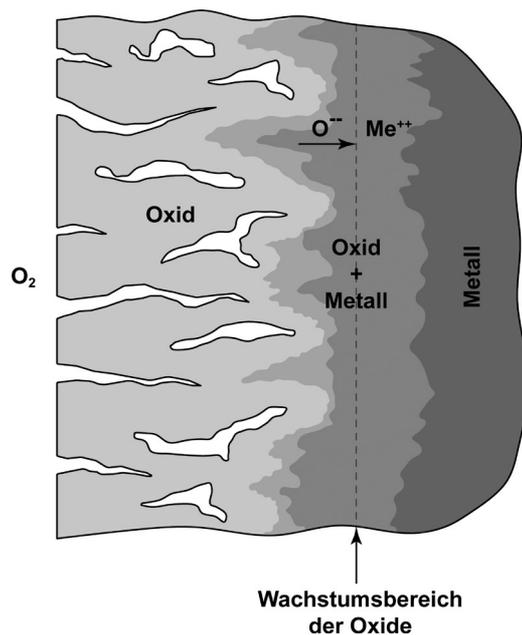


Abbildung 81 – Schematisierung der Oxidationserscheinung auf einer Oberfläche aus nichtrostendem Stahl, die mit einem heißen oxidierenden Gas in Kontakt steht.

Im ersten Fall schreitet die Veränderung schnell voran, da die Metallmasse dem Angriff ständig ausgesetzt ist. Im zweiten Fall hingegen entsteht eine Barriere, die den Kontakt des Substrats mit dem Sauerstoff oder anderen schädlichen Stoffen verhindert, wodurch die Beschädigung des Bauteils während des Betriebs drastisch reduziert wird. Genau dies findet bei den in der Industrie eingesetzten Legierungen statt.

Bei unlegierten Stählen bildet sich ausschließlich Eisenoxid (FeO), das bei Temperaturen über $570^\circ C$ porös wird, zur Bruchstückbildung neigt und sich von der Bauteiloberfläche abtrennt. Unter solchen Bedingungen wird die Hochtemperaturoxidation nicht verhindert und die Korrosion schreitet ungestört fort.

Bei den nichtrostenden Stählen hingegen bildet sich durch den hohen Chromanteil zumindest bei Temperaturen bis $900^\circ C$ ein stabiles, gut an der Oberfläche haftendes Oxid. Mit Zunahme des Chromgehalts der Legierung erhöht sich auch die Stabilität des Oxids und damit die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit des Bauteils. Es gibt auch andere chemische Stoffe, die der Zusammensetzung des nichtrostenden Stahls hinzugefügt werden können, um das Hochtemperaturverhalten zu verbessern. Es handelt sich dabei um Silizium, das bis zu einer Temperatur von $1200^\circ C$ stabile Schutzoxide (SiO_2) bildet, oder um Aluminium, das bis zu einer Temperatur von $1300^\circ C$ kompakte Oxide (Al_2O_3) bildet. In Bezug auf die nichtrostenden Stähle soll auch auf das Verhalten bei Molybdän- und Nickelgehalt der Legierung hingewiesen werden.

Molybdän dient wie Chrom zur Verbesserung der Beständigkeit gegen die Hochtemperaturoxidation von nichtrostendem Stahl, da es ein stabiles, an der Oberfläche haftendes Oxid bildet (MoO_3). Trotzdem ist zu beachten, dass dieses Oxid bei $795^\circ C$ flüssig wird und katastrophische Korrosionserscheinungen auslöst.

Nickel ist hingegen ein gegen die Hochtemperaturkorrosion immer gut geeignetes chemisches Element.

Dies hängt nicht so sehr von der Möglichkeit ab, stabile Schutzoxide zu bilden, sondern vielmehr von der Tatsache, dass Nickel in sehr geringem Ausmaß zur Oxidbildung neigt. Nickel fördert außerdem die Adhäsion der Chromoxide an der Stahloberfläche.

Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle nicht nur von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern dass andere Faktoren einen bedeutenden Einfluss auf das Auftreten dieser Erscheinung haben: die Temperatur der heißen Gase, die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre, das Auftreten von Wasserdampf sowie die Betriebsweise des Bauteils selbst, d.h. ob es unter stabilen Temperaturbedingungen (stationäre Bedingung) oder bei Temperaturschwankungen (zyklische Bedingung)⁷³ "arbeitet".

Eine Angabe über die max. Betriebstemperaturen für die am meisten verwendeten nichtrostenden Stähle unter stationärer und zyklischer Bedingung ist in der Tabelle 20 enthalten.

		Maximale Betriebstemperatur [°C]	
Kurzbezeichnung EN	Nichtrostende Stähle	zyklisch	konstant
X5CrNi18-10 (1.4301)	austenitisch	870	925
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	austenitisch	870	925
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	austenitisch	870	925
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	austenitisch	870	925
X8CrNi25-21 (1.4845)	austenitisch	1035	1150
X12Cr13 (1.4006)	ferritisch	815	705
X2CrTi12 (1.4512)	ferritisch	815	705
X6Cr17 (1.4016)	ferritisch	870	815
X10CrAlSi25 (1.4762)	ferritisch	1175	1095
X12Cr13 (1.4006)	martensitisch	815	705
X12CrS13 (1.4005)	martensitisch	760	675
X30Cr13 (1.4028)	martensitisch	735	620
X105CrMo17 (1.4125)	martensitisch	815	760

Tabelle 20 – Max. Betriebstemperaturen bei zyklischer und stationärer Bedingung für die am meisten verwendeten nichtrostenden Stähle [Schweitzer 2007].

⁷³ Die zyklischen Bedingungen sind kritischer als die stationären, da aufgrund der wiederholten Wärmeausdehnungen und -schrumpfungen des Oberflächenoxids und des Metallsubstrats eine Fragmentation und eine Bruchtrennung der Schutzschicht an der Oberfläche leichter entstehen kann.

Die nichtrostenden martensitischen Stähle, die nichtrostenden ferritischen Stähle und die nichtrostenden austenitischen Stähle sind die drei Familien, die zur Vermeidung von Korrosion in oxidierenden Umgebungen am häufigsten verwendet werden.

Generell gilt die Regel, dass sich bei zunehmendem Chromanteil die Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxidation erhöht, zumindest bei stationären Bedingungen. Legierungen mit 13% Chrom sind für Temperaturen bis zu 660°-680°C geeignet, mit 17% Chrom bis zu 800°-820°C und bei 18-20% Chrom bis zu 960°-980°C. Um die oberste Grenze für den Einsatz nichtrostender Stähle in oxidierenden Umgebungen zu erreichen, müssen Legierungen mit 25% Chrom verwendet werden, denn die Höchsttemperaturen liegen in diesem Fall bei 1050°-1100°C.

Bei zyklischen Temperaturbedingungen ist eine Auflegierung mit Nickel erforderlich. Bei gleicher Betriebstemperatur und gleichem Chromanteil der Legierung weist ein nichtrostender austenitischer Stahl meist ein besseres Verhalten hinsichtlich der Betriebsdauer als ein nichtrostender martensitischer oder ferritischer Stahl auf⁷⁴.

Obwohl die nichtrostenden Stähle Typ EN X6Cr17, EN X5CrNi18-10 und EN X5CrNiMo17-12-2 bei hohen Temperaturen verwendet werden, soll nicht außer Acht gelassen werden, dass für extreme Anwendungen bestimmte chemische Zusammensetzungen ausgearbeitet wurden. Beispiele dafür sind der nichtrostende ferritische Stahl EN X10CrAlSi25 (ähnlich AISI 446) mit hohem Chromanteil und Zusatz von Aluminium und Silizium oder der nichtrostende austenitische Stahl EN X8CrNi25-21 mit hohem Chrom- und Nickelanteil. In beiden Fällen handelt es sich um äußerst beständige Werkstoffe für Temperaturen bis zu 1000°-1100°C. Wenn zusätzlich zur Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit gleichzeitig auch die Kriechfestigkeit erforderlich ist, eignen sich die nichtrostenden ferritischen Stähle sicher nicht am besten, denn über 400°C weisen sie Gefügeversprödungserscheinungen auf, die ihre mechanischen Eigenschaften bei Hochtemperatur drastisch reduzieren.

In diesen Fällen müssen nichtrostende austenitische Stähle verwendet werden, die durch ihr flächenzentriertes kubisches Gitter viel beständiger gegen Creep sind und bei Temperaturen bis zu etwa 850°-870°C verwendet werden können. Andernfalls kann an den Einsatz nichtrostender martensitischer Stähle gedacht werden, aber nur bis 500°-550°C Höchsttemperatur.

⁷⁴ Die in der Tabelle 20 angegebenen Temperaturen sind zu beachten. Bei nichtrostenden ferritischen und martensitischen Stählen entsprechen die höchsten Betriebstemperaturen jenen der zyklischen Bedingung, bei nichtrostenden austenitischen Stählen jenen der stationären Bedingung. Dieses Resultat hängt mit der größeren linearen Wärmeausdehnung des austenitischen Gefüges im Vergleich zum ferritischen oder martensitischen Gefüge zusammen, da diese Eigenschaft größere mechanische Spannungen zwischen dem Substrat und der Oxidschicht auslöst und sich dadurch negativ auf die Kompaktheit der Schutzbarriere auswirkt.





BIBLIOGRAFISCHE EMPFEHLUNGEN

Für nichtrostende Stähle gibt es eine sehr umfangreiche Bibliografie. Wenn außer den Büchern auch wissenschaftliche Zeitschriften und Kongressunterlagen zu diesem Thema berücksichtigt werden, steigt die Anzahl der Beiträge zumindest in englischer Sprache ins Unermessliche.

Unserer Meinung gibt es nach im Wesentlichen drei Referenztexte.

Vor allem das nicht mehr auffindbare Peckner D., Bernstein I. M., Handbook of Stainless Steels, McGraw Hill, New York, USA, 1977. Es handelt sich um ein unter der Mitarbeit verschiedener Autoren herausgegebenes Handbuch, das – obwohl schon vor längerer Zeit herausgegeben – die wichtigsten Fragen bezüglich der nichtrostenden Stähle umfassend behandelt und auch sehr interessante und absolut aktuelle Informationen enthält.

Ein zweiter Text, den wir empfehlen, ist eine weitere kollektive Arbeit: Lacombe P., Baroux B., Beranger G., Stainless Steels, Les Edition de Physique, Les Ulis, France, 1993. Dieses anfänglich in Französisch veröffentlichte Werk wurde später auf Englisch übersetzt, um es für das internationale Publikum leichter verständlich zu machen. Darin werden sowohl wissenschaftliche Themen als auch technologische Aspekte und Anwendungen behandelt. Schließlich darf das Referenzwerk über die Korrosion nichtrostender Stähle nicht fehlen. Es handelt sich um Sedriks A. J., Corrosion of Stainless Steels, 2nd, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1996. Dieser Text behandelt die mit der Korrosion nichtrostender und unlegierter Stähle zusammenhängenden Probleme spezifisch und nicht - wie üblicherweise - die Korrosion im Allgemeinen, bei der die nichtrostenden Stähle als eines unter vielen Themen behandelt werden.

In Italienisch ist die Auswahl weitaus geringer: es gibt nur zwei Referenztexte über nichtrostende Stähle.

Einerseits Di Caprio G., Gli Acciai Inossidabili, 4^a ed., Hoepli, Milano, Italia, 2003. Die Arbeit des Prof. Di Caprio ist besonders für all jene, die keine Experten in diesem Bereich sind, sehr hilfreich, denn es handelt sich um eine interessante Einführung (die Bezeichnung "Einführung" darf nicht irreleiten) über die nichtrostenden Stähle und ihre Problematiken. Dieses Buch wurde auch in verschiedene Sprachen übersetzt und enthält eine Vielzahl an Informationen über die wichtigsten Anwendungen der nichtrostenden Stähle, die der Verfasser seit den 60-er Jahren bis zu seinem Ableben im Jahr 2010 gesammelt hat.

Ein weiteres Buch in italienischer Sprache ist Nicodemi W., Introduzione agli acciai inossidabili, 2^a Ed., Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italia, 2002. Dieses erstmals Ende der 80-er -Beginn der 90-er Jahre des vorigen Jahrhunderts herausgegebene Buch fasst eine Reihe von Artikeln der nunmehr eingestellten Zeitschrift L'Acciaio Inossidabile in einem einzigen Werk zusammen, leidet jedoch unter der Tatsache, dass keine organisch strukturierte Neuauflage erschienen ist. Dieses sehr interessante Buch behandelt auch einige praktische Fälle von Korrosionsfehlern an nichtrostenden Stählen und ist das metallurgische Gegenstück zum Text des Prof. Di Caprio. Zum Thema der Korrosion der nichtrostenden Stähle gibt es leider nichts Spezifisches in Italienischer Sprache. Wir verweisen den an weiteren Informationen interessierten Leser daher an Pedefferri P., Corrosione e protezione dei materiali metallici, Polipress, Milano, Italia 2010, das viele Angaben über nichtrostende Stähle enthält.



BIBLIOGRAFIE

[ArcelorMittal 2010] AA.VV., Stainless Steel and Corrosion (in www.aperam.com), ArcelorMittal, Paris, France, 2010.

[ASM-H.3 1992] ASM Handbook Committee, ASM Handbook, 10th ed., Vol. 3 - Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1992.

[ASM-H.13 1992] ASM Handbook Committee, ASM Handbook, 10th ed., Vol. 13 - Corrosion, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1992.

[ASTM G46] ASTM International G46-94 (reapproved 2013), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2013.

[Atlas Speciality Metals 2003] AA.VV., Technical Handbook of Stainless Steels (www.atlasmetals.com.au), Atlas Speciality Metals, Melbourne, Australia, 2003.

[Baddoo 1997] Baddoo N., Burgan R., Ogden R., Architects' Guide to Stainless Steel, SCI Publication 179, Steel Construction Institute, Silwood Park, Ascot, UK, 1997.

[Bianchi e Mazza 1989] Bianchi G., Mazza F., Corrosione e protezione dei metalli, 3^a ed., Masson, Milano, Italia, 1989.

[Copson 1959] Copson H.R., Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Rhodin T. ed., Interscience Publishers, Inc., New York, USA, 1959.

[Cowan e Tedmon 1973] Cowan R.L. e Tedmon C.S., Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 3, Plenum Press, New York, USA, 1973.

[Di Caprio 2003] Di Caprio G., Gli acciai inossidabili, 4^a ed., Hoepli, Milano, Italia, 2003.

[EN 10088] EN 10088, Parts 1 to 5, Stainless Steels, European committee for standardization, Brussels, Belgium, 2005-2009.

- Part 1 - List of stainless steels, 2005.
- Part 2 - Technical delivery conditions for sheet/plate and strip of corrosion resisting steels for general purposes, 2005.
- Part 3 - Technical delivery conditions for semi-finished products, bars, rods, wire, sections and bright products of corrosion resisting steels for general purposes, 2005.
- Part 4 - Technical delivery conditions for sheet/plate and strip of corrosion resisting steels for construction purposes, 2009.
- Part 5 - Technical delivery conditions for bars, rods, wire, sections and bright products of corrosion resisting steels for construction purposes, 2009.

[Grobner 1973] Grobner P. J., The 885°F (475°C) Embrittlement of Ferritic Stainless Steels, Metallurgical Transactions, Vol. 4, Springer, Berlin, West Germany, 1973.

[Khatak e Baldev 2002] Khatak H. S. e Baldev Ray eds., Corrosion of Austenitic Stainless Steels - Mechanism, Mitigation and Monitoring, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2002.

[Krauss 2005] Krauss G., Steel: Processing, Structure, and Performance, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2005.

[Lacombe et al. 1993] Lacombe P., Baroux B., Beranger G., Stainless Steels, Les Edition de Physique, Les Ulis, France, 1993.

[Lippold e Kotecki 2005] Lippold, J. C., Kotecki, D. J., Welding metallurgy and weldability of stainless steels, JohnWiley & Sons, New Jersey, USA, 2005.

[Llewellyn e Hudd 1998] Llewellyn D. T. e Hudd R.C., Steels: Metallurgy and Applications, 3rd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1998.

[McGuire 2008] McGuire M., Stainless Steels for Design Engineers, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2008.

[Nicodemi 2002] Nicodemi W., Introduzione agli acciai inossidabili, 2^a ed., Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, Italia, 2002.

[Olefjord et al. 1985] Olefjord I., Brox B., Jelvestam U., Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 132, ECS, Pennington, New Jersey, USA, 1985.

[Olsson e Landot 2003] Olsson C.O.A., Landolt D., Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth, Electrochimica Acta, Vol. 48, Elsevier, Amsterdam, Holland, 2003.

[Osozawa e Engell 1966] Osozawa K., Engell H. J., The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys, Corrosion Science, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1966.

[Osozawa et al. 1966] Osozawa K., Bohnenkamp K., Engell H. J., Potentiostatic study on the intergranular corrosion of an austenitic chromium-nickel stainless steel, Corrosion Science, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1966.

[Outokumpu 2009] AA.VV., Outokumpu Corrosion Handbook, 10th ed., Outokumpu Oyj, Espoo, Finland, 2009.

- [Oxley et al. 2009] Oxley P., Goodell J., Molt R., Magnetic properties of stainless steels at room and cryogenic temperatures, Journal of Magnetism and Magnetic Properties, Vol. 321, Elsevier, Amsterdam, Holland, 2009.
- [Peckner e Bernstein 1977] Peckner D., Bernstein I. M., Handbook of Stainless Steels, McGraw Hill, New York, USA, 1977.
- [Pedefferri 2010] Pedefferri P., Corrosione e protezione dei materiali metallici, Polipress, Milano, Italia 2010.
- [Schweitzer 2007] Schweitzer P.A., Fundamentals of Metallic Corrosion, 2nd ed., CRCnet base, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 2007.
- [Sedriks 1986] Sedriks A. J., Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels, Corrosion, Vol. 42, NACE, Houston, Texas, USA, 1986.
- [Sedriks 1996] Sedriks A. J., Corrosion of Stainless Steels, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 1996.
- [Talbot e Talbot 1998] Talbot D., Talbot J., Corrosion Science and Technology, CRCnet base, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 1998.
- [Shirer et al. 1994] Shreir L. L., Jarman R. A., Burstein G. T., Corrosion, 2 voll., 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1994.
- [Stansbury e Buchanan 2000] Stansbury E. E., Buchanan R. A., Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2000.
- [Vander Voort 1991] Vander Voort G. F., Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1991.
- [Verhoeven 2007] Verhoeven J. D., Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2007.
- [Wever et al. 1954/56/58] Wever F. et al, Atlas zur Warmebehandlung der Stahle, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, West Germany, 1954/56/58, Wever F., Rose A., Vol. 1; Rose A., Peter W., Strassburg W., Rademacher L., Vol. 2.

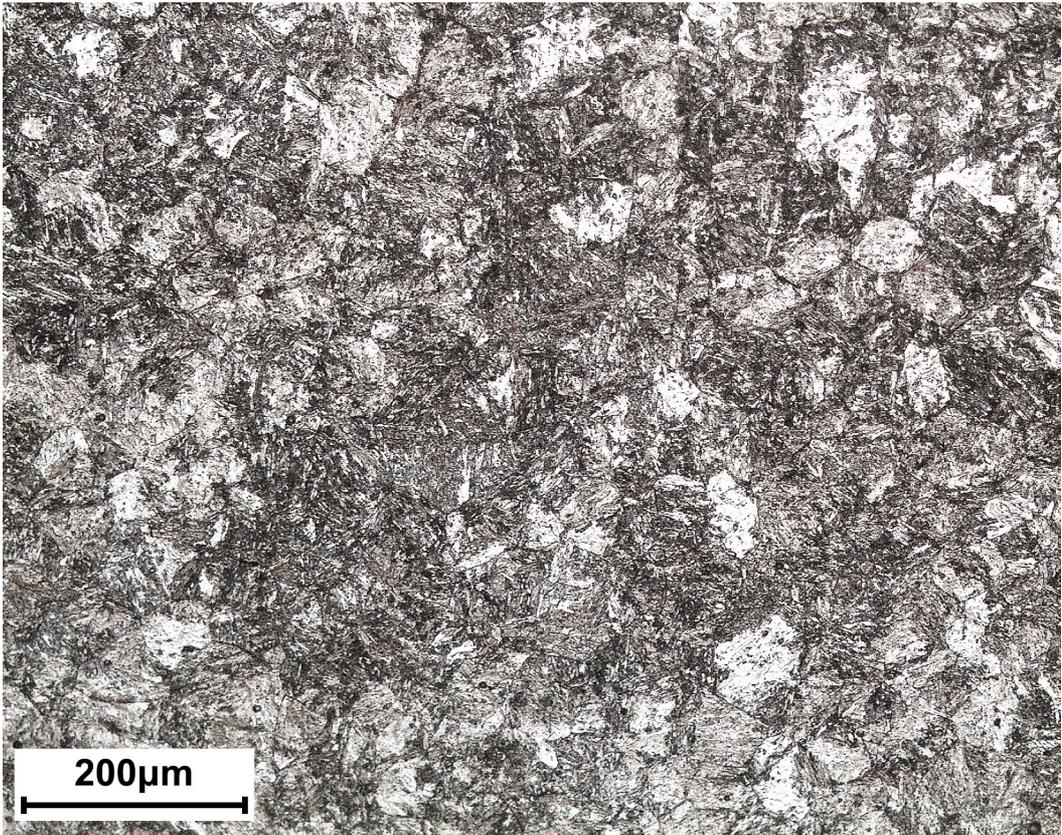


ANHANG 1

MIKROSTRUKTUREN UND KORROSIONSFORMEN VON NICHTROSTENDEN STÄHLEN

Ein herzlicher Dank für die mikrofotografischen Aufnahmen geht an die folgenden Laboreinrichtungen:

- Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano,
I-20156 Milano, Via La Masa, 1
(Hr. Piero Pellin, Hr. Maurizio Pardi, Ing. Silvia Barella, Ing. Silvia Cincera, Ing. Mattia Bellogini,
Ing. Fabrizio D'Errico, Ing. Andrea Casaroli, Prof. Marco Boniardi)
- Labors Hammer S.r.l.,
I-20017 Rho - Milano - Via Risorgimento, 69/22
(Fr. Patrizia Maio, Ing. Marco Feraboli, Ing. Luca Bonvini)
- Labors Omeco S.r.l.,
I-20900 Monza - Monza Brianza - Via Monviso, 56
(Ing. Alessandra Marelli, Ing. Marco Casaril, Ing. HC Clemente Marelli)



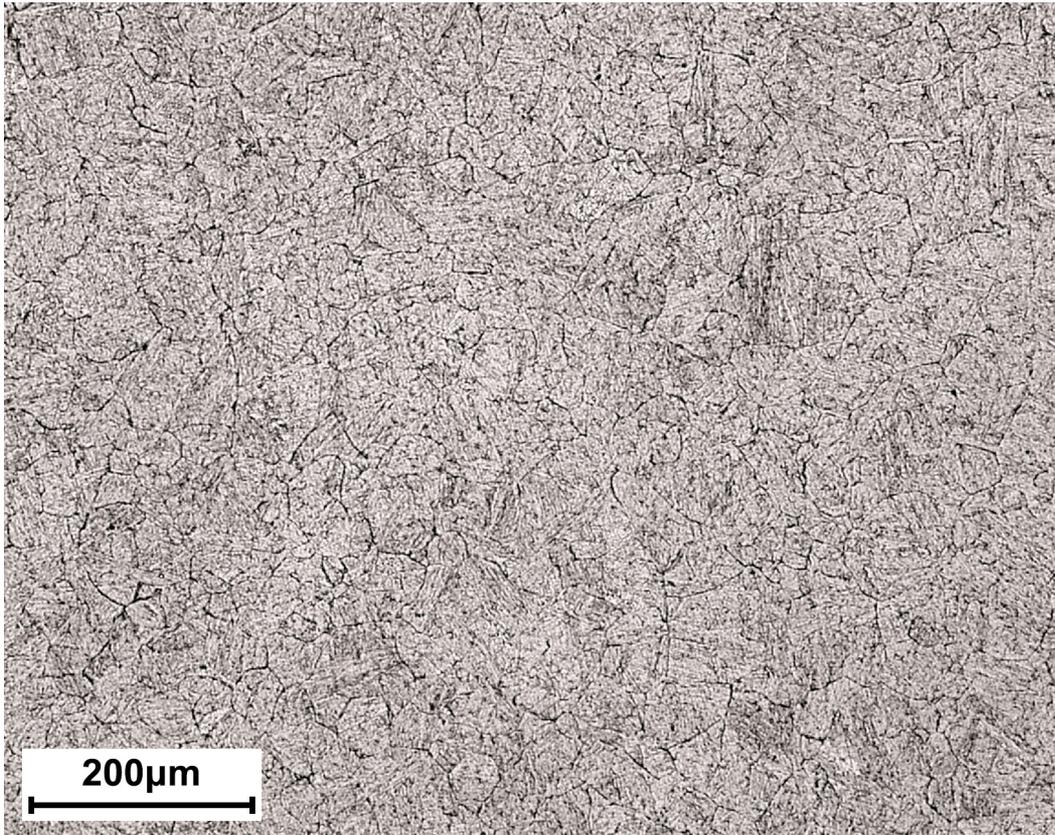
Gehärteter und auf 650°C angelassener Rundstahl

Martensitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X20C13 (ähnlich AISI 420)

Reaktant: Vilella

Homogene martensitische Struktur

Quelle: Labors Hammer S.r.l., Rho – Milano



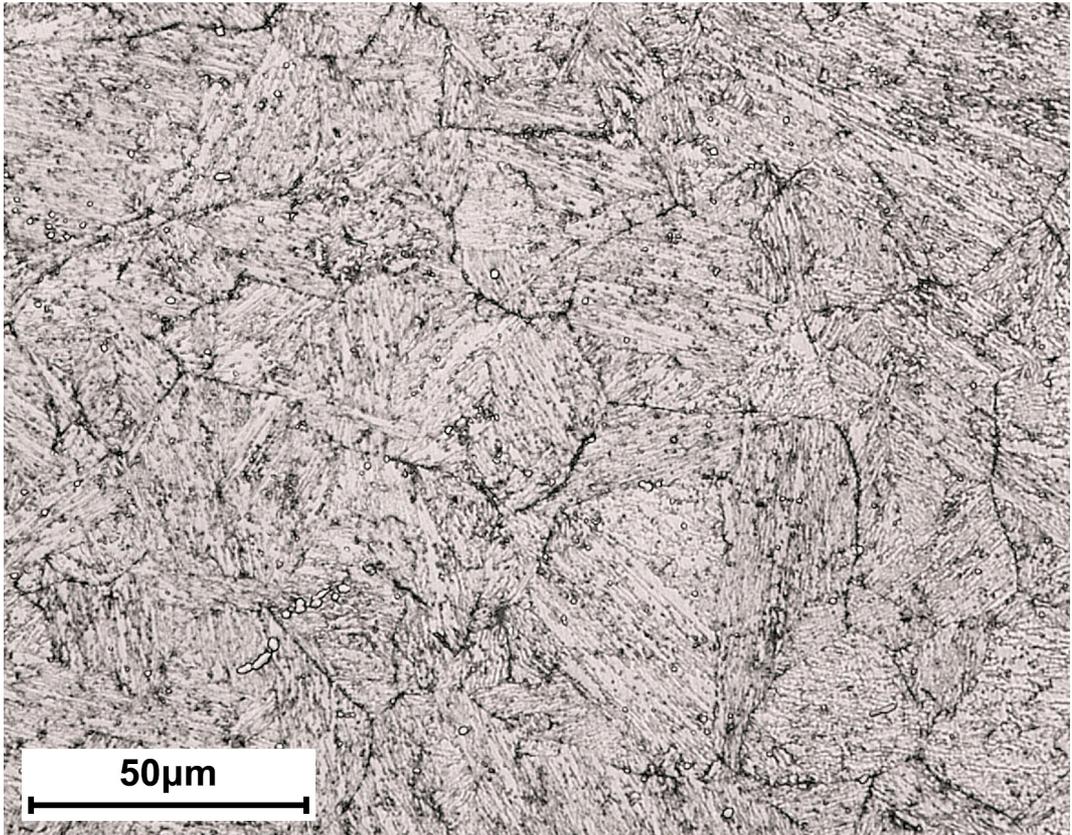
Geschmiedetes, gehärtetes und bei 620°C gealtertes Halbzeug

Nichtrostender martensitischer *PH*-Stahl vom Typ EN X5CrNiCuNb16-4 (ähnlich dem Typ 17-4PH)

Reaktant: Vilella

Homogene martensitische Struktur mit Carbiden an den Korngrenzen des ursprünglichen Austenitkorns

Quelle: Labors Hammer S.r.l., Rho – Milano



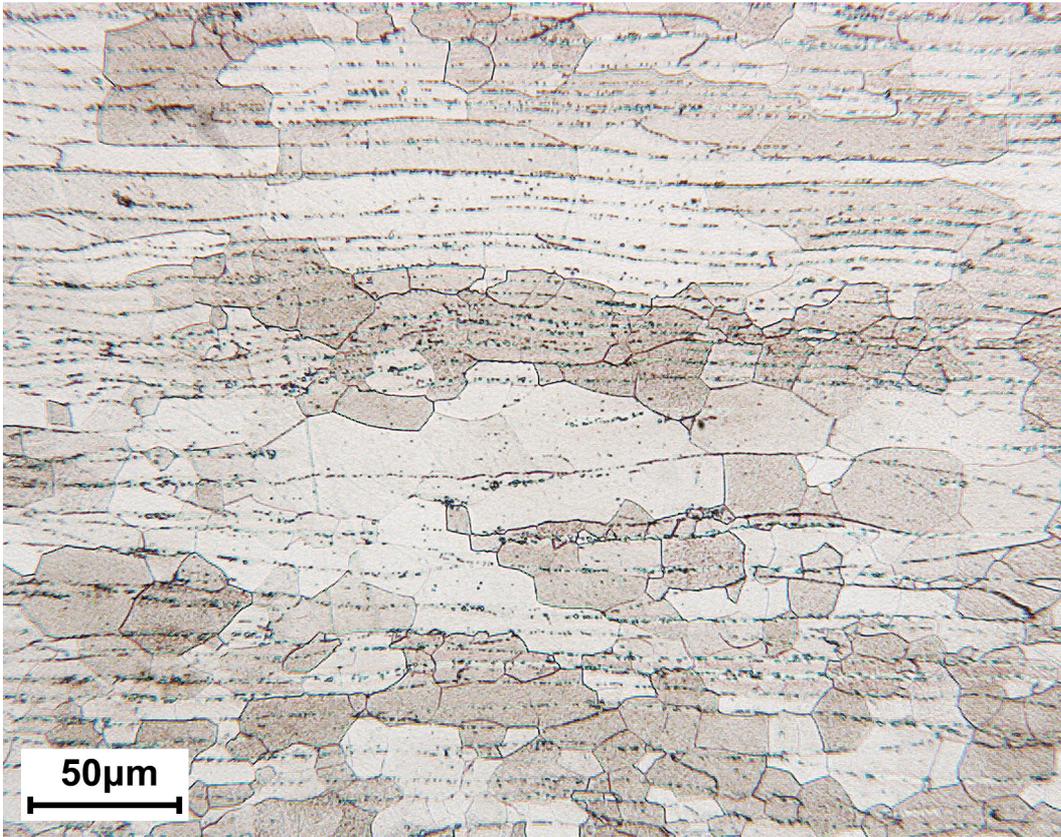
Vergrößertes Detail der vorherigen Abbildung

Nichtrostender martensitischer *PH*-Stahl vom Typ EN X5CrNiCuNb16-4 (ähnlich dem Typ 17-4PH)

Reaktant: Vilella

Homogene martensitische Struktur mit Carbiden an den Korngrenzen des ursprünglichen Austenitkorns

Quelle: Labors Hammer S.r.l., Rho – Milano



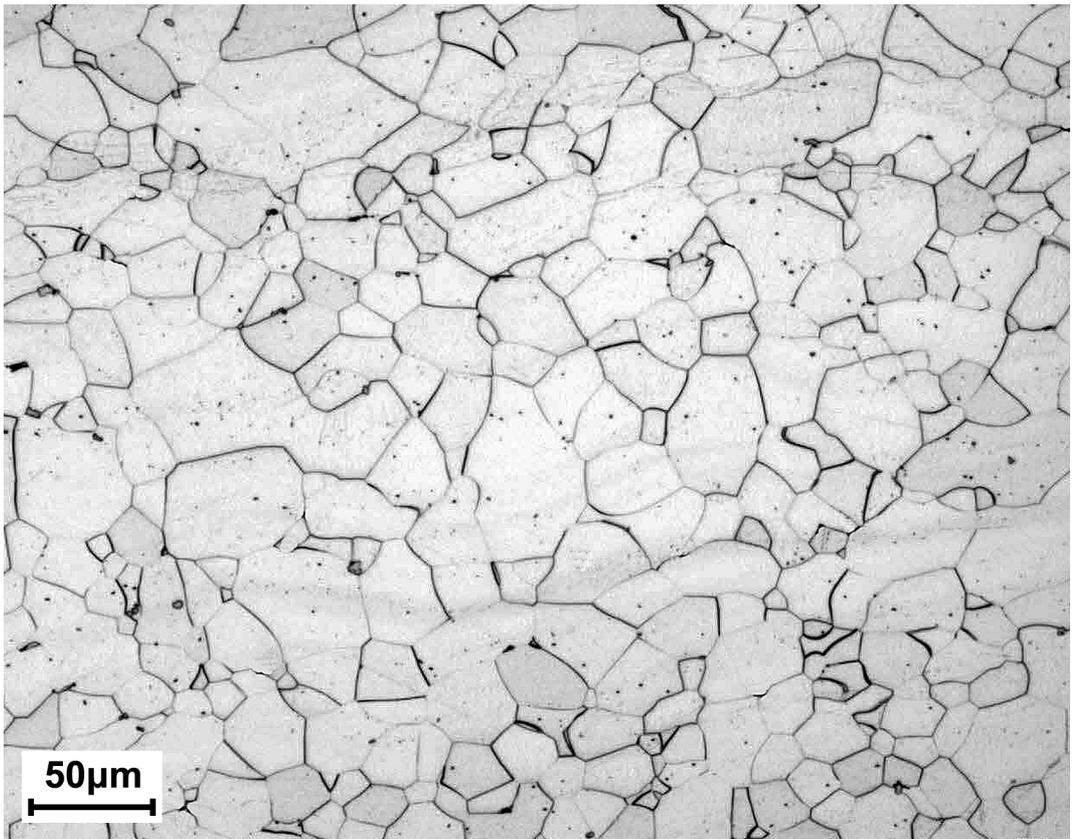
Kaltgewalztes und getempertes Blech

Ferritischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X6Cr17 (ähnlich AISI 430)

Reaktant: Vilella

Homogene Ferritkörner mit in Walzrichtung angeordneten Carbiden

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



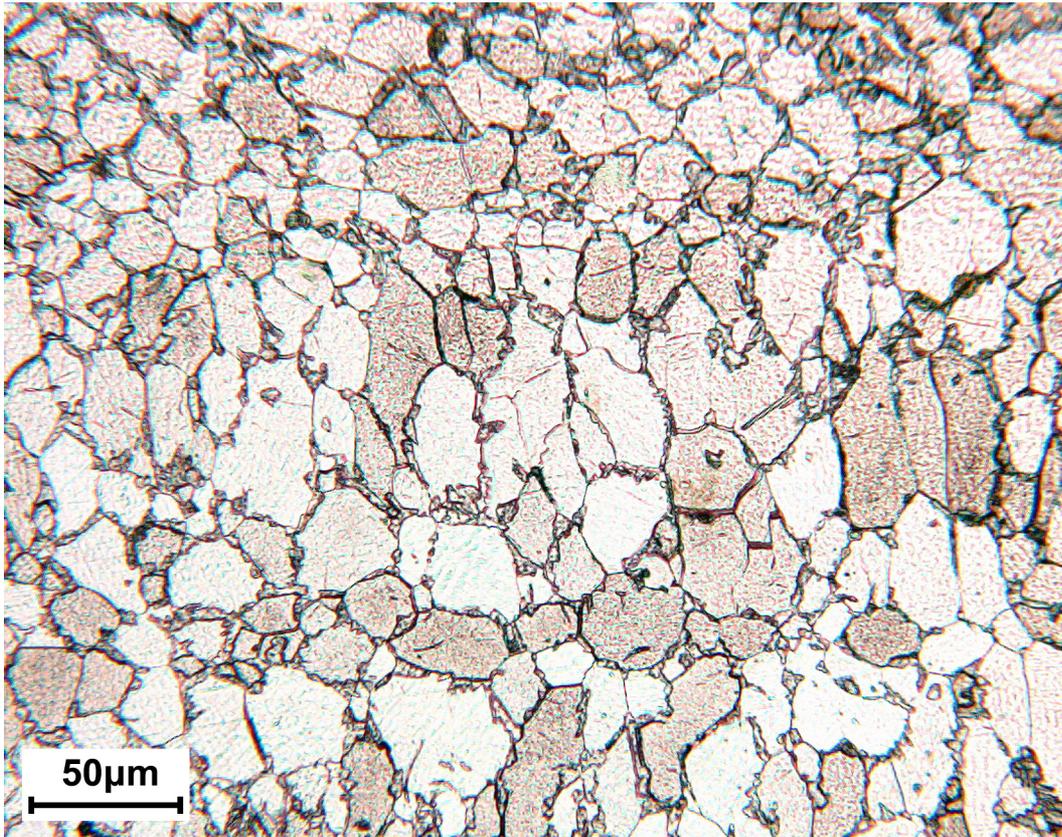
Kaltgewalztes und getempertes Blech

Ferritischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X2CrTiNb18 (ähnlich AISI 441)

Reaktant: Vilella

Homogene Ferritkörner

Quelle: Labors OMECO S.r.l., Monza – Monza Brianza



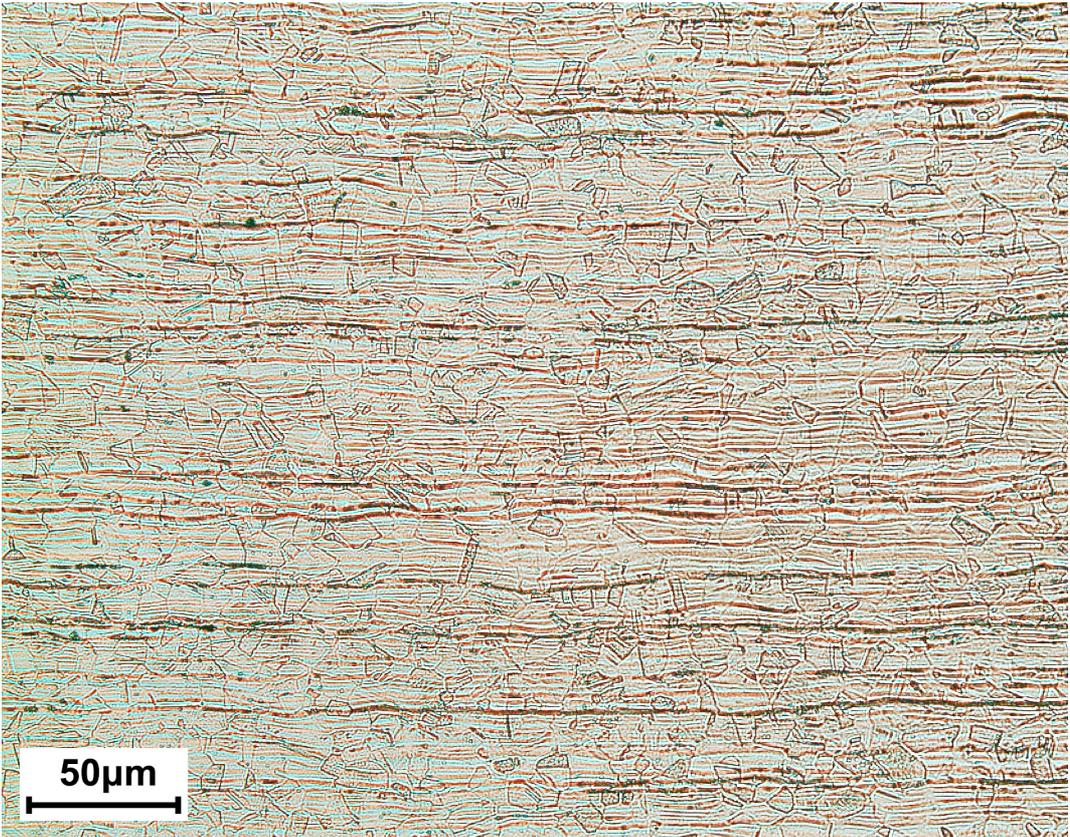
Kaltgewalztes und getempertes Blech; nach Widerstandsschweißen thermisch veränderter Bereich

Ferritischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X6Cr17 (ähnlich AISI 430)

Reaktant: Vilella

Homogene, von Martensitplättchen umgebene Ferritkörner

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



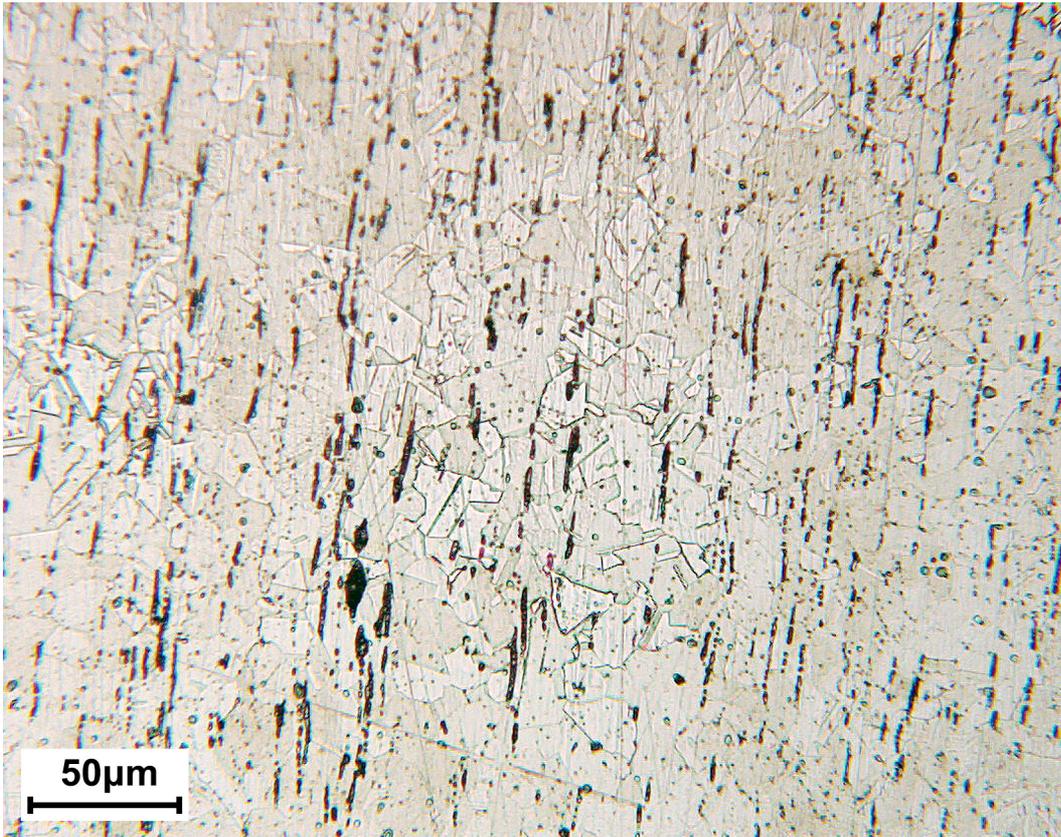
Gezogener und lösungsgeglühter Rundstahl

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Homogene Austenitkörner mit in Ziehrichtung angeordneten Deformationsbändern

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



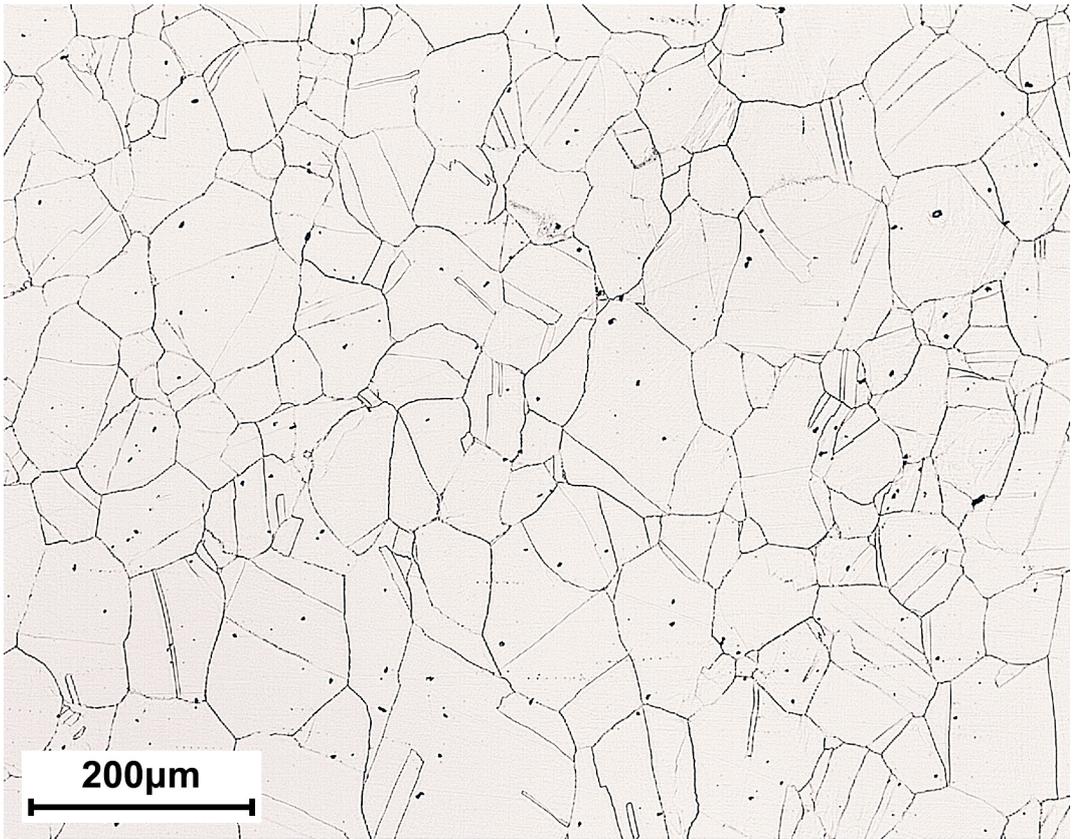
Gezogener und lösungsgeglühter Rundstahl

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X8CrNiS18-9 (ähnlich AISI 303)

Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Anm.: Homogene Austenitkörner mit in Ziehrichtung angeordneten Mangansulfiden

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



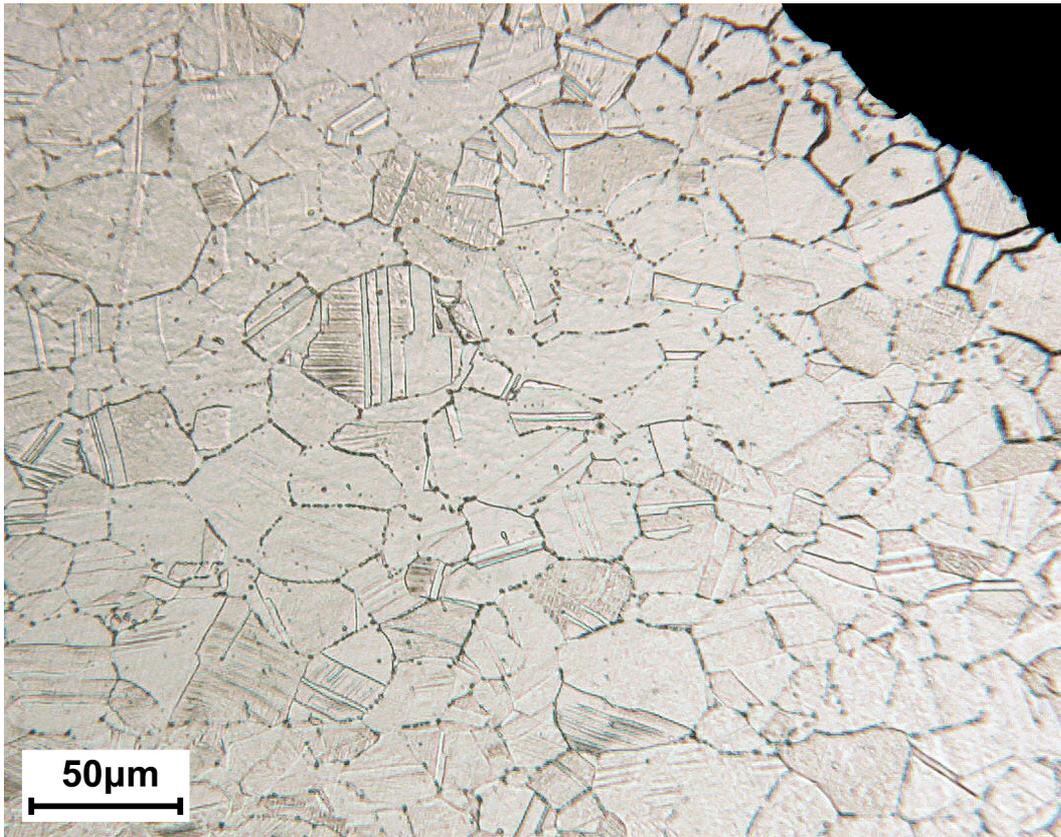
Geschmiedetes und lösungsgeglühtes Halbzeug

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X2CrNiMoN17-13-3 (ähnlich AISI 316LN)

Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Anm.: Homogene Austenitkörner

Quelle: Labors Hammer S.r.l., Rho – Milano



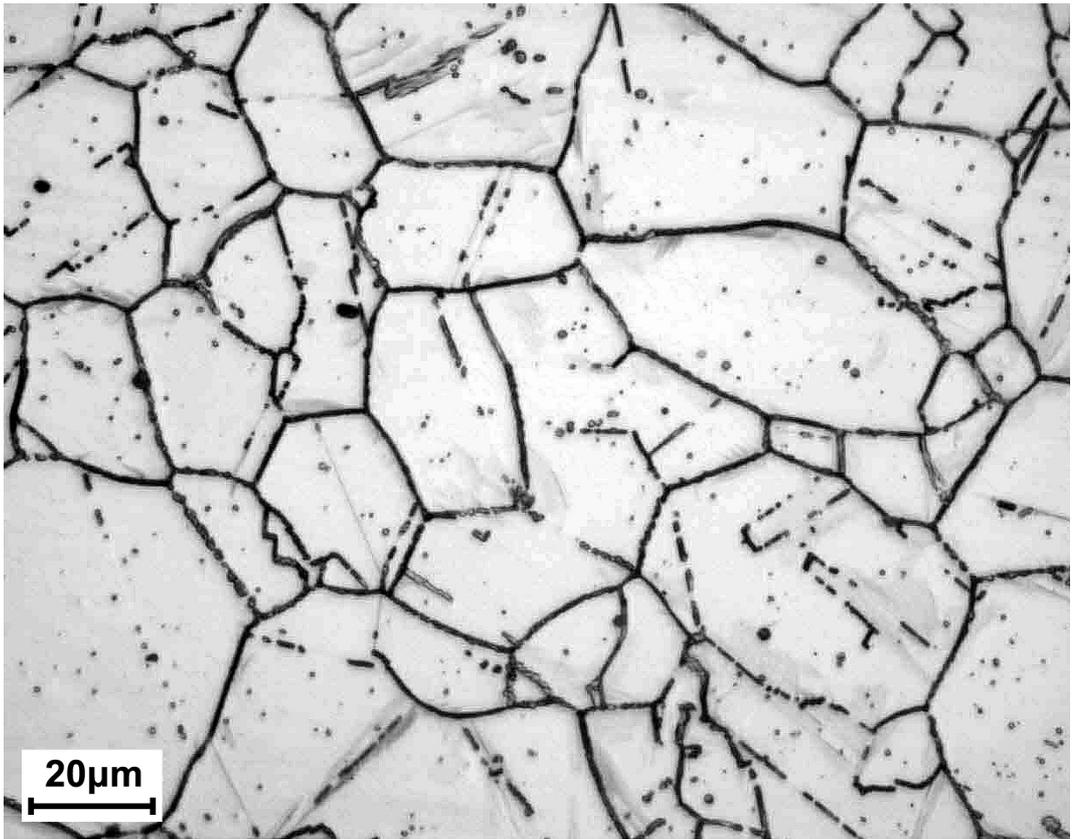
Kaltgewalztes und lösungsgeglühtes Blech

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNiMo17-12-2 (ähnlich AISI 316)

Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Homogene Austenitkörner mit reichlicher Carbidausscheidung an den Korngrenzen

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



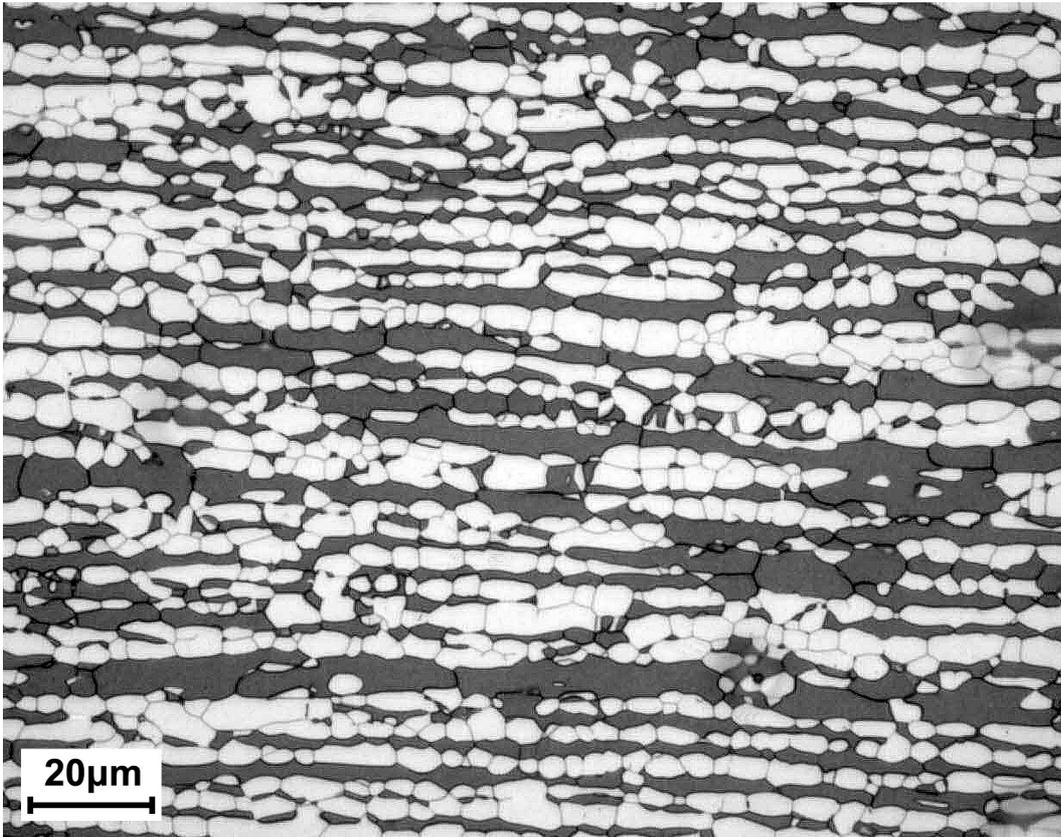
Warmgewalztes, lösungsgeglühtes und sensibilisiertes Blech

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X2CrNiMo17-12-2 (ähnlich AISI 316L)

Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Homogene Austenitkörner mit reichlicher Carbidausscheidung an den Korngrenzen

Quelle: Labors OMECO S.r.l., Monza – Monza Brianza



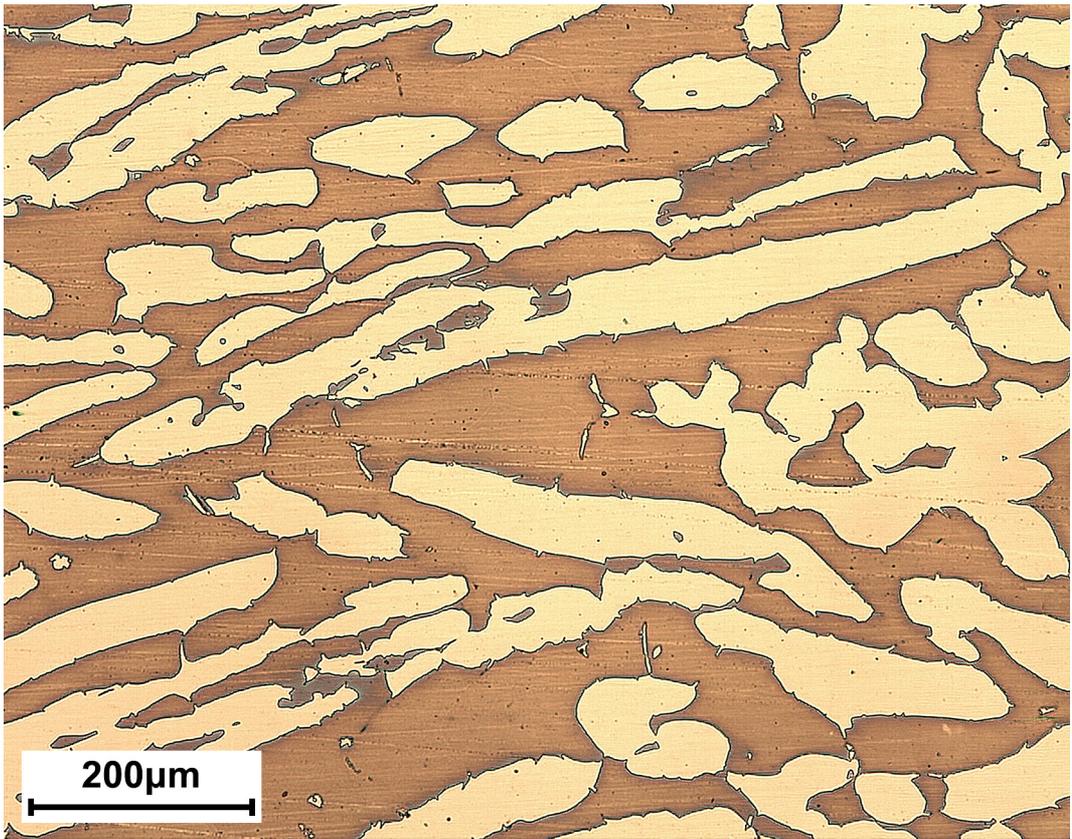
Warmgewalztes und lösungsgeglühtes Blech

Nichtrostender Dualphasenstahl vom Typ EN X2CrNiMoN22-5-3 (simile al 2205)

Reaktant: Natriumhydroxid (elektrolytisch)

Homogene Austenitkörner und homogene Ferritkörner entlang der Walzachse

Quelle: Labors OMECO S.r.l., Monza – Monza Brianza



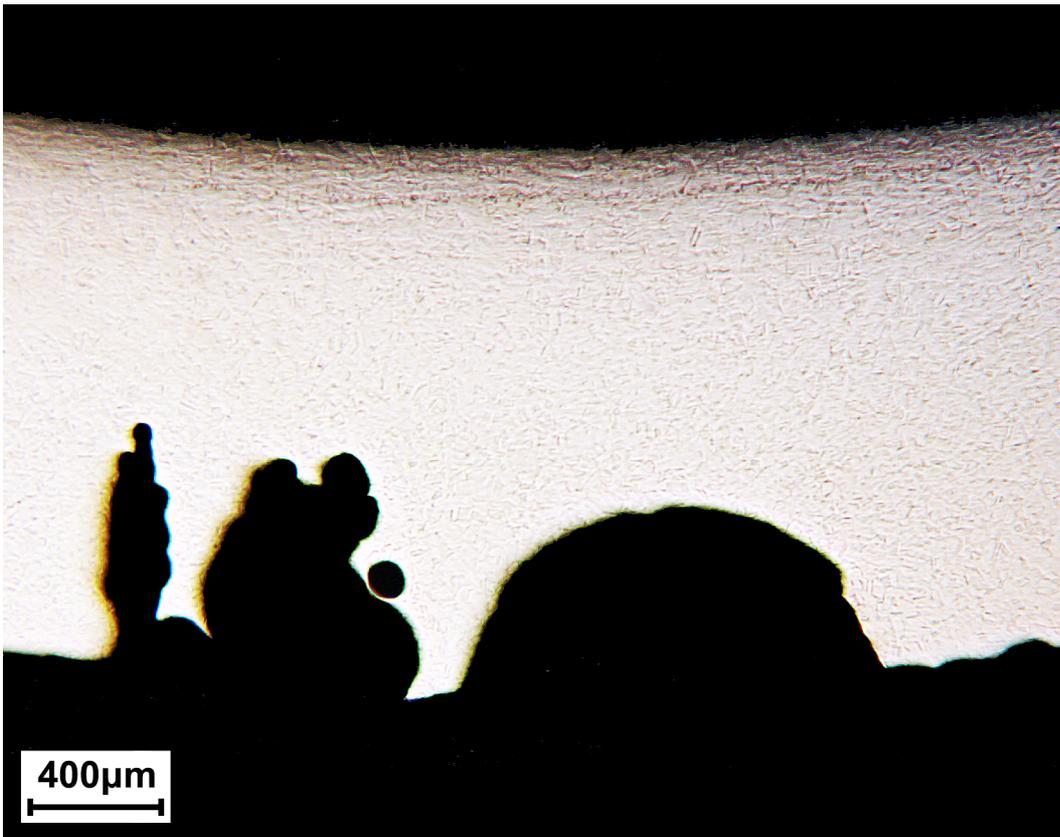
Geschmiedetes und lösungsgeglühtes Halbzeug

Nichtrostender Dualphasenstahl vom Typ EN X2CrNiMoN22-5-3 (ähnlich zu 2205)

Reaktant: Natriumhydroxid (elektrolytisch)

Anm.: Austenitkörner (hell) in Ferrit-Matrix (dunkel)

Quelle: Labors Hammer S.r.l., Rho – Milano



Rohrleitung

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

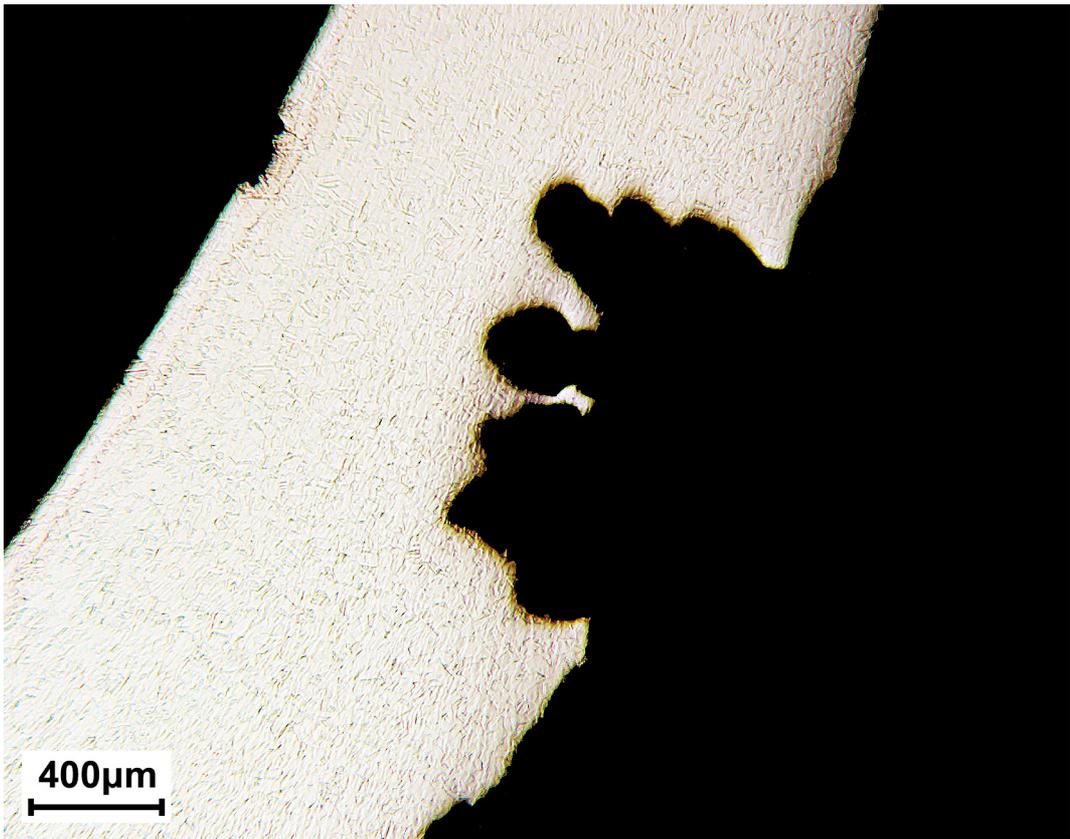
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Korrosion aufgrund von Pitting in stehendem Süßwasser; Temperatur $\sim 60^{\circ}\text{C}$

Multipler Lochfraß mit gleichmäßiger Durchdringung

Homogene Austenitkörner

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Rohrleitung

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

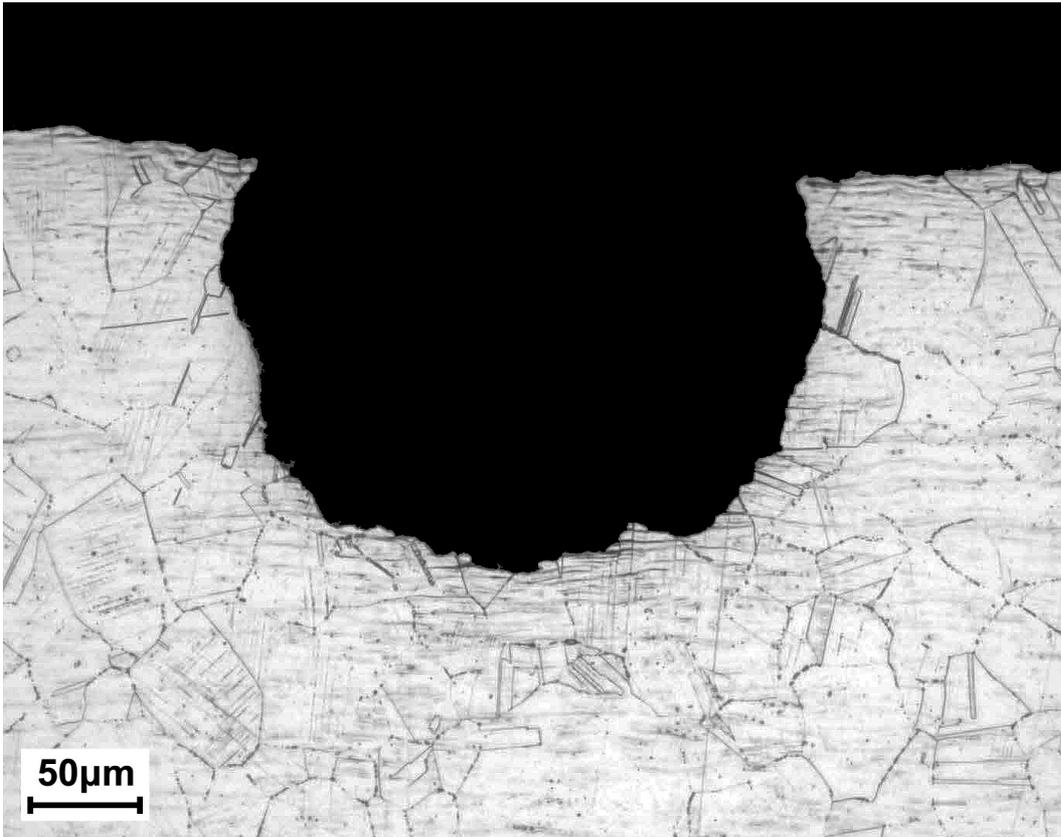
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Korrosion aufgrund von Pitting in stehendem Süßwasser; Temperatur $\sim 60^{\circ}\text{C}$

Einzelner Lochfraß mit mehreren Ausbuchtungen

Homogene Austenitkörner

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Rohrleitung für Wärmetauscher

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNiMo17-12-2 (ähnlich AISI 316)

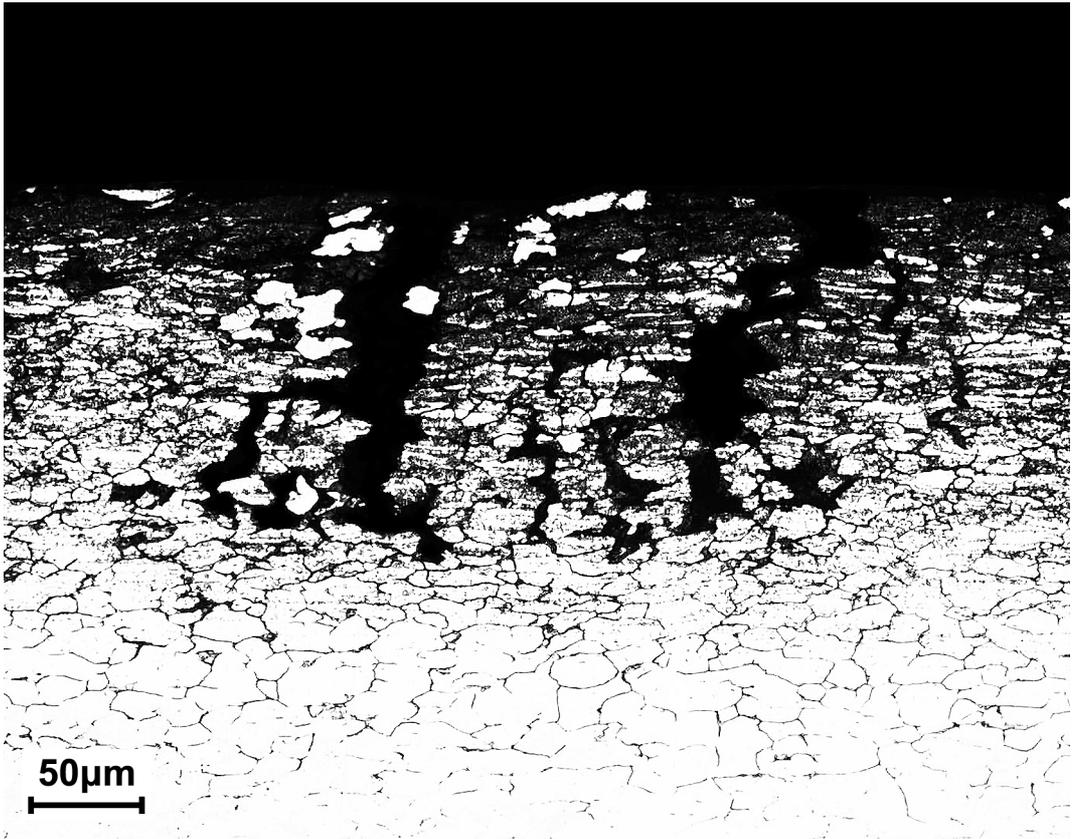
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Korrosion aufgrund von Pitting in Meerwasser; Temperatur ~50°C

Detailansicht einer rundlichen Ausbuchtung

Homogene Austenitkörner

Quelle: Labors OMECO S.r.l., Monza – Monza Brianza



Schweißverbindung an einer Rohrleitung

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

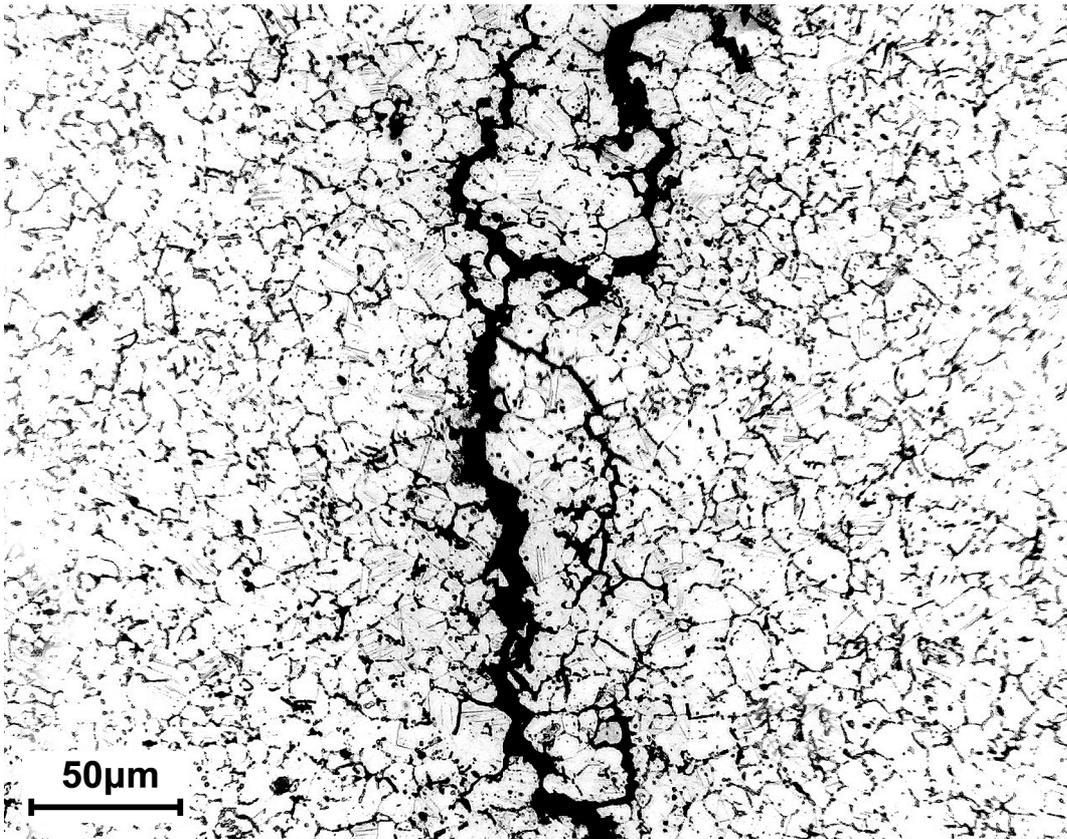
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Interkristalline Korrosion in wässriger Lösung pH 5.5; Temperatur $\sim 20^{\circ}C$

Multiple und verzweigte interkristalline Risse

Homogene Austenitkörner mit Carbiden an den Korngrenzen

Quelle: Labors OMECO S.r.l., Monza – Monza Brianza



Rückschlagventil (Gas)

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

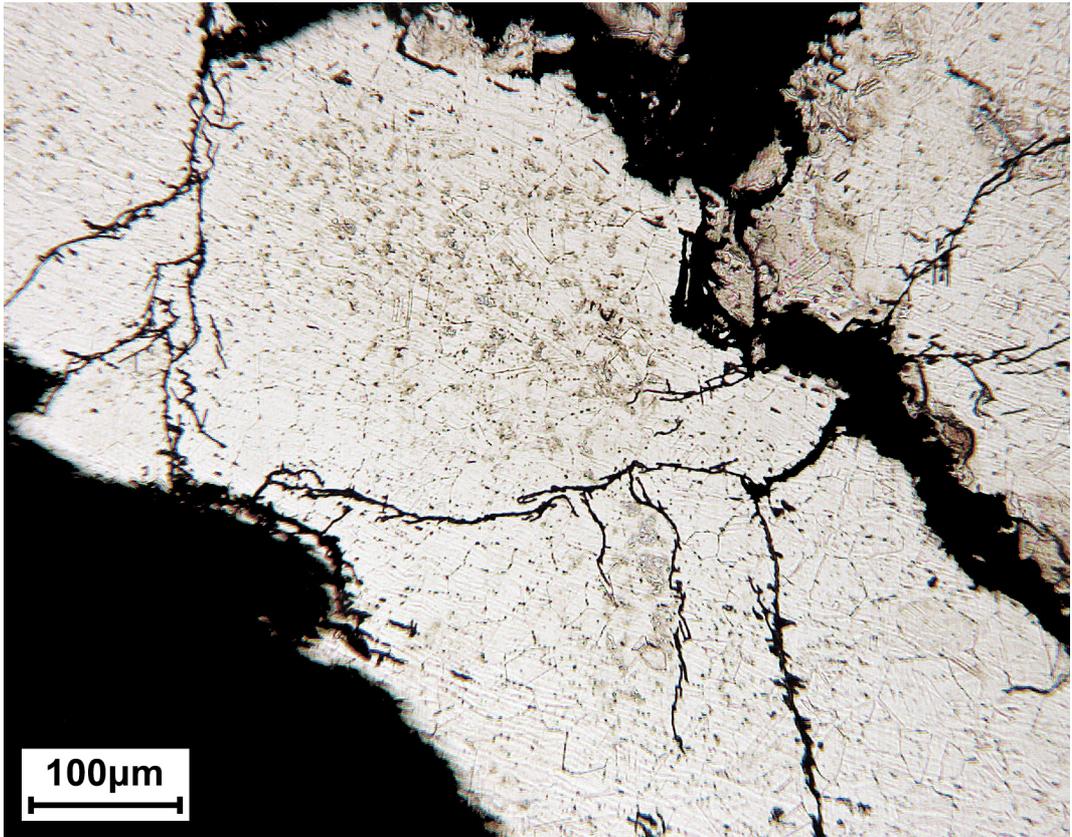
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Interkristalline Korrosion unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit; Temperatur $\sim 20^{\circ}\text{C}$

Verzweigte interkristalline Risse

Homogene Austenitkörner mit Carbiden an den Korngrenzen

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Rohrleitung

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

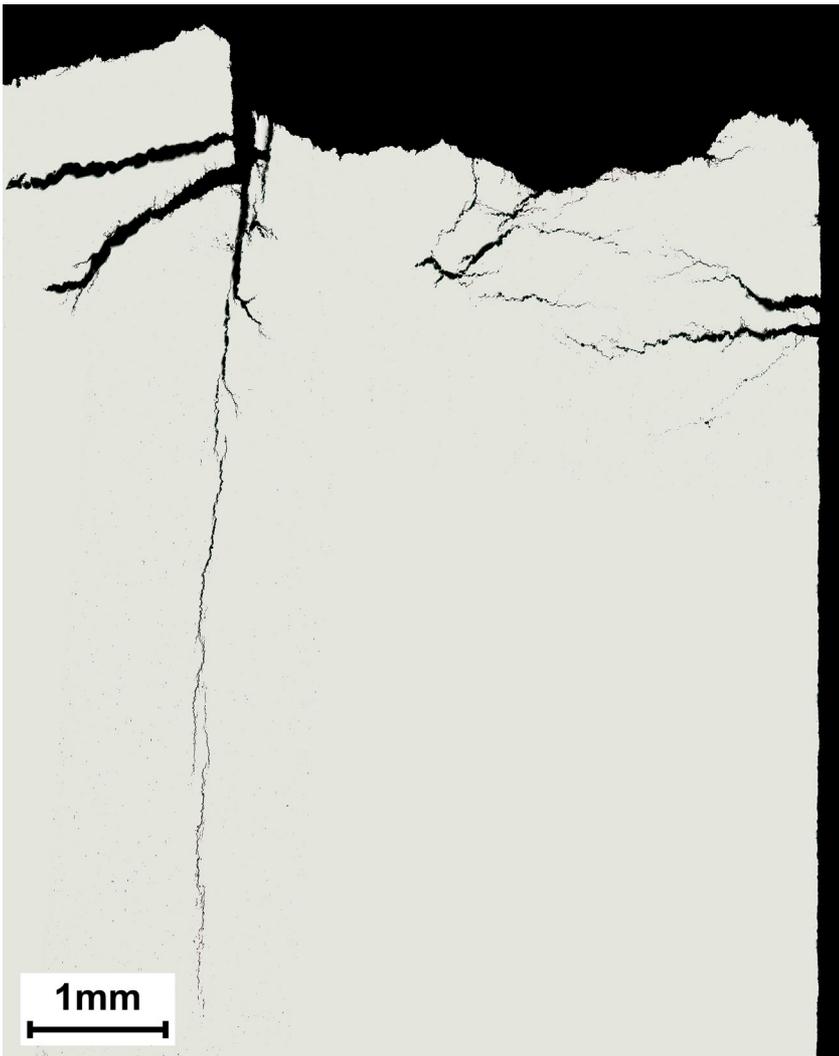
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Spannungsrissskorrosion in chloridhaltiger, wässriger Lösung; Temperatur $\sim 80^{\circ}\text{C}$

Multiple und verzweigte transkristalline Risse

Homogene Austenitkörner mit Carbiden an den Korngrenzen

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Gabelendmuffe - Verbindungsbolzen

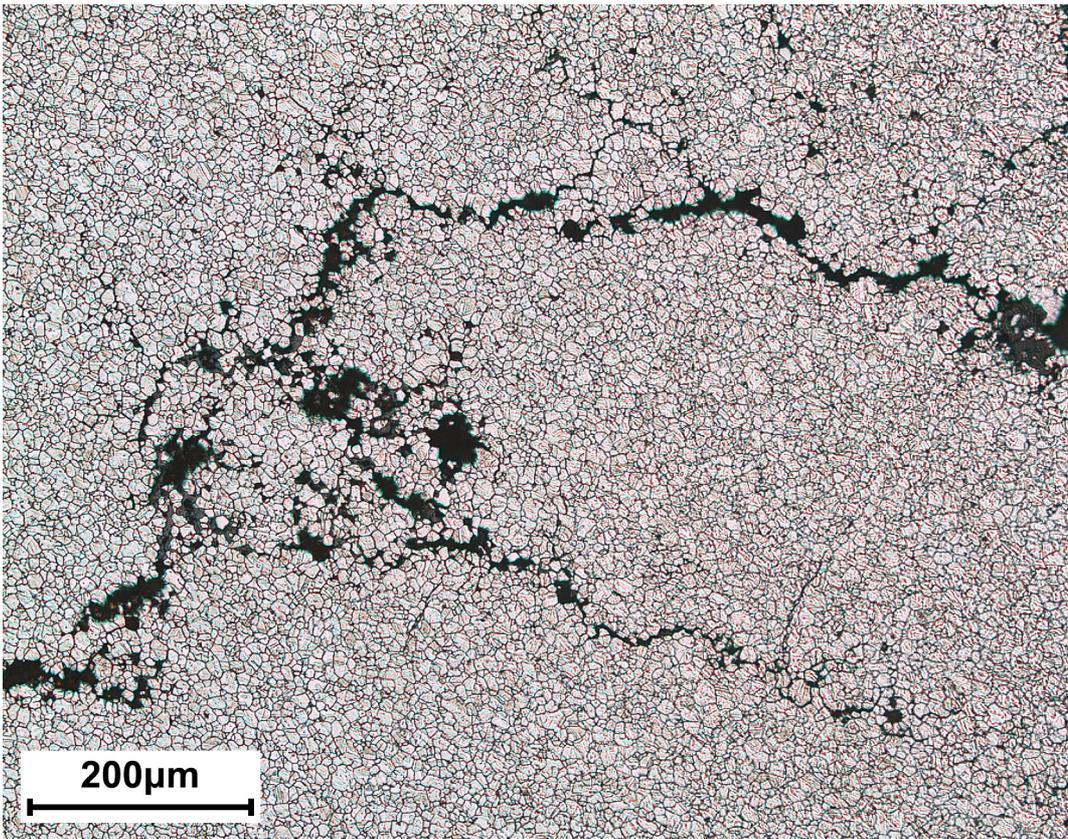
Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X10CrNi18-8 (ähnlich AISI 301)

Probe nach dem Polieren (ohne Ätzen)

Spannungsrissskorrosion in chloridhaltiger, wässriger Lösung; Temperatur $\sim 40^{\circ}\text{C}$

Verzweigte interkristalline Risse

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Details der vorherigen Probe bei stärkerer Vergrößerung (nach dem Ätzen)

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X10CrNi18-8 (ähnlich AISI 301)

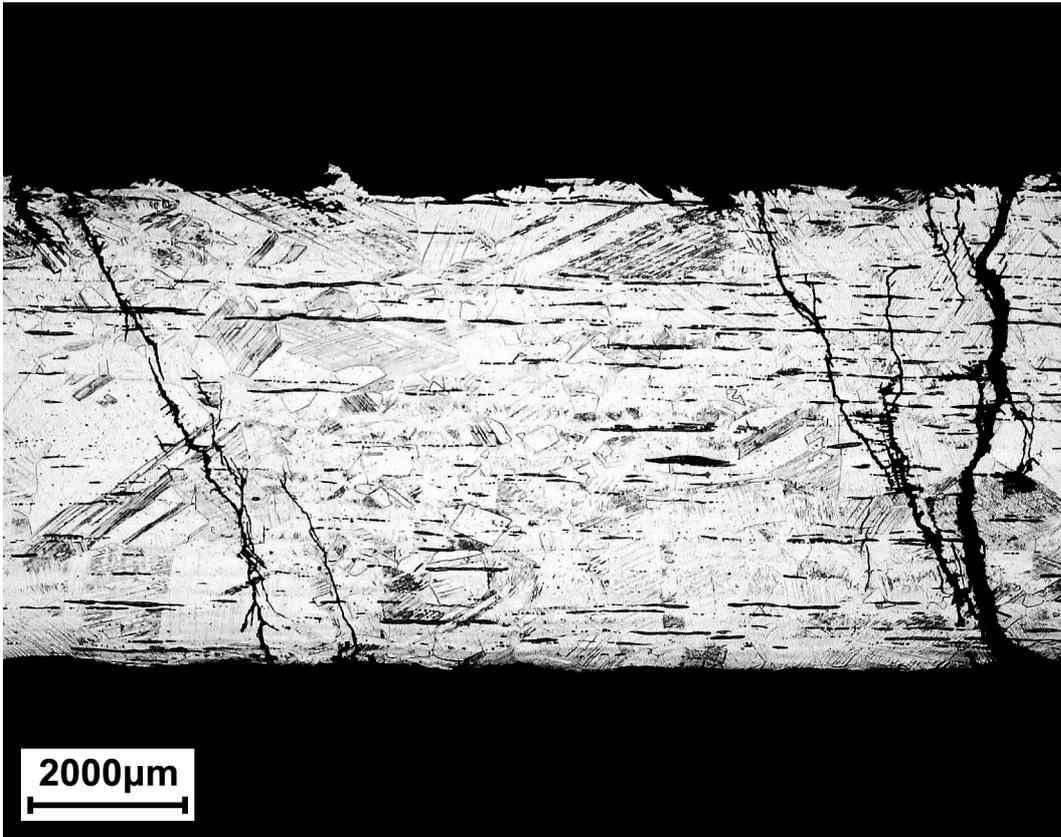
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Spannungsrissskorrosion in chloridhaltiger, wässriger Lösung; Temperatur $\sim 40^{\circ}\text{C}$

Verzweigte interkristalline Risse

Homogene Austenitkörner mit Carbiden an den Korngrenzen

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Rohrleitung

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X8CrNiS18-9 (ähnlich AISI 303)

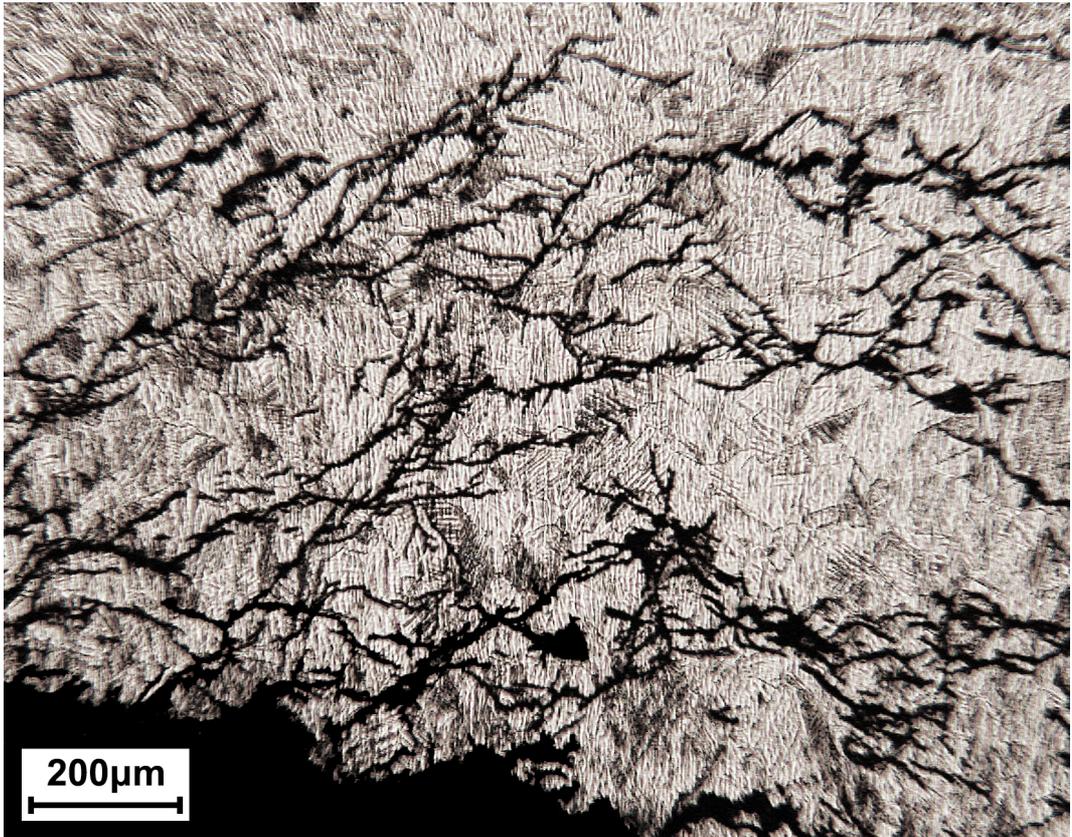
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Spannungsrisskorrosion in chloridhaltiger, wässriger Lösung; Temperatur 80°-100°C

Multiple und verzweigte transkristalline Risse;

Homogene Austenitkörner

Quelle: Labors OMECO S.r.l., Monza – Monza Brianza



Befestigungsschraube

Austenitischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X5CrNi18-10 (ähnlich AISI 304)

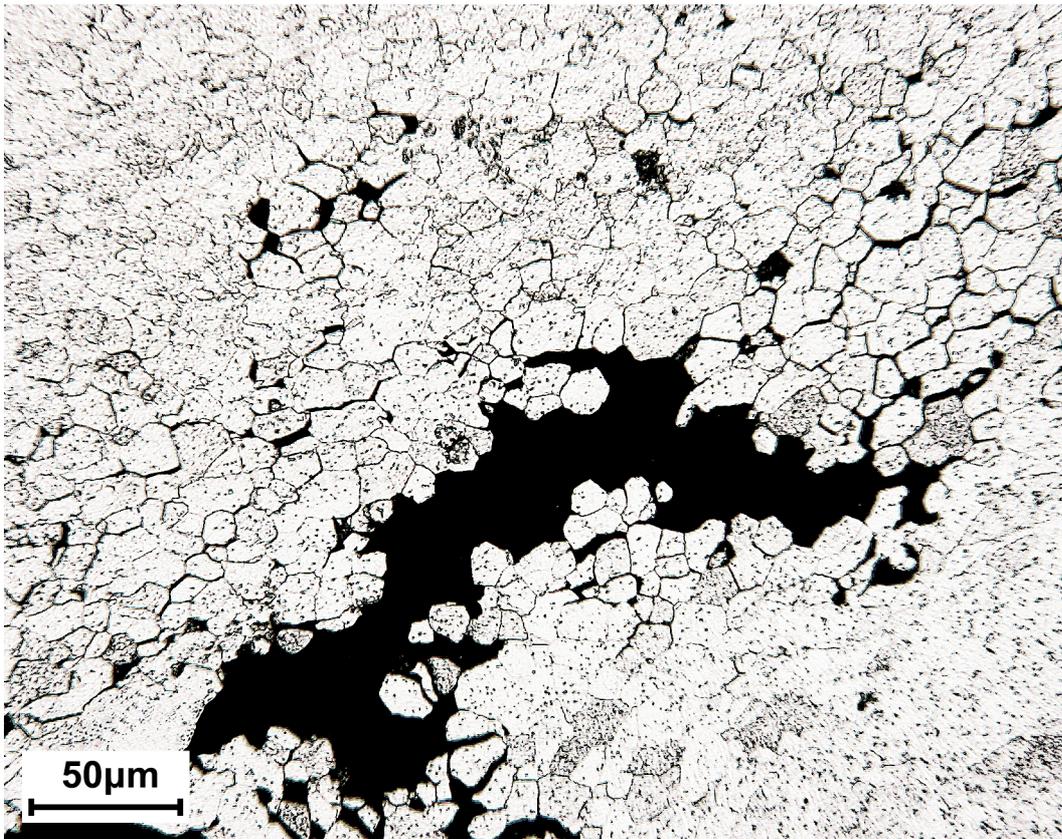
Reaktant: Oxalsäure (elektrolytisch)

Spannungsrisskorrosion in chloridhaltiger, wässriger Lösung; Temperatur 50°-90°C

Multiple und verzweigte transkristalline Risse;

Verfestigte Austenitkörner

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Waschmaschinenkorb

Ferritischer nichtrostender Stahl vom Typ EN X6Cr17 (ähnlich AISI 430)

Reaktant: Vilella

Spannungsrisskorrosion in chloridhaltiger, wässriger Lösung; Temperatur 90°C

Multiple interkristalline Risse;

Homogene Ferritkörner

Quelle: Labors der Abteilung für Mechanik, Politecnico di Milano – Milano



Eremitenkloster Santa Caterina del Sasso, Leggiuno - Varese - Sanierungsmaßnahme

Zuganker aus Austenitische nichtrostende Stähle und verzinkter Kohlenstoffstahl

Galvanische Kontaktkorrosion in Luft; Temperaturbereich 0°C-30°C

Quelle: Marco Boniardi





Copyright © 2014, 2022
2. Auflage, überarbeitet und korrigiert
Lucefin S.p.A.
I-25040 Esine (Brescia) Italien
www.lucefin.com

Ausgeführt von: Lucefin
Foto von: Mino Martignano - Massimo Sperto
Gedruckt von: Graphicscalve - Vilminore di Scalve - Bergamo - Italien

Es ist Verboten: Vervielfältigungen, Übersetzungen und Anpassungen jeglicher Art, auch nur teilweise, vorzunehmen wenn nicht ausdrücklich vom Autor oder Verlag autorisiert.

Die in diesem Buch enthaltene Informationen wurden sorgfältig geprüft und dokumentiert. Es wird keine Verantwortung für die Nutzung übernommen, weder vom Verlag, Autor, oder jene enthaltene Personen und Firmen.



Photo by Fredi Marcarini

Marco V. Boniardi (Milano, 1964)

Ordentlicher Professor für Metallurgie am Institut für Mechanik des Politecnico di Milano. Seit mehr als zwanzig Jahren ist er in Forschungs- und Technologietransferaktivitäten im Bereich der Metallurgie und der Materialwissenschaften aktiv. Hauptinteressgebiete sind rostfreie Stähle (Inox), gewöhnliche und spezielle Stähle, thermische und thermochemische Behandlungen, Dauer- und Ermüdungsbrüche, Bruchmechanik, Korrosion, Stahlherstellung und Umwandlungsprozesse des Stahls. Neben den traditionellen Themen der Metallurgie werden auch Brände, Explosionen und forensische Ballistik behandelt. Autor von mehr als 130 Fachpublikationen in diesen Bereichen arbeitet er, mit nationalen und internationalen Unternehmen, im Bereich der Forensik und der Analyse von Betriebsbruchschaden. Er hat auch gerichtliche Gutachten bei einigen großen Medianrelevanten Unfällen durchgeführt (Eisenbahnunglück von Viareggio und Schiffbruch der Costa Concordia). Er ist Koordinator des alle zwei Jahre stattfindenden Kurses für Failure Analysis & Forensic Engineering. Zusammen mit Andrea Casaroli ist er Gründer der Website www.fa-fe.com.

Andrea Casaroli (Piacenza, 1984)

Professor für Metallurgie und Technisches Zeichnen in der Konstruktionslehre am Institut für Mechanik des Politecnico di Milano sowie in Metallurgie an der Universität von Pavia. Seit mehr als zehn Jahren forscht er, im metallurgischen Bereich, auf rostfreie Stähle, Normal- und Spezialstähle, Spezialbeschichtungen und auf das mechanische Verhalten von Werkstoffen. Er befasst sich auch mit Failure Analysis und industriellen Schadensfällen, wo er eine besondere Erfahrung in Brandfällen und Feuerbeständigkeit von Materialien entwickelt hat. Autor von mehr als 50 wissenschaftlichen Publikationen befasst er sich, mit nationalen und internationalen Unternehmen, in den Bereichen des mechanischen Versagens durch Korrosion und Ermüdung und in der Analyse der Fehlfunktion von Bauteilen und Industrieanlagen. Zusammen mit Marco Boniardi ist er der Gründer der Website www.fa-fe.com.



TRAFILIX
INDUSTRIES

Trafilix S.p.A.
I-25040 Esine - Brescia - Italia
www.trafilix.com

