

Nichtrostender Stahl und Korrosion

Claus Qvist Jessen

NICHTROSTENDER STAHL UND KORROSION
von Claus Qvist Jessen



Nichtrostender Stahl und Korrosion
von Claus Qvist Jessen

1. Ausgabe, 1. Auflage 2011

© 2011 Damstahl a/s
Alle Rechte vorbehalten

Redaktion Claus Qvist Jessen und Damstahl
Layout und Illustrationen Rune Bøttzauw
Fotos Claus Qvist Jessen
Umschlagfoto Claus Qvist Jessen / Damstahl a/s
Umschlag Lia Johnsson / KAN AB
Druck Forlaget Møller & Nielsen
Satz und Umbruch Forlaget Møller & Nielsen
Übersetzt von Xplanation Language Services

Wiedergabe und Vervielfältigung des Inhalts sind nur mit
schriftlicher Genehmigung von Damstahl a/s zulässig.

www.damstahl.de

ISBN 978-87-92765-00-0

Printed in Denmark 2011



VORWORT

Für die meisten Menschen ist nichtrostender Stahl ein Gebrauchsmetall mit vielen guten Eigenschaften. Es ist schön und blank, leicht zu reinigen, vermittelt einen Eindruck von Qualität, und es ist natürlich nichtrostend, wie der Name schon sagt. Oder stimmt das überhaupt? Leider nicht immer, denn auch wenn nichtrostender Stahl in den meisten Fällen makellos und nichtrostend bleibt, kann doch auch einmal etwas schiefgehen und der Stahl beginnt zu rosten. Und warum ist das so?

Mit der Literatur kann man natürlich in die schwerverständliche und kryptische Welt der Ingenieure voller langweiliger Gleichungen und trister Formeln eintauchen, ohne jedoch etwas zu finden, das auch „normale Menschen“ verstehen können. Dieses Buch ist ein Versuch, diese Lücke zu schließen. Denn im Gegensatz zu nahezu allen Werken über nichtrostenden Stahl, Korrosion und Metallurgie ist es nicht für vollausgebildete Ingenieure geschrieben. Das Buch richtet sich an den geschulten Handwerker, der sein Wissen über nichtrostenden Stahl erweitern will.

Ungeachtet der Zielgruppe entsteht natürlich kein Buch in einem luftleeren Raum. Ein großer Dank gebührt Mikael Sthaalros, dem Geschäftsführer von Damstahl, der an der gleichen ansteckenden Krankheit leidet wie ich: Technisches Wissen ist spannend und interessant. Und spannendes Wissen sollte auf eine möglichst unterhaltsame Weise vermittelt werden, damit die Leser bei der Lektüre nicht einschlafen. Wissen ist wenig wert, wenn es nicht die richtigen Adressaten erreicht.

In fachlicher Hinsicht gebührt mein Dank vor allem Erik Ole Jensen, Arla Foods amba, Professor Per Møller von MEK, DTU, aber auch Torben Henriksen, Migatronik A/S, Jesper Nielsen, Preben Z. Jensen A/S, Jon Kold, Stahlzentrum, haben wertvolle Beiträge zum Buch geleistet. Ferner möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen bei FORCE Technology und Cleanodan A/S / Steel-Tech ApS, beide Brøndby, für den guten und konstruktiven, fachlichen Austausch bedanken. Man kann nicht Fachmann für alles sein und ich werde niemals zu alt zu sein, um etwas zu lernen.

Ein großer Dank gebührt noch meinen geschätzten Kollegen bei Damstahl sowie den vielen Kunden und Kursteilnehmern von Damstahl, die mich in den letzten vier Jahren mit vielen konstruktiven Fragen bombardiert haben. Und tatsächlich ist jetzt aus diesen Fragen ein Buch entstanden. Es schadet sicherlich nicht, Brücken zwischen den wissbegierigen Kunden und den nichtrostenden Hirnzellen von Damstahl zu bauen.

Last but not least gebührt meiner Frau Annette ein großer Dank für ihre grenzenlose Geduld bei meiner schriftstellerischen Maßlosigkeit. Sie musste nicht nur häusliche und mitunter auch nächtliche Arbeitsschichten über sich ergehen lassen, sondern vor allem damit leben, dass ihr heimischer Küchentisch von erheblichen Mengen nichtrostendem Stahl mit dekorativen Korrosionsspuren okkupiert war. Es geht eben nichts über einen schicken Lochfraß oder eine Spannungsrisskorrosion zwischen Hackfleisch, Salat und Zwiebeln.

Skanderborg, März 2011

Claus Qvist Jensen

cqj@damstahl.com

www.damstahl.dk



MIKAEL STHAALROS

BITTESCHÖN

Einige Leser sitzen möglicherweise mit dem Buch in der Hand und denken sich:
„Warum konzentriert sich Damstahl nicht einfach darauf, Stahl zu verkaufen, anstatt jetzt auch noch ein Buch herauszugeben?“

Die Antwort ist simpel:
Weil wir den besten Kundendienst bieten wollen!

Und das erfordert:
Dass wir zur Wettbewerbsfähigkeit und zur Rendite unserer Kunden maximal beitragen.
Dass uns als Kooperationspartner mehr als Ein- und Verkauf interessiert.
Dass wir unser umfangreiches Know-how unseren Kunden zur Verfügung stellen.
Damstahl besteht aus vielen interessanten Menschen mit viel Wissen und Erfahrung.

Ich freue mich, dass Claus Qvist Jessen sich der ehrenvollen Aufgabe gewidmet hat, uns an seinem großen und umfangreichen Wissen teilhaben zu lassen. Ein großzügiges Angebot.

Ich bin auch dankbar, dass er das Buch in einer lebendigen und anregenden Sprache geschrieben hat, so dass sogar ich es verstehen kann.

Voller Stolz lege ich dieses Buch all jenen ans Herz, die sich für nichtrostenden Stahl interessieren.

In Wind und Wetter

Mikael Sthaalros

Geschäftsführer
Damstahl a/s





Passen Sie gut darauf auf!

„Nichtrostender Stahl und Korrosion“ ist ein Buch, dessen Besitz sich lohnt, egal ob als Handwerker, Student, Architekt, Ingenieur oder Werkstoffforscher. Das Buch beginnt mit einem Einblick in die Hauptgruppen von nichtrostendem Stahl und deren Anwendung. Anschließend widmet sich das Buch der Metallurgie und bietet u. a. eine Einführung in das Schäßler-Diagramm. Nach einer Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Stahltypen untersucht das Buch die Funktionen der einzelnen Legierungselemente. Natürlich findet das Legierungselement Nickel besondere Beachtung, das in den letzten Jahren zu Höhenflügen des Preises für nichtrostenden Stahl geführt hat. Vor diesem Hintergrund fragen sich viele: „Braucht man überhaupt Nickel in nichtrostendem Stahl?“. Diese Frage beantwortet das Buch auf eine souveräne und ausgewogene Weise.

Als nächstes wird die Korrosion behandelt.

Korrosion kostet richtig viel Geld: etwa 5 % des Nationalprodukts eines Landes. Ganz vermeidbar sind Korrosionsschäden wohl nicht. Untersuchungen zeigen aber, dass die Kosten für Korrosion erheblich reduziert werden könnten (um bis zu 30 %), wenn das erforderliche Wissen verfügbar wäre. Der Verfasser hat deshalb vollkommen zurecht etwa ein Drittel des Buches diesem Problem gewidmet. Hier ist nämlich tatsächlich durch die richtigen Maßnahmen Geld einzusparen.

Kapitel 8 führt auf sicheren Wegen durch den Dschungel der Werkstoffnummern und EN-Bezeichnungen. Auf dieses Kapitel folgt eine Beschreibung der Lieferformen für nichtrostenden Stahl mit besonderer Beachtung des Oberflächenzustands für Bleche und Coils bis hin zu Rohren und Rohrverbindungen.

Auch die Bearbeitung verdient natürlich eine Betrachtung. Das Buch illustriert auf anschauliche Weise, dass man auch nach dem Kauf des optimalen Materials auf neue Probleme stoßen kann. Nicht zuletzt gilt dies, wenn das Material geschweißt werden soll. Aber auch einfache Vorgänge wie Schneiden, Sägen und Trennen stellen Herausforderungen dar.

Nach der Bearbeitung folgt die Oberflächenbehandlung, die mechanisch, chemisch oder elektrochemisch erfolgt. Hier behandelt das Buch alle Verfahren von Schleifen und Beizen über Passivierung bis hin zum Elektropolieren.

Vollkommen symbolisch ist die Überschrift „Wenn etwas schiefgeht“ von Kapitel 13 gemeint. Auf dieses Kapitel folgen Tipps und gute Ratschläge für Kontrollen zur Vorbeugung und Behebung von Korrosionsschäden. Am Ende des Buches ist ein Wörterbuch mit Worterklärungen und nützlichen Verweisen enthalten - eine sinnvolle Hilfe für einen vollständigen Überblick.

Das Buch ist in einer unterhaltsamen Sprache geschrieben. Man meint nahezu den Verfasser selbst reden zu hören. Er versucht, den Leser zu fesseln, und lässt erst locker, wenn die Botschaft vermittelt ist. Man mag das Buch gar nicht mehr weglegen - es enthält viele nützliche Informationen. Informationen, zu denen alle Zugang haben sollten.

Noch ein guter Rat für denjenigen, der erst seit kurzem stolzer Besitzer des Buches ist: Passen Sie gut darauf auf! Diese Art von Büchern sollte man tunlichst nicht verleihen. Sie finden nie mehr den Weg zurück!

Per Møller

Professor für Korrosion und Oberflächentechnologie
Institut für mechanische Technologie (MEK)
Technische Universität Dänemarks, Lyngby

INHALT

EINFÜHRUNG	1
1. DIE GESCHICHTE DES NICHTROSTENDEN STAHL	7
1.1 Harry Brearlys Gewehrlauf	7
1.2 Deutscher Austenit und großpolitischer Manganstahl	8
1.3 Nordseeöl und Superstahl	10
1.4 Moderne nickelfreie Ferrite	10
2. SORTEN UND ANWENDUNGEN VON NICHTROSTENDEM STAHL	13
2.1 Austenitischer nichtrostender Stahl	13
2.2 Martensitischer nichtrostender Stahl	15
2.3 Ferritischer nichtrostender Stahl	17
2.4 Nichtrostender Duplexstahl	20
2.5 Ausscheidungshärtender nichtrostender Stahl (Precipitation Hardening, PH)	22
3. DIE METALLURGIE DES NICHTROSTENDEN STAHL	25
3.1 Nichtrostende Strukturen	25
3.1.1 Schöffler-Diagramm	26
3.2 Härtungsmechanismen	28
3.2.1 Martensithärtung	28
3.2.2 Andere Härtungsmechanismen	29
3.3 Festigkeit und Härte	30
3.3.1 Festigkeit verschiedener Legierungen	33
3.3.2 Festigkeit und Temperatur	35
3.3.3 Zähigkeit und Sprödigkeit	36
3.4 Thermische Eigenschaften	38
4. LEGIERUNGSELEMENTE DES NICHTROSTENDEN STAHL	41
4.1 Legierungselemente	41
4.2 Legierungselemente, Zusammenfassung	49

5. KORROSION ALLGEMEIN 51

5.1	Was ist Korrosion?	51
5.2	Elektronenübertragung	53
5.3	Spannungsreihe	54
5.3.1	Edle und unedle Metalle	56
5.4	Korrosionspotential/Mischpotential	57
5.4.1	Die Bedeutung des Mediums für die Spannungsreihe	58
5.4.2	Die elektrische Leitfähigkeit des Mediums	60
5.5	Galvanische Kopplung	62
5.5.1	Flächenverhältnis und kathodischer Schutz	64
5.5.2	Elektrolyt – galvanische Kopplung ober- und unterhalb des Wasserspiegels	66
5.6	Passivität	66
5.6.1	Korrosion von passivierbaren Legierungen	68
5.6.2	Wenn eine Passivierung scheitert	69
5.6.3	Angelschnursyndrom	70

6. KORROSIONSEIGENSCHAFTEN VON NICHTROSTENDEM STAHL 73

6.1	Allgemeine Korrosion	74
6.1.1	Isokorrosionsdiagramme	75
6.1.2	Umgebungsbedingungen bei Säuren	77
6.1.3	Auswirkungen von Legierungsbestandteilen auf die allgemeine Korrosion	79
6.1.4	Allgemeine Korrosion in basischen Medien	81
6.1.5	Transpassivität und vagabundierende Ströme	82
6.2	Lochfraß	83
6.2.1	Umgebungsbedingungen bei Lochfraß	85
6.2.2	Kritische Lochfraßtemperatur (CPT)	86
6.2.3	Korrosionspotenzial und pH-Wert	88
6.2.4	Verunreinigungen, Salze und andere unbekannte Faktoren	90
6.2.5	Die Wirkung von Legierungselementen auf Lochfraß	92
6.2.6	Wirksomme (PREN, Pitting Resistance Equivalent)	93
6.2.7	Flugrost	97
6.2.8	Ferritischer nichtrostender Stahl und Nickellegierungen	98
6.3	Spaltkorrosion	100
6.3.1	Mikrobiell induzierte Korrosion (MIC)	103
6.3.2	Abhilfe bei Spaltkorrosion	105
6.4	Spannungsrisskorrosion	107
6.4.1	Mechanische Zugspannungen	109
6.4.2	Umgebungsbedingungen bei Spannungsrisskorrosion	111
6.4.3	Bedeutung von Legierungselementen für die Spannungsrisskorrosion	113

6.5	Interkristalline Korrosion	115
6.5.1	ZTS-Diagramme und Kohlenstoffgehalt von Stahl	116
6.5.2	Titanstabilisierter nichtrostender Stahl	118
6.5.3	Interkristalline Korrosion - welche Medien?	119
6.6	Zeit	120
6.7	Kann ein Korrosionsangriff auf nichtrostenden Stahl gestoppt werden?	121
6.8	Nichtrostender Stahl in Kontakt mit anderen Metallen	124
6.8.1	Nichtrostender Stahl und andere Metalle über der Wasserlinie	126
6.9	Nichtrostender Stahl und Lebensmittel	128
6.9.1	Stahlsorten für Lebensmittel	128
6.9.2	Anmeldung und Genehmigung	130
6.9.3	Hygienischer Entwurf und Betrieb	130
7.	KORROSION AUSSERHALB DES WASSERS	133
7.1	Milieu außerhalb des Wassers	133
7.2	Lochfraß außerhalb des Wassers	134
7.2.1	Kontaktzeit	136
7.2.2	Konstruktive und witterungsbedingte Kriterien	138
7.2.3	Verdampfen und kritische Luftfeuchtigkeit	139
7.3	Bedingungen in Räumen	140
7.4	Spannungsrissskorrosion außerhalb des Wassers	141
8.	NORMEN FÜR NICHTROSTENDEN STAHL	145
8.1	EN/W.-Nr.-System	146
8.1.1	Kurznamen	149
8.1.2	Legierungstabelle, das EN-System	149
8.1.3	W.-Nr. und EN	154
8.2	AISI-System	154
8.3	UNS-System	158
8.4	Das schwedische SS-System	159
8.5	Vergleich der Normen	161
8.5.1	Vergleich von säurebeständigen Stählen	163
8.6	Gusslegierungen	165
8.7	Normen für Verbindungselemente	167

9. LIEFERFORMEN UND -NORMEN **169**

9.1	Bleche und Coils	169
9.1.1	Oberflächenbeschaffenheit, Bleche	170
9.1.2	Mustergewalzte und gefärbte nichtrostende Bleche	174
9.2	Rohre	175
9.2.1	HF-geschweißte Rohre und Super-Dairy-Rohre	177
9.2.2	Nahtlose Rohre	179
9.2.3	Profilrohre und Hohlstangen	180
9.3	Stangenware	181
9.4	Fittings	182
9.4.1	Pressfittings	183
9.5	Normenübersicht	184
9.6	Prüfbescheinigung	187

10. BEARBEITUNG VON NICHTROSTENDEM STAHL **191**

- Folgen für die Korrosionsbeständigkeit

10.1	Schweißen und korrosionstechnische Folgen	192
10.1.1	Schweißgut / Wahl des Schweißzusatzes	193
10.1.2	Schweißen von Materialkombinationen	195
10.1.3	Geometrische Probleme beim Schweißen	197
10.1.4	Erwärmung, Karbidbildungen und intermetallische Phasen	199
10.1.5	Oxidfilm	202
10.1.6	Referenzatlas	205
10.1.7	Spülgas: Argon und Formiergas	207
10.1.8	Vorbehandlung von Rohren	209
10.1.9	Oxidfilm und Beizen	212
10.1.10	Physische Bedingungen für den Schweißer	213
10.1.11	Schweißen und Biegen von ferritischem nichtrostendem Stahl	213
10.2	Schneiden, Sägen und andere Trennverfahren	215
10.2.1	Winkelschleifer und Schweißspritzer	216
10.3	Handhabung, Beförderung und Gefahr von Eisenabfärbungen	218
10.4	Designmäßige Bedingungen und Korrosionsbeständigkeit	220
10.4.1	Entleerbarkeit	220
10.4.2	Vermeiden von Spalten	221
10.4.3	Wärmeübertragung	222
10.4.4	Kältebrücken und Kondensation	223

11. MECHANISCHE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG 227

11.1 Schleifen, Bürsten und Polieren	229
11.1.1 Tipps und Tricks für das Schleifen	231
11.1.2 Nachteile des Schleifens	232
11.1.3 Oberflächenrauigkeit und Rauigkeitsprofile	233
11.2 Strahlen und Putzstrahlen	238

12. CHEMISCHE UND ELEKTROCHEMISCHE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG 243

12.1 Beizen	244
12.1.1 Zusammensetzung des Beizbades	246
12.1.2 Flusssäure und Salzsäure	248
12.1.3 Tauch- und Badbeizen	250
12.1.4 Sprüh- oder Pastenbeizen	252
12.1.5 Beizen in der Praxis: Vorteile, Nachteile und Tipps	254
12.1.6 Elektrolytisches Beizen	259
12.2 Passivierung	261
12.2.1 Passivierungsbad	261
12.3 Dekontaminierung	262
12.3.1 Bad für Dekontaminierung	263
12.3.2 Eisenabfärbungen und Rouging	263
12.4 Elektropolieren	266
12.4.1 Bad und Wirkungsweise	267
12.4.2 Welche Stahlsorten und Werkstücke können elektropoliert werden?	271
12.4.3 Vor- und Nachteile des Elektropolierens	272
12.4.4 Anwendungen für das Elektropolieren	273
12.5 Chemische Oberflächenbehandlung, Zusammenfassung	274
12.6 Elektrolytisches Beschichten von Metallen	275

13. WENN ETWAS SCHIEFGEGANGEN IST 279

- Bestimmung und Reparatur von Korrosionsschäden an Ausrüstung aus nichtrostendem Stahl

13.1 Bestimmung der Ursachen einer Korrosion	279
13.2 Die Reparatur von Korrosionsschäden: Welcher ist der richtige Zeitpunkt?	280
13.3 Korrosionsschäden, allgemeine Korrosion	281
13.3.1 Reparatur von Korrosionsschäden, allgemeine Korrosion	282
13.4 Korrosionsschäden, Lochfraß	283
13.4.1 Reparatur von Korrosionsschäden, Lochfraß	286
13.5 Korrosionsschäden, Spaltkorrosion	288

13.5.1	Reparatur von Korrosionsschäden, Spaltkorrosion	289
13.6	Korrosionsschäden, Spannungsrisskorrosion	290
13.6.1	Reparatur von Korrosionsschäden, Spannungsrisskorrosion	292
13.7	Korrosionsschäden, interkristalline Korrosion	293
13.7.1	Reparatur von Korrosionsschäden, interkristalline Korrosion	294
14.	KONTROLLE	297
14.1	Werkstoffkontrolle	297
14.1.1	PMI	297
14.1.2	Molybdäntest	301
14.2	Kontrolle der Verarbeitung; optische Verfahren	302
14.2.1	Optische Prüfung und Endoskopie	302
14.2.2	Farbeindring- und Penetrationsprüfung	304
14.3	Kontrolle der Verarbeitung; elektrische und radiographische Verfahren	306
GLOSSAR		309
ENGLISCH-DEUTSCHES WÖRTERBUCH		319
DEUTSCH-ENGLISCHES WÖRTERBUCH		321
LITERATURHINWEISE		325
ABBILDUNGSVERZEICHNIS		329
TABELLENVERZEICHNIS		335
INDEX		339
DER VERFASSER		361

EINFÜHRUNG

Als nichtrostender Stahl wird eine große Gruppe von *passivierbaren* Legierungen bezeichnet, die alle als Hauptbestandteil Eisen (Fe) und mindestens 10,5 % Chrom (Cr) sowie höchstens 1,2 % Kohl (C) enthalten. Cr ist zwar zunächst *unedler* als Eisen, aber die Cr bewirken, dass aus dem Stahl in Form einer normalen, aktiven Legierung, die in die Spannungsreihe passt, eine wirksam passivierbare Legierung mit wesentlich besseren Korrosionseigenschaften wird.

Speziell die Passivität macht nichtrostenden Stahl zu einem hervorragenden Material! Die Kombination aus einer guten Korrosionsbeständigkeit, einem günstigen Preis, einem attraktiven Aussehen und einer hervorragenden Bearbeitbarkeit hat dazu geführt, dass nichtrostender Stahl zur am häufigsten verwendeten Materialgruppe für unterschiedliche kritische Anwendungen geworden ist. Nichtrostender Stahl ist weltweit erfolgreich und es ist kein Zufall, dass speziell nichtrostender Stahl besonders häufig in Molkereien, in Schlachthäusern, in der Pharmaindustrie, in der chemischen Industrie, in Haushalten, in Raffinerien, im Bauwesen und im Design verwendet wird. Kurz gesagt überall dort, wo man ein attraktives, blankes Aussehen in Kombination mit einer guten Korrosionsbeständigkeit und Reinigungsfreundlichkeit wünscht. Nichtrostender Stahl ist möglicherweise das am weitesten verbreitete korrosionsbeständige Universalmaterial für alles von Briefkästen bis zu riesengroßen Gebäuden.

*Nichtrostender
Stahl ist ideal
für kritische
Anwendungen*



Abbildung 0.1: Das Atomium ist das Wahrzeichen Brüssels und stellt das kubisch-raumzentrierte Gitter (KRZ) des Eisenatoms dar. Das Kunstwerk ist 105 Meter hoch und wurde ursprünglich aus Aluminium für die Weltausstellung 1958 errichtet. 2005 wurde die Verkleidung durch 1,2 mm dicke Platten aus der säurebeständigen Sorte 4404 von Aperam ersetzt. Foto: Thomas Pauly, Euro-Inox [11].

*Weltweite
Produktion von
nichtrostendem
Stahl*

Das fantastische Potenzial von nichtrostendem Stahl ist sowohl an der Produktion als auch am Verbrauch zu erkennen. Weltweit betrug die Produktion von geschmolzenem Stahl im Jahr 2001 19,2 Mio. Tonnen und im Jahr 2006 sogar 28,4 Mio. Tonnen. Die Weltwirtschaftskrise in den Jahren 2008 und 2009 bewirkte ein Sinken von Verbrauch und Produktion. Die entsprechenden Zahlen für 2007, 2008 und 2009 betragen 27,6, 25,9 und 24,6 Mio. Tonnen [6]. Aber im Laufe des Jahres 2010 stieg die Produktion bereits wieder an. Alleine in den ersten drei Quartalen des Jahres 2010 betrug die Menge insgesamt 23 Mio. Tonnen. Ohne Zweifel ist und bleibt daher nichtrostender Stahl das Material der Zukunft.

Während die Weltproduktion in den letzten 10 Jahren allmählich gestiegen ist, sind in den Reihen der Produktionsländer erhebliche Verschiebungen festzustellen. Im Jahr 2001 wurden in Westeuropa 8,21 Mio. Tonnen, auf dem amerikanischen Kontinent 2,29 und in Asien 8,40 Mio. Tonnen erzeugt. Für das Jahr 2009 lauteten die entsprechenden Zahlen 6,44, 1,96 und 7,13 Mio. Tonnen. Aber alleine China erzeugte 8,81 Mio. Tonnen. Und die asiatische Gesamtproduktion betrug 15,94 Mio. Tonnen. Auch im Bereich des nichtrostenden Stahls verlagert sich das Gewicht allmählich nach Osten. Und es sieht nicht so aus, als würde sich diese Entwicklung umkehren.



Abbildung 0.2: Die Produktion von Rohrverbindungen ist in China in den letzten Jahren nahezu explodiert. Sowohl der 45°-Molkereibogen (links) als auch das T-Stück (rechts) wurden in China hergestellt. Foto: Kenneth Stig Mortensen, Damstahl a/s.

*Nichtrostender
Stahl ist
nur bedingt
nichtrostend*

Leider ist auch nichtrostender Stahl nicht hundertprozentig sicher. Trotz der verheißungsvollen Bezeichnung ist nämlich Stahl nicht unter allen denkbaren Verhältnissen nichtrostend. Nichtrostender Stahl ist nur *bedingt nichtrostend* und muss sorgsam behandelt werden, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Nichtrostender Stahl ähnelt in vielerlei Hinsicht einem guten Fahrzeug. Ein edler Rolls Royce mag viele gute Eigenschaften haben, ist aber nicht immun gegenüber Schäden. Ein ordnungsgemäßer Umgang wirkt sich unmittelbar auf die Lebensdauer aus. Und das gilt genauso für Metalle und Legierungen. Auch diese erfordern einen ordnungsgemäßen Umgang.

*Nichtrostender
Stahl verzeiht
nichts*

Auf nichtrostenden Stahl trifft dies natürlich auch zu. Man muss stets den richtigen Stahl für den jeweiligen Zweck wählen, das richtige Verfahren zum Verbinden einsetzen sowie die richtigen mechanischen und chemischen Bearbeitungsmethoden verwenden. Und selbst wenn diese Bedingungen alle erfüllt sind, muss der Benutzer der Anlage sicherstellen, dass der Stahl keinen unzulässigen Belastungen ausgesetzt wird. Andernfalls ist der Stahl wesentlich weniger nichtrostend, als man sich erwartet.

Denjenigen, die das Arbeiten mit niedrig legiertem, schwarzem Stahl gewöhnt sind, kann die Umstellung auf nichtrostenden Stahl schwerfallen. Der Gebrauch von schwarzem und verzinktem Stahl beinhaltet meist ein kalkuliertes Risiko, da die Konstruktion langsam von der Korrosion aufgefressen wird. Wenn die Korrosionsgeschwindigkeit bekannt ist, kann die Lebensdauer berechnet werden. Nichtrostender Stahl ist hingegen in viel höherem Maße ein Material, das keine Fehler verzeiht. Wenn alles gut geht, ist die Lebensdauer der Konstruktion nahezu unbeschränkt. Wenn aber irgendein Problem auftritt, ist die Lebensdauer extrem kurz.

Dieses Verhalten bewirkt auch, dass die Folgen einer Fehlerbehebung bei nichtrostendem Stahl wesentlich schwerwiegender sind als bei schwarzem oder verzinktem Stahl. Bei einem Fehler in einer verzinkten Konstruktion sinkt die Lebensdauer möglicherweise von 20 auf 15 Jahre. Ein Fehler in einer nichtrostenden Konstruktion kann jedoch dazu führen, dass die Lebensdauer von unbegrenzt auf wenige Monate reduziert wird. Nichtrostender Stahl ist wesentlich anspruchsvoller als verzinkter oder schwarzer Stahl und die Anforderungen an die verschiedenen Glieder in der Kette sind dementsprechend auch höher.

Um nichtrostenden Stahl optimal einzusetzen, empfiehlt es sich daher, dass man sich mit dem verwendeten Material auskennt. Einige Beispiele:

- Warum ist säurebeständiger Stahl besser als normaler nichtrostender Stahl?
- Gibt es Stahl, der mehr korrosionsbeständig als säurebeständig ist?
- Warum ist bläulicher Oxidfilm an Schweißnähten nicht zulässig?
- Warum reduzieren Wurzelfehler und Bindefehler die Korrosionsbeständigkeit erheblich?
- Warum ist Bewuchs ungünstig?
- Warum ist normales Meersalz besonders korrosiv?
- Warum entstehen Risse seitlich an Schweißnähten statt in der Mitte?
- Warum ist die Verwendung von Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt vorteilhaft?
- Warum sind Eisenabfärbungen nicht nur ein kosmetisches Problem?
- Warum ist Grobschleifen schlechter als Feinschleifen?
- Was ist unter Beizen zu verstehen und warum ist ein Beizen nach dem Schweißen erforderlich?



Abbildung 0.3: *Mit seinen 828 Metern und 162 Stockwerken ist der Burj Khalifa in Dubai das höchste Gebäude der Welt und gleichzeitig eine der beeindruckendsten Konstruktionen auf diesem Planeten. Zum Schutz vor dem Meersalz bestehen große Teile des Gebäudes aus säurebeständigem, nichtrostenden Stahl der Sorte 4404.*

*Wenig Arbeit:
Alles von
Anfang an
richtig machen*

Nichtrostender Stahl ist eine Wissenschaft für sich, die viele Fragen aufwirft. Je mehr man über das Material weiß, mit dem man arbeitet, desto eher vermeidet man jedoch schwere Irrtümer und kann die Kunden zufriedenstellen. Die wenigste Arbeit hat man, wenn man alles von Anfang an richtig macht. In den folgenden Kapiteln wollen wir Sie dabei nach Kräften unterstützen.

Nahezu die gesamte Fachliteratur über nichtrostenden Stahl und/oder Korrosion richtet sich an Ingenieure und Ingenieurstudenten. Der praktisch ausgerichtete Handwerker wird Schwierigkeiten haben, etwas Entsprechendes zu finden. Der Verfasser hat versucht, zu viele lange Formeln zu vermeiden. Stattdessen ist der Text mit zahlreichen mehr oder weniger dekorativen Abbildungen von Korrosionsschäden illustriert. Aus Beispielen und Fehlern kann man einiges lernen.

*Nichtrostend
und
rostbeständig*

Bevor wir uns dem nichtrostenden Stahl näher widmen, wollen wir uns ein wenig mit der Bezeichnung beschäftigen. Die Bezeichnungen *nichtrostend* bzw. *rostbeständig* werden je nach Region verwendet. Östlich vom Großen Belt ist der Stahl *nichtrostend*. Dies gilt auch für den größten Teil von Fünen und große Teile von Jütland. Je weiter wir uns aber nach Norden bewegen, desto mehr wird der Begriff *rostbeständig* verwendet. Die Frage, ob nichtrostend oder rostbeständig richtig ist, überlässt die Redaktion den Theoretikern. Um eine Begriffsverwirrung zu vermeiden, haben wir uns für den Begriff *nichtrostend* entschieden. Und wir entschuldigen uns bei Nordjütland und anderen Regionen Dänemarks, in denen der Stahl rostbeständig ist.

Darüber hinaus ist den meisten Ingenieuren klar, dass nichtrostender Stahl mehr oder weniger synonym mit der Sorte 304 oder der säurebeständigen Sorte 316 ist. Beide Bezeichnungen stammen aus dem veralteten, aber zählebigen AISI-System, das bestenfalls als nicht mehr zeitgemäß betrachtet werden kann. Es ist ungefähr so, als ob man ein Mofa als „Fahrrad mit Hilfsmotor“ bezeichnet, da AISI seit den 60er Jahren keine neuen Stahlsorten klassifiziert hat. Dass viele Leute vom Fach nach wie vor die AISI-Bezeichnungen verwenden, ist bestenfalls altmodisch und schlimmstenfalls missverständlich.

Statt der AISI-Nummern verwendet die Redaktion daher grundsätzlich die europäischen EN-Nummern, die seinerzeit auf Basis der alten deutschen Werkstoffnummern (W.-Nr.) entwickelt wurden. Ein nichtrostender Stahl wird in der Klassifizierung des EN-Systems beispielsweise als EN 1.4301 bezeichnet. Zur Vereinfachung wird meist auf „EN 1.“ verzichtet und der Stahl schlicht als „4301“ bezeichnet. Der Leser findet eine Gegenüberstellung der alten AISI-Nummern zu den neuen Nummern in Tabelle 8.3 Seite 151.

KAPITEL 6

KORROSIONSEIGENSCHAFTEN VON NICHTROSTENDEM STAHL

Nichtrostender Stahl ist ein nahezu idealer Werkstoff für kritische Anwendungen, aber wie alle anderen ansonsten idealen Werkstoffe hat auch nichtrostender Stahl seine Grenzen. Der Stahl kann nicht beliebigen Bedingungen ausgesetzt werden, jedenfalls nicht ohne Folgen. In den allermeisten Fällen betreffen diese Folgen die Korrosionsbeständigkeit. Nichtrostender Stahl ist nun einmal nicht ganz so nichtrostend, wie der Name eigentlich vermuten lässt.

Repassivierung
von
Chromoxiden

Die normalerweise hervorragende Korrosionsbeständigkeit von nichtrostendem Stahl ist auf eine extrem dünne Schicht von insbesondere Chrom- und Eisenoxid zurückzuführen. Diese Schicht ist nur wenige Nanometer dick, nichtsdestoweniger ist sie so undurchdringlich und widerstandsfähig, dass der Stahl sozusagen - wie durch einen extrem dünnen Anstrich - von der Umgebung „isoliert“ wird. Wenn es jedoch trotz aller Vorsichtsmaßnahmen zu einer Beschädigung der schützenden Oxidschicht kommt, regeneriert sich diese in der Regel sehr schnell selbst, und der Stahl ist wieder geschützt. Dieser Mechanismus wird als *Repassivierung* bezeichnet.

So einfach geht es aber leider nicht immer. Gelegentlich wird die Oxidschicht zerstört, *ohne* sich danach selbstständig zu reparieren. Das kann zu einem schwerwiegenden Korrosionsangriff führen. Wenn die Korrosion erst einmal begonnen hat, kommt es sehr schnell zu einem Durchrosten. Bei nichtrostendem Stahl tritt also häufig eine Art Entweder-Oder-Situation auf, wo der Übergang von dem einen Extrem in das andere sehr plötzlich erfolgt. Wenn man jedoch den Beginn der Korrosion verhindern kann, hat man einen Werkstoff in der Hand, der praktisch ewig hält. Sobald eine Korrosion jedoch erst einmal begonnen hat, verläuft sie sehr schnell und kann die Lebenszeit beträchtlich verkürzen. Nichtrostender Stahl ist nur *bedingt nichtrostend*. Je nach Stahlsorte und Umgebung kann nichtrostender Stahl von einer Vielfalt mehr oder weniger zerstörender Korrosionsarten angegriffen werden.

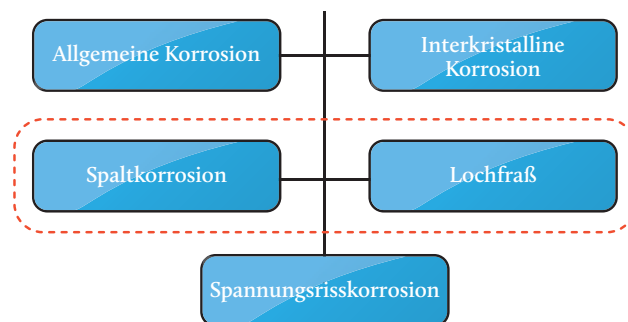


Abb. 6.1: Nichtrostender Stahl ist nur *bedingt nichtrostend*. Je nach Stahlsorte und Umgebung kann eine Vielfalt von Korrosionsangriffen auftreten. Lochfraß und Spaltkorrosion treten relativ häufig auf und werden auch mit dem Oberbegriff „örtliche Korrosion“ bezeichnet.

Allgemeine Korrosion verursacht einheitlichen Stoffverlust auf der gesamten Oberfläche

6.1 Allgemeine Korrosion

Die allgemeine Korrosion wird auch als *Säurekorrosion* bezeichnet, da es sich hier um eine Form von Korrosion handelt, die bei nichtrostendem Stahl generell nach Kontakt mit *starken Säuren*, aber auch mit *starken Basen* auftritt. Im Gegensatz zu den vier übrigen Korrosionsarten bei nichtrostendem Stahl treten die Anoden- und Kathodenreaktion bei der allgemeinen Korrosion überall auf. *Die gesamte Oberfläche wird aktiviert und korrodiert mehr oder weniger gleichmäßig.*



Abb. 6.2: *Nichtrostende Schraube (4301) nach längerem Kontakt mit einer starken Säure zum Beizen (Salpetersäure-Flusssäure). Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen, ist der Stoffverlust aufgrund der Korrosion relativ gleichmäßig, die Menge an korrodiertem Metall sehr hoch.*

Die allgemeine Korrosion ist die einzige der fünf Korrosionsarten, bei der sich Stahl nicht wie eine Angelschnur verhält. Dies liegt darin begründet, dass die schützende Oxidschicht bei der allgemeinen Korrosion verhältnismäßig gleichmäßig zerstört wird. Der Stoffverlust in Gramm pro Quadratmeter ist deswegen in der Regel recht hoch. Andererseits ist der Stoffverlust verhältnismäßig gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt, sodass trotz eines ggf. hohen Verlustes die Zeit bis zum Durchrosten in der Regel lang ist.

Bei nicht passivierten Metallen und Legierungen ist die allgemeine Korrosion die am häufigsten auftretende Korrosionsart, bei passivierbaren Legierungen jedoch relativ selten. Dies hängt damit zusammen, dass die Oberfläche nur unter extremen Bedingungen in ihrer Gesamtheit aktiviert wird. Die allgemeine Korrosion ist deswegen bei nichtrostendem Stahl sehr ungewöhnlich. Nur in sehr seltenen Fällen wird die Lebenszeit durch die allgemeine Korrosion bestimmt.

Allgemeine Korrosion bei starken Säuren und Basen

Wie gesagt, tritt allgemeine Korrosion nur in *stark sauren* oder (seltener) *stark alkalischen* Medien auf. Typische Säuren sind Schwefelsäure, Phosphorsäure und dergleichen. Nur sehr starke Basen verursachen allgemeine Korrosion, hierzu zählen beispielsweise warmes Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und dergleichen.

Allgemeine
Korrosion in
Salzschmelzen

Neben diesen Medien auf Wasserbasis können aber auch geschmolzene Salze bei nichtrostendem Stahl eine allgemeine Korrosion verursachen. Wie starke Säuren können flüssige chlorid- und fluoridhaltige Salze, wie Flussmittel zum Löten bei Temperaturen von üblicherweise $> 400\text{ °C}$, zu einer vollständigen Zerstörung der natürlichen Oxidschutzschicht von nichtrostendem Stahl führen und schnell eine allgemeine Korrosion einleiten. Die allgemeine Korrosion in alkalischen Medien und Salzschmelzen ist jedoch selten, weswegen im Folgenden hauptsächlich stark wässrige Säuren behandelt werden. In Abb. 6.6 ist allerdings auch ein typisches Beispiel für die allgemeine Korrosion von nichtrostendem Stahl in einer Salzschmelze dargestellt.

Selbst in starken Säuren kann nichtrostender Stahl eine gewisse Passivität erreichen. In der Praxis besteht ein erheblicher Unterschied zwischen einer Säure, die die Passivierungsschicht einfach nur etwas abträgt, aber nicht ganz auflöst, und einer Säure, die die gesamte Passivierungsschicht zerstört und sofort den darunterliegenden Stahl angreift. Bei Kontakt mit verhältnismäßig schwachen und reinen Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Essigsäure oder Ameisensäure, wird die natürliche Oxidschicht nur leicht abgetragen. Sie regeneriert sich mit der selben Geschwindigkeit, d. h. der Korrosionsverlust ist minimal, jedenfalls solange die Säure rein ist. Enthält die Säure aggressive Ionen, insbesondere Chlorid, wird die Situation insbesondere bei höheren Temperaturen schnell kritisch.

6.1.1 Isokorrosionsdiagramme

Wie korrosiv eine bestimmte Säure gegenüber verschiedenen nichtrostenden Stahlsorten ist, lässt sich aus einem sogenannten *Isokorrosionsdiagramm* ablesen. Ein Isokorrosionsdiagramm mit der Säurekonzentration auf der X-Achse und der Temperatur auf der Y-Achse enthält einen Satz Kurven. Jede Kurve zeigt die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um genau $0,1\text{ mm}$ Stahl pro Jahr abzutragen. *Oberhalb* der Kurven sind die Bedingungen *korrosiver* als $0,1\text{ mm/Jahr}$, unter den Kurven *milder*. Abb. 6.3 zeigt ein beispielhaftes Isokorrosionsdiagramm für verschiedene nichtrostende Stahlsorten in Schwefelsäure.

Isokorrosionsdiagramme zeigen Metall-Milieu-Kombinationen mit derselben Korrosionsgeschwindigkeit

Die Korrosionsgeschwindigkeit einer bestimmten Kombination aus nichtrostendem Stahl, Säure und Temperatur lässt sich im Übrigen anhand eines *einfachen Gewichtsverlustversuchs* bestimmen. Man beginnt mit einem Blech mit bekannter Fläche und bekanntem Gewicht. Nach einer bestimmten Aufenthaltszeit in Säure wird das Blech gewogen, um zu ermitteln, wie viel Metall korrodiert ist. Diese Technik ist für Korrosionsversuche geeignet, bei denen der Stoffverlust ganz oder nahezu gleichmäßig ist, wie bei der allgemeinen Korrosion. Bei allen anderen Korrosionsarten ist die Ermittlung des Gewichtsverlusts ein im besten Fall ungenaues Maß für die Korrosion.

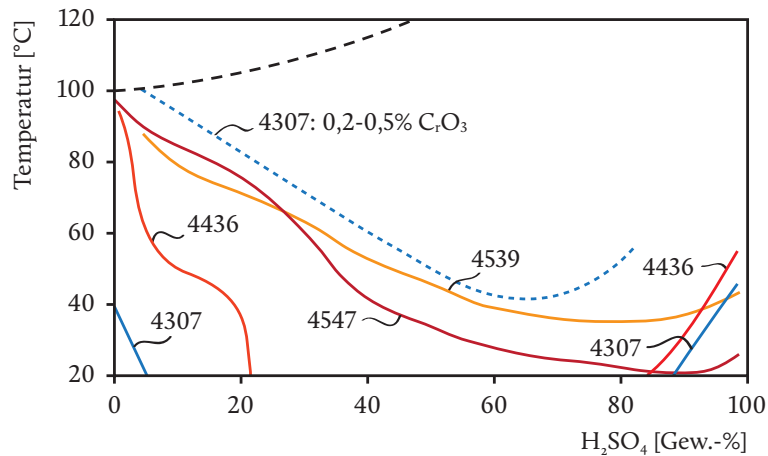


Abb. 6.3: Isokorrosionsdiagramm verschiedener nichtrostender Stähle in belüfteter Schwefelsäure. Jede Kurve zeigt die Bedingungen an, die erfüllt sein müssen, um 0,1 mm der fraglichen Stahlsorte pro Jahr zu entfernen. Oberhalb der Kurven ist der Korrosionsverlust größer als 0,1 mm/Jahr, unterhalb der Kurven geringer. Die schwarze gestrichelte Linie zeigt den Siedepunkt der Säure an, die blaue gestrichelte Linie das Verhalten von Stahl 4307 in Schwefelsäure, der 0,2-0,5 % Cr_2O_3 als Korrosionsschuttmittel zugegeben wurde. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird durch sowohl einen höheren als auch einen niedrigeren Cr_2O_3 -Gehalt erhöht. Zeichnung nach [5].

Korrosionskurven ermöglichen die Ermittlung von Korrosionsgeschwindigkeiten

Eine gute, aber bei weitem nicht immer gültige Faustregel besagt, dass sich die Korrosionsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung um 10 °C verdoppelt. Entsprechend ergibt sich durch eine Reduzierung um 10 °C eine Halbierung der Korrosionsgeschwindigkeit, wobei beachtet werden muss, dass die Korrosionsgeschwindigkeit, ganz gleich wie niedrig die Temperatur ist, niemals auf 0 mm/Jahr fällt. Im Gegensatz zu anderen Korrosionsarten kann die allgemeine Korrosion niemals vollständig gestoppt werden. Es bleibt stets ein mikroskopischer Korrosionsverlust, sogar bei Temperaturen um den Gefrierpunkt.

Da man den zu erwartenden Korrosionsverlust berechnen kann, lässt sich die Lebensdauer eines Rohrsystems abschätzen. Hat man z. B. einen Korrosionsverlust von 0,1 mm/Jahr, kann man bei einem Korrosionszuschlag von 2 mm eine Lebensdauer von 20 Jahren erwarten. Der Korrosionsatlas von Sandvik [5] enthält Isokorrosionsdiagramme für verschiedene nichtrostende Stahlsorten in einer Vielzahl von denkbaren und auch nicht denkbaren Säuren und Chemikalienmischungen.

6.1.2 Umgebungsbedingungen bei Säuren

Die Gefahr einer allgemeinen Korrosion von nichtrostendem Stahl in Säuren ist in der Regel von folgenden Bedingungen abhängig:

- Art und Konzentration der Säure (Säuregrad, pH-Wert)
- Oxidationsfähigkeit (Oxidierbarkeit) der Säure
- Temperatur
- Art und Konzentration von Verunreinigungen

*Meist gilt:
Je höher die
Säurekonzentration,
desto schlimmer*

Die Konzentration der Säure ist nicht ganz so eindeutig, wie man vielleicht erwarten könnte. Bei den meisten Säuren sieht es so aus, dass eine *höhere Konzentration* die Säure *korrosiver macht*. Allerdings ist bei hochkonzentrierten Säuren, z. B. bei Schwefelsäure (H_2SO_4) mit mehr als > 90 %, ganz einfach nicht genug Wasser vorhanden, damit die Säure auch richtig korrosiv wirken kann. Somit wird das Wasser zu einem einschränkenden Faktor. Diese Situation erlebt man jedoch nur bei Schwefelsäure; für fast alle anderen Säuren gilt die allgemeine Regel: Je höher die Konzentration, desto schlimmer die Korrosion.

Für alle nicht passivierenden Legierungen gilt in der Regel, dass die Korrosion umso schlimmer ist, je aktiver die Kathodenreaktion stattfindet (siehe Kapitel 5); dies gilt jedoch nicht notwendigerweise für passivierbare Legierungen. Die Bildung der passivierenden Chromoxide erfordert eine gewisse oxidierende Einwirkung, weswegen nichtrostender Stahl in oxidierenden Säuren bis zu einer gewissen Grenze *weniger* angegriffen wird als in nicht oxidierenden.

*Oxidierende
und nicht
oxidierende
Säuren*

Dieser Effekt ist in Abbildung 5.8 Seite 64 dargestellt. Bei starken, nicht oxidierenden Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und dergleichen, endet Stahl in der Regel im gelben „aktiven Bereich“, d. h. mit einer entsprechend höheren Korrosionsgeschwindigkeit. Bei einer oxidierenden Säure, wie Salpetersäure oder Peressigsäure, wird der grüne „passive Bereich“ erreicht, in dem die Korrosionsgeschwindigkeit trotz des höheren Potenzials und damit der theoretisch größeren Energie deutlich niedriger ist. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird also nicht nur von der Energie gesteuert, sondern mindestens genauso ausgeprägt von der *Kinetik*.

Diese Wirkung ist ganz klar bei nichtrostendem Stahl in Schwefelsäure zu erkennen, siehe Abb. 6.3, wo selbst geringe Mengen der stark oxidierenden Chromsäure, CrO_3 , die Korrosion von Stahl 4307 deutlich hemmen. Dies zeigt die Platzierung der Kurve im Verhältnis zu der von reiner Schwefelsäure eindeutig. Wird die Konzentration von CrO_3 über die angegebenen 0,2-0,5 % erhöht, fällt die Kurve wieder ab - ein Anzeichen einer „Überdosierung“. Andere Oxidationsmittel, wie *Wasserstoffperoxid*, früher auch *Wasserstoffsuperoxid* genannt (H_2O_2), zeigen dieselbe vorteilhafte Wirkung und eignen sich daher als Korrosionshemmer bei Schwefelsäure. Peroxid gehemmte Schwefelsäure wird häufig als Ersatz für Salpetersäure bei solchen Anwendungen verwendet, bei denen Nitratsreste (NO_3^-) aus verschiedenen Gründen nicht erwünscht sind, beispielsweise bei der Reinigung von Milchtanks.

Anodenschutz
durch Kupfer

Auch die Zusammensetzung einer Stahlsorte kann die Oxidationsfähigkeit des Mediums beeinflussen. 1-2 % Kupfer im Stahl sind ein wirksamer Katalysator für die kathodische Wasserstoffreaktion, womit das Korrosionspotenzial aus dem niedrigen aktiven in den hohen passiven Bereich verschoben wird. Zwar nimmt das Korrosionspotenzial zu, aufgrund der Passivierungswirkung bleibt der Korrosionsstrom jedoch ausgesprochen niedrig. Aus diesem Grund eignet sich kupferlegierter nichtrostender Stahl deutlich besser für Anwendungen mit reduzierenden Säuren als die entsprechende Stahlsorte ohne Kupfer. Dieses Verfahren wird auch als *Anodenschutz* bezeichnet und wird beispielsweise bei den austenitischen Stählen *904L* (EN 1.4539) und *Sanicro 28* (UNS N08028) sowie dem Superduplex-Stahl *Ferralium 255* (UNS S32250) angewendet, die alle in reduzierenden Säuren, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure, besonders widerstandsfähig sind.

Gefahr durch
Temperatur

Die *Temperatur* ist ein normalerweise sehr unterschätzter, aber besonders wichtiger Faktor. Die Temperatur hat einen eindeutig negativen Einfluss: Als Faustregel gilt wie gesagt, dass die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, gleichgültig um welche Säure es sich handelt, welche Stahlsorte verwendet wird und ob das Hoch über den Azoren kommt oder nicht. Tatsache ist, dass *alle Korrosionsarten* durch die Temperatur beeinflusst werden, und bei ansonsten gleichen Bedingungen verschlimmert sich die Korrosion je höher die Temperatur ist.

Ein letzter wichtiger Faktor sind *Verunreinigungen*. Dies mag vielleicht etwas überraschen, man darf jedoch nicht vergessen, dass nichtrostender Stahl zur Gruppe der passivierbaren Legierungen gehört und die Korrosionsbeständigkeit demzufolge vollständig vom Zustand der Passivierungsschicht abhängig ist. Jede Substanz, die die Passivierungsschicht beeinflusst, beeinflusst auch die Korrosionsbeständigkeit. Insbesondere Ionen wie Chlorid (Cl^-), Fluorid (F^-) und andere Halogenide zerstören gerne die Oxidschutzschicht von Stahl und erhöhen damit die Korrosionsgeschwindigkeit in nicht unerheblichem Maße.

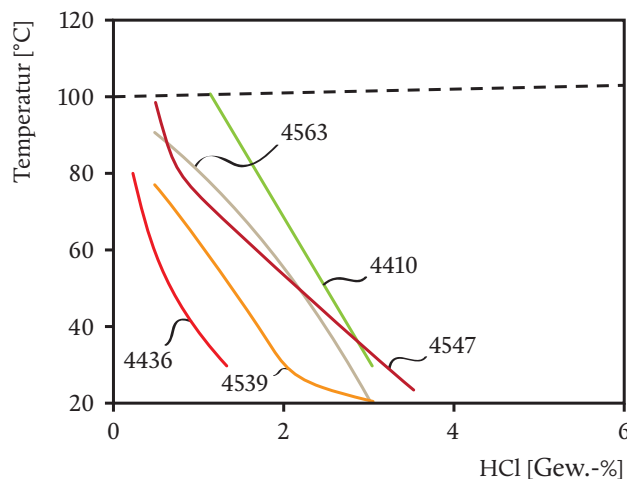


Abb. 6.4: Isokorrosionskurven (0,1 mm/Jahr) verschiedener nichtrostender Stahlsorten in Salzsäure (HCl). Zeichnung nach [5].

Gefahr durch
Verunreinigungen
in Säuren

Unter den Verunreinigungen ist Chlorid eindeutig der größte Sünder. Das geht auch aus Abb. 6.4 hervor, in der die Korrosionsbedingungen verschiedener nichtrostender Stahlsorten in Salzsäure, d. h. Chlorwasserstoff bzw. HCl, dargestellt sind. Im Vergleich mit Abb. 6.3 ist zu erkennen, dass 2 %-ige Salzsäure bei 40 °C bei *allen nichtrostenden Stahlsorten* deutlich korrosiver wirkt als 20 %-ige Schwefelsäure bei derselben Temperatur. Der Grund hierfür ist die nicht sehr geschätzte Fähigkeit von Chlorid, die Oxidschicht von Stahl abzutragen und dann den Stahl selbst anzugreifen. Bei der Zugabe von Chlorid zu einer ansonsten eigentlich harmlosen Säure bildet sich *verdünnte Salzsäure*, die deutlich korrosiver ist als die reine chlorfreie Säure.

Bei einer Säure wie Phosphorsäure werden Verunreinigungen gerne über die Ausgangsstoffe (Rohphosphat) eingetragen, sodass die *unreinen*, „*technischen*“ *Qualitäten* in der Regel *korrosiver* sind als die entsprechende zur Analyse geeignete Säure. Chloride können auch im Wasser vorhanden sein. In der Praxis bedeutet das, dass man bei der Wahl eines Verdünnungsmittels für die Säure sehr vorsichtig sein muss. Leitungswasser in Dänemark kann bis zu 250 mg/l Chlorid enthalten, Wasser von Privatbrunnen insbesondere in tiefer gelegenen, küstennahen Gebieten wie z. B. Lolland und Falster deutlich mehr. Selbst kleinste Mengen Chlorid im Wasser können in Verbindung mit relativ unschädlichen Säuren äußerst korrosiv wirken. Eine mit Leitungswasser verdünnte Säure ist also korrosiver als die entsprechende Säure, die mit entmineralisiertem Wasser verdünnt wurde. Säuren sollten also aus Rücksicht auf die Beständigkeit des nichtrostenden Stahls grundsätzlich mit entmineralisiertem Wasser verdünnt werden.

6.1.3 Auswirkungen von Legierungsbestandteilen auf die allgemeine Korrosion

Betrachtet man die *Reihenfolge* der verschiedenen Kurven in Abb. 6.3 und Abb. 6.4, ist zu erkennen, dass 4301 konsequent im unteren Bereich zu finden ist, also die *geringste* Beständigkeit zeigt. Danach folgen 4436 (\approx AISI 316 mit 2,5-3,0 % Mo, siehe Kapitel 8) und noch weiter oben der Duplex-Stahl 4462 und die austenitischen Stähle 4539 und 4547. Die verschiedenen nichtrostenden Stahlsorten zeigen also keine einheitliche Beständigkeit gegenüber allgemeiner Korrosion, was mit der Zusammensetzung der Stahllegierung in Zusammenhang steht.

Die Elemente mit der größten *positiven* Wirkung auf die Beständigkeit gegenüber allgemeiner Korrosion sind:

- Chrom (Cr)
- Molybdän (Mo)
- Nickel (Ni)
- Kupfer (Cu) in nicht oxidierenden Säuren

Bei der allgemeinen Korrosion kommt es zu einer gleichmäßigen Aktivierung der gesamten Oberfläche. Die Wirkung von Chrom ist deshalb bei der Aufrechterhaltung der perfekten Passivierungsschicht generell etwas *geringer*. Dies gilt insbesondere in nicht oxidierenden Säuren. Cr fördert die Beständigkeit hingegen in stark oxidierender Salpetersäure. Das hat die etwas ungewöhnliche Nebenwirkung, dass „normaler“ nichtrostender Stahl der Klasse 4301/07 in reiner, starker Salpetersäure etwas beständiger

ist als „säurefester“ Stahl. Unter diesen Bedingungen wiederum ist die Schutzwirkung von Mo sehr begrenzt. Die Tatsache, dass 4307 1 % mehr Cr enthält als 4404, wirkt sich allerdings positiv aus.

Was Lochfraß betrifft (siehe Abschnitt 6.3), ist die Wirkung von Cr und Mo etwa gleich (Unterschied: Faktor 3,3), dies gilt allerdings wie gesagt nicht für die allgemeine Korrosion. In nicht oxidierenden (reduzierenden) Säuren ist Mo für die Passivierung deutlich besser geeignet als Cr. Das bedeutet, dass die Korrosionsbeständigkeit von Stahl mit zunehmendem Mo-Gehalt ansteigt.

Nickel (Ni) ist auch ein gutes Element zum Schutz vor allgemeiner Korrosion. Ni ist einfach ein edleres Metall als Cr und Fe und schon alleine deswegen wird die Korrosion verlangsamt. Je mehr Ni einer Stahllegierung zugesetzt ist je besser. Die Bedeutung von sowohl Ni als auch Mo geht ganz klar aus Abb. 6.3 hervor: Säurefester Stahl 4436 zeigt in Schwefelsäure sehr viel bessere Werte als normaler Stahl 4301.

*In starken
Säuren
am besten
Austenite*

Nickel ist für die allgemeine Korrosion in zweifacher Hinsicht von Bedeutung, da Korrosion auch durch die Struktur von Stahl beeinflusst wird. Normalerweise ist eine nickelhaltige, vollständig austenitische Phase starken Säuren gegenüber beständiger als eine nickelarme ferritische oder martensitische Phase. In der Praxis zeigt sich das beispielsweise bei geschweißten Rohren, wo sowohl die Längsschweißnaht als auch die Rundschweißnaht wenige Prozentanteile Ferrit enthalten, um Heißrisse während des Schweißens zu verhindern. Hier wirkt es sich als nachteilig aus, dass die Ferritphase bei starken Säuren weniger beständig ist, was u. a. anhand der dunklen Verfärbung der Schweißnähte in den Werkstücken in Abbildung 4.4 Seite 46 und Abb. 6.5 zu erkennen ist.

Die günstige Wirkung von Kupfer lässt sich darauf zurückführen, dass nichtrostender Stahl in oxidierenden Säuren beständiger ist als in nicht oxidierenden (reduzierenden) Säuren. Kupfer (Cu) beschleunigt nämlich die Wasserstoffentwicklung an der Katode, siehe Gleichung 5.5. Das hat den Vorteil, dass der Stahl selbst die Säure praktisch oxidierender, d. h. sauerstoffreicher, macht. Somit wird die Korrosion nicht länger von einer reinen, nicht oxidierenden Säure, wie Schwefelsäure, verursacht, sondern vielmehr von einer weniger korrosiven Säure, wie beispielsweise Salpetersäure; gleichzeitig ändert sich der Zustand des Stahls von kritisch-aktiv zu passiv, siehe Abbildung 5.8 Seite 64. Diese vorteilhafte Wirkung lässt sich kommerziell nutzen. Einige hochlegierte, nichtrostende austenitische Stähle, wie 904L (4539, UNS N08904) und Sanicro 28 (4563, UNS N08028) sowie der Superduplex-Stahl Ferralium 255 (4501, UNS S32760), enthalten alle geringe Mengen Kupfer, um die Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure, Phosphorsäure und dergleichen zu erhöhen.

*Verunreinigungen im
Stahl sind gefährlich*

*Salpetersäure-
beständiger Stahl
und Automatenstahl*

Natürlich darf nicht unerwähnt bleiben, dass *Verunreinigungen* und *Fremdphasen* im Stahl die Korrosionsbeständigkeit ebenfalls *erheblich* schwächen. Jede Fremdphase ist ein möglicher Angriffspunkt. Dies ist der Grund dafür, dass man in Deutschland eine spezielle salpetersäurebeständige Stahlsorte, 4307, verwendet. Sie enthält besonders wenig Verunreinigungen und andere nicht metallische Phasen, was die Korrosionsbeständigkeit fördert.

Klassisch ist die Zugabe von 0,15-0,35 % Schwefel (S) zu nichtrostendem Automatenstahl (EN1.4305) zur Verbesserung der Zerspanbarkeit, was sich allerdings nachteilig auf die Korrosionsbeständigkeit auch gegenüber der allgemeinen Korrosion auswirkt. Beim Beizen von Automatenstahl ist dies ganz deutlich zu erkennen. Normaler nichtrostender Stahl lässt sich verhältnismäßig gleichförmig ätzen, bei Automatenstahl kommt es zu einer vermehrten Korrosion in den zerspannungsfördernden Mangansulfiden. Abbildung 4.4 Seite 46 zeigt hierfür ein Beispiel.



Abb. 6.5: *Allgemeine Korrosion an einem nichtrostenden Schäkel (4301) nach einem längeren Aufenthalt in einem Beizbad aus Salpetersäure und Flußsäure. Die Abbildung zeigt deutlich, dass das gesamte Werkstück angegriffen ist, die Stirnflächen des Stabstahls und die Schweißnähte jedoch etwas stärker.*

6.1.4 Allgemeine Korrosion in basischen Medien

Allgemeine Korrosion findet in den allermeisten Fällen in sauren Medien statt. Deswegen ist es für viele überraschend zu erfahren, dass auch stark basische Medien diese Korrosionsart verursachen. Gerade in stark basischen Medien lösen sich zahlreiche Metallsalze, einschließlich Oxide, unter Bildung von Komplexionen. Es versteht sich von selbst, dass dieser Lösungsvorgang die Passivierungsschicht nachteilig beeinflusst. In der Praxis sind normalerweise Metalle wie Aluminium oder Zink betroffen, die beide in starken Basen sehr schnell korrodieren, aber selbst nichtrostender Stahl zeigt bei extrem hohen pH-Werten Korrosionserscheinungen.

Wie unter sauren Bedingungen wird die Oxidschicht auch bei Kontakt mit starken Basen immer dünner, was eine anschließende gleichmäßige Korrosion des nichtrostenden Stahls einleitet. Glücklicherweise hat diese schwache allgemeine Korrosion keinen nennenswerten Einfluss auf die Lebensdauer des Stahls. Selbst in 30 %-igem Natriumhydroxid, NaOH, beträgt der Korrosionsverlust von sowohl 4301 als auch 4401 bei 100 °C etwa 0,1 mm/Jahr, der Verlust unter mildereren Bedingungen, insbesondere niedrigeren

Starke Basen greifen selten austenitischen Stahl an

Temperaturen, ist deutlich geringer. Ferritischer nichtrostender Stahl ist im Allgemeinen gegenüber allgemeiner Korrosion in basischen Medien anfälliger als austenitischer Stahl.



Abb. 6.6: *Hochtemperatur-Salzschnmelzen haben dieselbe Wirkung auf nichtrostenden Stahl wie stark wässrige Säuren. Diese 6 mm dicke Bodenplatte eines Ofens aus 4571 (316Ti) wurde durch den Kontakt mit einem fluoridhaltigen Flussmittel zum Löten von Aluminium „durchgefressen“. Das Flussmittel enthielt bis zu 50 % Fluorid, die Temperatur betrug rund 550 °C.*

Allgemeine Korrosion in alkalischen Medien ist selten ein Problem. Bekannt ist jedoch eine geringe, aber unvermeidliche Abgabe von Metall durch Lösung. In stark basischem Milieu fallen Metalle in der Regel als Hydroxide aus, was in den meisten „technischen“ Zusammenhängen ohne Bedeutung ist. Wenn eine solche Base anschließend für beispielsweise Medizinprodukte verwendet werden soll, ist das allerdings nicht akzeptabel.

*Laugensprödigkeit
und Spannungsrisss-
korrosion*

Das größte Risiko in Verbindung mit stark basischen Medien ist nicht die allgemeine Korrosion, sondern die sogenannte *Laugensprödigkeit*, eine Form von *Spannungsrissskorrosion*, die zu interkristalliner Rissbildung und in kürzester Zeit zu einem Durchrosten führt. Dies ist jedoch ein Risiko, das bei austenitischem Stahl erst bei Temperaturen ab 140 °C eine Rolle spielt.

6.1.5 Transpassivität und vagabundierende Ströme

Die allermeisten schweren Fälle von allgemeiner Korrosion finden in dem Potenzialbereich statt, der von Elektrochemikern als „aktiver“ Bereich bezeichnet wird, siehe Abbildung 5.8 Seite 64. In der Regel sind die Spannungen dabei recht niedrig. Im passiven Bereich hingegen ist die allgemeine Korrosion selten ein Problem.

Es kann jedoch vorkommen, dass das Potenzial so weit ansteigt, dass der Stahl in den *transpassiven* Bereich verschoben wird. Dies erfolgt praktisch niemals chemisch, ist jedoch nicht auszuschließen, wenn der Stahl aufgrund eines engen Kontakts zu Kabeln und Leitungen einem ungewollten elektrischen Strom ausgesetzt ist. Dann liegt am Stahl ein extrem hohes Potenzial an, was eine anodische Auflösung der Passivschicht des Stahls verursacht und die Korrosion einleitet.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für eine solche transpassive Korrosion ist ein unterirdische verbautes Rohr, welches zu nahe an einer unterirdischen Stromleitung liegt. Der Strom in der Leitung baut ein elektrisches Feld auf, das nichtrostenden Stahl polarisiert, sodass dieser in den transpassiven

Bereich gelangt. Das führt zu schwerwiegenden Korrosionsangriffen in den Bereichen, in denen der elektrische, d. h. ohmsche, Widerstand des Bodens zwischen Leitung und Rohr am geringsten ist, also typisch an solchen Stellen, an denen der Abstand zwischen Leitung und Rohr am geringsten ist.



Abb. 6.7: *Durchrosten eines unterirdischen Rohrs aus nichtrostendem Stahl der Sorte 4404 aufgrund eines zu geringen Abstands zu einer unterirdischen, stromführenden Leitung. Dadurch war der Stahl nicht länger im idealen passiven Bereich, sondern im „transpassiven“, in dem eine Korrosion möglich ist. Deutlich ist auch das Fehlen von Lochfraß zu erkennen.*

Dies wird auch als „vagabundierende Ströme“ bezeichnet. Die einzige Vorbeugung besteht darin, für einen ausreichend hohen elektrischen Widerstand zwischen Leitung und Stahlrohr zu sorgen, beispielsweise durch einen ausreichend großen Abstand zwischen Leitung und Rohr. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Wassergehalt des Bodens so gering wie möglich zu halten und die Zufuhr elektrisch leitender Salze zu vermeiden. Als Alternative kann auch eine Zwischenschicht aus normalem Baustahl eingeführt werden, die als eine Art elektrische Abschirmung zwischen stromführender Leitung und nichtrostendem Stahl dient.

6.2 Lochfraß

Lochfraß (Englisch: pitting corrosion) ist genau das Gegenteil der allgemeinen Korrosion. Bei der allgemeinen Korrosion kommt es zu einer einheitlichen, gleichmäßigen Zerstörung der schützenden Oxidschicht mit anschließender gleichmäßiger Korrosion, Lochfraß hingegen ist das Resultat einer örtlich begrenzten Zerstörung der Oxidschicht. Diese örtlich begrenzte Zerstörung resultiert in einer internen galvanischen Kopplung, siehe Kapitel 5, mit dem kleinen korrodierten Fleck als *Anode* und dem restlichen Metall als inerte Kathode.

Lochfraß ist ein Paradebeispiel für eine Entweder-Oder-Korrosion. Allgemeine Korrosion führt zu einem hohen Stoffverlust, ausgedrückt in g/m^2 , Lochfraß hingegen zu einem *sehr geringen Materialverlust*, aber einem

Korrosion nach dem Angelschnur-Prinzip

extrem schnellen Durchrosten. Lochfraß ist die „Angelschnurkorrosion“ schlechthin, siehe Abbildung 5.12 Seite 71: Entweder hält der Stahl ewig oder er ist innerhalb kürzester Zeit durchgerostet.

Ob es zu einer allgemeinen Korrosion oder zu Lochfraß kommt, ist in der Regel eine Frage des Säuregrads der Lösung. Bei sehr niedrigen oder sehr hohen pH-Werten wird die Oberfläche von Stahl generell aktiviert, das Ergebnis ist eine allgemeine Korrosion im gelben aktiven Bereich, siehe Abbildung 5.10 Seite 69. In dem großen Bereich zwischen diesen Extremen, typisch zwischen pH 2 und pH 12, kommt es zu einer mehr oder weniger großen Passivierung, siehe Abbildung 5.10 Seite 69, grüner Bereich. Hier besteht das Risiko eines lokalen Korrosionsangriffs, wie zum Beispiel Lochfraß. Abb. 6.8 ist ein Modell zur Erklärung des Unterschieds zwischen einer Gesamtaktivierung bei allgemeiner Korrosion und der örtlich begrenzten Aktivierung bei Lochfraß.

*Passivität = Risiko
für örtlich begrenzte
Korrosionsangriffe*

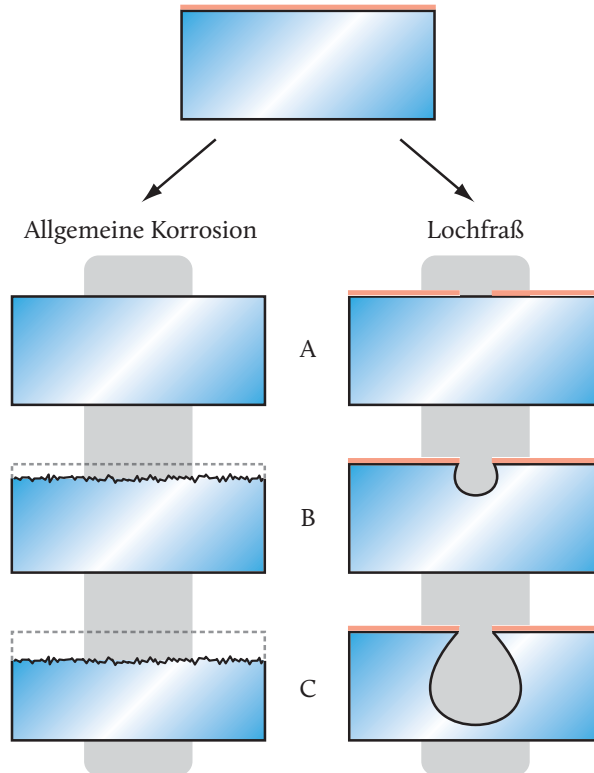


Abb. 6.8: *Darstellung des Unterschieds der Mechanismen bei allgemeiner Korrosion und Lochfraß. Wie deutlich zu erkennen, ist der Stoffverlust bei der allgemeinen Korrosion größer, bei Lochfraß ist die Korrosion schneller.*

Der Mechanismus der *Spaltkorrosion* ähnelt dem von Lochfraß, unterscheidet sich jedoch dadurch, dass die Spaltkorrosion an geometrisch schwer zugänglichen Stellen auftritt, in denen der Flüssigkeitsaustausch ausschließlich über *Diffusion* und nicht über

Konvektion (Umrühren) erfolgt. Lochfraß und Spaltkorrosion werden gerne unter dem Oberbegriff „örtliche Korrosion“ zusammengefasst. Aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen wird die Spaltkorrosion allerdings in einem eigenen Unterabschnitt behandelt. Alle folgenden Betrachtungen zu Umgebungsbedingungen und Legierungselementen gelten jedoch mehr oder weniger in gleichem Maße für Lochfraß und Spaltkorrosion.

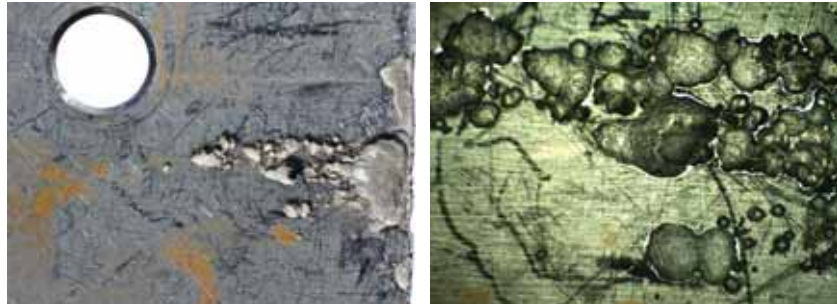


Abb. 6.9: *Lochfraß in 0,5 mm dickem, nichtrostendem 430I-Stahlblech nach einigen Tagen in einer Mischung aus Kochsalz (NaCl) und Wasserstoffperoxid, auch Wasserstoffsuperoxid genannt, (H₂O₂). 99 % der Stahloberfläche sind unberührt, aber nach 4 Tagen war das Blech durchgerostet. Das Foto rechts ist eine Mikroskopaufnahme desselben Werkstücks.*

6.2.1 Umgebungsbedingungen bei Lochfraß

Die allgemeine Korrosion ist wie gesagt eine Korrosionsart, die *immer* stattfindet. Abhängig von der Art der Säure, dem pH-Wert, der Temperatur, den Verunreinigungen, der Stahlsorte und anderen Faktoren verläuft diese Art der Korrosion schneller oder langsamer, vollständig unterdrücken lässt sie sich allerdings nie. Im Vergleich zur allgemeinen Korrosion ist der Lochfraß eher eine Entweder-Oder-Korrosion. Entweder geht alles hervorragend oder einfach nur den Bach herunter. Eine Grauzone gibt es nicht.

Die Umgebungsbedingungen, die bei nichtrostendem Stahl das Risiko von *Lochfraß* beeinflussen, sind in der Regel:

- Chloridkonzentration
- Temperatur
- Korrosionspotenzial, d. h. Art und Konzentration von Oxidationsmitteln, Kathodenreaktion
- pH-Wert (Säuregrad)

Generell *steigt* das Risiko von Lochfraß mit *zunehmender Chloridkonzentration*, *zunehmender Temperatur*, *zunehmendem Korrosionspotenzial* (Kathodenreaktion) und *abnehmendem pH-Wert* (zunehmendem Säuregrad der Lösung).

6.2.2 Kritische Lochfraßtemperatur (CPT)

Die Wechselwirkung zwischen insbesondere der Chloridkonzentration und der Temperatur kann anhand der kritischen Lochfraßtemperatur (CPT, Englisch: *critical pitting temperature*) ermittelt werden. Die CPT einer bestimmten Stahlsorte in einem bestimmten Medium oder bei einem bestimmten Korrosionspotenzial ist die Temperatur, bei der ein Lochfraß beginnt. Die CPT wird in der Praxis dadurch ermittelt, dass eine Stahlelektrode in das fragliche Medium getaucht wird. Dann wird die Temperatur langsam und schrittweise erhöht. Die Temperatur, bei der ein Lochfraß beginnt, ist dann die CPT.

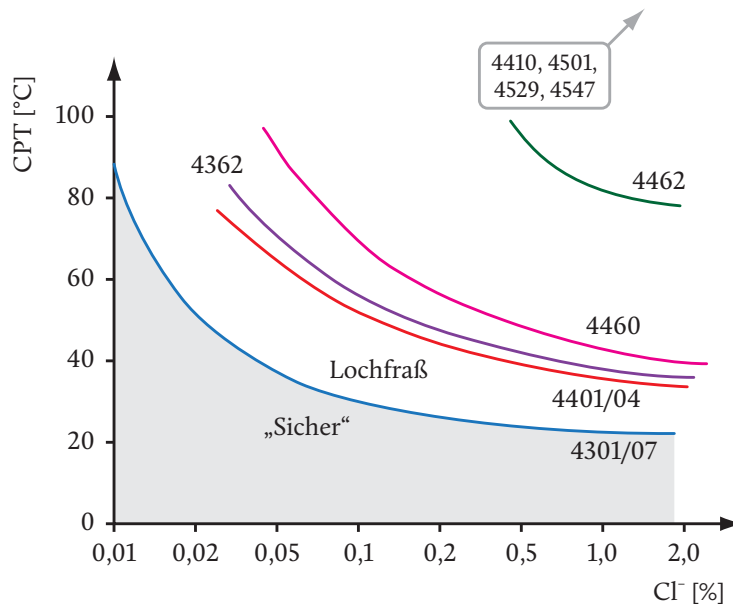


Abb. 6.10: *Labormessungen der kritischen Lochfraßtemperatur (CPT) verschiedener nichtrostender Stahlsorten bei unterschiedlichen Chloridkonzentrationen. Die Versuche wurden unter Bedingungen durchgeführt, die „gut belüftetem Brauchwasser“ entsprechen. Bei jedem Versuch wurden die Umgebungsbedingungen des Stahls bis auf die Temperatur konstant gehalten, die bis zum Eintreten von Lochfraß erhöht wurde [1, 5].*

CPT = kritische
Lochfraßtemperatur

Eine CPT-Messserie mit verschiedenen Stahlsorten in verschiedenen Medien ist in Abb. 6.10 dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen, ist die Kurvenform bei allen geprüften Stahlsorten gleich. Je höher der Chloridgehalt im Wasser, desto niedriger ist die gemessene CPT und damit die Temperatur, die in der Praxis zulässig ist - und umgekehrt. Je niedriger der Chloridgehalt, desto höhere Temperaturen sind möglich. Das illustriert anschaulich, dass ein Anstieg sowohl des Chloridgehalts als auch der Temperatur die Korrosionsbeständigkeit von Stahl negativ beeinflusst; kann man jedoch einen dieser beiden Faktoren besser in den Griff bekommen, sind größere Variationen des anderen Faktors möglich.

Kurven wie die in Abb. 6.10 wurden alle mit „gut belüftetem pH-neutralem Wasser“ erstellt. *Gut belüftetes Wasser* entspricht erfahrungsgemäß einem Korrosionspotenzial von $300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, wobei SCE die Abkürzung für den englischen Ausdruck „Saturated Calomel Electrode“, zu Deutsch: gesättigte Kalomelektrode, ist, d. h. eine Bezugs elektrode, die 246 mV über dem definierten Nullpunkt $0,000 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ liegt, siehe Kapitel 5. $300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ spricht also $546 \text{ mV}_{\text{SHE}}$.

CPT und
Chloridgehalt

Diese CPT-Kurven werden gerne für *Empfehlungen bei der Werkstoffwahl* herangezogen. Die Kurve jeder Stahlart ist eine Art Grenze, *unterhalb* der mit hoher Sicherheit Korrosionsbeständigkeit angenommen werden kann, *oberhalb* der jedoch das Risiko von Lochfraß hoch ist. In einem normal belüfteten, pH-neutralen Medium mit beispielsweise 250 mg/l Chlorid, dem Höchstwert in dänischem Brauchwasser, kann man anhand von Abb. 6.10 abschätzen, dass normaler 4301-Stahl nur bis rund $50 \text{ }^\circ\text{C}$ keinen Lochfraß entwickelt. Steigt der Chloridgehalt auf 500 mg/l , liegt die Temperaturgrenze bei $38 \text{ }^\circ\text{C}$, und bei 2000 mg/l (= $0,2 \%$) Chlorid sind nur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sicher.

Druckprüfung
von Rohren

Je höher der Chloridanteil, desto geringer die Korrosionsbeständigkeit, was man sich auch bei Druckprüfungen von Rohrsystemen immer vor Augen halten muss. Die Druckprüfung von Stahl mit normalem Brauchwasser mit höchstens 250 mg/l Chlorid verläuft ganz normal, kleine Wasserreste können jedoch später zu Problemen führen. Das Wasser verdampft, die Salze aber nicht. So kann der Chloridgehalt in Wasserresten ohne Weiteres einen höheren Wert als die ursprünglichen 250 mg/l annehmen. Das Tote Meer verdankt seine Entstehung einer solchen, allerdings Jahrtausende dauernden, Verdampfung. Eine solche ist aber auch für das Durchrosten durch Wasserverdampfung nach einer Druckprüfung und einem zu hohen Chloridgehalt in den Resten verantwortlich. Ein Anzeichen für derartige Schäden ist die Korrosion am Boden von Rohren nach einer Druckprüfung.

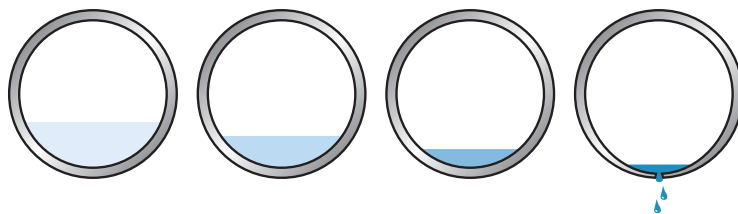


Abb. 6.11: *Wasserreste nach beispielsweise einer Druckprüfung eines Rohrsystems können zu unangenehmen Überraschungen führen. Mit zunehmender Verdampfung steigt der Salzgehalt, sodass die Flüssigkeit immer korrosiver wird. Das Risiko einer Bakterienvermehrung verbessert die Lage nicht unbedingt.*

In Abb. 6.10 ist deutlich zu erkennen, dass die CPT-Kurven bei sehr hohem Chloridgehalt praktisch waagrecht abflachen. Anders ausgedrückt ist der Unterschied, was die Korrosion betrifft, bei 1% Cl^- und 2% Cl^- vernachlässigbar. Am anderen Ende der Skala hat eine Verdoppelung der Konzentration - nicht überraschend - eine sehr viel größere Wirkung. Bei mehr als 1% Chlorid ist die Anzahl der korrosionsfördernden Ionen so groß, dass etwas mehr oder weniger keine Rolle mehr spielt.

Extreme
Salzkonzentration
bedeutet geringe
Sauerstofflöslichkeit

In der Praxis kann es jedoch passieren, dass eine *erhöhte* Salzkonzentration auch ihre Vorteile hat, da die Löslichkeit von Sauerstoff in konzentrierten Lösungen geringer ist als in schwächeren. Das führt häufig dazu, dass ein *hoher* Salzgehalt Hand in Hand mit einem *niedrigeren* Korrosionspotenzial geht, was die Korrosionsbeständigkeit sogar *verbessern* kann, siehe Abschnitt 6.2.3. Konzentrierte Salzlösungen sind also nicht unbedingt gefährlicher als verdünnte, da die höhere Chloridkonzentration durch einen Rückgang des Korrosionspotenzials, des „Antriebs“ der Korrosion, ausgeglichen wird.

In Gegenwart von starken Oxidationsmitteln, wie einem Peroxid oder Hypochlorit, spielt die geringere Löslichkeit von Sauerstoff allerdings keine Rolle. In diesem Fall *verschlimmert* sich die Korrosion eindeutig mit zunehmender Chloridkonzentration. Es ist daher nicht zu empfehlen, zu versuchen, eine Korrosion durch die Erhöhung der Salzkonzentration zu verlangsamen bzw. zu verhindern.

6.2.3 Korrosionspotenzial und pH-Wert

Die Bedeutung der *Kathodenreaktion*, siehe Kapitel 5, lässt sich anhand des *Korrosionspotenzials* ablesen, d. h. dem *Redoxpotenzial*, dem ein Stahl ausgesetzt ist. Je höher das Korrosionspotenzial, desto aktiver die Kathodenreaktionen mit Elektronenaufnahme und desto leichter gibt der Stahl Elektronen ab - und korrodiert.

CPT und
Oxidationskraft

Abb. 6.12 zeigt eine CPT-Versuchsreihe mit einer säurefesten Stahlsorte (4401/04), aber unterschiedlichen Korrosionspotenzialen. Die Kurve für 300 mV_{SCE} entspricht der 4401/04-Kurve in Abb. 6.10, die Kurven für 200 und 400 mV_{SCE} simulieren weniger bzw. stärker oxidierende Bedingungen.

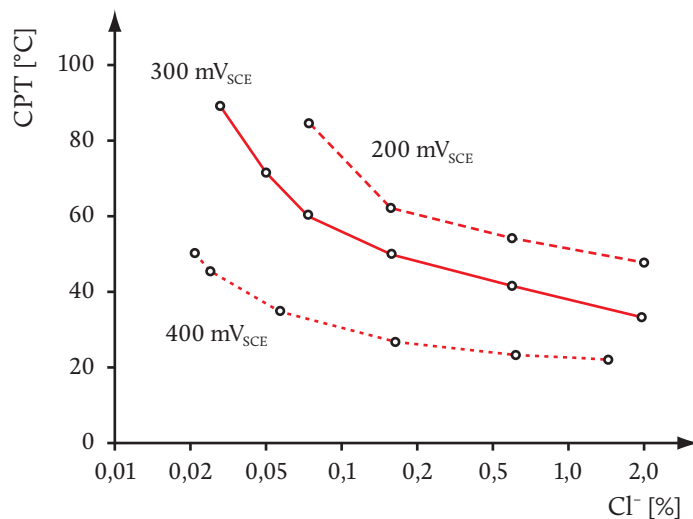


Abb. 6.12: Kritische Lochfraßtemperatur (CPT) von 4401/04-Stahl mit drei verschiedenen Korrosionspotenzialen. 300 mV_{SCE} entspricht dem mit normalem belüftetem Brauchwasser maximal erreichbaren Werten, +200 und +400 mV_{SCE} weniger bzw. stärker oxidierende Bedingungen [1, 5].

Die Kurve für $400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ liegt *deutlich unterhalb* der Kurve für $300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Das bedeutet, dass schon kleinste Veränderungen negative Konsequenzen haben können. Umgekehrt liegt die Kurve für $200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ weit über den anderen, was wiederum bedeutet, dass hier größere Veränderungen notwendig sind, um Lochfraß einzuleiten. 100 mV ist keine hohe Spannung, aber hoch genug, wenn es um elektrochemische Vorgänge geht, siehe Tabelle 5.1 Seite 55. Die negative Wirkung eines höheren Korrosionspotenzials ist in der Praxis von entscheidender Bedeutung. Je aktiver die Kathodenreaktion, desto höher das Korrosionspotenzial und desto niedriger die Korrosionsbeständigkeit des Stahls.

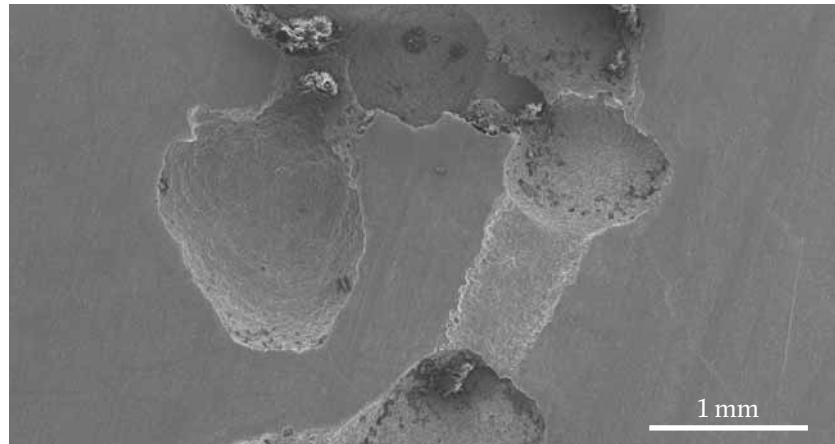


Abb. 6.13: *Lochfraßaufnahme mit einem Elektronenmikroskop (SEM). Das Werkstück stammt aus der Versuchsreihe, die auch in Abb. 6.9 dargestellt ist, d. h. Stahl 4301 in einer kritischen Mischung aus Salz und Wasserstoffperoxid. Hier ist deutlich die örtliche Begrenzung der Löcher zu erkennen. Foto: Metallographin Laila Leth, MEK/DTU.*

Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel und ein hervorragender Elektronenakzeptor, das zeigt auch die Platzierung in Tabelle 5.1 Seite 55. In der Praxis kann Wasserstoffperoxid das Korrosionspotenzial von Stahl auf über $+500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ($+746 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) pressen, der Grund, weswegen der Korrosionsversuch in Abb. 6.9 so schnell zu einem Durchrostern führte.

*Oxidierende
Reinigungsmittel*

Zahlreiche *Reinigungsmittel* enthalten starke Oxidationsmittel, wie Peressigsäure, Persulfat, Chlor, Hypochlorit oder das bereits angesprochene Wasserstoffperoxid, die alle dazu beitragen, das Korrosionspotenzial erheblich zu erhöhen. Die Kombination aus salzhaltigen Medien und Resten stark oxidierender Reinigungsmittel ist für nichtrostenden Stahl reines Gift und eine häufige Ursache für schwere Korrosionsschäden in Molkereien, Schlachthöfen und anderen Arbeitsstätten, in denen eine häufige und hochwirksame Reinigung erforderlich ist. Die Lösung besteht in diesem Fall darin, die Reinigung immer nur *kurz*, typisch 15-60 min lang, durchzuführen, sodass eine längere Exposition vermieden und eine Korrosion erst gar nicht eingeleitet wird.

Die gegenteilige, d. h. vorteilhafte, Wirkung tritt bei der Verbindung von *unterirdischen* Gegenständen aus nichtrostendem Stahl mit Baustahl oder verzinktem Stahl ein. Wie in Abbildung 5.8 Seite 64 und Abbildung 5.9 Seite 65 dargestellt, wird das edlere Metall, in diesem Fall nichtrostender Stahl,

Kathodenschutz
von
nichtrostendem
Stahl

geschützt, das weniger edle Metall, also Baustahl oder verzinkter Stahl, korrodiert mehr. Da beispielsweise Bewehrungsstahl im Vergleich zu nichtrostendem Stahl eine sehr viel größere Fläche aufweist, ist der zusätzliche Beitrag dieser galvanischen Kopplung verhältnismäßig gering. Das bedeutet einen effektiven Schutz für nichtrostenden Stahl ohne nennenswerte Folgen für den Bewehrungsstahl. Gerade aufgrund seiner breiten, effektiven Passivzone, siehe Abbildung 5.10 Seite 69, eignet sich nichtrostender Stahl ganz besonders für den Kathodenschutz, auch wenn dies in vielen Fällen eher ungewollt passiert, beispielsweise wenn die nichtrostende Treppe eines Schwimmbeckens in bewehrten Beton eingeschraubt wird.

Der letzte wichtige Faktor ist der Säuregrad des Wassers, der *pH-Wert*. In dem großen neutralen Bereich hat der Wert in der Regel nur eine *geringfügige* Wirkung auf den Stahl an sich, allerdings kann er die Korrosionsbedingungen erheblich beeinflussen. Der pH-Wert ist ja ein Ausdruck für die Konzentration, genauer gesagt *die Aktivität*, von Wasserstoffionen (H^+) im Wasser. Je niedriger der pH, desto höher die Konzentration von H^+ . Jede Reaktion mit Beteiligung von H^+ ist also pH-abhängig, das gilt auch für mehrere der in Tabelle 5.1 Seite 55 genannten *Kathodenreaktionen*. Säurereaktionen, Reaktionen mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Hypochlorit verbrauchen als Kathodenreaktion H^+ . Durch einen Anstieg der H^+ -Konzentration, d. h. einen Rückgang des pH-Werts, können diese Reaktionen also beschleunigt werden.

6.2.4 Verunreinigungen, Salze und andere unbekannte Faktoren

Alle Messungen
mit idealen
Proben

Neben den genannten Umgebungsbedingungen wird die Beständigkeit von Stahl gegen Lochfraß und damit die Lage der CPT-Kurven durch zahlreiche andere Faktoren beeinflusst. Zunächst ist festzuhalten, dass alle im Labor erstellten CPT-Kurven ein vereinfachtes Bild einer hochkomplexen Situation darstellen. Alle Versuche werden mit *perfekt vorbereiteten Laborproben* ohne Risse, Schleifspuren, Schweißnähte, angelaufene Stellen, Einschlüsse oder andere Schwachstellen durchgeführt, sodass die resultierenden Kurven eher als *günstigster anzunehmender Fall* betrachtet werden können. Verlassen kann man sich nur darauf, dass die Laborwerte in der Praxis niemals überschritten werden, im Gegenteil, siehe Kapitel 10. Deswegen dürfen CPT-Kurven immer nur als richtungsweisend und nicht als verlässliche Werte betrachtet werden.

Die CPT-Kurven eignen sich aber, wie gesagt, hervorragend zur Dokumentation des Einflusses von insbesondere Chloridionen und Temperatur auf die Korrosionsbeständigkeit von Stahl. Wie aber auch beim Korrosionspotenzial, siehe Abb. 6.12, verschieben verschiedene Faktoren die Kurven nach oben und unten und zeigen so ihren Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Stahl.

Wie in Abb. 6.12 dargestellt, haben oxidierende Stoffe generell einen *negativen* Einfluss auf die Beständigkeit von Stahl gegenüber Lochfraß, aber auch andere, nicht elektrochemisch aktive Stoffe können die Lage der CPT-Kurven und damit die Beständigkeit der verschiedenen Stahlsorten beeinflussen. Hier gilt die Faustregel, dass Substanzen,

Verunreinigungen
im Wasser

die weder oxidierend wirken, wie Sauerstoff oder Peroxid, noch die Passivierungsschicht zerstören, wie Chlorid, die Korrosionsbeständigkeit in der Regel verbessern. „Verunreinigungen“, wie z. B. Sulfat (SO_4^{2-}) und Phosphat (PO_4^{3-}), sind unter normalen Bedingungen elektrochemisch nicht aktiv und greifen auch die Oxidschutzschicht von Stahl nicht an. Wie Chlorid werden diese Ionen aber auf der Stahloberfläche *adsorbiert*, was sich in diesem Fall jedoch günstig auswirken kann. Je mehr dieser korrosionsneutralen Ionen auf der Oberfläche anhaften, desto weniger Platz ist dort für Chlorid. Erfahrungsgemäß kann eine *molare* Sulfatkonzentration, die der von Chlorid entspricht, die CPT um 10 °C erhöhen. Unter normalen Umständen ist Sulfat damit ein moderater Korrosionshemmer, auf die Wirkung ist aber nicht immer Verlass. So sind Beispiele von Lochfraß in absolut chloridfreien Medien bekannt, in denen aufgrund von mikrobiologischer Aktivität in Gegenwart von Sulfat ein ungünstiges Milieu geschaffen wurde.

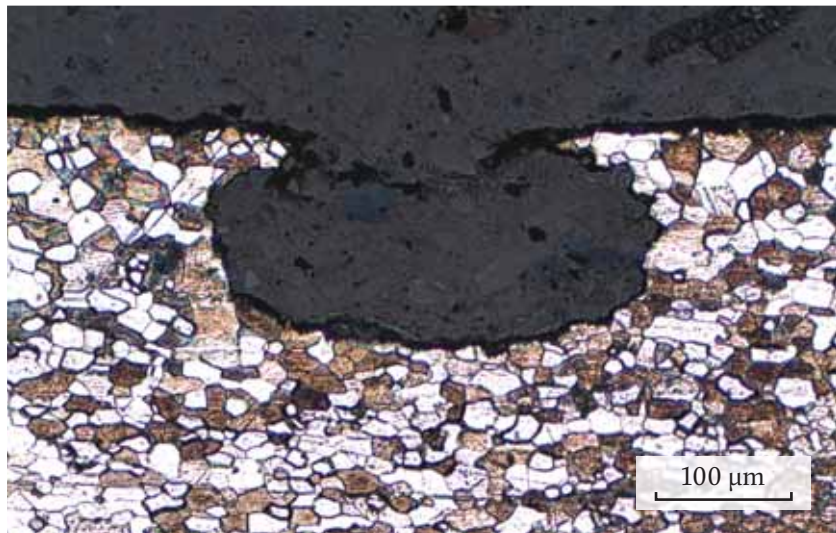


Abb. 6.14: Mikroskopaufnahme von Lochfraß durch ein 1 mm dickes Blech aus ferritischem nichtrostendem Stahl 4512. Deutlich ist zu erkennen, wie ausgeprägt die Korrosion an einer einzigen Stelle ist, der Rest des Werkstoffs bleibt unberührt. Der korrodierte Teil des Stahls war aktiv, der Rest blieb passiv.

Organische
Substanzen
hemmen
Korrosion

Eine noch bessere Hemmwirkung kann mit *organischen Substanzen* erreicht werden. Zahlreiche organischer Substanzen, wie Fette, Proteine, Glykol oder dergleichen, werden wirksam an nichtrostendem Stahl adsorbiert. Unter ansonsten gleichen Bedingungen ist Wasser, dem diese organischen Substanzen zugesetzt wurden, *weniger korrosiv* als reines Wasser ohne organische Zusätze. Aus der Praxis sind zahlreiche Beispiele für verhältnismäßig niedriglegierte nichtrostende Stähle, wie beispielsweise 4301, bekannt, bei denen es trotz Wärme und salzwasserähnlichen Bedingungen allein aufgrund eines sehr hohen Gehalts an organischen Substanzen nicht zu Lochfraß kam. So ist es nicht ungewöhnlich, dass eine Stahlorte ausreicht, die eine *geringere Korrosionsbeständigkeit* aufweist - und in der Regel preiswerter ist - als anhand der CPT-Kurve ermittelt.

Es sei jedoch betont, dass die Bedeutung von sowohl organischen als auch anorganischen Substanzen in Wasser stark schwankt. Bei komplexen Medien ist immer eine Korrosionsprüfung empfehlenswert, um die optimale Stahlsorte zu bestimmen. Hierzu eignen sich Kurzzeitversuche unter beschleunigenden Bedingungen, wie beispielsweise die zyklische Polarisierung, oder die vorstehend genannte Ermittlung der kritischen Lochfraßtemperatur. Längere Expositionsversuche werden eher seltener durchgeführt. Sie sind jedoch dann erforderlich, wenn auch die Spaltkorrosion geprüft wird oder Mikroorganismen involviert sind. Eine Beschreibung der verschiedenen Korrosionsprüfungen geht aus [1] hervor.

6.2.5 Die Wirkung von Legierungselementen auf Lochfraß

Aus Abb. 6.10 geht hervor, dass nicht alle Stahlsorten Lochfraß gegenüber gleich anfällig sind. Einige Stahlsorten sind eindeutig beständiger als andere. Folgende Legierungsfaktoren spielen hier erfahrungsgemäß eine wichtige Rolle:

- Chrom (Cr)
- Molybdän (Mo)
- Stickstoff (N)
- Verunreinigungen, Schwefel (S), Phosphor (P) u. ä.

*Cr, Mo und N
gegen Lochfraß*

Chrom ist aufgrund der Bildung und Aufrechterhaltung der passivierenden Cr-Oxidschicht von Stahl das wichtigste Legierungselement. Generell gilt, dass die *Anfälligkeit gegenüber Lochfraß mit zunehmendem Cr-Gehalt abnimmt*. Eine Stahlsorte mit 18 % Cr kann als eine Angelschnur mit einer Reißfestigkeit von 18 kg betrachtet werden. Diese Schnur wird immer reißfester sein als eine mit einer Reißfestigkeit von 17 kg (17 % Cr), diese wiederum reißfester als eine mit 16 kg usw. Je mehr Cr, desto besser, das ist völlig eindeutig.

Molybdän leistet ebenfalls einen wesentlichen Beitrag zur Passivierung von Stahl, ja sogar mehr als Cr. Auch hier gilt, je mehr, desto besser. Die beiden Elemente verhalten sich allerdings nicht völlig gleich. Cr und Mo unterscheiden sich dahingehend, dass Mo einerseits eine *ausgeprägtere* Wirkung hat als Cr und andererseits die Passivität in einem *sauren Milieu* besser aufrechterhält. In stark oxidierenden Milieus wiederum zeigt Cr die bessere Wirkung.

Stickstoff (N) hat ebenfalls eine günstige Wirkung auf die Passivität von Stahl, und wie bei Cr und Mo gilt auch hier die klare Regel: Je mehr, desto besser. Außerdem ist N das einzige passivierende Element, das auch ein *Austenitbildner* ist, sodass ein Ni-Zuschlag zum Aufrechterhalten der Austenitstruktur nicht erforderlich ist. N hat jedoch den Nachteil, dass es wie andere Gase in der 1500 °C warmen Stahlschmelze nur geringfügig löslich ist, was dem Zusatz dieses Elements eine natürliche Grenze setzt, siehe Kapitel 4, Legierungselemente.

Der letzte Faktor ist der Anteil an Verunreinigungen im Stahl. Nichtrostender Stahl ist wie alle anderen Metalle und Legierungen nicht vollständig homogen, sondern besteht aus Kristallen, den „Ziegelsteinen“

des Stahls, siehe Kapitel 3. Die Ziegel sind durch Mörtel getrennt, in dem sich die meisten Verunreinigungen befinden. Er ist sozusagen auch das schwächste Glied der Kette. Bei einem Werkstoff, der sich wie in Abbildung 5.12 Seite 71 dargestellt wie eine Angelschnur verhält, ist es entscheidend, die Korrosionsbeständigkeit dieses schwächsten Glieds so hoch wie möglich zu halten.

Unter den nicht metallischen Verunreinigungen kann insbesondere Schwefel (S) Probleme verursachen. Wie in Kapitel 4 bereits ausgeführt, bildet S zusammen mit Mangan (Mn) Mangansulfide, die zwar die Zerspannung fördern, aber auch die Korrosionsbeständigkeit drastisch senken. Mangansulfide sind Angriffspunkte für praktisch alle Korrosionsarten. Da man auf Mn aufgrund der Walzeigenschaften von Stahl nicht verzichten kann, ist die Korrosionsbeständigkeit vom S-Gehalt abhängig, der so niedrig wie möglich gehalten werden muss.

6.2.6 Wirksumme (PREN, Pitting Resistance Equivalent)

Cr, Mo und N haben eine eindeutig *positive* Wirkung auf die Korrosionsbeständigkeit von Stahl. So drängt sich förmlich die Frage auf: Wie gut sind die verschiedenen Elemente? Hat 1 % Mo dieselbe Wirkung wie 1 % Cr? Und was ist mit N?

Der Vergleich von Cr, Mo und N ist so ähnlich wie der Vergleich von Geldscheinen aus verschiedenen Ländern. 100 DKK ist mehr als 75 DKK, was wiederum mehr ist als 50 DKK. Das versteht jeder. Aber ist 100 DKK mehr oder weniger wert als 40 DKK + 5 \$ + 8 £? Um diese Frage zu beantworten, muss man die Wechselkurse der verschiedenen Währungen kennen und die Beträge dann in eine einzige Währung, beispielsweise DKK, umrechnen.

Nichtrostende
Währungskurse

Entsprechend wurden auch „Umrechnungskurse für nichtrostende Stähle“ eingeführt. Wenn alles in Cr-Werten ausgedrückt werden soll, haben eine Unzahl von Laborversuchen ergeben, dass die Schutzwirkung von 1 % Mo der von 3,3 % Cr entspricht. 1 % N ist sogar genauso gut wie 16 % Cr. So kann man dann eine Art „Währungsrechner“ entwickeln, der von Fachleuten als Wirksumme oder PREN, die Abkürzung für den englischen Ausdruck Pitting Resistance Equivalent (direkt übersetzt: Lochfraß-Widerstandsfähigkeits-Äquivalent), bezeichnet wird. Häufig wird auch die Bezeichnung „PRE“ verwendet, allerdings nur dann, wenn man nur Cr und Mo betrachtet. Wird auch Stickstoff berücksichtigt, benutzt man „PREN“.

$$\text{Gleichung 6.1:} \quad \text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 16 \cdot \% \text{N}$$

Erfahrungsgemäß haben zwei Stahlsorten mit demselben PREN etwa dieselbe Beständigkeit gegenüber dem *Beginn* von Lochfraß. Je höher das PREN, desto besser. Theoretisch gesehen ist es auch gleichgültig, ob man 1 % Mo oder 3,3 % Cr zugibt. Entscheidend ist der *Anstieg* des PREN.

Ausgehend von Gleichung 6.1 lässt sich die Legierungszusammensetzung eines Stahls analysieren. Anhand des Gehalts an Cr, Mo und N kann dann abgeschätzt werden, wie groß die Beständigkeit gegenüber Lochfraß ist. Anhand der Legierungszusammensetzung verschiedener Stahlsorten lässt sich sogar eine Art Hitliste aufstellen, eine Rangfolge der Stahlsorten bezüglich der Beständigkeit gegenüber Lochfraß. Tabelle 6.1 zeigt eine

solche Liste verschiedener im Handel erhältlicher Stahlsorten sowie deren Gehalt an Cr, Mo und N. Dabei ist zu beachten, dass alle Daten auf den *Mindestwerten* der verschiedenen nützlichen Legierungselemente in der jeweiligen Stahlsorte basieren. Die Stahlsorte 4307 kann 17,5-19,5 % Cr enthalten, es wäre jedoch sehr optimistisch, fest mit 19,5 % zu rechnen. Garantiert ist nur mindestens 17,5 % Cr.

EN	AISI / UNS / Bezeichnung	Cr	Mo	N	PREN
• 2.4819	Hastelloy C-276	14,5	15,0	-	64,0
• 2.4856	Inconel 625	20,0	8,0	-	46,4
• 1.4547	254 SMO	19,5	6,0	0,18	42,2
• 1.4529	904LhMo	19,0	6,0	0,15	41,2
• 1.4410	Superduplex; UNS S32750	24,0	3,0	0,20	37,1
• 1.4507	Superduplex	24,0	3,0	0,20	37,1
• 1.4501	Superduplex; UNS S32760	24,0	3,0	0,20	37,1
• 1.4462	Duplex 2205 / UNS S32205	22,0	3,0	0,14	34,1
• 1.4539	904L	19,0	4,0	-	32,2
• 1.4462	Duplex 2205 / UNS S31803	21,0	2,5	0,10	30,9
• 1.4460	AISI 329	25,0	1,3	0,05	30,1
• 1.4536	-	19,0	2,5	0,10	28,9
• 1.4438	AISI 317L	17,5	3,0	-	27,4
• 1.4435	AISI 316L, 2,5-3,0 Mo	17,0	2,5	-	25,3
• 1.4432	AISI 316L, 2,5-3,0 Mo	16,5	2,5	-	24,8
• 1.4436	AISI 316, 2,5-3,0 Mo	16,5	2,5	-	24,8
• 1.4408	Gusslegierung; 316	18,0	2,0	-	24,6
• 1.4162	Magerer Duplex	21,0	0,1	0,20	24,5
• 1.4362	Duplex 2304	22,0	0,1	0,05	23,1
• 1.4404	AISI 316L	16,5	2,0	-	23,1
• 1.4401	AISI 316	16,5	2,0	-	23,1
• 1.4571	(AISI 316Ti)	16,5	2,0	-	23,1
• 1.4521	AISI 444	17,0	1,8	-	22,9
• 1.4526	-	16,0	0,8	-	18,6
• 1.4318	AISI 304LN	16,5	0,10	-	18,1
• 1.4306	AISI 304L (hoher Ni-Anteil)	18,0	-	-	18,0
• 1.4418	-	15,0	0,8	0,02	18,0
• 1.4307	AISI 304L	17,5	-	-	17,5
• 1.4301	AISI 304	17,5	-	-	17,5
• 1.4509	AISI 441	17,5	-	-	17,5
• 1.4305	AISI 303	17,0	-	-	17,0
• 1.4541	AISI 321	17,0	-	-	17,0
• 1.4371	AISI 202	17,0	-	-	17,0
• 1.4104	AISI 440A	15,5	0,2	-	16,2
• 1.4109	(AISI 430F)	16,0	-	-	16,0
• 1.4510	AISI 430Ti / 439	16,0	-	-	16,0
• 1.4016	AISI 430	16,0	-	-	16,0
• 1.4310	AISI 301 / 302	16,0	-	-	16,0

EN	AISI / UNS / Bezeichnung	Cr	Mo	N	PREN
• 1.4034	AISI 440B	14,0	0,5	-	15,7
• 1.4057	AISI 431	15,0	-	-	15,0
• 1.4542	AISI 630	15,0	-	-	15,0
• 2.4816	Inconel 600	14,0	-	-	14,0
• 1.4021	AISI 420	12,0	-	-	12,0
• 1.4003	AISI 410S	11,5	-	-	11,5
• 1.4006	AISI 410	11,5	-	-	11,5
• 1.4512	AISI 409	10,5	-	-	10,5

Tabelle 6.1: *Tabelle mit dem Cr-, Mo- und N-Gehalt üblicher nichtrostender Stahlsorten sowie dem gemäß Gleichung 6.1 berechneten PREN. Die angegebenen Werte für Cr, Mo und N sind normative Mindestwerte, siehe Kapitel 8. Die Farbe des Punkts bezeichnet die Stahlsorte: austenitisch (rot), ferritisch (blau), Duplex (grün), PH-Legierung (gelb), martensitisch (lila) und austenitische Nickellegierung (schwarz).*

Wiederum hilft das Bild mit der Angelschnur. So kann man das PREN wieder mit der Reißfestigkeit gleichsetzen. Je höher die Reißfestigkeit, desto geringer das Risiko, dass die Schnur bei einer bestimmten Belastung reißt. Grundsätzlich ist die Wahl einer nichtrostenden Stahlsorte also „nur“ eine Frage, eine Sorte mit einer ausreichend hohen „Reißfestigkeit“ zu finden.

Leider geht ein höherer Gehalt an vorteilhaften Legierungselementen Hand in Hand mit einem deutlich höheren Preis und zudem auch häufig höheren Bearbeitungskosten. Die Lösung des Problems besteht also nicht darin, für alle Anwendungen 254 SMO oder Superduplex zu verwenden, sondern ein passendes Gleichgewicht zwischen Korrosionsbeständigkeit und Preis. Zuerst muss festgestellt werden, welche Anforderungen erfüllt werden müssen, dann kann man eine Stahlsorte wählen, die genau diesen Anforderungen mit einer gewissen Sicherheitsmarge genügt.

PREN;
4301 und 4401

Das soll anhand der klassischen Stahlsorte 4301 (AISI 304) erklärt werden. Dieser Stahl enthält min. 17,5 % Cr, weder Mo noch N, und hat somit ein $PREN_{4301}$ von 17,5. Der säurefeste Stahl 4401 enthält nur 16,5 % Cr, gleichzeitig aber mindestens 2,0 % Mo, was ein $PREN_{4401}$ von 23,1 ergibt. Allein anhand der Legierungszusammensetzung der beiden Stahlsorten lässt sich also *voraussagen*, dass 4401 eine höhere Beständigkeit gegenüber Lochfraß hat als 4301. Der Duplex-Stahl 2205 (4462) wiederum hat ein $PREN_{4462}$ von ganzen 30,9 und damit eine noch bessere Beständigkeit gegenüber Lochfraß.

Dass PREN kein einfach aus der Luft gegriffener Wert ist, das zeigt Abb. 6.10 mit den Korrosionsbeständigkeiten verschiedener nichtrostender Stahlsorten in unterschiedlichen Medien ganz deutlich. Je höher das PREN eines Stahls, desto höher liegt auch die Kurve des fraglichen Stahls im Diagramm, und zwar *ungeachtet des Chloridgehalts des Wassers*. Eine Stahlsorte wie der säurefeste Stahl 4401 eignet sich deswegen besser in *allen Medien* als der nicht säurefeste Stahl 4301. Das bedeutet aber nicht, dass 4401 gegenüber Lochfraß immun ist, sondern nur, dass Lochfraß nicht so einfach beginnt wie bei „dem kleinen Bruder“ 4301. Wenn 4301 gut genug ist, dann ist es 4401 erst recht, wenn jedoch 4401 kaputt geht, ist dies bei 4301 mit Sicherheit genauso der Fall.

Dazwischen liegt eine Vielfalt von Bedingungen, bei denen 4401 beständig ist, 4301 aber nicht, nämlich der Bereich zwischen den Kurven in Abb. 6.10. In der Praxis kommt gerade diesem Bereich besondere Bedeutung zu. Es sind zahlreiche Beispiele bekannt, dass gerade der Unterschied zwischen säurefestem (Klasse 4401) und normalem (Klasse 4301) nichtrostendem Stahl zwischen Erfolg und Misserfolg entscheidet. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist nichtrostender Stahl, der in Dänemark mit seinen kalten, feuchten Wintern und der salzhaltigen Luft im Freien verwendet wird. Säurefester Stahl ist hier gelegentlich geeignet, normaler nichtrostender Stahl praktisch nie, siehe Abschnitt 7.2 Seite 134.

*Verschiedene
säurefeste
Stahlsorten*

Bei säurefestem Stahl ist auch zu beachten, dass säurefester AISI 316(L) verschiedene EN-Normen erfüllt. Auch zu erwähnen ist, dass 4401 und 4404 beide mindestens 2,0 % Mo enthalten, bei 4432, 4435 und 4436 liegt der Mindestwert bei 2,5 %. Der höhere Mo-Gehalt wirkt sich positiv auf das PREN und damit auf die Beständigkeit gegenüber Lochfraß aus, siehe Tabelle 6.1). Wenn demzufolge eine Zeichnung die Stahlsorte 4432, 4435 oder 4436 verlangt, kann man nicht ohne Weiteres 4401 oder 4404 oder gar das mit Titan stabilisierte 4571 verwenden. Andererseits lässt sich 4404 problemlos durch 4432 oder 4436 ersetzen, wenn man einmal vom Preis absieht. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Normen ist in Kapitel 8 ausführlich erläutert.

Welche Bedeutung haben in diesem Zusammenhang die Verunreinigungen im Stahl? Wie bereits erwähnt, ist das Problemkind, was die Korrosionsbeständigkeit betrifft, der Schwefel. Wenn man es ganz genau nimmt, sollte S eigentlich in die PREN-Gleichung in Gleichung 6.1 aufgenommen werden, und zwar mit einem großen negativen Faktor, um die ausgesprochen nachteilige Wirkung von S wiederzugeben. Die Höhe dieses Faktors war Thema vieler Diskussionen, für sowohl S als auch P wurde ± 123 (!) vorgeschlagen, was folgende modifizierte PREN-Gleichung ergibt:

$$\text{Gleichung 6.2: } \text{PREN} = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N - 123 \cdot (\%S + \%P)$$

Anders ausgedrückt braucht man ganze 12,3 % mehr Cr oder 3,7 % mehr Mo, um den Einfluss von nur 0,1 % S auf die Korrosionsbeständigkeit auch nur auszugleichen. Für die meisten im Handel erhältlichen Stahlbleche wird ein oberer Grenzwert des S-Gehalts von 0,015 % vorgegeben. Bei Stangenware und Flachstahl sind 0,030 % akzeptabel, was einer negativen Wirkung von 1,85 bis 3,70 % Cr entspricht. In Tabelle 6.1 wurde S nicht berücksichtigt, was der direkte Grund dafür ist, weswegen 4305 dieselben Werte hat wie 4301, obwohl der maximal zulässige Gehalt von 0,35 % S theoretisch das PREN auf ± 26 (!) senken würde. Automatenstahl ist gegenüber allen Korrosionsarten deutlich weniger beständig als die entsprechenden schwefelfreien Sorten.

*PREN;
Automatenstahl*

6.2.7 Flugrost

Jeder Besitzer eines Geschirrspülers kennt dieses Problem: Die Messer fangen an zu rosten, Gabeln und Löffel zeigen keine Veränderungen. Außerdem rostet nicht das gesamte Messer, sondern nur die Klinge. Im Geschäft erfährt man, dass es sich hierbei um Flugrost vom Drahtnetz des Geschirrspülers handelt.

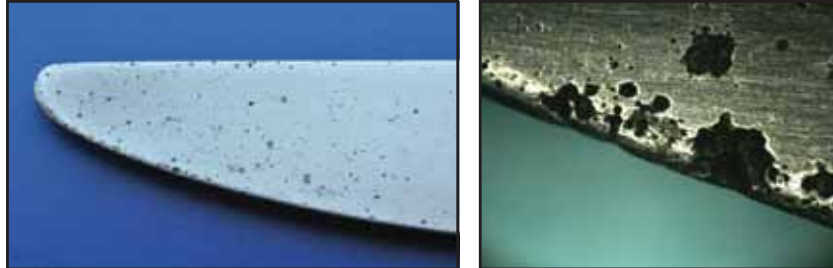


Abb. 6.15: *Lochfraß an einer nichtrostenden Messerklinge (Stahlsorte 4021, 13,5 % Cr). Die korrodierten Gegenstände sind sauber, die Korrosion, der sogenannte Flugrost aufgrund eines niedrigen PREN, ist während des Abwaschens entstanden. Das Foto rechts ist eine Mikroskopaufnahme der Schneide derselben Klinge.*

*Martensitische
Messerklingen
sind
lochfraßanfällig
= Flugrost*

So ein Unsinn! Würde es sich bei den Rostflecken wirklich um einen Abtrag des Drahtnetzes handeln, wären alle Messer, Gabeln, Löffel, Teller und Gläser fleckig und nicht nur die Messerklinge. Erklären lässt sich das Phänomen damit Tabelle 6.1: Alle martensitischen Stahlsorten haben eine äußerst dürftige Korrosionsbeständigkeit gegenüber Lochfraß. Die meisten Martensitstähle haben ein PREN zwischen 12 und 15, sie sind also deutlich *weniger* beständig gegenüber Lochfraß als 4301 (PREN 17,5). Messerklingen sind aufgrund des Härtungsvorgangs, dem sie ausgesetzt werden müssen, einfach weniger korrosionsfest. Gelöst wird dieses Problem durch eine kürzere Verweilzeit, d. h. kürzere Spülprogramme, oder - noch besser - den Abwasch von Hand.

Wenn ein Messer einmal Anzeichen von „Flugrost“ zeigen sollte, ist es das Beste, die Rostflecken mit warmer Zitronensäure zu entfernen, siehe Abschnitt 12.3.2, Seite 263. Auf diese Weise wird allerdings nur der Rost entfernt, nicht die kleinen Löcher, die durch die Korrosion geschaffen wurden. Deswegen ist die allerbeste Lösung die Vorbeugung von Korrosionsangriffen durch ein milderer Spülen. Niedrigere Temperaturen und/oder kürzere Spülzeiten sind ebenfalls Schritte in die richtige Richtung.

6.2.8 Ferritischer nichtrostender Stahl und Nickellegierungen

Bei der Berechnung des PREN spielt Kohlenstoff keine Rolle. Sowohl 4301 als auch die Niedrigcarbonversion 4307 haben ein PREN von 17,5. 4401 und 4404 haben ebenfalls identische PREN, und zwar trotz unterschiedlicher Kohlenstoffgehalte, nämlich max. 0,07 bzw. 0,03 %; siehe Kapitel 8. Im Hinblick auf Lochfraß ist es also gleichgültig, ob man Niedrigcarbonstahl oder normalen Stahl wählt, in der Praxis wird aber aufgrund des Risikos der *interkristallinen Korrosion*, siehe Abschnitt 6.5, die sich zu Lochfraß oder Spaltkorrosion entwickeln kann, praktisch immer ein Niedrigcarbonstahl oder ein mit Titan stabilisierter Stahl gewählt.

*Nickel hat
keinen Einfluss
auf das PREN*

Auch Nickel (Ni) spielt beim PREN keine Rolle. Das geht eindeutig aus dem Vergleich zwischen ferritischem Stahl 4509 und austenitischem Stahl 4301 hervor. Ersterer enthält kein Ni, während 4301 8 % hat, beide enthalten jedoch 17,5 % Cr, das das PREN von 17,5 bestimmt. Die Tatsache, dass Nickel keine Rolle spielt, und dass ferritischer, nickelfreier Stahl 4509 gegenüber der Einleitung von Lochfraß genauso beständig ist wie der austenitische nickelhaltige Stahl 4301 (4307), wurde anhand von zahlreichen Korrosionsprüfungen u. a. an der Technischen Universität Dänemark nachgewiesen [38]. Entsprechend konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass ferritischer Stahl 4521 mindestens genauso beständig gegenüber der *Einleitung* von Lochfraß ist wie der säurefeste austenitische Stahl 4401 (4404).

Nickel hat also nicht die große Bedeutung für die *Einleitung* von Lochfraß, die *Weiterentwicklung* dieser Korrosionsart wird jedoch erheblich vom Nickelgehalt beeinflusst. Wenn Lochfraß einmal begonnen hat, ist der Stahl aktiviert. Hier zeigt sich die Bedeutung von Nickel als dem edleren Metall im Vergleich zu Chrom und Eisen. Mit höherem Nickelgehalt verlangsamt sich nämlich die Korrosionsgeschwindigkeit. Vereinfacht ausgedrückt entscheiden Chrom, Molybdän und Stickstoff also, *ob* die Korrosion beginnt, während Nickel entscheidet, *wie schnell* es zu einem Durchrosten kommt. Man könnte Nickel also auch als den Sicherheitsgurt der Korrosion betrachten. Nickel verhindert nicht den eigentlichen Unfall, sondern mildert nur die Folgen.

Bei der Wahl der richtigen nichtrostenden Stahlsorte geht es (abgesehen bei der allgemeinen Korrosion) aber fast immer darum, zu verhindern, dass die Korrosion überhaupt in Gang kommt. Ob Lochfraß innerhalb von 3, 4 oder 5 Monaten zu einem Durchrosten führt, ist in der Regel unerheblich, sodass Nickel meist verzichtbar ist. Im Hinblick auf Lochfraß lassen sich die traditionellen nickelhaltigen Austenite in vielen Fällen ohne weiteres durch nickelfreie Ferrite ersetzen, wenn dabei gleichzeitig auf einen hohen Gehalt an Chrom und ggf. Molybdän geachtet wird. Ein weiterer Vorteil der ferritischen Stähle ist die deutlich bessere Beständigkeit gegenüber Spannungsrissskorrosion, siehe Abschnitt 6.4. Zu den Nachteilen zählen die geringere Bruchdehnung, siehe Kapitel 3, und ein etwas komplizierteres Schweißverfahren zur Vermeidung von intermetallischen Phasen, siehe Kapitel 10.

Ferritische Stähle sind preislich stabil

Ein wichtiger Vorteil ferritischer Stähle ist der verhältnismäßig niedrige und recht stabile Preis, der nicht durch die kräftigen Schwankungen des im Vorhinein hohen Nickelpreises beeinflusst wird, siehe Abbildung 4.2 Seite 43. Der Preis für ferritische Stähle ist also sehr viel stabiler als der für austenitische Stähle, einer der Hauptgründe für das steigende Interesse an Ferriten in den Jahren 2006-2007. Nach dem Preiseinbruch zwischen 2008 oder 2009 fiel das Interesse, es nimmt aber im Augenblick wieder langsam zu. Das ändert allerdings nichts an der Tatsache, dass ferritische Stähle in deutlich weniger Sorten und Lieferformen erhältlich sind als austenitische Stähle. Stabilisierter ferritischer Stahl, wie 4509 oder 4521, ist derzeit fast ausschließlich als Dünnblech erhältlich, siehe Abschnitt 9.1 Seite 169.

Nickelabgabe an Lebensmittel

Außer dem Preis haben Ferrite den psychologischen Vorteil, dass bei einem nickelfreien Stahl kein Risiko einer Nickelabgabe besteht, sodass diese Stähle insbesondere für Lebensmittelanwendungen geeignet sind. Gerade 4016 ist sowohl in Großbritannien als auch in Italien im Hotel- und Gaststättengewerbe besonders beliebt. Der schweißbare 4509 wird in großem Umfang für sowohl die Außen- als auch die Innenseite von Kühlschränken verwendet, siehe Abbildung 2.4 Seite 18. Abschnitt 6.9.1 enthält weitere Informationen über nichtrostende Stähle für Lebensmittelanwendungen.

Tabelle 6.1 enthält übrigens drei Nickellegierungen: Inconel 600, Inconel 625 und Hastelloy C-276. Was Lochfraß betrifft, verhalten sich Nickellegierungen und nichtrostender Stahl gleich, da die Korrosionsbeständigkeit ja wie bekannt durch den Zusatz von so viel Chrom oder Molybdän wie möglich erreicht wird. Dieser Zusatz muss jedoch durch eine entsprechende Menge Nickel ausgeglichen werden, siehe Abb. 3.2 Seite 26. Das bedeutet, dass die Nickelmenge die Menge an Eisen (Fe) deutlich überschreitet, sodass jetzt von einer Nickellegierung die Rede ist. So kann man die besonders korrosionsfesten Nickellegierungen als eine natürliche Weiterentwicklung nichtrostender Stähle betrachten.

Mechanische Festigkeit von Nickellegierungen

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Tatsache, dass Inconel 600 trotz mindestens 72 % Ni einen der letzten Plätze in Tabelle 6.1 einnimmt. Inconel 600 ist gegen Lochfraß deutlich *weniger* beständig als normaler 4301. Der Grund hierfür ist der geringe Cr-Gehalt von 14 %. Die imposanten 72 % Ni tragen nicht überraschend nur geringfügig zur Aufrechterhaltung der Passivierungsschicht bei. Inconel 600 und Inconel 601 (21-25 Cr, 58-63 Ni) zeichnen sich durch eine gute mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen und eine gute Korrosionsbeständigkeit in korrosiven Rauchgasen aus, sind aber absolut ungeeignet für oxidierende Bedingungen bei Raumtemperatur. Wie ein Ferrari auf der Rennbahn, der auf einem Feldweg einfach nicht weiter kommt. Ein 4WD Landcruiser hat die entgegengesetzten Stärken und Schwächen, Ähnliches gilt auch für Metalle. Jede Legierung hat ihre Vorzüge und Nachteile. Wichtig ist einfach, die Eigenschaftskombination zu finden, die die eigenen Bedürfnisse am besten erfüllt.

6.3 Spaltkorrosion

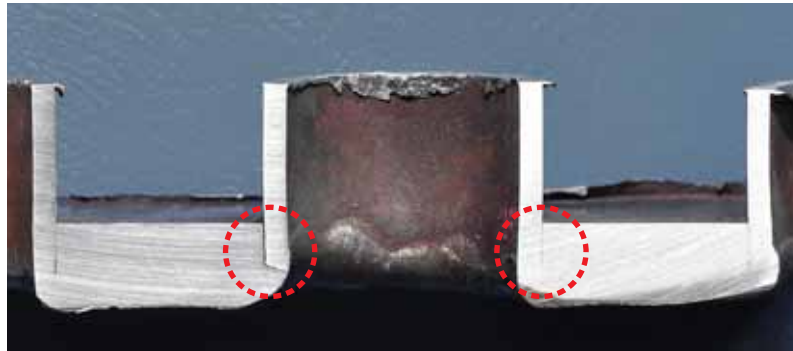


Abb. 6.16: *Jede Engstelle in einer Konstruktion kann als Spalt fungieren. Da der gesamte Transport in Form von Diffusion erfolgt, kann das Milieu im Spalt sehr viel aggressiver sein als außerhalb des Spalts. In rohrförmigen Wärmetauschern ist das Risiko von Spalten zwischen Boden und eingeschweißten Rohren besonders hoch, was bei der Wahl des Stahls auf jeden Fall zu berücksichtigen ist.*

*Spaltkorrosion
aufgrund
schlechter
Transportbed-
ingungen*

Spaltkorrosion (engl.: crevice corrosion) ist Lochfraß sehr ähnlich, beide werden häufig unter dem Begriff „örtliche Korrosion“ zusammengefasst. Der Unterschied besteht darin, dass Lochfraß auf freiliegenden Flächen auftritt, Spaltkorrosion hingegen in Spalten, Flanschverbindungen, unter Schrauben, Gewinden, Poren und anderen Engstellen ohne Konvektion oder andere Bewegungen, sodass das Wasser still steht. Wie gesagt ist die Transportform Diffusion, sodass in nichtrostendem Stahl an diesen Stellen ein Milieu entstehen kann, das deutlich korrosiver ist als auf freiliegenden Flächen. Der schwache Passivstrom, der zur Aufrechterhaltung der Chromoxidschutzschicht des Stahls erforderlich ist, provoziert zudem eine geringfügige Freisetzung positiver, saurer Metallionen. Der erforderliche Ladungsausgleich führt zu einer gewissen Diffusion negativer Chloridionen in den Spalt.

Die Kombination aus steigendem Chloridgehalt und fallendem pH-Wert ist die Ursache für die deutlich höhere Korrosivität des Mediums im Spalt. In extremen Fällen entspricht das Medium, das außerhalb des Spalts ganz normales Brauchwasser ist, in einem Spalt verdünnter Salzsäure (HCl). Es versteht sich von selbst, dass dies einen großen Einfluss auf die Korrosionsbedingungen in einem Spalt hat. Irgendwann wird der Sättigungspunkt erreicht und die Korrosion eingeleitet. Danach wirkt der Spalt als Anode, der Rest des Stahls als Kathode. Es handelt sich hierbei um dieselbe nachteilige galvanische Kopplung, die auch beim Lochfraß auftritt, allerdings ist der Mechanismus der Spaltkorrosion von der Geometrie des Werkstücks abhängig.

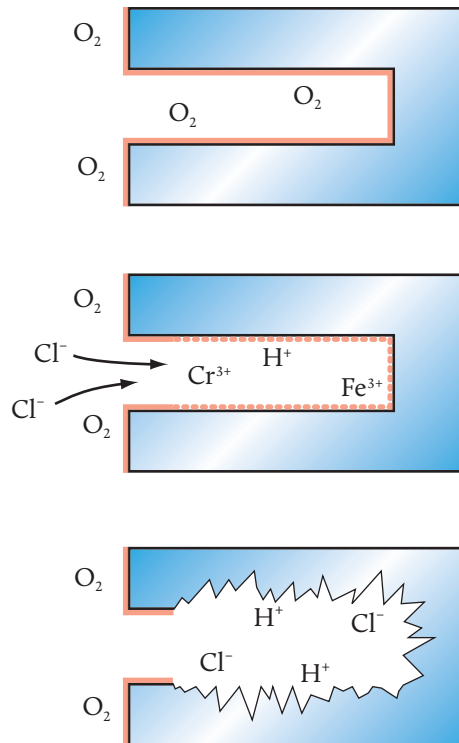


Abb. 6.17: *Oben: Die Aufrechterhaltung der Passivierungsschicht führt zu einer geringfügigen Freisetzung positiver Metallionen in die Flüssigkeit im Spalt. Mitte: Die positiv geladenen Metallionen ziehen zum Ladungsausgleich negativ geladene Ionen an, insbesondere korrosives Chlorid. Unten: Chlorid zerstört den Oxidschutzfilm des Stahls, der Spalt wird aktiviert. Der Spalt wird zur Anode, die Umgebung außerhalb des Stahls zur Kathode.*

Größeres
Risiko für
Spaltkorrosion
als für
Lochfraß

Aufgrund des Mechanismus, bei dem äußerst korrosives Chlorid aus einer großen Flüssigkeitsphase angezogen wird, kann die Spaltkorrosion nur dann erfolgen, wenn das fragliche Teil vollständig eingetaucht ist. Die kräftige Anreicherung von Chlorid im Spalt bedeutet, dass das Risiko einer Spaltkorrosion immer größer ist als das Risiko von Lochfraß. Eine alte Faustregel für *austenitische* Stähle besagt ja auch, dass die *kritische Spaltkorrosionstemperatur* (CCT) 20-25 °C niedriger ist als die entsprechende kritische Lochfraßtemperatur (CPT). Anders ausgedrückt riskiert man Spaltkorrosion bei einer Temperatur, die 20-25 °C *unter* der für Lochfraß liegt, was man insbesondere beim Entwurf von Konstruktionen berücksichtigen muss. Liegt der gewählte Stahl nahe der „Schmerzgrenze“ für Korrosion gemäß beispielsweise Abb. 6.10, ist unbedingt darauf zu achten, dass Spalten auf jeden Fall vermieden werden. Kann dies nicht gewährleistet werden, ist unbedingt ein korrosionsfesterer Stahl und eine zusätzliche Toleranz von mehr als 25 °C zu wählen.

Dies gilt für *austenitische* Stähle, bei nickelfreien Ferriten wie 4509, 4521 usw. ist die Passivierung geringer und deswegen der Unterschied zwischen Spaltkorrosion und Lochfraß größer. Bei ferritischem Stahl ist demzufolge mit einer höheren Empfindlichkeit gegenüber Spaltkorrosion zu rechnen als bei den entsprechenden Austeniten.

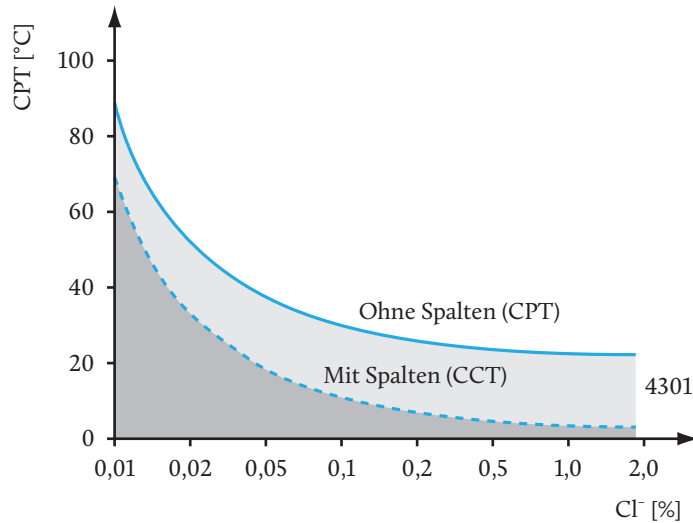


Abb. 6.18: CPT-Kurve von nichtrostendem Stahl 4301 gemäß Abb. 6.10 und die entsprechende, simulierte CCT-Kurve abzüglich 25 °C. Die untere Kurve simuliert die Beständigkeit gegenüber Spaltkorrosion. Spaltkorrosion tritt immer vor Lochfraß auf.

Spaltgeometrie

Nicht alle Spalten sind gleich korrosiv. Neben den beteiligten Werkstoffen spielt auch die Geometrie eines Spalts eine große Rolle. Je tiefer der Spalt, desto kritischer die Situation. Gleichermäßen gilt, dass engere Spalte gefährdeter sind als offenere, und zwar einfach deswegen, weil Bewegungen mit zunehmender Enge schwieriger werden, sodass der Transport immer mehr von der Diffusion abhängig ist. Alleine das ist schon der Grund, weswegen ein Metall-Gummi-Spalt sehr viel anfälliger ist als eine Metall-Metall-Verbindung. Eine Dichtung soll eine Verbindung in der Regel ja dichter machen, sie hat aber den Nachteil, dass die Korrosionsempfindlichkeit von Spalten erhöht wird.

Das Risiko von Spalten wird durch viele Faktoren beeinflusst. Generell ist die Spaltkorrosion eine Korrosionsart, die nur unter großen Schwierigkeiten zu simulieren und damit vorherzusagen ist. Zum einen hat, wie gesagt, die Spaltgeometrie einen großen Einfluss, zum anderen dauert es lange, bis das korrosive Milieu entstanden ist. Diese lange Zeitspanne ist auch der Grund, weswegen es praktisch unmöglich ist, einfache, schnelle Korrosionsversuche zur Simulation der Bedingungen in einem Labor durchzuführen. Stattdessen wird häufig die Beständigkeit gegenüber Lochfraß, z. B. CPT-Versuche, als Ausgangspunkt gewählt und 25 °C abgezogen, wie in Abb. 6.18. Dieses Verfahren ist zwar nicht absolut verlässlich, für eine schnelle Werkstoffwahl jedoch durchaus geeignet.



Abb. 6.19: Spaltkorrosion in einem Schweißnippel aus 4404, der einer wässrigen Kupferchloridlösung (CuCl_2) ausgesetzt war. Korrosionsspuren treten insbesondere in der Dichtungsnut auf.

6.3.1 Mikrobiell induzierte Korrosion (MIC)

Ein noch schwieriger abschätzbarer Aspekt ist das Auftreten von Mikroorganismen. Bittere Erfahrungen haben uns gelehrt, dass gerade Mikroorganismen die Korrosionsbedingungen von nichtrostendem Stahl besonders nachteilig beeinflussen können. Zum einen bilden sie einen Bewuchs, der als Spalten fungiert, zum anderen einen Biofilm, der das lokale Milieu verändert.

Einer der messbaren Effekte bestimmter Bakterienarten ist der Anstieg des Korrosionspotenzials von Stahl auf Werte weit über den Werten von reinem Brauchwasser, das heißt in der Regel $150\text{-}300\text{ mV}_{\text{SCE}}$, wie über 400 mV in geklärtem Abwasser, siehe Abb. 6.20). Dadurch wird die CPT-Kurve, siehe Abb. 6.10, markant nach unten verschoben und Stahl deutlich empfindlicher.

Spalten als Ort der Vermehrung von Mikroorganismen

Außerdem vermehren sich Mikroorganismen in vorhandenen Spalten weitaus besser als auf den freien Flächen, sodass mikrobiell aktive Milieus Stahl deutlich weniger beständig gegenüber Spaltkorrosion machen als gegenüber Lochfraß. Wie bereits gesagt, beträgt der Temperaturunterschied zwischen Spaltkorrosion und Lochfraß normalerweise $20\text{-}25\text{ °C}$, siehe Abb. 6.18. In mikrobiologisch aktiven Medien kann sich dieser Unterschied jedoch deutlich verkleinern. Aus insbesondere Kläranlagen ist bekannt, dass es bei säurefestem Stahl 4404 schon in $12\text{-}15\text{ °C}$ kaltem Wasser bei weniger als 100 mg/l Chlorid zu einer sich rasant ausbreitenden Spaltkorrosion kommen kann, obwohl die CPT laut Kurven deutlich über 100 °C liegt. Theoretisch sollte es also erst bei Temperaturen über 80 °C zu einer Spaltkorrosion kommen, in der Praxis erfolgt dies aber bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen.

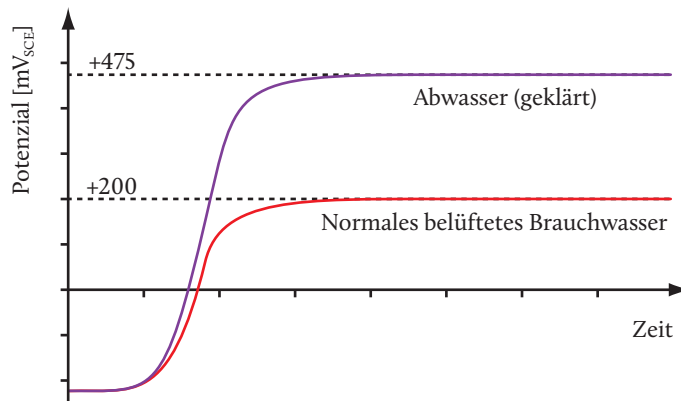


Abb. 6.20: *Skizzierte Messungen des Korrosionspotenzials von passivem nichtrostendem Stahl in normalem Brauchwasser bzw. geklärtem Abwasser. Die Messserien wurden über einen Zeitraum von mehr als 14 Tagen durchgeführt. Beiden Serien ist gemein, dass das Korrosionspotenzial zu Beginn sehr niedrig war, aber innerhalb einer Woche kräftig anstieg. Aufgrund der bakteriellen Aktivität ist das Potenzial bei nichtrostendem Stahl in geklärtem Abwasser am Ende deutlich höher als bei demselben Stahl in reinem Brauchwasser.*

Abwasser kann korrosiv auf nichtrostenden Stahl wirken

Ein ausgezeichnetes Beispiel für dieses Phänomen ist Abwasser. Hier verhält sich nichtrostender Stahl ganz anders, als man erwarten würde. Unmittelbar sollte man annehmen, dass das stark riechende, *verunreinigte* Abwasser, das in die Kläranlage gelangt, sehr viel problematischer ist, tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall. Im Einlauf ist die Konzentration an Sauerstoffverbrauchenden Mikroorganismen so hoch, dass das Wasser praktisch *sauerstofffrei* ist. Das führt zu einem *niedrigen* Korrosionspotenzial, was wiederum die Korrosionsbeständigkeit *aller* nichtrostenden Stahlsorten begünstigt. Aus diesem Grund ist normaler nichtrostender Stahl der Klasse 4301 im Einlauf normalerweise gut haltbar.

Säurefester Stahl reicht für Kläranlagen nicht immer aus

Im geklärten Ablauf (, d. h. in den Nachklärbecken, Sandfängen usw., ist das Wasser jedoch praktisch so sauber wie Brauchwasser (Leitungswasser). Dieses Wasser wirkt sehr viel sauerstoffreicher als normales belüftetes Brauchwasser, sodass hier aufgrund der Bakterienvermehrung häufig Korrosionspotenziale von mehr als $400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ gemessen werden. Der inoffizielle dänische Rekord beträgt ganze $+475 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, was dem Wert von verdünntem Wasserstoffperoxid entspricht. In diesen Medien tritt selbst bei säurefestem nichtrostendem Stahl der Klasse 4401/4404 Spaltkorrosion auf. Das ist der Grund, weswegen Schweißspezifikationen für Kläranlagen die Forderung enthalten, dass keinerlei Poren oder Spalten vorhanden sein dürfen. Das Verhalten von nichtrostendem Stahl in Abwasser ist ausführlich in [16] besprochen.



Abb. 6.21: *Spaltkorrosion in Pressfitting (links) und Rohren (rechts) aus 4404 infolge Bakterienvermehrung in einer Trinkwasseranlage. Die Korrosion entstand in 45-50 °C warmem Wasser mit weniger als 100 ppm Chlorid. Wie klar in der Aufnahme zu erkennen, begann die Korrosionen, die hellgrauen Bereiche rechts, an den engsten Stellen, wo die Muffe fest auf das Rohr aufgespresst war.*

Die Wirkung von Bakterien und Biofilmen ist leider nicht auf Kläranlagen beschränkt. In allen nicht sterilen Medien, und das sind praktisch alle Medien, besteht das Risiko, dass Bakterien die Korrosion beschleunigen. Selbst sauberes Trinkwasser kann unangenehme Überraschungen bereiten. Als Pressfittings vor mehr als 20 Jahren auf den Markt kamen, waren alle Rohre und Fittings aus normalem 4301, *sollten* also theoretisch in kaltem Brauchwasser, jedenfalls bei einem Chloridgehalt von weniger als 100-150 mg/l, beständig sein, siehe Abb. 6.10 und Abb. 6.18. Das Gegenteil war der Fall, und heute werden Pressfittings aus dem deutlich beständigeren säurefesten Stahl 4404 hergestellt. In den allermeisten Fällen ist dies eine gute Lösung, es sind allerdings auch seltene Fälle von extrem aggressiven Bakterien oder einer Kombination verschiedener Bakterien bekannt, die selbst in säurefestem Stahl Spaltkorrosion verursachen.

6.3.2 Abhilfe bei Spaltkorrosion

Aufgrund der Entstehungsbedingungen, des Zeitfaktors, der mikrobiellen Einflüsse und dem vergeblichen Unterfangen, „vernünftige“ Spalten zu schaffen, ist die Spaltkorrosion die Korrosionsart, die am schwierigsten zu vermeiden ist. Legierungselemente, die besonders gut gegen Spaltkorrosion wirken, sind generell dieselben, die auch vor Lochfraß schützen. Eine Rangordnung der verschiedenen Stähle ähnelt somit der in Tabelle 6.1.

Allerdings gibt es auch gewisse Unterschiede zwischen Lochfraß und Spaltkorrosion. Erfahrungsgemäß ist die Passivierung von Molybdän in *sauerstoffarmen* Medien und damit natürlich in Spalten, deutlich besser als die von Chrom. Der Molybdängehalt von Stahl hat für die Spaltkorrosion demzufolge eine größere Bedeutung als für Lochfraß. Da Molybdän zur Verhinderung von Spaltkorrosion noch wichtiger ist als zur Verhinderung von Lochfraß, sollte das PREN für Spaltkorrosion um den Faktor 3,3 höher liegen als in Gleichung 6.1 beschrieben und in Tabelle 6.1 angegeben.

*Molybdän
wirkt gegen
Spaltkorrosion*

Der Mechanismus der Spaltkorrosion führt außerdem zu einer schwachen *allgemeinen* Korrosion und einer sich daraus ergebenden Freisetzung geringfügiger Mengen positiver Metallionen, siehe Abb. 6.18, sodass auch Nickel eine gewisse Schutzwirkung zeigt. Die Annahme, dass Stähle mit hoher Beständigkeit gegenüber Lochfraß auch die beste Beständigkeit gegenüber Spaltkorrosion haben, ist grundsätzlich nicht falsch, weswegen die Wahl eines Stahls aus dem oberen Teil der Tabelle keine schlechte Idee ist.



Abb. 6.22: *Salzwasser ist eine der korrosivsten Flüssigkeiten, der nichtrostender Stahl ausgesetzt sein kann. Das Risiko einer Spaltkorrosion ist besonders hoch und kann nur durch Verwendung von sogenannten Superlegierungen ausgeschaltet werden. Dieses Kühlwassersystem einer Bohrplattform im dänischen Teil der Nordsee wurde aus 4547 (254 SMO) hergestellt. Foto: © Maersk Oil.*

*Babycreme und
Spaltkorrosion*

Die beste Vorbeugung ist natürlich, Spalten im System ganz zu vermeiden. Schweißsporen und Bindefehler lassen sich allerdings nur ganz selten vermeiden, für Spalten an Schraubverbindungen und Flanschen gibt es jedoch einen kleinen Trick, eine Art Hausmittelchen, technisch nicht besonders raffiniert, in der Praxis aber sehr wirkungsvoll: Durch Auftragen einer *dünnen Schicht Vaseline* wird der Spalt wasserabweisend, sodass der Mechanismus in Abb. 6.18 erst gar nicht in Gang kommen kann. Theoretisch sollte dies nur eine vorübergehende Wirkung haben, in der Praxis hält die Wirkung aber sehr lange an, insbesondere wenn anstatt Vaseline eine Mischung aus Vaseline und basischem Zinkoxid, einem wichtigen Bestandteil von Babycremes, verwendet wird. Babycreme aus der Apotheke eignet sich hervorragend für diese Zwecke, zuvor ist selbstverständlich sicherzustellen, dass die Verwendung von Vaseline und/oder Zinkoxid keine nachteilige Wirkung auf das Medium hat.



Nichtrostender Stahl stellt eine der großen technischen Errungenschaften des letzten Jahrhunderts dar. Wenn man eine Hitliste der wichtigsten Legierungen erstellen will, wird nichtrostender Stahl ganz oben stehen. Heutzutage ist eine Molkerei oder eine Pharmaproduktion nicht mehr vorstellbar, die nicht vollständig aus nichtrostendem Stahl besteht. Nichtrostender Stahl ist ein Evergreen.

Leider ist nichtrostender Stahl nicht immer hundertprozentig rostfrei. Bei entsprechenden Bedingungen kann der Stahl von unterschiedlichen Formen der Korrosion befallen werden. Die Probleme sind aber wesentlich einfacher zu beheben, wenn man deren Ursachen kennt. Man muss stets den richtigen Stahl für den jeweiligen Zweck wählen, ihn richtig bearbeiten und die richtige Oberflächenbehandlung anwenden.

Wenn nichtrostender Stahl richtig anwendet, hält er ewig.