

Rostfreier Stahl und Korrosion

Was ist Korrosion?

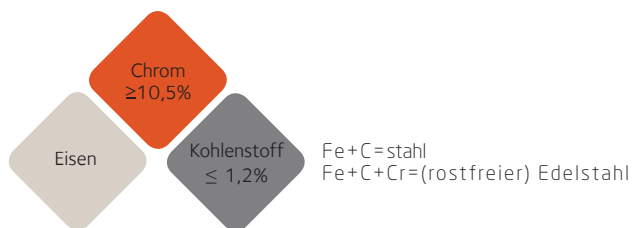
Metalle werden, abgesehen von Edelmetallen wie Gold und Platin, die in der Natur auch in ihrer elementaren Form vorkommen, immer aus Erzen gewonnen; daher streben Metalle stets die Stabilisierung eines ihrem Naturzustand entsprechenden, d.h. oxidierten, Zustandes an. Metallkorrosion ist in erster Linie auf elektrochemische Reaktionen zurückzuführen. Sie finden zwischen dem Metall und der äußeren Umgebung statt.

Der rostfreie Stahl und seine Passivschicht

Stahl ist eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung. Der Chromanteil von mindestens 10,5% verleiht dem rostfreien Stahl seine Korrosionsbeständigkeit.

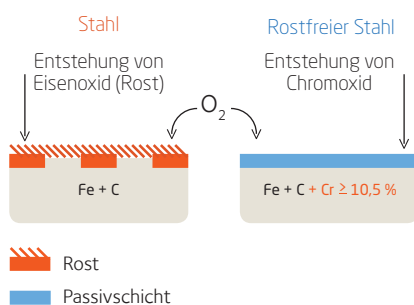
Zusammensetzung von rostfreiem Stahl

Der Chromanteil verleiht unseren Stählen ihre rostfreien Eigenschaften



Durch den Kontakt mit Sauerstoff entsteht an der Oberfläche des Materials eine Chromoxidschicht. Diese Passivschicht schützt das Material und besitzt die Besonderheit der Eigenregenerierung.

Die Reaktion von Stahl und rostfreiem Stahl bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder Wasser

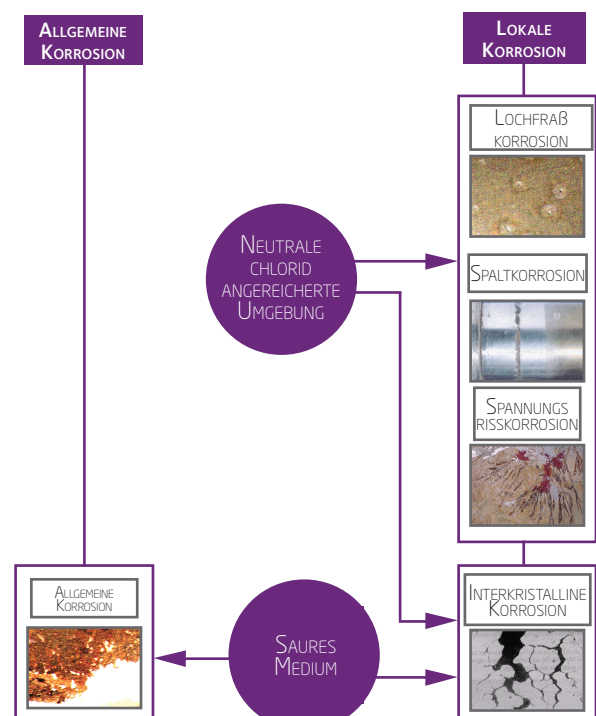


Sollte diese Passivschicht jedoch beschädigt werden, so kann trotz allem Korrosion einsetzen.

Welches sind die Hauptfaktoren der Korrosion?



Welches sind die 5 Hauptkorrosionsarten in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Umgebung?

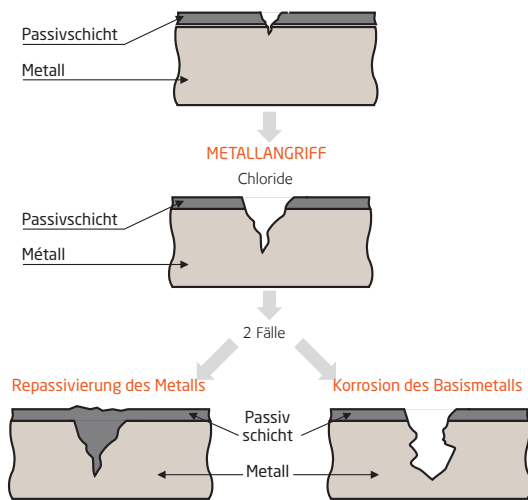


Man unterscheidet die allgemeine Korrosion, die dann auftritt, wenn sich der rostfreie Stahl in Kontakt mit einem sauren Medium befindet und die lokale Korrosion, die mehrheitlich dann zu beobachten ist, wenn der rostfreie Stahl einem neutralen chloridangereicherten Medium ausgesetzt ist.

Lochfraßkorrosion

Das Phänomen verstehen

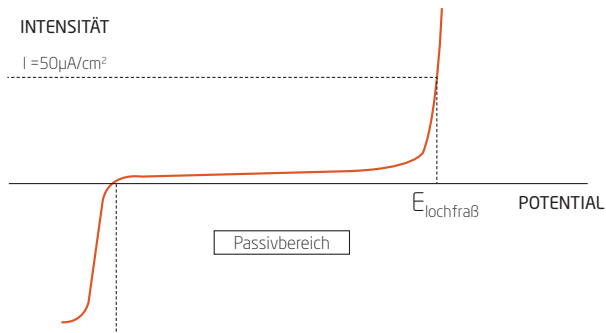
Als Lochfraßkorrosion bezeichnet man eine punktuelle Beschädigung der Passivschicht des rostfreien Stahls, die durch chlorid- und/oder sulfidhaltige Elektrolyten verursacht wird. An der Stelle des Lochfraßes ist das Metall freigelegt. Die Korrosion wird dann fortschreiten, wenn es an der entsprechenden Stelle nicht zu einer Repassivierung kommt bzw. wenn die Geschwindigkeit der Auflösung des Metalls eine für die Verhinderung der Repassivierung ausreichend aggressive Umgebung aufrechterhält.



Durch diese Auflösung entstehen Metallionen und Elektronen und somit ein (Auflösungs-)Stromdurchgang, durch den ein Spannungsunterschied zwischen Anode (Loch) und Kathode (Rest des Metalls) verursacht wird.

Um diese Korrosionsart unter Laborbedingungen zu simulieren, wird eine Materialprobe in eine korrosive Elektrolytlösung getaucht und einer wachsenden Spannung ausgesetzt, bis die Passivschicht zusammenbricht.

Bei dieser potentiodynamischen Messung (Intensität/Potential) entspricht die Zunahme an Intensität dem Lochfraßpotential $E_{\text{lochfraß}}$.



Das Lochfraßpotential entspricht der Potentialschwelle, ab welcher ein stabiler Lochfraß einsetzt.

> Wenn das am rostfreien Stahl gemessene Elektrodenpotential in einem gegebenen Medium geringer ist als das Lochfraßpotential => so tritt bei dem rostfreien Stahl kein Lochfraß auf.

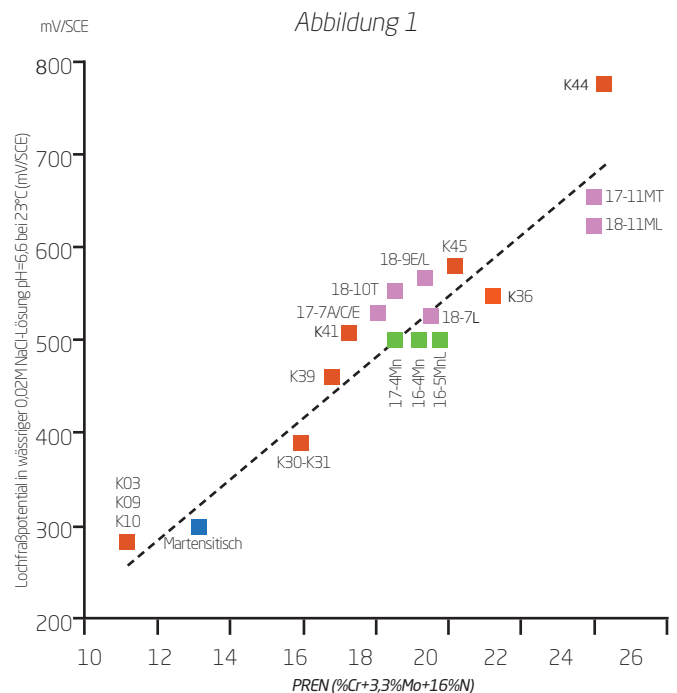
Im folgenden Dokument werden wir die 5 Hauptkorrosionsarten näher beschreiben und anhand von Standardlabortests einen Großteil der Stainless Europe Stahlsorten hierarchisieren. Da jedoch Korrosionsphänomene im alltäglichen Leben in der Regel recht spezifisch sind, sollten die ausgeführten Angaben mittels Durchführung zusätzlicher Versuche ergänzt werden, um eine Auswahl des optimalen Werkstoffes zu ermöglichen.

> Wenn das am rostfreien Stahl gemessene Elektrodenpotential in einem gegebenen Medium höher ist als das Lochfraßpotential => so korrodiert der rostfreie Stahl.

Anmerkung: je höher das Lochfraßpotential, desto besser wird die Korrosionsbeständigkeit der jeweiligen Stahlsorte sein. An den nicht vom Lochfraß betroffenen Stellen bleibt die Passivschicht zum Schutz des Edlstahls weiterhin bestehen.

Abbildung 1 zeigt die Lochfraßpotentiale für unterschiedliche rostfreie Stähle in einer wässrigen 0,02M NaCl-Lösung (Cl- 710mg/l) bei 23°C.

Sie verdeutlicht den Einfluss des Chrom- und Molybdänanteils auf die Lochfraßkorrosionsbeständigkeit ferritischer Stähle und den Einfluss des Chrom-, Molybdän- und Stickstoffanteils auf die Lochfraßkorrosionsbeständigkeit austenitischer Stähle.



Handelsname	Norm	
	ASTM Bezeichnung: Typ	WNr.
Martensitisch	420	1.4021
K09+	409	1.4512
K03		1.4003
K10	410S	1.4000
K30-K31	430	1.4016 - 1.4017
K39	439	1.4510
K41	441	1.4509
K36	436	1.4526
K45	445	1.4621
K44	444	1.4521
16-4Mn	201.2	1.4372
16-5Mn	201LN	1.4371
17-4Mn	201.1	1.4618
17-7A/C/E	301	1.4310
18-7L	301LN	1.4318
18-9L	304L	1.4307
18-11 ML	316 - 316 L	1.4401 - 1.4404
17-11MT	316Ti	1.4571

Wie in Abbildung 2 und 3 zu sehen ist, kann das Lochfraßpotential lediglich verwendet werden, um die Stahlsorten in einem gegebenen Medium zu klassifizieren. Es vermindert sich erheblich, sobald die Temperatur (Abbildung 2) oder die Chlorid-Konzentration (Abbildung 3) des Mediums zunimmt.

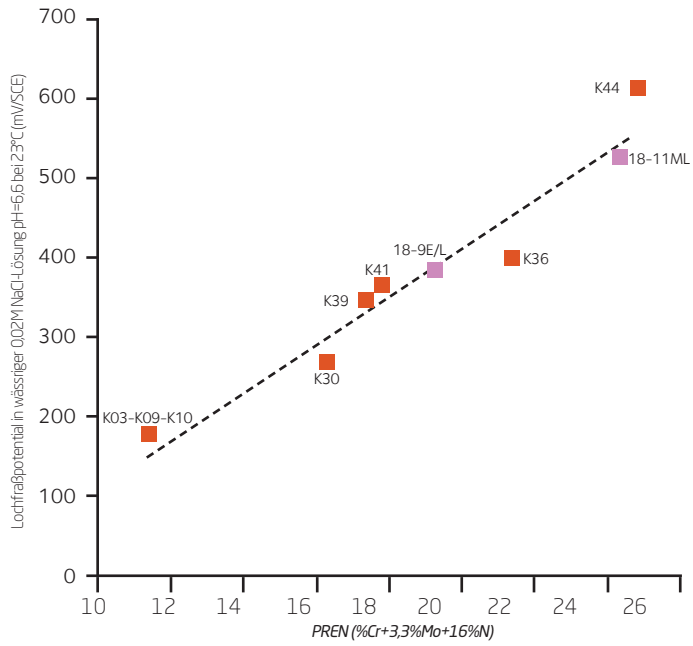


Abbildung 2

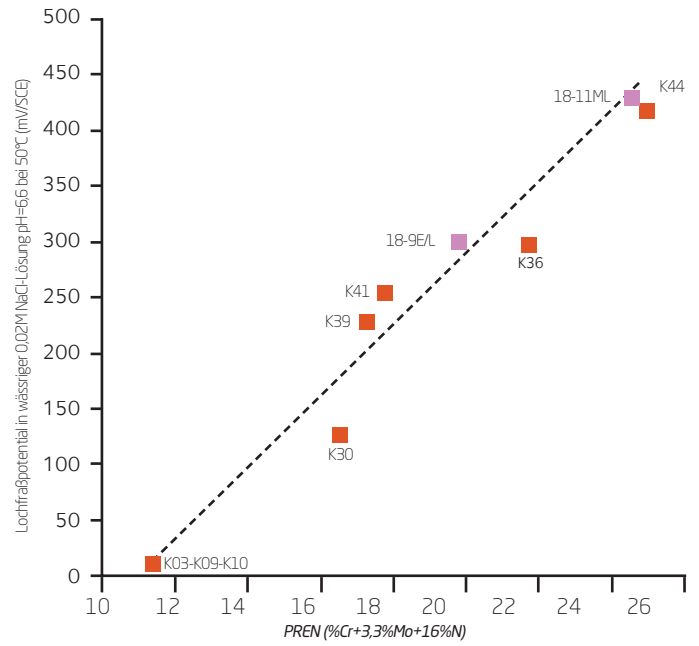


Abbildung 3

Zwecks Klassifizierung von Duplex-Edelstählen wurden Versuche in einem noch feindlicheren Umgebungsmedium, 0,5M NaCl (Cl⁻ 17,75g/l) bei 50°C durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind im Folgenden abzulesen.

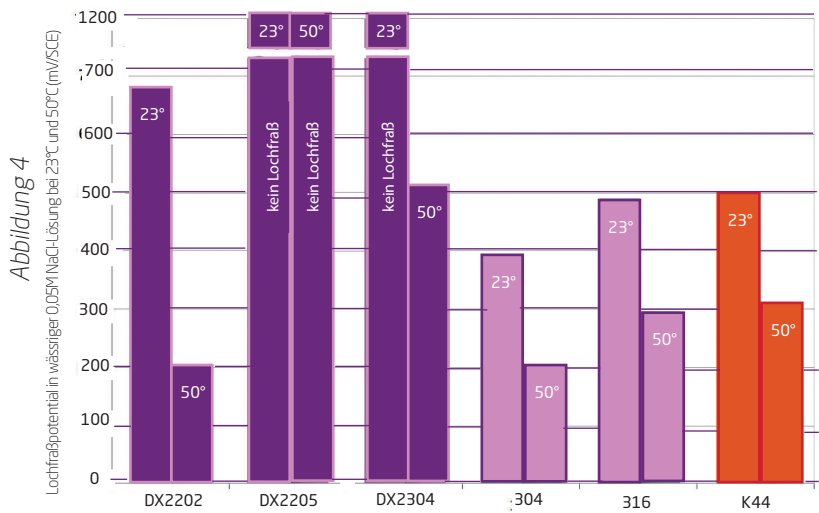


Abbildung 4

Handelsname	Norm		
	ASTM		W.Nr.
	Bezeichnung		
	Typ	UNS	
DX2202	2202	UNS 32202	1.4062
DX2304	2304	UNS 32304	1.4362
DX2205	2205	UNS 32205	1.4462

Üblicherweise verwendet man den PREN-Index (Pitting Resistance Equivalent Number) der Stahlsorten, um eine Klassifizierung hinsichtlich ihres allgemeinen Lochfraßverhaltens vorzunehmen. Die PREN, %Cr 3,3%Mo+16%N, bringt den wesentlichen Einfluss dieser Legierungselemente zum Ausdruck.

Unsere Empfehlung

Vermeidung von Lochfraßkorrosion:

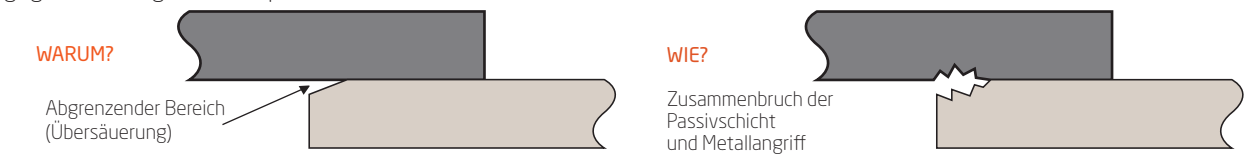
- > Es sollte zunächst festgestellt werden, ob es möglich ist die Korrosivität der Umgebung zu verringern, indem die Temperatur gesenkt und die Kontaktzeit eingeschränkt wird, stagnierende Umgebungen gemieden, Konzentrationen an Halogeniden und Anwesenheit von Oxydantien verringert werden.
- > Es sollte eine Stahlsorte mit erhöhtem Chromanteil oder mit einem Molybdänanteil gewählt werden.

Spaltkorrosion

Das Phänomen verstehen

A/ Korrosionsinitiiierung

In einem chloridhaltigen Elektrolyten begünstigt ein abgrenzender Bereich, der beispielsweise im Zusammenhang mit einem suboptimalen Design steht, eine Ansammlung von Chloridionen. Eine allmähliche Übersäuerung des Mediums in diesem Bereich fördert eine Destabilisierung der Passivschicht. Wenn der pH-Wert in diesem Bereich ein kritisches Stadium, das als «Depassivierungs-pH-Wert» bezeichnet wird, erreicht, entsteht Korrosion. Der Depassivierungs-pH-Wert oder pH_d wird verwendet, um die Beständigkeit gegen eine beginnende Spaltkorrosion zu bezeichnen.



WARUM?

Abgrenzender Bereich (Übersäuerung)

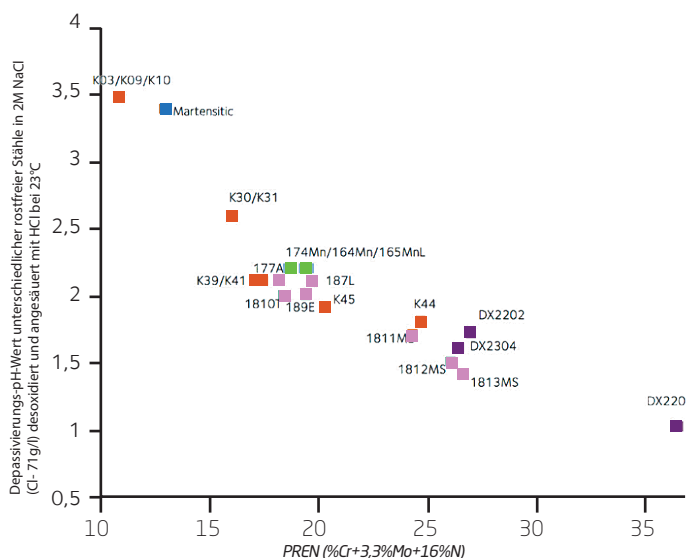
WIE?

Zusammenbruch der Passivschicht und Metallangriff

Die pH-Werte unserer rostfreien Stähle sind in Abbildung 5 angegeben.

Je niedriger der pH-Wert, desto besser ist die Beständigkeit gegen eine beginnende Spaltkorrosion.

Abbildung 5: Depassivierungs-pH-Wert unterschiedlicher rostfreier Stähle in 2M NaCl (Cl⁻ 71g/l) desoxidiert und angesäuert mit HCl bei 23°C.



B/ Ausbreitung von Korrosion

Hat die Korrosion erst einmal begonnen, breitet sie sich durch die aktive Auflösung des Materials in der Spalte aus.

Unter Laborbedingungen wird diese Korrosionsart simuliert, indem potentiodynamische Messungen in chloridhaltigen Medien, die allmählich immer mehr angesäuert werden, stattfinden.

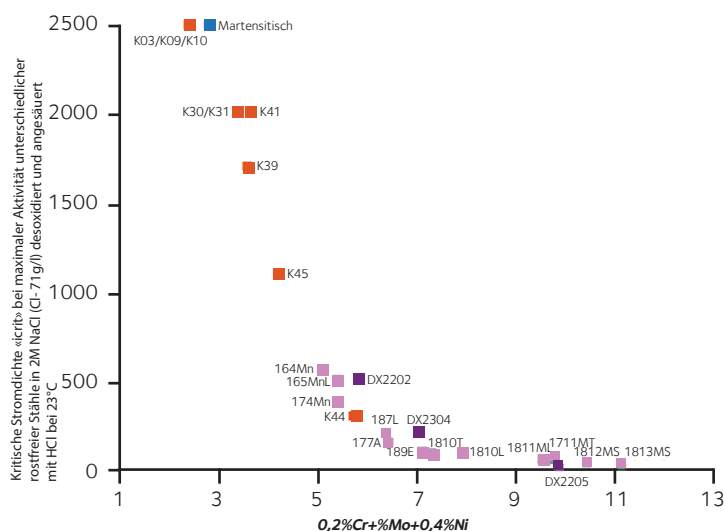
Wenn auf einer Kurve eine Stromspitze (maximale Aktivität) erkennbar ist, entsteht Spaltkorrosion. Ist das Gegenteil der Fall findet eine Repassivierung statt.

Die Messung der maximalen Aktivität bei einem pH-Wert, der unter dem Depassivierungs-pH-Wert liegt, kann also herangezogen werden, um die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Spaltkorrosion für unterschiedliche Stahlsorten qualitativ zu vergleichen.

Dieser Wert variiert je nach dem Legierungselement, das eine Passivität begünstigt und schränkt eine aktive Auflösung ein. Dies ist insbesondere bei Molybdän, Nickel und Chrom der Fall (siehe Abbildung 6).

Die Geschwindigkeit der Ausbreitung ist ebenfalls abhängig von der lokalen Aggressivität und der Temperatur des jeweiligen Mediums.

Abbildung 6: Kritische Stromdichte «icrit» bei maximaler Aktivität unterschiedlicher rostfreier Stähle in 2M NaCl (Cl⁻ 71g/l) desoxidiert und angesäuert mit HCl bei 23°C.



Unsere Empfehlung

Unsere erste Empfehlung um Spaltkorrosion zu vermeiden ist die Optimierung der Gestaltung Ihres Raumes, so dass jegliche künstliche Spalte vermieden wird. Eine künstliche Spalte kann unter anderem durch ein nicht ausreichend befestigtes Verbindungsstück, eine nicht abgeschliffene oder unprofessionell ausgeführte Schweißnaht, Ablagerungen und einen Hohlraum zwischen zwei Blechen entstehen.

Sollte ein abgrenzender Bereich unvermeidbar sein, so ist es vorzuziehen, diesen Bereich zu vergrößern. Es sollte auf keinen Fall versucht werden, diesen Bereich zu verkleinern.

Sollte der Entwurf Ihres Raumes nicht abzuändern sein oder sollte das von Ihnen gewählte Konstruktionsverfahren die Abwesenheit von Risikozonen erschweren, empfehlen wir Ihnen die Wahl einer angemessenen Stahlsorte. Bevorzugen sollten Sie vor allem rostfreie austenitische oder Duplex-Stähle, wenn Ihr Endprodukt korrosiven Medien ausgesetzt oder wenn es als verfahrenstechnisch wichtiges Element integriert ist.

Ferritische Stähle mit einem Chromanteil von 20% verringern zwar das Risiko einer beginnenden Spaltkorrosion, doch sie können, mit Ausnahme von K44 mit einem Molybdänanteil von 2%, seine Ausbreitung im Gegensatz zu austenitischen und Duplex-Stählen, bei denen es sich um stärkere Nickel- und/oder Molybdänlegierungen handelt, nicht aufhalten.

Interkristalline Korrosionsbeständigkeit

Das Phänomen verstehen

Bei Temperaturen, die 1035°C überschreiten, bildet Kohlenstoff eine feste Lösung in der Stahlmatrix von rostfreien austenitischen Stählen. Wenn diese Werkstoffe jedoch bei vergleichbaren Temperaturen langsam abgekühlt oder auf ca. 425 bis 815°C erhitzt werden, fallen Chromcarbidteilchen entlang der Korngrenzen aus. Diese Carbide besitzen im Vergleich zur Matrix einen höheren Chromanteil. Dadurch

wird der Bereich, der direkt an die Korngrenzen anschließt in erheblichem Umfang abgereichert. Der Zustand der Sensibilisierung tritt in zahlreichen Umgebungen durch die begünstigte Initiierung und die rasche Ausbreitung der Korrosion durch die Reduzierung des Chromgehalts an den entsprechenden Stellen in Erscheinung.

Bei unstabilierten ferritischen Edelstählen liegt die Sensibilisierungstemperatur bei mehr als 900°C.

Unsere Empfehlung

In der Praxis ist diese Art der Korrosion an Schweißnähten zu beobachten. Eine Lösung bieten bei austenitischen Stählen entweder stabilisierte oder die als «L» («Low C»= $C\% < 0.03\%$) bezeichneten Stahlsorten mit niedrigem Kohlenstoffanteil. Doch auch mit Titan oder Niob stabilisierte ferritische Stahlsorten kommen in Frage.

Wenn es die Größe des Raumes zulässt, ist eine thermische Behandlung durch Lösungsglühen bei $1050^{\circ}\text{C}/1100^{\circ}$ oder eine Vergütung des mechanisch geschweißten Werkteiles möglich.

Spannungsrissskorrosion

Das Phänomen verstehen

Als Spannungsrissskorrosion wird die Rissbildung bezeichnet, die nach einer mehr oder weniger langen Inkubationsperiode auftritt und die sich anschließend sehr rasch ausbreiten kann und schließlich zum Versagen der betroffenen Geräte führen kann.

Dieses besonders schwerwiegende Phänomen tritt dann auf, wenn 3 unterschiedliche Parameter zusammenwirken:

- Temperatur: Spannungsrissskorrosion entsteht selten bei Temperaturen unter 50°C
- Die Spannungen bzw. die Restspannungen, denen ein Werkteil ausgesetzt ist
- Die Korrosivität des Mediums: das Vorkommen von Cl^- , H_2S oder ätzender NaOH -haltiger Medien

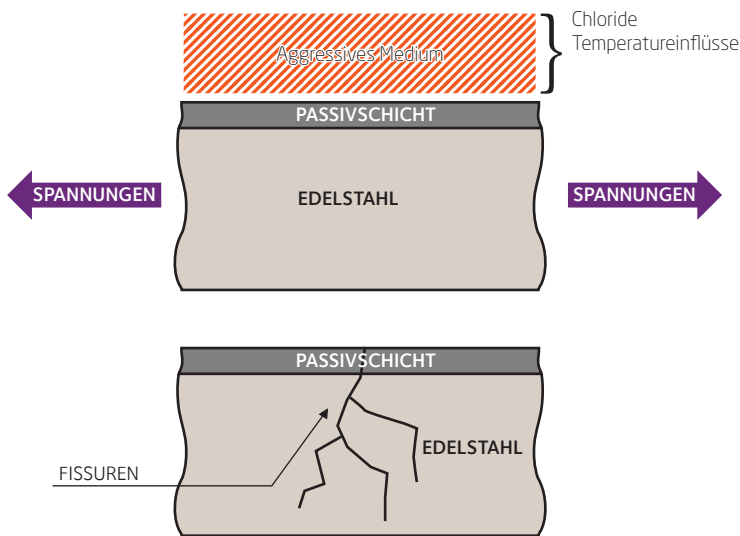
> Obgleich die Spannungsrissskorrosion bei ferritischen Stählen durch besonders aggressive Labortests hervorgerufen werden kann, tritt dieses Phänomen wegen der kubisch-raumzentrierten Struktur dieser Stähle in der Praxis nur selten auf.

> Die kubisch-flächenzentrierte Struktur der austenitischen Stähle stellt jedoch in dieser Konstellation ein gewisses Risiko dar.

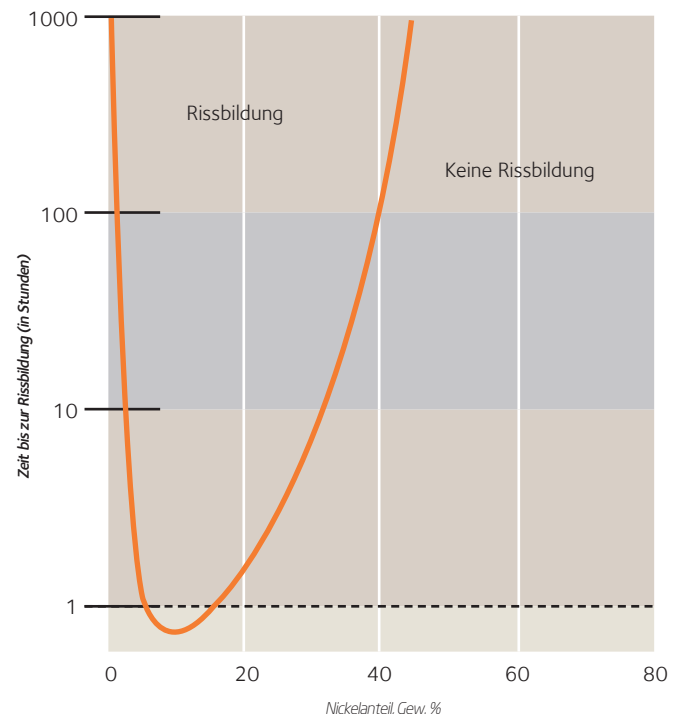
Eine planare Deformation wird begünstigt, die eine erhebliche Konzentration an starker lokaler Spannung zur Folge haben kann. Wie auf der folgenden Kurve zu sehen ist, trifft dies insbesondere auf klassische austenitische Stähle mit einem Nickelanteil von 8% zu. Eine Steigerung des Nickelanteils, der über 10% hinausgeht, wirkt sich vorteilhaft aus.

> Unter den austenitischen Stählen, ist bei austenitischen Stählen mit Mangananteil ein geringfügig weniger ausgeprägtes Verhalten festzustellen.

> Die austenoferritische Struktur der Duplex-Stähle liegen, was ihre Reaktion betrifft, zwischen beiden zuvor erwähnten Stählen, wobei das Verhalten in chloridhaltigen Medien sehr dem der ferritischen Stähle ähnelt und in H_2S -haltigen Medien sogar besser reagiert.



Die metallurgische Struktur von rostfreien Stählen beeinflusst das Verhalten dieser Art der Konfiguration:



Auswirkung des Nickelanteils auf die Spannungsrissskorrosionsbeständigkeit von rostfreiem Stahl mit einem Chromanteil von 18-20% in Magnesiumchlorid bei 154°C [aus der Studie Copson [ref], Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking, Interscience, New York, 247 (1959).]

Unsere Empfehlung

Vermeiden dieser Korrosionsart:

- > beseitigen oder verteilen Sie Spannungen entweder durch die Optimierung des Designs oder durch Spannungsfreiglühen nach dem Umformen und Schweißen der betreffenden Teile,
- > senken Sie, wenn möglich, die Temperatur,
- > sollte dies nicht möglich sein, wählen Sie eine Ihren Bedürfnissen entsprechende Stahlsorte. Dabei sollten Sie vorrangig ferritische oder Duplex-Stähle bevorzugen, wobei Sie die bereits vorgestellten Korrosionsproblematiken berücksichtigen sollten.

Beständigkeit gegen gleichförmige Korrosion

Das Phänomen verstehen

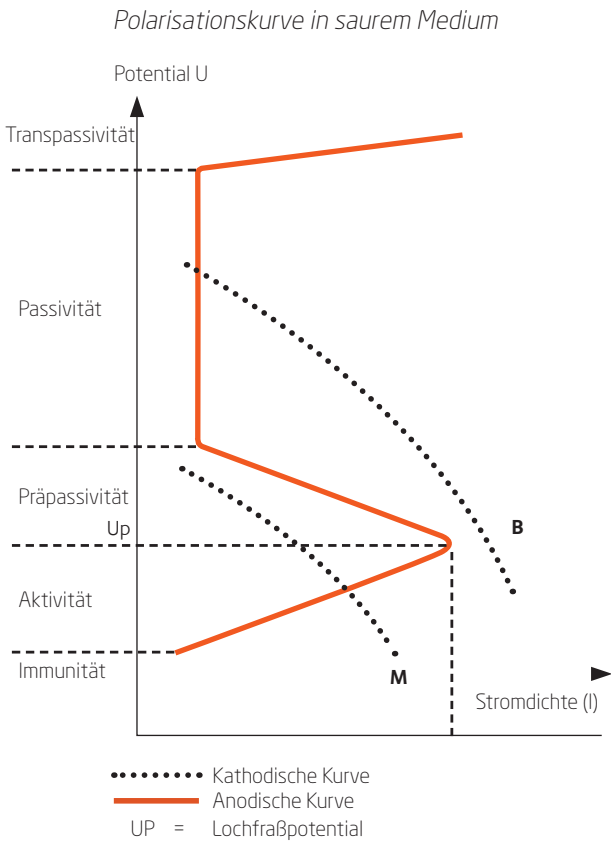
Unter dieser Korrosionsart versteht man die Auflösung aller Bestandteile der Werkstoffoberfläche, die durch das korrosive Medium angegriffen werden. Auf mikrographischer Ebene kommt dies durch die insgesamt gleichmäßige Verminderung der Dicke bzw. den Gewichtsverlust zum Ausdruck (gleichförmige oder allgemeine Korrosion im Gegensatz zur lokalen Korrosion).

Diese Art der Korrosion tritt in sauren Medien auf. Sinkt der pH-Wert unter eine kritische Grenze, wird die Passivschicht, die den rostfreien Stahl beschützt destabilisiert und es findet eine aktive allgemeine Auflösung des Materials statt. Je saurer das Medium, desto schneller schreiten die Korrosion und der Verlust an Dicke des Edelstahl voran.

Im Labor wird diese Korrosionsgeschwindigkeit anhand des Verlaufes der Polarisationskurve in einem sauren Medium gemessen (siehe unten). Das Metall wird einem wachsenden Potential ausgesetzt und die entsprechende Intensität wird aufgezeichnet.

Die Ableseung des Stroms bei maximaler Aktivität erlaubt eine Klassifizierung der Beständigkeit der verschiedenen Stahlsorten gegenüber dieser Korrosionsart (siehe Abbildung 7).

Im Allgemeinen gilt: je höher der Strom, desto schneller wird die Auflösung sein und desto niedriger wird die Beständigkeit der Stahlsorte sein.



In einem Medium mit geringer Oxidationskraft schneidet die kathodische Polarisationskurve (M Kurve) die anodische Kurve unterhalb des Lochfraßpotentials: das Metall bleibt intakt.

In einem Medium mit hoher Oxidationskraft schneidet die kathodische Polarisationskurve (B Kurve) die anodische Kurve oberhalb des Lochfraßpotentials: Lochfraß entsteht.

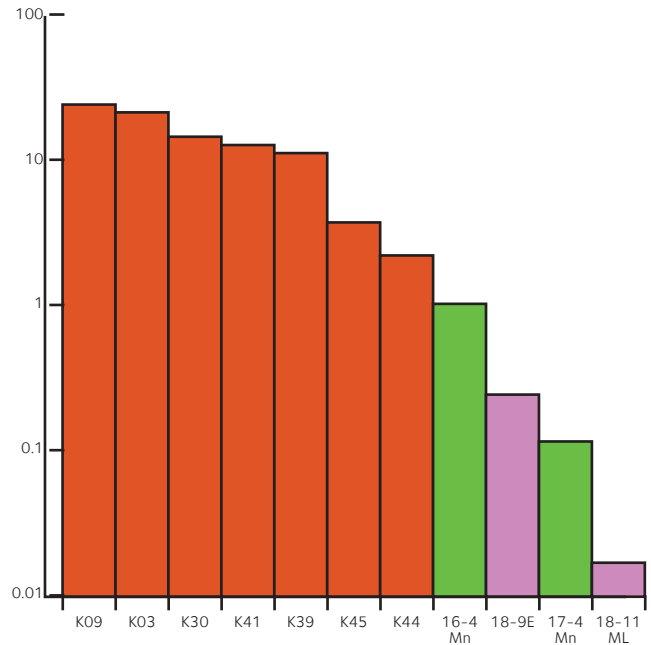


Abbildung 7: Kritische Stromdichte "icrit" bei maximaler Aktivität in desoxidiertem H2SO2 bei 23°C.



Unsere Empfehlung

Um diese Korrosionsart zu vermeiden, sollte entsprechend dem Säuregrad des Mediums, in dem der Werkstoff zum Einsatz kommen soll, eine passende Stahlsorte gewählt werden. Wir weisen

auf den vorteilhaften Einfluss von Chrom und von Molybdän hin. Diese verstärken die Passivschicht und bieten den Vorteil der kombinierten Wirkung edler Legierungen (Nickel, Molybdän und Kupfer), die eine Auflösung des Materials verlangsamen, sobald die Passivschicht beschädigt wird.

© September 2013: Aperam Stainless Europe. FT-Corrosion.de. Auch wenn höchste Sorgfalt darauf verwendet wurde, dass die Informationen in dieser Veröffentlichung möglichst genau sind, kann Aperam Stainless Europe sowie alle Aperam-Konzerne weder Vollständigkeit noch Fehlerfreiheit garantieren. KARA® ist eine Handelsmarke von Aperam Stainless Europe und in zahlreichen Ländern eingetragen. © Aperam.