

Nichtrostende Stähle

Von Dr. Ing. LUIGI PIATTI

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Nichtrostender Stahl wird mit Erfolg für viele Zwecke verwendet. Man gebraucht ihn im Maschinen-, Motoren- und Eisenbahnbau, in Bauwesen, Architektur und Innenarchitektur, in Chirurgie, Krankenpflege und Zahnheilkunde, im Haushalt und in Großküchen, in der Textilindustrie und der Färberei, in der Industrie der Nahrungs- und Genußmittel, um nur einige Anwendungsgebiete herauszugreifen.

Eine Reihe von Eigenschaften hat ihm diese Bevorzugung bei der Auswahl von Werkstoffen eingetragen, wie die Fähigkeit, nicht zu rosten, seine allgemeine Korrosionsbeständigkeit und der damit verbundene Vorteil, mit ihm in Berührung kommende Medien nicht zu verunreinigen, seine guten Festigkeitswerte, seine Hitzebeständigkeit, sein gutes Aussehen und die Möglichkeit, seine Oberfläche leicht zu reinigen.

Was uns jedoch hier vorwiegend interessiert, ist die Verwendung dieses Materials in der *chemischen Industrie* und in derjenigen der angewandten Chemie.

Wir sprechen dabei ausdrücklich von *nichtrostendem* Stahl und nicht von rostfreiem, wie man ihn manchmal nennt. Einen gewöhnlichen, rostenden Stahl kann man wohl durch Abbürsten «rostfrei» machen; er ist dann aber noch lange nicht «nichtrostend».¹

Wir müssen uns ferner darüber klar sein, daß die Bezeichnung «nichtrostender Stahl» ein weitumfassender Sammelbegriff ist und daß es sich daher um nichtrostende *Stähle* handelt. Ebenso, daß damit sowohl einfache nichtrostende als auch nichtrostende und allgemein *korrosionsbeständige* Stähle gemeint sein können.

Unter einer Korrosion verstehen wir dabei «den unbeabsichtigten, von der Oberfläche ausgehenden, chemischen oder elektrochemischen Angriff eines Stoffes auf einen metallischen Körper».

Das Rosten ist demnach auch eine Korrosion. Man gebraucht daher vielfach für die höherwertigen Stähle die Bezeichnung «säurebeständige Stähle».

Gewöhnliche Kohlenstoffstähle oder auch niedriglegierte Stähle zeigen, feuchter Luft ausgesetzt, die Erscheinung des Rostens. Schon bei Temperaturen von einigen hundert Graden verzundern sie in Gegenwart von Sauerstoff.

Bereits 1903 versuchte daher F. M. BECKETT zunderbeständige Legierungen als niedriggekohltes Ferrochrom

¹ Vgl. dazu die Bemerkungen von E. AMÉEN, Uddeholms Techn. Mitt. 1936, Nr. 1.

aus Erzen darzustellen². Im Oktober 1912 fand dann HARRY BREARLEY auf der Suche nach geeigneten Stählen für Gewehrläufe, daß Stahl, der weniger als 0,70 % Kohlenstoff, aber mehr als 12 % Chrom enthält, *nichtrostend* ist. In seinem Patent beanspruchte BREARLEY den Zusatz von 9 bis 16 % Chrom, um Stähle nichtrostend zu machen. In Sheffield wurden auf diese Weise im Jahre 1914 etwa 50 Tonnen solchen Stahles im Elektroofen hergestellt.

Der Grenzwert des Chromgehaltes wird jedoch im allgemeinen zwischen 12,5 und 13 % angenommen². Eisen zeigt dann die Erscheinung der *Passivität*.

Ursachen der Beständigkeit der Stähle

Es ist schon lange bekannt, Eisen dadurch unempfindlich gegenüber der Einwirkung von Säuren zu machen, daß man es in konzentrierte Salpetersäure taucht. Dabei geht das Eisen aus dem aktiven in den passiven Zustand über. Das unedlere Chrom kann noch leichter als Eisen passiviert werden. Setzt man also Chrom dem Eisen zu, so erhält man leicht passivierbare Legierungen, eben die nichtrostenden Stähle³.

Nach NERNST besitzen alle Metalle in Berührung mit einem Elektrolyten einen gewissen Lösungsdruck, unter dessen Wirkung die Metalle positive Ionen in die Flüssigkeit senden. Diesem Lösungsdruck wirkt der osmotische Druck der bereits in der Lösung vorhandenen Ionen des Metalles entgegen. Durch die Wechselwirkung der beiden Drücke bildet sich an der Berührungsstelle zwischen Metall und Flüssigkeit ein elektrisches Potential aus. Werden nun die Potentiale der verschiedenen Metalle in ihrer n/10-Lösung gemessen und wird der für Wasserstoff gefundene Wert willkürlich gleich Null gesetzt, so erhält man die Reihe der sogenannten Normalpotentiale, die gewöhnlich die *elektrochemische Spannungsreihe* genannt wird. Taucht man nun zwei Metalle verschiedenen Potentials in einen Elektrolyten und verbindet man diese beiden Metalle leitend miteinander, so bildet sich eine elektrochemische Kette oder ein galvanisches Element, bei welchem das elektronegativere Metall die Anode bildet und das elektropositivere die Kathode.

Durch die Passivierung nun erhalten die Metalle ein

² E. E. THUM, *The Book of Stainless Steels*, 2. Auflage, S. 25, Cleveland 1935.

³ Vgl. P. SCHAFMEISTER, Techn. Mitt. Krupp 2, 20 (1934); ebenso auch U.S. Pat. 1197256.

solches Potential, das vielfach wesentlich höher liegt, als man es nach ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe erwarten würde.

Über das Wesen der Passivität hatte wohl anfangs die Ansicht der Ausbildung einer schützenden Oxydhaut mit einem höheren Potential als das Metall die meisten Anhänger. Nunmehr wird auch die Auffassung vertreten, daß z. B. Eisen dadurch von dem aktiven in den passiven Zustand übergehen kann, daß eine adsorptive Absättigung der freien Valenzen der Oberflächenatome durch Sauerstoff erfolgt; oder aber auch, daß unter dem Einfluß des Passivierungsmittels eine Elektronenverschiebung zwischen dem Eisenatom und dem Chromatom stattfindet, wodurch die Eisenatome die Elektronenkonfiguration eines Edelmetalles annehmen⁴.

Die Oxydhauttheorie hat seit der Arbeit von HABER und GOLDSCHMIDT⁵ zahlreiche Forscher beschäftigt. Schon vor etwa 24 Jahren gelang es U. R. EVANS⁶, den auf der metallischen Oberfläche des Eisens unsichtbaren Oxydfilm zu isolieren und sichtbar zu machen. Es gelang ihm ferner zu zeigen, daß die von ihm von unlegiertem Eisen isolierten Oxydfilme noch die Struktur der Metalloberfläche aufweisen⁷.

Eine solche Oxydhaut soll sich demnach auf der Oberfläche eines leicht passivierbaren Metalles oder einer solchen Legierung durch geeignete Behandlung mit einem passivierenden Medium, wie Salpetersäure, bilden. Dieser Film muß dicht und daher auch nicht zu dick sein, weil er sonst leicht zum Einreißen neigt. Eine möglichst glatte Oberfläche des Metalles vor dem Passivieren ist deshalb erforderlich, weil – wie schon U. R. EVANS zeigte⁸ – beispielsweise stärkere Schleifstriche die Festigkeit der passiven Schicht vermindern. Gutes Polieren der Metalloberfläche vor der Behandlung ist daher erforderlich. Die Passivität einer Oberfläche kann jedoch schon durch leichtes Sandstrahlen vernichtet werden⁹.

Alle Medien, die die Ausbildung einer solchen passiven Schicht fördern oder sie zumindestens nicht stören, sind deshalb für derartige Stähle nicht schädlich, wie oxydierende Stoffe. Reduzierende Medien dagegen zerstören den Schutzfilm und greifen daher das Metall an. Das *Oxydationspotential* einer Flüssigkeit kann aber auch zu hoch für die Passivität sein. Ist nämlich das Sauerstoffangebot an die Oberfläche zu groß, so wird die passive Schicht, die stets etwas porös ist, durchschlagen, und der Wert, bei dem dies erfolgt, ist das *Durchschlagspotential*. Bei manchen, an sich gut beständigen Stählen treten Korrosionen durch Lösungen von Chloriden deswegen ein, weil wegen der Anwesenheit der leicht beweglichen Chlorionen das Durchschlagspotential so tief zu unedlen Werten verschoben ist, daß das von dem

Luftgehalt der Lösungen herrührende Oxydationspotential unterschritten wird. Es kommt dann zu dem bekannten *Chlorid-Lochfraß*.

Diese Erscheinungen treten insbesondere auch bei den austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen auf.

Auf der Suche nach einem geeigneten Material für Schutzhülsen von Thermoelementen fand nämlich BENNO STRAUSS in der Versuchsanstalt von Krupp (Essen) im Jahre 1909 gänzlich neue Edelmstähe.

Bei diesen, in Gemeinschaft mit E. MAURER bis 1912 durchgeführten Forschungsarbeiten wurden zwei Gruppen neuer Stähle entwickelt, und zwar eine martensitische Gruppe, als «VM» bezeichnet (0,5 % C, 14 % Cr und 1,8 % Ni), und die austenitischen «VA»-Stähle (0,25 % C, 20 % Cr und 7 % Ni). Im Oktober 1912 wurden entsprechende Patente angemeldet¹⁰ und im Jahre 1914 wurden auf der Baltischen Ausstellung in Malmö (Schweden) aus diesen Stählen hergestellte Stäbe, Bleche und Gegenstände erstmalig gezeigt. Die Weiterentwicklung dieser Werkstoffe ergab zunächst die bekannten 18/8-Chrom-Nickel-Stähle, später Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle¹¹ und schließlich die anderen austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Nickel-Molybdän- und die Chrom-Nickel-Molybdän-Kupfer-Stähle, mit und ohne Zusatz von Stabilisatoren, wie Niob, Titan und Tantal.

Die Begriffe *martensitisch* bzw. *austenitisch* bedürfen wohl einer kurzen Erläuterung.

Metallurgische Grundlagen

Während die meisten Metalle und Legierungen ihren geordneten und definierten Atomaufbau bis zum Schmelzpunkt beibehalten, hat Eisen (ebenso wie u. a. Phosphor, Schwefel und Zinn) die Eigenschaft, im festen Zustand bei bestimmten Temperaturen die Kristallstruktur zu wechseln. Eisen tritt daher in *allotropen* Modifikationen auf. Der Übergang von einer Zustandsform in eine andere erfolgt bei bestimmten Temperaturen unter Wärmeerscheinungen, die sich beim Abkühlen oder beim Erhitzen durch Abgabe bzw. Binden von Wärme äußern. Die Abkühlungs- und Erhitzungskurve des reinen Eisens zeigt daher verschiedene Haltepunkte. Unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Eisen, also von 1528 °C, unterscheidet man demnach¹²:

α -Eisen unterhalb 768 °C	γ -Eisen von 906 bis 1401 °C
β -Eisen von 768 bis 906 °C	δ -Eisen von 1401 bis 1528 °C

Die Temperaturen, bei denen das Eisen aus einem Zustand in den anderen übergeht, tragen folgende Bezeichnungen:

⁴ Vgl. dazu auch E. HOUDREMONT, *Handbuch der Sonderstahlkunde*, S. 465, Berlin 1943.

⁵ HABER und GOLDSCHMIDT, *Z. Elektrochem.* 12, 64 (1906).

⁶ U. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1927, 1020.

⁷ P. SCHAFMEISTER, *Techn. Mitt. Krupp* 2, 20 ff. (1934).

⁸ U. R. EVANS, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 1929, 1.

⁹ L. GUITTON, *Métaux & Corrosion* 22, 47, 81 (1947).

¹⁰ D. P. 304 126, 304 159.

¹¹ H. SCHOTTKY und Mitarbeiter, *Kruppsche Werkstofforschung im Schrifttum*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 28 (1938).

¹² H. U. RAUHUT, *Werkstoff-Ratgeber*, 4. Auflage, S. 26, Essen 1949; F. ULLMANN, *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 4, 2. Auflage, S. 138, Berlin und Wien 1929.

Während des Abkühlens entspricht	Während des Erhitzens entspricht
Ar ₄ der Umwandlung δ → γ bei 1401°C	Ac ₂ der Umwandlung α → β bei 768°C
Ar ₃ der Umwandlung γ → β bei 898°C	Ac ₃ der Umwandlung β → γ bei 906°C
Ar ₂ der Umwandlung β → α bei 768°C	Ac ₄ der Umwandlung γ → δ bei 1401°C

Diese Verhältnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

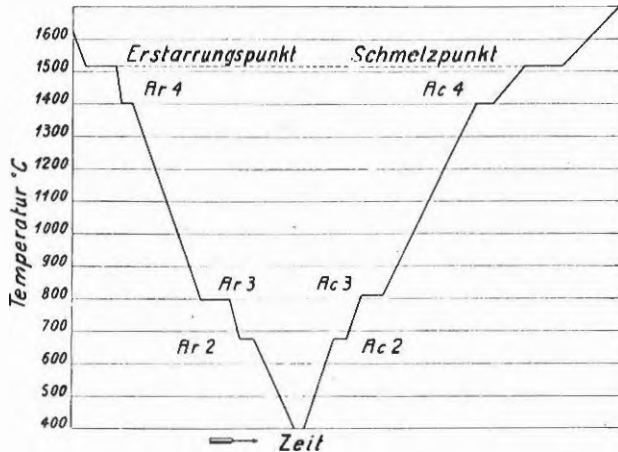


Abb. 1. Abkühlungs- und Erhitzungsverlauf des reinen Eisens

Alpha-Eisen ist die einzige magnetische Form, und sie hat die Kristallstruktur des raumzentrierten Würfelgitters. Es kann einige Hundertstelprozent Kohlenstoff in Form einer festen Lösung aufnehmen und bildet dabei als Gefügebestandteil den sogenannten *Ferrit*. Der Beständigkeitsbereich des Ferrites erstreckt sich von etwa 910°C für reines Eisen mit steigendem Kohlenstoffgehalt bis zu Raumtemperatur und noch tiefer. Ferrit ist daher ein Gefügebestandteil der gewöhnlichen Kohlenstoffstähle.

Gamma-Eisen hat die Struktur eines flächenzentrierten Würfelgitters. Es vermag, in Abhängigkeit von der Temperatur, bis zu 1,7 % Kohlenstoff aufzunehmen, und die so gebildete feste Lösung nennt man als Gefügebestandteil *Austenit*. Dieser Austenit ist jedoch nur bei höherer Temperatur beständig; durch Abkühlen wandelt er sich vollständig um. Erfolgt diese Abkühlung jedoch rasch, beispielsweise durch Eintauchen in Öl oder Wasser, so tritt nur eine teilweise Umwandlung ein, die zu einem Gefüge führt, das man als *Martensit* bezeichnet¹³.

In einem vereinfachten Schaubild (Abb. 2) sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben¹⁴. Daraus ist der Bereich des austenitischen Gebietes deutlich zu erkennen.

Diese graphische Darstellung gilt jedoch nur für das System Eisen-Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Tem-

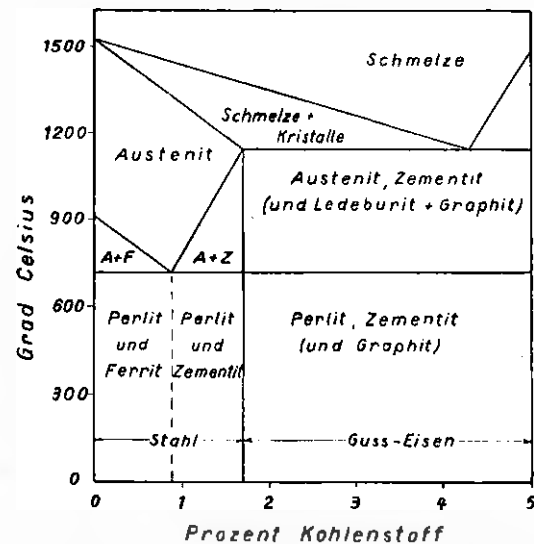


Abb. 2. Vereinfachte Darstellung des Systems Eisen-Kohlenstoff

peratur. Für die nichtrostenden Stähle ist aber die Tatsache wichtig, daß man rasch abgekühlten Austenit auch für Raumtemperatur und noch tiefere Temperaturen dadurch stabilisieren kann, daß man als Legierungselement etwa 8 % Nickel zusetzt. Mit einem solchen Nickelgehalt befinden sich derartige Stähle allerdings an der Grenze des austenitischen Gebietes, und R. H. ABORN und E. C. BAIN¹⁵ wiesen darauf hin, daß beispielsweise eine niedriggekohlte Legierung mit 18 % Chrom bei Raumtemperatur in physiko-chemischem Sinne wahrscheinlich erst dann wirklich stabil ist, wenn sie mindestens 25 % Nickel enthält.

Es ist dann allerdings Austenit nicht mehr einfach eine feste Lösung von Kohlenstoff in Gamma-Eisen, sondern eine wesentlich komplexere, aus den Komponenten der Legierung bestehende feste Lösung.

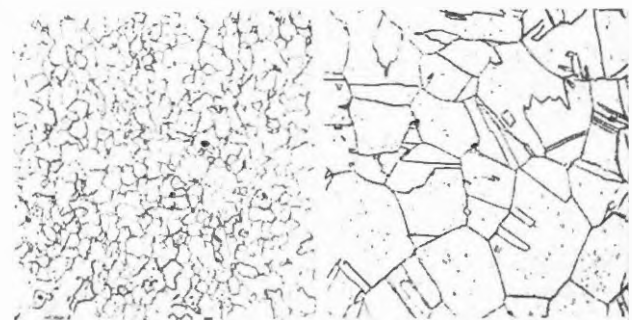


Abb. 3. Gefügebilder von ferritischem (links) und austenitischem (rechts) Stahl

Von den verschiedenen Gefügebestandteilen der Stähle seien nur noch kurz der *Zementit* erwähnt, der eine Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, ein Carbid mit 6,68 % C, darstellt, und schließlich noch der *Perlit*, ein Gemisch von Mikrokrystallen aus Ferrit und Zementit.

¹³ J. C. FISHER, J. H. HOLLOWAY und D. TURNBULL, *Kinetics of the Austenite-Martensite Transformation*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 185, 691 (1949).

¹⁴ M. FONTANA, Ind. Eng. Chem. 43, Heft 2, p. 63 A (1951).

¹⁵ R. H. ABORN und E. C. BAIN, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18, 837 (1930).

Mit der erstmaligen technischen Darstellung solcher unmagnetischer austenitischer Chrom-Nickel-Stähle hatten B. STRAUSS und E. MAURER der Stahlfabrikation ein Gebiet erschlossen, das insbesondere für die chemische Industrie und die der angewandten Chemie von grundlegender Bedeutung ist. In manchen Fabrikationszweigen verursachten diese Werkstoffe eine wahre Revolution. Zahlreiche Produkte können heute in großem Maßstabe unter Druck und bei hoher Temperatur nur in Reaktionsgefäßen erzeugt werden, die aus korrosionsbeständigen Stählen bestehen.

Im Vergleich zur gesamten Stahlerzeugung beträgt die Produktion solcher nichtrostender Stähle freilich nur etwa 1%¹⁶. Die industrielle Wichtigkeit dieser Werkstoffe läßt sich aber danach keineswegs einschätzen. Wesentlich aufschlußreicher ist vielmehr die Tatsache, daß ihre Produktion allein in den Vereinigten Staaten von Amerika sich im Jahre 1938 auf 179 260 Tonnen belief, im Jahre 1948 aber auf 652 000 Tonnen. Seit 1934 hat sich die Erzeugung derartiger Stähle mehr als verzehnfacht.

Einteilung der nichtrostenden Stähle

Die nichtrostenden Stähle lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen, und zwar in

1. ferritische
2. martensitische und
3. austenitische Stähle.

Je nach dem Gehalt an Chrom, Nickel und Kohlenstoff sowie der Wärmebehandlung sind jedoch Übergänge zwischen diesen Hauptgruppen vorhanden, wie die ferritisch-carbidischen, die halferritischen und die austenitisch-ferritischen Stähle.

In neuerer Zeit wurde insbesondere über die letztgenannte Übergangsguppe vielfach berichtet¹⁷.

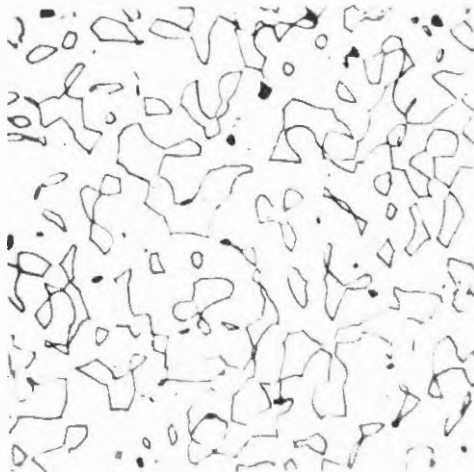


Abb. 4. Austenitisch-ferritisches Gefüge

¹⁶ Symposium, Ind. Eng. Chem. 41, 2139 (1949).

¹⁷ J. HOCHMANN, Rev. Nickel 1950, Heft 7/8, S. 53 (mit Literaturangaben).

Wenn man nämlich beispielsweise in dem bekannten austenitischen 18/8-Chrom-Nickel-Stahl den Chromgehalt über 20% erhöht, den Nickelgehalt jedoch unverändert beläßt, so verändert sich das rein austenitische Gefüge in ein austenitisch-ferritisches (Abb. 4).

Eine Erhöhung des Chromgehaltes bringt also eine Ferritbildung mit sich. Chrom ist daher, ebenso wie etwa Silicium, Wolfram, Molybdän, Vanadium oder Titan, ein Alphabildner oder Ferritbildner. Im Gegensatz dazu stabilisiert eine Erhöhung des Nickelgehaltes den Austenit. Während eine Legierung mit 20% Chrom und 8% Nickel austenitisch-ferritisch ist, wird sie rein austenitisch, sobald man ihren Nickelgehalt über 12% bringt. Nickel ist daher ein Gammabildner.

In Abb. 5 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt, und zwar ersieht man daraus den Einfluß des Chrom- bzw. Nickelgehaltes auf den Gefügestand. Der Gehalt an Kohlenstoff ist dabei allerdings auch von Bedeutung; er wurde aber zur Vereinfachung der Verhältnisse in dem vorliegenden Fall als konstant zu ca. 0,1% angenommen.

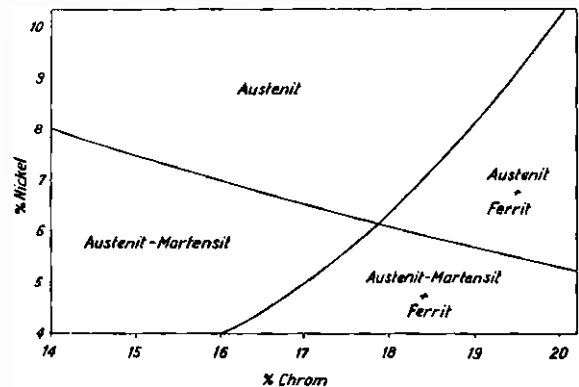


Abb. 5. Gefügebereiche nach MAURER und SCHERER

Stähle mit austenitisch-ferritischem Gefüge werden in solchen Fällen verwendet, bei welchen die Gefahr interkristalliner Korrosionen besteht. Auf diese Erscheinungen kommen wir in Abschnitt «Schweißprobleme» noch zu sprechen.

Ein etwas höherer Ferritgehalt in austenitischen Stählen bringt jedoch die Möglichkeit mit sich, daß ein solcher Stahl, dessen Zusammensetzung einem nichtrostenden Werkstoff entspricht, in Berührung mit oxydierenden Medien zu rosten beginnt. Ein Ferritgehalt von über 20% ist in vielen Fällen in dieser Hinsicht gefährlich.

Wesentlich für die Stabilität der Passivierung ist nämlich die Homogenität des Gefüges. Durch Potentialunterschiede im Material selbst können sich Lokalelemente ausbilden, die die Passivität aufheben.

Die Anwesenheit eines höheren Ferritgehaltes in solchen Stählen läßt sich dadurch feststellen, daß ein derartiger Werkstoff magnetisch ist. Rein austenitische Stähle sind unmagnetisch.

Im Schliffbild läßt sich der Ferritgehalt solcher Stähle deutlich erkennen (vgl. Abb. 4).

Typen nichtrostender Stähle

Eine klare Bezeichnung der verschiedenen Sorten nichtrostender Stähle ist für ihre praktische Verwendung von Wichtigkeit. Jedes Stahlwerk, das solche nichtrostende Stähle produziert, verwendet jedoch eigene Benennungen seiner Produkte, und es ist daher nicht überraschend, daß Hunderte von Markenbezeichnungen bestehen, die hier natürlich nicht aufgeführt werden können. Alle diese Stähle werden aber in Typen eingeteilt, die in verschiedenen Ländern genormt sind. In der Schweiz verwendet man meist die Einteilung des «American Iron and Steel Institute» (AISI), die auch in der Folge benutzt ist.

Die Tabellen 1, 2 und 3 zeigen *im wesentlichen* die verschiedenen Typen der ferritischen, martensitischen und austenitischen nichtrostenden Stähle.

Tab. 1
AISI-Typen ferritischer nichtrostender Stähle

AISI-Type	Charakteristische Legierungselemente %	C-Gehalt %	Abgekürzte Bezeichnung
405	11,5–13,5 Cr; 0,1–0,3 Al	0,08 max.	13-%iger Chromstahl
430	14–18 Cr	0,12 max.	17-%iger Chromstahl
430 F	14–18 Cr; 0,07 min. P, S, Se; 0,6 max. Mo oder Zr	0,12 max.	Automatenstahl
442	18–23 Cr	0,25 max.	21-%iger Chromstahl
446	23–27 Cr; 0,25 max. N	0,35 max.	27-%iger Chromstahl

Tab. 2
AISI-Typen martensitischer nichtrostender Stähle

AISI-Type	Charakteristische Legierungselemente %	C-Gehalt %	Abgekürzte Bezeichnung
403	11,5–13 Cr	0,15 max.	12-%iger Chromstahl, Turbinenqualität
410	11,5–13,5 Cr	0,15 max.	härthbarer Cr-Stahl
414	11,5–13,5 Cr; 1,25–2,5 Ni	0,15 max.	12/2
416	12–14 Cr; 0,07 min. P, S, Se; 0,6 max. Zr, Mo	0,15 max.	Automatenstahl
420	12–14 Cr	0,15 max.	13-%iger Chromstahl
431	15–17 Cr; 1,25–2,5 Ni	0,20 max.	16/2
440 A	16–18 Cr; 0,75 max. Mo	0,6–0,75	härthbarer
440 B	16–18 Cr; 0,75 max. Mo	0,75–0,95	17-%iger
440 C	16–18 Cr; 0,75 max. Mo	0,95–1,2	Chromstahl

Tab. 3
AISI-Typen austenitischer nichtrostender Stähle

AISI-Type	Charakteristische Legierungselemente %	C-Gehalt %	Abgekürzte Bezeichnung
301	16–18 Cr; 6–8 Ni	0,08–0,15	17/7
302	17–19 Cr; 8–10 Ni	0,08–0,15	18/8
302 B	17–19 Cr; 8–10 Ni; 2–3 Si	0,08–0,15	18/8 hochzunderbeständig
303	17–19 Cr; 8–10 Ni; 0,07 min. P, S, Se; 0,6 max. Zr, Mo	0,15 max.	18/8 Automatenstahl
304	18–20 Cr; 8–11 Ni; 2 max. Mn	0,08 max.	18/8 tiefgekühlt
305	17–19 Cr; 10–13 Ni	0,12 max.	18/12
308	19–21 Cr; 10–12 Ni	0,08 max.	20/10
309	22–24 Cr; 12–15 Ni	0,20 max.	25/12
310	24–26 Cr; 19–22 Ni	0,25 max.	25/20
316	16–18 Cr; 10–14 Ni; 1,75–2,75 Mo	0,10 max.	18/12/Molybdän
317	17,5–20 Cr; 10–14 Ni; 3–4 Mo	0,10 max.	19/12/Molybdän
321	17–19 Cr; 8–11 Ni; Ti: 5 × Cmin.	0,12 max.	18/10 Ti-stabilisiert
347	17–19 Cr; 9–12 Ni; Nb: 10 × Cmin.	0,12 max.	18/10 Nb-stabilisiert

Außer den aufgeführten Werkstoffen stehen dem Verbraucher jedoch noch eine Reihe anderer Qualitäten zur Verfügung. Erwähnt sei dazu zunächst ein Stahl, der heute in Deutschland wieder erzeugt wird und der dem früheren Kruppschen V 16 A entspricht. Er enthält maximal 0,07 % Kohlenstoff, 18 % Chrom, 18 % Nickel, 2 % Molybdän, 3 % Kupfer und außerdem einen Stabilisator, wie Tantal oder Niob. (Auf die Bedeutung solcher Stabilisatoren kommen wir noch zu sprechen.) Dieses Material zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegenüber der Einwirkung heißer Schwefelsäure aus. Ein anderer Stahl wieder, mit maximal 0,07 % Kohlenstoff, 18 % Chrom, 13 % Nickel und 4,5 % Molybdän, hat sich insbesondere gegenüber hypochlorit- und chlorit-haltigen Lösungen sehr gut bewährt.

Schweißprobleme

Ein ferritischer Stahl mit 17 % Chrom ist gegen oxydierende Säuren, wie Salpetersäure, unter bestimmten Bedingungen der Konzentration und der Temperatur gut beständig. Wird ein solches Stück jedoch geschweißt und dann ohne weitere Behandlung der Einwirkung solcher Säuren ausgesetzt, so tritt Kornzerfall, die *interkristalline Korrosion*, ein¹⁸. Um eine solche Korrosionserscheinung zu vermeiden, muß der geschweißte 17-%ige Chromstahl während einiger Stunden einer Tem-

¹⁸ Vgl. L. PIATTI, Schweiz. Arch. 17, 88 (1951).

peratur von 600 bis 800 °C ausgesetzt werden. Diese Bedingungen sind jedoch bei den einzelnen Stählen verschieden.

Das Schweißen von Stählen bringt naturgemäß ein Erhitzen des Materials auf hohe Temperaturen mit sich. Unmittelbar neben der Schweißbraupe hat das Metall Temperaturen von über 1000 °C und in einer Entfernung von etwa 5–20 mm eine solche von 450–900 °C. Das Erhitzen ferritischer Stähle auf über 1000 °C und austenitischer Stähle auf 450–900 °C bewirkt nun eine bedeutungsvolle Gefügeveränderung, die sich an den Korngrenzen auswirkt.

Bei allen Metallen und homogenen Metall-Legierungen stellen die Korngrenzen, korrosionstechnisch betrachtet, schwache Stellen dar, da ja schon durch das Zusammenstoßen von Kristallen verschiedener Richtung dort Spannungen auftreten.

Werden nun die Stähle auf die angegebenen Temperaturen erhitzt, so zerfällt die instabile feste Lösung des Kohlenstoffes unter Bildung von Chromcarbiden, die an die Korngrenzen wandern und sich dort ablageren¹⁹. In Abb. 6 ist diese Erscheinung deutlich zu erkennen.

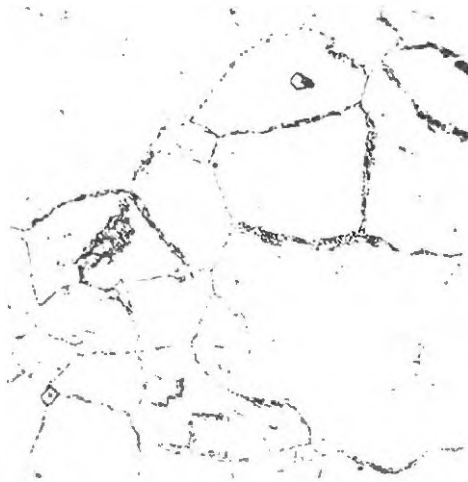


Abb. 6. Ablagerung von Chromcarbiden an den Korngrenzen

Ist ein derart veränderter Stahl der Einwirkung von Elektrolyten und selbst sonst mild wirkenden korrodierenden Medien ausgesetzt, so bilden sich an den Korngrenzen Lokalelemente aus, die dort in kurzer Zeit schwere Zerstörungen, eben interkristalline Korrosion, hervorrufen können. Nach früheren Angaben soll die Verarmung der Grundmasse an Chrom – durch die Ausscheidung als Chromcarbide – für diese Erscheinung ursächlich sein²⁰.

In welcher Weise ein solcher Angriff auf die Korngrenzen verläuft, ist in Abb. 7 ersichtlich.

¹⁹ Vgl. dazu auch W. EPRFECHE, *Kristallchemie der Metallcarbide und ihre Bedeutung in der Metallkunde*, *Chimia* 5, 49 ff. (1951).

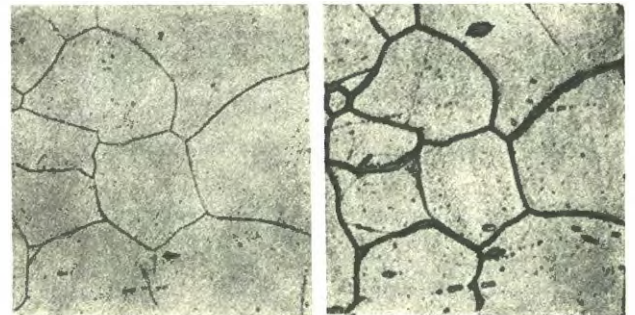
²⁰ B. STRAUSS, H. SCHOTTKY und J. HINNÜBER, *Z. anorg. allg. Chem.* 188, 309 (1930).

Solche Zerstörungen sind aber vermeidbar. Wie schon vorhin erwähnt, besteht eine Möglichkeit dazu darin, das geschweißte Stück einer Warmbehandlung zu unterwerfen. Ein ferritischer 17-%iger Chromstahl z. B. muß während einiger Stunden auf 600–800 °C erhitzt werden. Für einen austenitischen 18/8-Chrom-Nickel-Stahl wären solche Temperaturen jedoch verderblich, denn gerade in diesem Bereich geht die Carbidausscheidung vor sich. Dieser Stahl muß vielmehr auf etwa 1050 °C erhitzt und dann plötzlich abgekühlt werden.

Durch diese Warmbehandlung erfolgt ein Wiederauflösen der ausgeschiedenen Chromcarbide, da die Löslichkeit von Kohlenstoff in solchen Stählen bei 1000 °C etwa fünfmal so groß ist wie bei 600 °C. Das Abschrecken wieder hat den Zweck, das gewünschte Gefüge zu erhalten.

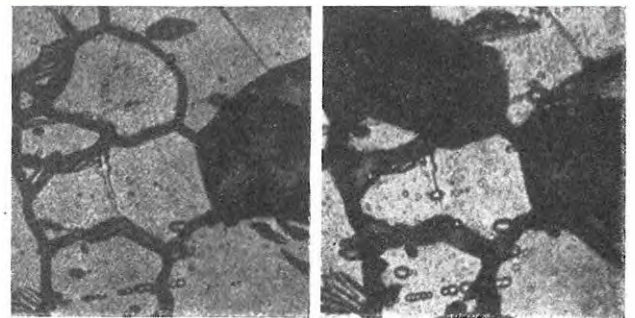
Ein Glühen geschweißter Werkstücke ist jedoch nicht immer möglich, und für größere Objekte steht auch der notwendige Glühofen vielfach nicht zur Verfügung.

Man zieht es nun in einem solchen Fall vor, von dem für einen bestimmten Zweck gewählten nichtrostenden Stahl die *Schweißqualität* zu verwenden. Solche Stähle können nämlich – auch ohne Nachbehandlung – ohne Gefahr des Kornzerfalles geschweißt werden, wenn man ihnen einen *Stabilisator* zusetzt, ein Metall, das zu Kohlenstoff eine größere Affinität besitzt als Chrom. Derartige Stähle sind in den obigen Tabellen aufgeführt. Sie enthalten als Stabilisatoren Titan, Niob oder Tantal. Diese Elemente bilden nämlich Carbide, die insofern stabil sind, als sie sich beim Erhitzen des Materials nicht



10 Stunden

76 Stunden



117 Stunden

156 Stunden

Abb. 7. Fortschreitende Korrosion von 18/8-Cr-Ni-Stahl in kochender 65-%iger Salpetersäure (N. A. NIELSEN)

ausscheiden und den Kohlenstoff verhindern, bei höherer Temperatur in Lösung zu gehen.

Wichtig bei der Verwendung solcher Stabilisatoren ist das Erfüllen der Forderung, daß eine solche Menge an Stabilisator zugesetzt wird, die mit Sicherheit den im Stahl vorhandenen Kohlenstoff bindet. Man verwendet daher von Titan fünfmal so viel, wie Kohlenstoff vorhanden ist, und von Niob zehnmal so viel. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,08 % macht dies 0,4 % Titan bzw. 0,8 % Niob.

Es ist aber auch möglich, zu dem gleich guten Ergebnis wie bei der Verwendung von Stabilisatoren auf etwas billigere Weise zu kommen. Dies geschieht durch möglichst starke *Verminderung des Kohlenstoffgehaltes* des Stahles. Ist nämlich dieser Kohlenstoffgehalt gering, so können sich schädliche Carbide gar nicht erst bilden. Gegenwärtig ist man bei austenitischen Stählen bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,03 % angelangt. Allerdings hat ein durch Carbidbildnerzusatz stabilisierter Stahl gegenüber dem tiefgekohlten den Vorteil der dauernden Verwendbarkeit auch bei höheren, über 300 °C liegenden Arbeitstemperaturen. Dagegen läßt sich ein tiefgekohlter Stahl gut auf Hochglanz polieren, was beim stabilisierten Stahl nicht der Fall ist.

Das Erhitzen austenitischer Stähle ist aber nicht nur wegen des Ausscheidens von Carbiden gefährlich. Bei Temperaturen über 500 °C erleiden solche Stähle *Gefügeveränderungen*, und zwar durch teilweise Umwandlung in Martensit, oder – bei niedrigem Kohlenstoffgehalt – in Ferrit. Solche Stähle sind dann magnetisch; ihre Beständigkeit gegenüber korrodierenden Medien ist vermindert.

Einfluß von Legierungselementen

Ein Zusatz von einigen Zehntelprozent eines Elementes zu solchen Stählen kann also ihre praktische Verwendbarkeit weitgehend verändern. Ähnlich wie die Verbesserung der Schweißbarkeit dieser Werkstoffe, kann ein Zusatz von Legierungselementen die Beständigkeit gegenüber korrodierenden Medien, die thermische Beanspruchbarkeit und die mechanischen Eigenschaften weitgehend beeinflussen.

So erhöht ein Zusatz von 2 bis 2,5 % Molybdän zu einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl, wie der Übergang von der AISI-Type 302 zu der Type 316, die Säurebeständigkeit des Werkstoffes beträchtlich. Molybdän passiviert nämlich Eisen noch stärker als Chrom. Beim Arbeiten mit Bisulfiten hat sich solches Material besonders bewährt.

Allerdings muß stets darauf geachtet werden, daß der Molybdängehalt eines solchen Stahles nicht zu hoch ist. Wie bereits erwähnt, ist Molybdän ein Ferritbildner. Es besteht aber außerdem noch die Gefahr der Bildung der sogenannten *Sigma-Phase*²¹. Durch die Ausschei-

dung dieser Sigma-Phase, einer Eisen-Chrom-Verbindung, erleidet der Stahl eine erhebliche Einbuße an Zähigkeit. Seine Anfälligkeit gegenüber abtragender Korrosion wird erhöht. Die Empfindlichkeit gegenüber interkristalliner Korrosion wird wohl vermindert, doch ist ein solches Material im ganzen wesentlich weniger beständig.

Ein Zusatz von *Kupfer* als Legierungselement erhöht die Beständigkeit derartiger Stähle in Berührung mit Schwefelsäure. Ein etwas höherer Anteil an *Schwefel* als der normale Gehalt von etwa 0,03 % eines 18/8-Chrom-Nickel-Stahles erleichtert seine Verarbeitbarkeit auf der Drehbank. Seine Säurebeständigkeit wird dadurch allerdings vermindert. *Silicium* erhöht die Zunderbeständigkeit.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß es durch Ausnutzung der Legierungsfähigkeit des *Stickstoffes* und seiner Wirksamkeit als Austenitbildner bei hochchromhaltigen Legierungen möglich ist, unter einem Mindestaufwand an Nickel und bei Kohlenstoffgehalten unter 0,10 %, praktisch rein austenitische Stähle herzustellen²². So haben sich Stähle mit 23 % Chrom, 3–5 % Nickel und 0,25–0,30 % Stickstoff – wie die Typen 23/3/29 und 23/5/23 – gut bewährt. Die Bedeutung solcher Stickstoff-Stähle liegt hauptsächlich in der Ersparnis eines verhältnismäßig großen Anteiles an Nickel, eine Tatsache, die insbesondere zu Zeiten hohen Nickelverbrauches wichtig sein kann. Allerdings steht der Nickelersparnis ein erhöhter Aufwand an Chrom gegenüber.

Richtige Verwendung nichtrostender Stähle

Es wurde schon früher darauf hingewiesen²³, daß man nichtrostende Stähle manchmal als eine Art Wundermaterial betrachtet, das gegen jede Art chemischen Angriffes beständig sei. Die dadurch bedingten Überbeanspruchungen der Werkstoffe brachten dann Mißerfolge mit sich, die gelegentlich zu einem *völlig ungerchtfertigtem Pessimismus* führten.

Nichtrostende Stähle haben sich seit Jahrzehnten in einer Unzahl von Fällen ausgezeichnet bewährt. Das Wesentliche für ihre erfolgreiche praktische Verwendung ist jedoch stets *die richtige Auswahl des für den betreffenden Fall bestgeeigneten Werkstoffes*.

Abb. 8 zeigt als Lochkorrosion die Folgen der industriellen Verwendung eines einfachen nichtrostenden Stahles mit 17 % Chrom, anstelle einer dafür erforderlichen säurebeständigen Qualität. Diese, an sich vermeidbare Zerstörung des Werkstoffes wurde durch Unkenntnis der Typen verursacht.

Wie ja schon aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervorgeht, weisen diese Stähle sehr verschiedene Zusammensetzung auf. Das Verhalten der einzelnen Typen bei gegebener

²¹ E. C. BAIN und GRIFFITHS, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. 75, 166 (1927); W. FELIX und E. EISERMANN, Schweiz. Arch. 15, 84 (1949); Techn. Rdsch. Sulzer 1949, Nr. 2, 1.

²² W. TOFAUTE und H. SCHOTTKY, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 3, 103 (1940); H. SCHOTTKY, Z. Metallkde. 39, 120 (1948).

²³ Siehe Note 18.

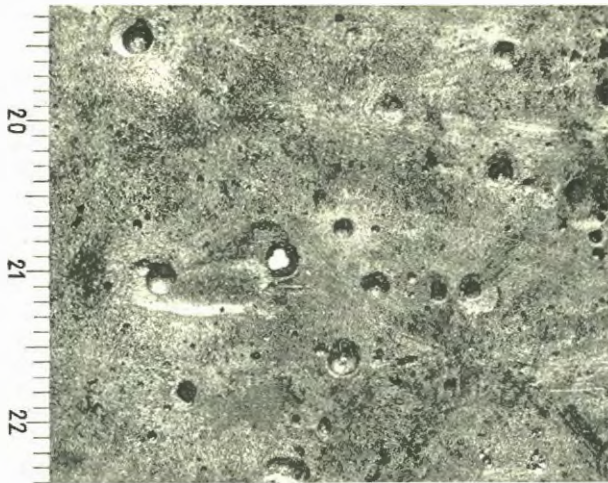


Abb. 8. Korrosion, verursacht durch unrichtige Wahl des Werkstoffes

mechanischer, thermischer und chemischer Beanspruchung ist deshalb sehr unterschiedlich.

So zeigt beispielsweise ein 13-%iger Chromstahl mit 0,10 % Kohlenstoff in hochglanzpolierter Form eine vollständige Rostbeständigkeit. Er kann als martensitischer Stahl vergütet werden²⁴ und leistet in diesem Zustand u. a. für Ventilspindeln gute Dienste. Leichten Säureangriffen dagegen widersteht erst ein ferritischer Stahl mit 17 % Chrom. Bei stärker angreifenden Medien müssen dann jedoch die säurebeständigen Qualitäten herangezogen werden, wie die Stähle 18/8, 18/8/Mo, 18/10 usw.

Vielfach kann die erfolgreiche Verwendung einer bestimmten Stahltype mit Sicherheit vorausgesagt werden. In anderen Fällen dagegen muß auf die Besonderheiten der Arbeitsbedingungen Rücksicht genommen werden. Das einfache Nachschlagen in «Beständigkeitslisten» kann dann ein falsches Bild geben. Es darf nämlich nicht übersehen werden, daß vielfach das mit sol-

²⁴ Das Vergüten ist ein Härten mit nachfolgendem Anlassen, meist auf höhere Temperaturen, zur Erzielung hoher Zähigkeit bei einer bestimmten Zugfestigkeit.

chen Stählen in Berührung kommende Gut nicht aus chemisch reinen Verbindungen besteht. Selbst geringe Verunreinigungen in gelöster oder auch suspendierter Form können schon die Einwirkung des Mediums auf den Werkstoff erheblich verändern. Diese Veränderung kann dabei sowohl im Sinne einer Verhinderung von Korrosionen, leider aber auch so erfolgen, daß der Angriff auf den Stahl sich wesentlich verstärkt.

Es ist daher stets zu empfehlen, für Beständigkeitsversuche das tatsächlich aus dem Betrieb stammende Gut zu benutzen und dabei *mindestens* die Bedingungen einzuhalten, denen das Material praktisch ausgesetzt werden soll. Wesentlich zweckmäßiger ist es sogar, solche Versuche unter *verschärften* Bedingungen durchzuführen. Trotzdem gelangen manchmal im Betrieb Verunreinigungen in das Gut – beim Umpumpen, Manipulieren, Lagern –, die bei den Versuchen unberücksichtigt bleiben und die aber das Verhalten der Werkstoffe erheblich beeinflussen können.

Auch darf nicht übersehen werden, daß Stähle keine chemisch definierten Körper sind, sondern industrielle Produkte. Solche Werkstoffe verhalten sich daher auch unter gleichen äußeren Bedingungen nicht völlig gleich. Welche Bedeutung der Beschaffenheit der Oberfläche nichtrostender Stähle ihrem Korrosionsverhalten in wenig oxydierenden Medien zukommt, wurde kürzlich gezeigt²⁵.

Zusammenfassung

Nichtrostende Stähle haben sich seit langem, insbesondere in der chemischen Industrie, gut bewährt.

Eine Vielzahl von Typen solcher Stähle steht zur Verfügung.

Die richtige Auswahl des für einen bestimmten Fall bestgeeigneten Stahles ist für seine praktische Beständigkeit ausschlaggebend.

²⁵ J. M. DEFRANOUX, Rev. Nickel, Janv./Fév./Mars 1951, p. 4.