



## Vergleich der physikalischen, mechanischen und korrosiven Eigenschaften von stabilisierten (1.4571) und niedrig kohlenstoffhaltigen (1.4404) austenitischen rostfreien Stählen

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| Qualitätslenkung,<br>Entwicklung und<br>Anwendungstechnik | Dr.-Ing. A van Bennekom<br>+ 49 (0) 271 808 2207<br><a href="mailto:bennekom@kep.thyssenkrupp.com">bennekom@kep.thyssenkrupp.com</a> | Dipl.-Ing. F. Wilke<br>+ 49 (0) 271 808 2644<br><a href="mailto:wilke@kep.thyssenkrupp.com">wilke@kep.thyssenkrupp.com</a> | 28/03/2001<br><b>Bericht 2001-1</b><br>4571-4404 |
|---|--|--|--|

### Einleitung

Als austenitische rostfreie Stähle zuerst entwickelt wurden, war die Produktionstechnologie noch nicht so weit fortgeschritten wie heutzutage, und es war noch sehr schwierig, Kohlenstoff aus dem Stahl zu entfernen. Daraus resultierte, dass diese Stähle mit relativ hohen Kohlenstoffgehalten eine Neigung zur Bildung von Chromkarbiden,  $Cr_{23}C_6$ , hauptsächlich entlang der Korngrenzen aufzeigten. Während der Ausscheidung dieser Karbide bildet sich eine chromverarmte Zone um diese Partikel. Diese findet statt, weil Chrom schneller in dieser Ausscheidung aufgenommen wird, als es durch die Körner diffundieren kann um einen konstanten Chromgehalt zu behalten. Wenn diese Ausscheidungen entlang der Korngrenzen liegen, wie häufig der Fall, besteht die Möglichkeit eines beschleunigten Korrosionsangriffs in den chromverarmten Zonen und dies führt zu interkristalliner Korrosion. Der Grund hierfür ist der kombinierte Effekt eines ungünstigen Flächenverhältnisses von kleiner Anode (chromverarmte Zone) und großer Katode (restliches Korn und inerte Ausscheidung), zusammen mit der deutlich reduzierten Korrosionsbeständigkeit der chromverarmten Zone.

Das Problem der Karbidbildung entsteht hauptsächlich nach dem Schweißen oder nach Hochtemperaturumformung. Karbidbildung wird Sensibilisierung genannt, und die darauffolgende interkristalline Korrosion entsteht, wenn diese Stähle einem korrosiven Medium ausgesetzt werden. Die Lösung dieses Problem war ein zusätzliches Legierungselement, das eine größere Neigung zur Karbidbildung als Chrom aufzeigte. Die Folge hiervon ist, dass Chrom in der Matrix bleibt, keine chromverarmte Zone gebildet wird und eine gleichmäßige, stabile Oxidschicht geformt wird. Die Elemente Niob und Titan erfüllen diese Forderungen und haben deshalb zu der Entwicklung der mit Titan legierten (stabilisierten) austenitischen rostfreien Güten (**NIROSTA® 1.4541** und **NIROSTA® 1.4571**) geführt. Um sicher zu gehen, dass keine Sensibilisierung stattfindet, ist eine Mindesttitanmenge vom 5-fachen Kohlenstoffgehalt vorgeschrieben.

Jüngere Entwicklungen in der Stahlerzeugungstechnologie haben es möglich gemacht, Kohlenstoff im Stahl ökonomisch zu senken. Dies wurde hauptsächlich möglich durch die Entwicklung von Verfahrungs-techniken wie Argon-Sauerstoff-Entkohlung (AOD) und Vakuum-Sauerstoff-Entkohlung (VOD). Beide Produktionsmethoden ermöglichen die Einschränkung des Kohlenstoffgehaltes unter 0,03%. Bei diesen niedrigen Kohlenstoffwerten sind die Stähle allgemein nicht sensibilisierbar, weil lange Haltezeiten innerhalb des kritischen Temperaturbereichs nötig sind, bevor sich irgendwelche Karbide bilden können, siehe Bild 1.

Nach dieser einfachen Erläuterung von stabilisierten und niedrig kohlenstoffhaltigen austenitischen rostfreien Stählen kann ein Vergleich zwischen den verschiedenen Eigenschaften von niedrig kohlenstoffhaltigen (**NIROSTA® 1.4404**) und titanstabilisiertem Stahl (**NIROSTA® 1.4571**) erfolgen. Es ist festzustellen, dass diese allgemeine Tendenzen auch für ähnliche Güten erwartet werden können.



## Korrosionseigenschaften

### **Lochfraßkorrosionsbeständigkeit**

Der Einfluss von Titanlegierungen auf die Beständigkeit gegen Lochfraßkorrosion rostfreier Stähle ist in Bild 2 zu sehen. Aus der Zusammenfassung in diesem Bild wird deutlich, dass Titan einen schädlichen Einfluss auf die Lochfraßkorrosionsbeständigkeit rostfreier Stähle hat.

### **Spaltkorrosionsbeständigkeit**

Laut Forschungsergebnissen wurde festgestellt, dass kein deutlicher Unterschied der Beständigkeit gegen Spaltkorrosion zwischen niedrig kohlenstoffhaltigen und Ti-stabilisierten rostfreier Stähle besteht.

### **Spannungsrissskorrosionsbeständigkeit**

Der Einfluss von Titanlegierungen auf die Beständigkeit gegen Spannungsrissskorrosion rostfreier Stähle ist in Bild 3 zu sehen. Die negative Wirkung der Titanstabilisierung auf chloridinduzierte Spannungsrissskorrosion ist deutlich diesem Bild zu entnehmen. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, weil bekannt ist, dass Titanzusätze den Lochfraßkorrosionswiderstand benachteiligen und dass die meisten Spannungsrisse ihren Ursprung in Löchern in spannungsreichen Bereichen haben.

### **Interkristalline Korrosion**

Wenn stabilisierte, vor allem titanstabilisierte Stähle, geschweißt werden, gehen Karbide in der Nähe der Schweißnaht wegen der Hitzeentwicklung (Wärmeeinflusszone) während des Schweißens in Lösung. Ein weiteres Einbringen von Wärme im Bereich der Schweißnaht durch eine darauffolgende zweite oder dritte Schweißnaht oder Wärmebehandlung kann dazu führen, dass sich Chromkarbide bilden. Der Grund hierfür ist, dass Chromkarbide schneller bei Temperaturen unter 850°C als Titankarbide ausgeschieden werden. Die Chromkarbide werden in einem bestimmten Abstand von jeder Seite der Schweißnaht gebildet, und deshalb ergibt sich eine kleine Zone, die empfindlich gegen interkristalline Korrosion ist. Diese Korrosionsform wird wegen ihrer Erscheinung als eine sehr schmale Linie beiderseits der Schweißnaht auch Messerlinienkorrosion genannt und kommt nur bei stabilisierten rostfreien Güten vor.

Eine Studie wurde erstellt, in der die Wirkung von Titankarbidbildung in stabilisierten rostfreien Stählen auf die interkristalline Korrosionsbeständigkeit evaluiert wurde. Das Ergebnis dieser Studie war, dass Titankarbide von stark oxidierenden Medien wie Salpetersäure angegriffen werden können (Cihal et. Al. und Schwaab et. Al.). Wenn sich diese Titankarbide an den Korngrenzen befinden, kann es zu interkristalliner Korrosion kommen. Aufgrund dessen wird eine Niobiumstabilisierung gegenüber einer Titanstabilisierung in manchen Stählen bevorzugt.

## Mechanische Eigenschaften

Da der Zusatz von Titan negative Wirkungen auf die Oberflächen ausführung hat, haben die Stahlhersteller die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte begrenzt, um die Titangehalte zu reduzieren, aber trotzdem noch das volle Stabilisationsverhältnis zu erreichen.

### **Obere Anwendungstemperaturgrenze (Warmfestigkeit)**

Die obere Anwendungstemperaturgrenze für die stabilisierten austenitischen Stähle ist etwa 400°C, und ist sonst 50 bis 100°C höher als die oberste Anwendungstemperatur für die niedrig kohlenstoffhaltigen, unstabilisierten Stähle.



## **Kerbschlageigenschaften und Zähigkeit**

Titanzusätze in austenitischen Stählen führen zur Bildung von großen Ti (C,N)-Ausscheidungen, die die Kerbschlageigenschaften und Zähigkeit reduzieren, weil diese Ausscheidungen als Quelle für Rissbildung fungieren. Dieser negative Einfluss von Titan ist sogar feststellbar, wenn der Titanzusatz unterhalb des Stabilisierungsgrenzwertes liegt. Hierzu kommt auch der negative Einfluss von erhöhter Härte durch den Mischkristall verfestigenden Effekt von Titan auf die Duktilität. Diese eingeschränkte Duktilität kann manchmal zu niedrigen Umformungsgraden und anderen Verarbeitungsproblemen führen im Vergleich zu den Stählen mit geringerem Kohlenstoffgehalt, wenn sie kalt verarbeitet werden. Dies ist der Grund weshalb titanstabilisierte Stähle nicht so gut zum Kaltstauchen geeignet sind, da in diesem Fall die Umformung schlagartig stattfindet.

## **Verarbeitungseigenschaften**

### **Zerspanbarkeit**

Die Bildung von Titankarbonitriden in stabilisierten Stählen reduziert die Zerspanbarkeit, wenn diese mit den titanfreien Varianten mit niedrigem Kohlenstoffgehalt verglichen werden. Diese härteren Partikel erhöhen den Werkzeugverschleiß und reduzieren die optimale Schnitt- und Spangeschwindigkeit.

### **Polierfähigkeit**

Die stabilisierten Stähle sind für Fertigung durch Hochglanzpolieren nicht geeignet, weil die Anwesenheit von harten Titancarbid und Titancarbonitriden im Gefüge während des Polierens zur Bildung von Polierschwänzen auf der Oberfläche führt. Die niedrig kohlenstoffhaltigen Stähle enthalten keine Titanausscheidungen, Ti(C,N), und sind deshalb polierfähig. Polierfähigkeit ist natürlich von großem Interesse bei der Fertigung von Sichtteilen.

### **Reinheitsgrad**

Titankarbid sind in den stabilisierten rostfreie Stählen in größerem Umfang zu finden und deshalb kann der Reinheitsgrad nie so gut sein, wie bei einem vergleichbaren niedrig kohlenstoffhaltigen Stahl wie **NIROSTA® 1.4404**. In vielen Anwendungen ist der Reinheitsgrad nicht so kritisch zu bewerten, aber der Unterschied ist bei druckbelasteten Teilen oder optischen Ansprüchen wichtig.

### **Schweißbarkeit**

Es wird häufig aber falsch angenommen, dass stabilisierte rostfreie Stähle leichter zu schweißen sind als die Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. In Wirklichkeit können beide Stähle mit allen Schweißtechniken gleich gut geschweißt werden. Diese Stähle haben gewöhnlich nioblegierte Schweißzusätze, da Titan sehr flüchtig ist und im Lichtbogen verdampft. Titan wird deshalb nicht in ausreichender Menge in der Schweißnaht vorhanden sein. Niedrig kohlenstoffhaltige Schweißzusätze können auch erfolgreich für das Schweißen stabilisierter austenitischer Stähle verwendet werden. Vorsicht ist aber geboten bei der Verwendung von niedrig kohlenstoffhaltigen Schweißzusätzen, wenn diese Verbindung bei erhöhter Temperatur Anwendung findet, denn die oberste Anwendungstemperatur für die niedrig kohlenstoffhaltigen, unstabilisierten Stähle liegt niedriger als für die stabilisierten Stähle.



## Zusammenfassung

Durch die Vorteile in der Produktion von Varianten rostfreier Stähle mit niedrigen Kohlenstoffwerten (wie **NIROSTA® 4404**), sind die titanstabilisierten Typen rostfreien Stahls (wie **NIROSTA® 4571**) ersetzt worden. Zusätzlich zu der Minimierung der Wahrscheinlichkeit einer Sensibilisierung während des Schweißens haben die Güten mit Gehalten  $\leq 0.03\%$  die Probleme einer schlecht polierbaren Oberfläche gelöst.

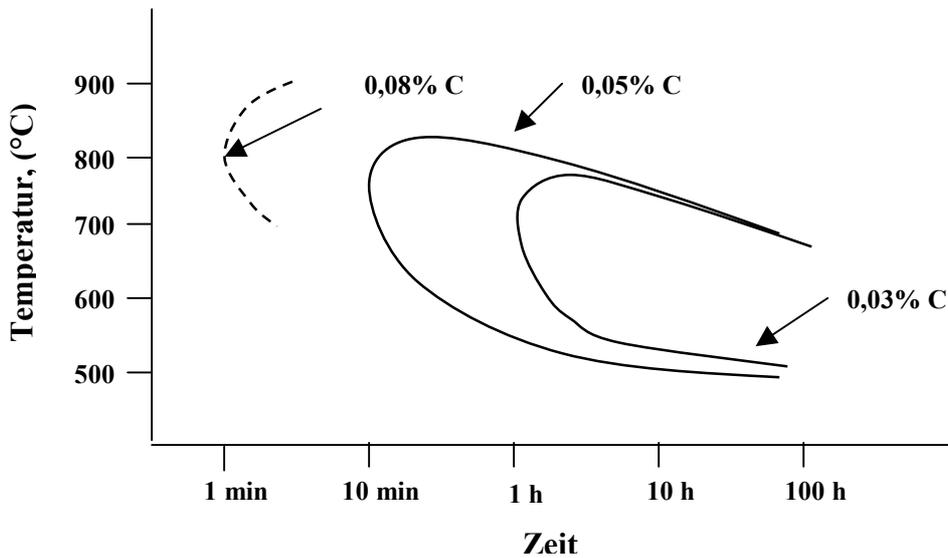
Trotz dieser und auch anderer Vorteile, die die niedrig kohlenstoffhaltigen Varianten rostfreier Stähle bieten, finden die stabilisierten Güten wie **NIROSTA® 4571** weiter Anwendung als traditionelle Werkstoffe. Dies ist primär in Europa der Fall vor allem in der deutschen Chemieindustrie, weil die Kosten zur Änderung der Vorschriften auf Zeichnungen zu hoch sind. Aus diesem Grund bleibt diese Stahlgüte noch im Gebrauch.

Abschließend kann gesagt werden, dass der Einsatz von **NIROSTA® 4571** statt **NIROSTA® 4404** nur dann gerechtfertigt ist, wenn hohe Anwendungstemperaturen in Betracht kommen. Ein Vergleich zwischen niedrig kohlenstoffhaltigen und titanstabilisierten rostfreien Stählen wird in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

| Zusammenfassender Vergleich zwischen niedrig kohlenstoffhaltigen und titaniumstabilisierten rostfreien Stählen. |   |   |
|---|---|---|
| Eigenschaft \ Material  | Werkstoff 1.4571<br>(titanstabilisiert) | Werkstoff 1.4404<br>(niedrig Kohlenstoff) |
| <b>Korrosionseigenschaften</b>  |   |   |
| Allgemeine Korrosionsbeständigkeit  | Gleich                                  | Gleich                                    |
| Lochfraßkorrosionsbeständigkeit   | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Spaltkorrosionsbeständigkeit  | Gleich                                  | Gleich                                    |
| Spannungsriß-Korrosionsbeständigkeit  | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Interkristalline Korrosion und Messerlinienangriff  | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| <b>Mechanische Eigenschaften</b>  |   |   |
| Warmfestigkeit  | <b>Besser</b>                           | Schlechter                                |
| Kerbschlagarbeit  | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Kaltumformbarkeit   | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Kaltstauchbarkeit   | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| <b>Verarbeitungseigenschaften</b>   |   |   |
| Zerspanbarkeit  | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Polierfähigkeit   | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Oberflächenausführung   | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Reinheitsgrad   | Schlechter                              | <b>Besser</b>                             |
| Schweißbarkeit  | Gleich                                  | Gleich                                    |

## Quellennachweis

- V. Cihal, I. Kasova und J Kubelka, Metaux Corros. Ind., No. 529 (Sept.), p. 281, 1969.
- P. Schwaab, W. Schwenk und H. Ternes, Werkstoff und Korrosion, Vol. 16, p. 844, 1965.
- Peckner und Bernstein, Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill Book Company, 1977.
- R.A. Lula, Stainless Steel, American Society for Metals, 1986.
- A.J. Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley and Sons, 1979.



**Bild 1.** Schematisches Diagramm: Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Zeit bis zur Sensibilisierung.

|         |         |         |         |             |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |
|---------|---------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|         |         |         |         |             |         |         |         |         | Se<br>† | Te<br>† | S<br>†  | B<br>▣  | C<br>▣  | N<br>☺ |
|         |         |         |         |             |         |         |         |         |         |         |         | Al<br>▣ | Si<br>☺ | P<br>▲ |
| Ti<br>† | V<br>☺  | Cr<br>☺ | Mn<br>† | Fe<br>Basis | Co<br>▲ | Ni<br>☺ | Cu<br>▣ | Zn<br>— | Ga<br>— | Ge<br>— | As<br>— |         |         |        |
| Zr<br>▲ | Cb<br>† | Mo<br>☺ | Tc<br>— | Ru<br>—     | Rh<br>— | Pd<br>— | Ag<br>☺ | Cd<br>— | In<br>— | Sn<br>▲ | Sb<br>— |         |         |        |
| Hf<br>— | Ta<br>▲ | W<br>▲  | Re<br>☺ | Os<br>—     | Ir<br>— | Pt<br>— | Au<br>— | Hg<br>— | Tl<br>— | Pb<br>▲ | Bi<br>— |         |         |        |

- ☺ - vorteilhaft
- ▣ - unterschiedliche Wirkung
- ▲ - keine Effekt
- † - nachteilig
- - nicht untersucht

**Bild 2.** Ausschnitt des Periodensystems in dem die Wirkung der verschiedenen Legierungselemente auf die Lochfraßkorrosionsbeständigkeit von austenitischen rostfreien Stählen dargestellt ist.



|                |                |                |                |                    |                |                |                |                |                |                |                |               |
|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
|                |                |                |                |                    |                |                |                |                |                | <b>B</b><br>▣  | <b>C</b><br>▣  | <b>N</b><br>☺ |
|                |                |                |                |                    |                |                |                |                |                | <b>Al</b><br>▣ | <b>Si</b><br>☺ | <b>P</b><br>† |
| <b>Be</b><br>☺ |                |                |                |                    |                |                |                |                |                |                |                |               |
|                |                | <b>Se</b><br>— |                |                    |                |                |                |                |                |                |                |               |
|                |                |                | <b>Te</b><br>— |                    |                |                |                |                |                |                |                |               |
|                |                |                |                |                    |                | <b>S</b><br>▣  |                |                |                |                |                |               |
| <b>Ti</b><br>† | <b>V</b><br>†  | <b>Cr</b><br>▣ | <b>Mn</b><br>▣ | <b>Fe</b><br>Basis | <b>Co</b><br>▣ | <b>Ni</b><br>☺ | <b>Cu</b><br>☺ | <b>Zn</b><br>☺ | <b>Ga</b><br>— | <b>Ge</b><br>— | <b>As</b><br>† |               |
| <b>Zr</b><br>† | <b>Cb</b><br>† | <b>Mo</b><br>▣ | <b>Tc</b><br>— | <b>Ru</b><br>†     | <b>Rh</b><br>† | <b>Pd</b><br>† | <b>Ag</b><br>— | <b>Cd</b><br>☺ | <b>In</b><br>— | <b>Sn</b><br>▣ | <b>Sb</b><br>† |               |
| <b>Hf</b><br>— | <b>Ta</b><br>— | <b>W</b><br>†  | <b>Re</b><br>† | <b>Os</b><br>†     | <b>Ir</b><br>† | <b>Pt</b><br>† | <b>Au</b><br>† | <b>Hg</b><br>— | <b>Tl</b><br>— | <b>Pb</b><br>† | <b>Bi</b><br>† |               |

- ☺ - vorteilhaft  
 ▣ - unterschiedliche Wirkung  
 † - nachteilig  
 — - nicht untersucht

**Bild 3.** Ausschnitt des Periodensystems in dem die Wirkung der verschiedenen Legierungselemente auf die Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit von austenitischen rostfreien Stählen dargestellt ist.