

Korrosionsbeständiger Stahlguß für die chemische Industrie und die Lebensmittelindustrie

Von Dipl. Ing. Chem. HANS HÜBSCHER, Metallurge
Georg Fischer AG., Schaffhausen

Den guten Festigkeitseigenschaften des Stahles steht seine geringe chemische Beständigkeit gegenüber. Für manche Verwendungszwecke genügt es, Gegenstände aus Stahl mittels Schutzüberzügen vor der Zerstörung durch Korrosion zu schützen. In der chemischen Industrie und in der Lebensmittelindustrie ist jedoch dieser Schutz im allgemeinen ungenügend oder überhaupt unbrauchbar. Schon sehr lange ist bekannt, daß die Eigenschaften der Metalle durch Zusätze von anderen Elementen verbessert werden können. So kann unter anderem die chemische Beständigkeit des Stahles erhöht werden, indem andere Metalle und Elemente in größeren Mengen als Legierungsbestandteile zugesetzt werden.

Eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen sind nur bei höheren Temperaturen und höheren Drücken wirtschaftlich oder sogar überhaupt durchführbar. Die Verfahrenstechnik zur Durchführung dieser Reaktionen konnte sich erst entwickeln, nachdem die notwendigen Werkstoffe zur Verfügung standen, und den säure- und hitzebeständigen Stählen kommt hier eine bedeutende Rolle zu. Die meisten chemischen Reaktionen spielen sich in der Wärme rascher ab als bei normaler Temperatur. Bei Erhöhung der Temperatur wird aber auch der Angriff auf die Apparaturen begünstigt. Neben der chemischen Beständigkeit werden von den korrosionsfesten Stählen noch eine gute Festigkeit, Zähigkeit und Warmfestigkeit verlangt. Gleichzeitig sollen die korrosions- und hitzebeständigen Stähle ohne zu große Schwierigkeiten bearbeitbar und schweißbar sein.

Das in mancher Hinsicht als Werkstoff ideale Glas hat den großen Nachteil, daß es sehr brüchig ist; dasselbe gilt für Steinzeug. Deshalb ist man in der chemischen Industrie bestrebt, diese spröden Stoffe durch zähere Metalle zu ersetzen. Man muß sich bewußt sein, daß es keinen Werkstoff gibt, der gegen alle chemischen Angriffe absolut widerstandsfähig ist. Der Grad des Korrosionsanriffes ist eben nicht nur abhängig von der Zusammensetzung des Metalles der Apparatur und von der Natur

des angreifenden Stoffes, sondern auch von der Konzentration des letzteren, von der Temperatur, vom Druck und von den Verunreinigungen des angreifenden Stoffes. Diese Verunreinigungen können unter Umständen durch ihre katalytische Wirkung eine erhebliche Rolle spielen.

Wichtig ist auch der Bearbeitungszustand der Metalloberfläche. Es ist bekannt, daß der Widerstand eines Werkstückes gegen Korrosion um so besser ist, je glatter seine Oberfläche ist. Schließlich muß neben der technischen Seite auch an die Wirtschaftlichkeit gedacht werden; man wird nicht wahllos einen teuren, hochlegierten Stahl dort verwenden, wo seine besonderen Eigenschaften nicht ausgenützt werden.

Das wirksamste Element zur Erreichung der Korrosionsbeständigkeit des Stahles ist das Chrom, das nächstwichtige Element ist Nickel. So sind die chemisch beständigen Stähle im wesentlichen hochlegierte Chromstähle oder Chrom-Nickelstähle, vielfach mit Zusätzen von Molybdän, Kupfer, Wolfram, Titan oder Niob. Bei den Chromnickelstählen werden eine ganze Reihe von Kombinationen verwendet, von denen der Stahl mit 18% Cr und 8% Ni der bekannteste ist.

Die korrosionsbeständigen Stähle werden in Form von Blechen, Rohren, Stangen und Gußstücken gebraucht. Es läßt sich feststellen, daß beim Bau von Apparaten und Einrichtungen in der chemischen Industrie in vermehrtem Maße Gußstücke verlangt werden. Der Stahlguß bietet den großen Vorteil, daß er weitgehende Freiheit in der Formgebung gestattet; man ist heute in der Lage, Gußstücke in allen wichtigen legierten Stahlarten genau nach Zeichnung und Modell herzustellen. Die Fabrikation von Stahlgußstücken, besonders aus hochlegierten Stählen, erfordert große Sorgfalt in allen Teilen der Fabrikation: Herstellung der feuerfesten Form, Erhitzen des Stahles, Gießen und Warmbehandlung der Gußstücke. Um das Bestmögliche herauszuholen,

ist die Zusammenarbeit von Konstrukteur und Gießer erforderlich.

Bei der Formgebung muß auf die Eigentümlichkeiten des gewählten Stahles und auf die Erstarrungsvorgänge beim Abkühlen des Gußstückes in der Form Rücksicht genommen werden. Es gibt Stähle, die sich zur Herstellung von Gußstücken, vor allem von komplizierten Stücken, nicht gut eignen. Die Wahl der Formstoffe spielt eine große Rolle zur Erzielung einer möglichst glatten und sauberen Oberfläche der Gußstücke. Die Erschmelzung des Stahles, die Gießtemperatur und die Warmbehandlung müssen beim Stahlguß noch genauer kontrolliert werden als beim Schmiede- oder Walzstahl.

Die hochlegierten korrosionsbeständigen Stähle werden im Lichtbogenofen oder im Hochfrequenzinduktionsofen erschmolzen. Schon die Auswahl der Rohstoffe ist wichtig; der Schmelzprozeß muß sorgfältig überwacht werden, um einen möglichst reinen Stahl zu erhalten. Bei der Mehrzahl der chemisch beständigen Stähle wird ein möglichst niedriger Kohlenstoffgehalt verlangt. Diese Forderung verursacht Schwierigkeiten beim Erschmelzen und verteuert den Stahl. Für die Erschmelzung von niedrig gekohlten Stählen ist der Hochfrequenz-Induktionsofen besonders geeignet. Abb. 1 und 2 zeigen eine Hochfrequenz-Schmelzanlage. Die Einhaltung einer bestimmten Gießtemperatur ist besonders bei

den Stählen wichtig, bei denen durch Warmbehandlung keine Kornverfeinerung und Gefügewandlung erzielt werden können. Die Gießtemperaturen bewegen sich im Bereiche von 1600° bis 1700° C.

Bei geschmiedeten und gewalzten Stücken können die werkstofflichen Eigenschaften durch die Warmformgebung verbessert werden, während bei Gußstücken nur die Warmbehandlung für diesen Zweck zur Verfügung steht. Die Temperaturen bei der Warmbehandlung der korrosionsbeständigen Stähle sind von der Größenordnung 1000—1200° C. Die austenitischen Chromnickelstähle müssen zur Erreichung eines homogenen Gefüges nach dem Glühen rasch gekühlt werden, meistens in Wasser; zum Glühen gehört deshalb ein Abschreckbehälter. In Abb. 3 ist ein gasbeheizter Haubenglühen dargestellt, von dessen kippbarem Herd die Gußstücke unmittelbar ins Wasser rutschen.

Man kann die korrosionsbeständigen Stähle nach ihrem Gefügestand etwa wie folgt einteilen: martensitische Stähle mit 12—14% Cr, ferritische Stähle mit 16—30% Cr, austenitische Stähle mit 15—35% Cr und 8—35% Ni.

Diese Einteilung ist nicht absolut richtig, denn die martensitischen und die austenitischen Stähle können, je nach ihrer Zusammensetzung, einen gewissen Ferritanteil enthalten.

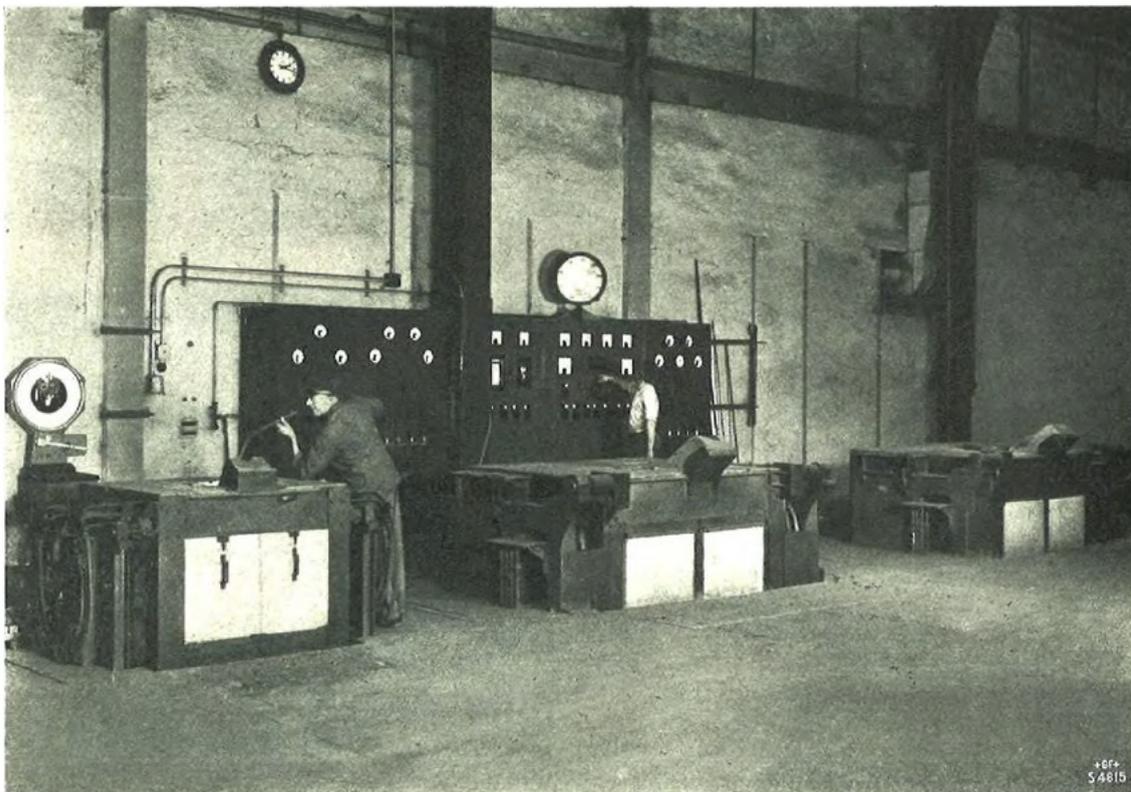


Abb. 1. Hochfrequenz-Schmelzanlage

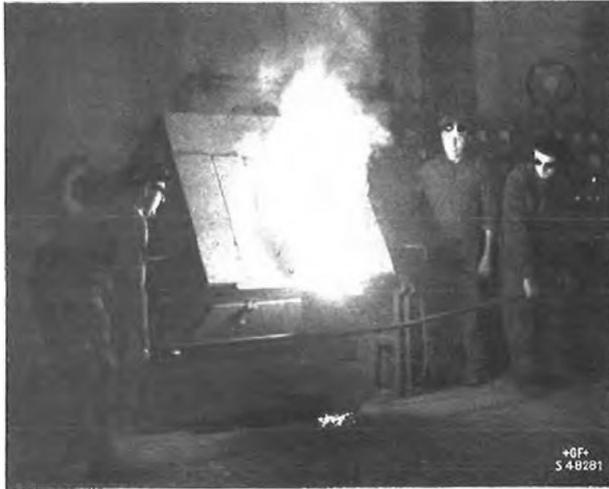


Abb. 2. Abfassen des flüssigen Stahles am Hochfrequenzofen

Martensitische Stähle, manchmal auch als perlitische Stähle bezeichnet, sind Vergütungsstähle, die sich härten und durch thermische Behandlung (Vergüten) in verschiedenen Festigkeitsstufen herstellen lassen. Ihr Chromgehalt beträgt 12–14%, meistens mit kleinen Zusätzen von Nickel oder Molybdän. Der Kohlenstoffgehalt kann bei den härteren Sorten bis zu 0,35% betragen. Von den korrosionsbeständigen Stählen haben die Vertreter dieser Klasse die kleinste Menge Legierungsbestandteile; sie sind nur gegen schwache Angriffe widerstandsfähig und können als die eigentlichen nichtrostenden Stähle bezeichnet werden.

Auf der anderen Seite besitzen die martensitischen nichtrostenden Stähle sehr gute Festigkeitseigenschaften; sie können bis zu Temperaturen von ca. 800° C als zunderfest gelten. Auf hohe Festigkeit vergütet haben sie eine gute Verschleißfestigkeit. Im weichgeglühten Zustande lassen sich die martensitischen korrosionsbeständigen Stähle gut bearbeiten. Für das Schweißen sollen Gußstücke aus diesen Stählen im allgemeinen vorgewärmt werden. Da in den meisten Fällen eine Warmbehandlung der Stücke nach dem Schweißen erforderlich ist, ist es angebracht, mit dem Lieferwerk Rücksprache zu nehmen.

Ferritische Stähle sind Chromstähle, die auch kleinere Mengen anderer Elemente, wie Nickel, enthalten können. Bei den niedrigeren Chromgehalten von 16–18% sind sie zum Teil vergütbar, jedoch ohne die guten Festigkeitseigenschaften der martensitischen Stähle zu erreichen, besonders in bezug auf Zähigkeit. Die ferritischen korrosionsbeständigen Chromstähle widerstehen sehr gut dem Angriff durch oxydierende Säuren, z. B. Salpetersäure. Die ferritischen Sorten mit hohem Chromgehalt (25 bis 30%) werden wegen ihres guten Widerstandes gegen Oxydation bei hohen Temperaturen (1000–1100° C)

wenig als säurebeständige, sondern hauptsächlich als hitzebeständige Stähle gebraucht.

Die austenitischen Stähle, welche die Hauptgruppe der korrosionsbeständigen Stähle bilden, sind hochprozentige Chromnickelstähle. Man verwendet eine ganze Reihe von Legierungen mit verschiedenen Chrom- und Nickelgehalten. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe, und zugleich der meistverwendete korrosionsbeständige Stahl überhaupt, ist der schon genannte Stahl mit 18% Cr und 8% Ni. Zur Erhöhung des Korrosionswiderstandes wird in der Hauptsache Molybdän oder Kupfer hinzulegiert. Die Legierungselemente werden in der Regel so kombiniert, daß ein möglichst rein austenitisches Gefüge erhalten wird. Bei säurebeständigen, austenitischen Stählen wird ein niedriger Kohlenstoffgehalt angestrebt.

Die austenitischen Chromnickelstähle erhalten ihre wichtigste Eigenschaft, den guten Widerstand gegen Korrosion, im vollen Umfang erst nach der richtigen thermischen Behandlung, meistens ein Abschrecken von hohen Temperaturen (ca. 1000–1100° C) in Wasser. Bei einigen Legierungen und dünnwandigen Stücken genügt manchmal eine Abkühlung an der Luft. Der rein austenitische Zustand wird erstrebt, weil man erkannt hat, daß Metalle, die aus einer einzigen Phase bestehen, sich bei Korrosion günstig verhalten.

Die Festigkeit der rein austenitischen Stähle ist niedriger als diejenige der martensitischen Stähle und der Stähle mit Duplex-Gefüge (Austenit-Ferrit), dagegen haben sie eine bedeutend größere Zähigkeit. Die korrosionsbeständigen Stähle der austenitischen Gruppe lassen sich gut schweißen und mit geeigneten Werkzeugen auch gut bearbeiten. Zu erwähnen ist noch, daß die austenitischen Stähle unmagnetisch sind. Ihr linearer thermischer Ausdehnungskoeffi-

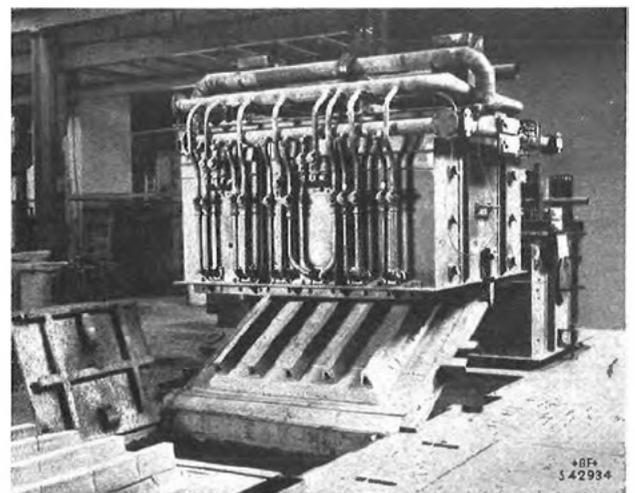


Abb. 3. Glühofen mit kippbarem Herd und vorgelagertem Vergütebassin

zient ist etwas größer als derjenige von anderen Stahlsorten. Alle hochlegierten Chrom- und Chromnickelstähle haben eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit als unlegierte oder niedriglegierte Stähle.

In folgenden einige Bemerkungen über die interkristalline Korrosion: Bei der Warmbehandlung der Stähle vom Typ 18/8 (18% Cr und 8% Ni), d. h. zur Erzielung eines austenitischen Gefüges, bringt man die Chromcarbide bei 1000 bis 1100° C in feste Lösung und verhindert deren Wiederausscheidung mittels der raschen Abkühlung.

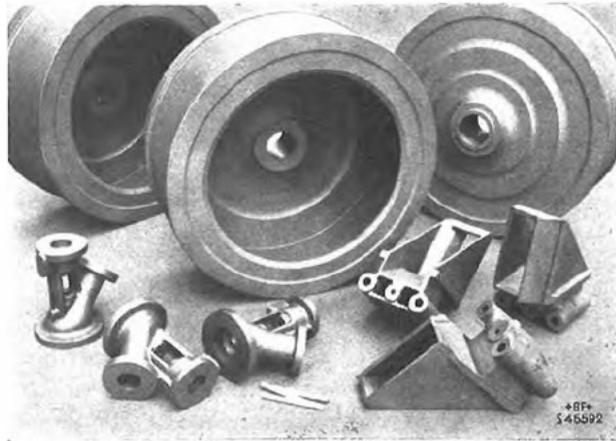


Abb. 4. Zentrifugentrommeln, Schälmesserhalter, Ventilgehäuse in korrosionsbeständigem Stahlguß 18/8

Werden nachträglich die genannten Stähle auf ca. 600° C oder darüber erhitzt, so scheiden sich die Chromcarbide wieder aus und zwar an den Korngrenzen. Damit tritt eine Verarmung der Grundmasse (Kristalle) an Chrom ein, wodurch sie an Korrosionsbeständigkeit einbüßt. Gleichzeitig verursachen die an den Korngrenzen ausgeschiedenen Carbide eine elektrolytische Wirkung, welche zu einem Angriff auf die Korngrenzen führt. Die Folge dieses Korngrenzenzerfalles ist eine örtliche Zerstörung des Stückes.

Wenn an einem warmbehandelten Gußstück nachträglich geschweißt wird, so wird es in der Umgebung der Schweißstellen immer Zonen geben, die auf die kritische Temperatur erhitzt werden, bei der sich die gelösten Carbide wieder ausscheiden. Dieselbe Erscheinung wird auch eintreten, wenn das Stück sonst erhitzt wird. Zur Vermeidung der interkristallinen Korrosion, d. h. des Korngrenzenzerfalles, kann man drei Wege beschreiten:

1. Man muß das Stück nach dem Erhitzen, d. h. nach der Carbidausscheidung, von neuem einer austenitisierenden Warmbehandlung (1000—1100° C Wasser) unterwerfen. In vielen Fällen ist aber dieser Weg nicht gangbar; es ist z. B. nicht immer möglich, eine ganze, zusammengeschweißte Apparatur nochmals richtig thermisch zu behandeln.

2. Man muß den Kohlenstoffgehalt des Stahles so niedrig halten, daß sich bei einer Wiedererwärmung keine oder möglichst wenig Carbide an den Korngrenzen abscheiden. Das Ideal wäre, praktisch keinen Kohlenstoff im Stahl zu haben, und deshalb sind die Stahlerzeuger bestrebt, korrosionsbeständige austenitische Chromnickelstähle mit möglichst niedrigem Kohlenstoffgehalt zu liefern. Man muß jedoch die Forderung nach einem ganz niedrigen Kohlenstoffgehalt nicht übertreiben; für die meisten Fälle genügt es, wenn der Kohlenstoffgehalt 0,1% nicht übersteigt.

3. Der dritte Weg zur Bekämpfung der interkristallinen Korrosion besteht in einem Zusatz von Elementen, die den Kohlenstoff binden und dadurch eine Ausscheidung von Chromcarbiden an den Korngrenzen verhindern. Die Zusatzelemente sind Titan, Niob oder Tantal. Da Titan bei Stahlguß gewisse Schwierigkeiten verursacht (z. B. schlechte Vergießbarkeit), wird meistens Niob verwendet. Gewöhnlich beträgt der Niobzusatz das Sechs- bis Zehnfache des Kohlenstoffgehaltes. Eine Folge des Niobzusatzes ist eine Verminderung der Zähigkeit des Stahles, die meistens nicht von praktischer Bedeutung ist. Das Zulegieren von Titan und namentlich von Niob verteuert den Stahl. Niob sowie Titan bewirkt die Bildung von Ferrit; man muß deshalb, wenn man einen austenitischen Stahl erhalten will, den Nickelgehalt erhöhen. Der Zusatz von Niob oder Titan ist als eine Sicherheitsmaßnahme zu betrachten, und man soll von Fall zu Fall in Erwägung ziehen, ob er wirklich notwendig ist.

Zur Wahl der jeweils geeignetsten Stahlsorte sind einerseits die Eigenschaften der Stähle (Widerstand gegen Korrosion, Festigkeitseigenschaften bei normaler Temperatur und eventuell bei erhöhten Temperaturen, Eignung zur Herstellung von Gußstücken, usw.) und andererseits die Betriebsbedingungen zu berücksichtigen. Die in Lehrbüchern und Druckschriften von Stahlwerken veröffentlichten Korrosionstabellen können nur als allgemeine Richtlinien betrachtet werden. Im Zweifelsfalle ist es zu empfehlen, mit der Stahlgießerei Rücksprache zu nehmen und mit Musterstücken selbst Vorversuche unter den tatsächlichen Fabrikationsbedingungen durchzuführen. Es kann nicht genug auf die Zusammenarbeit zwischen Verbraucher und Erzeuger hingewiesen werden. Aus korrosionsbeständigen Stählen werden zum Beispiel folgende Gußstücke hergestellt: Autoklaven und andere Druckgefäße, Rührarme, Zentrifugen, Ventile, Verbindungsstücke, Teile zu Verpackungsmaschinen für Lebensmittel. Abb. 4 zeigt einige Gußstücke in der bekannten Legierung vom Typ 18/8.

Die hitzebeständigen oder zunderfesten Stähle, welche ebenfalls zu den chemisch beständigen Stäh-

len zählen, müssen vor allem der trockenen Oxydation bei hohen Temperaturen widerstehen. Die meisten hitzebeständigen Stähle sind im wesentlichen Chromstähle oder Chromnickelstähle; Chrom ist auch hier das Hauptlegierungselement. Als weitere Legierungskomponenten für hitzebeständige Stahlsorten kommen Silicium und Aluminium in Frage. Bei Verwendung von hitzebeständigen Stählen

muß man berücksichtigen, daß bei hohen Temperaturen die Festigkeit sehr stark vermindert wird.

Abschließend darf wohl festgehalten werden, daß korrosions-, hitze- und zunderbeständige Stahlsorten in der chemischen Industrie und in der Lebensmittelindustrie mehr und mehr Eingang finden und daß nicht zuletzt Gußstücke aus solchen Werkstoffen ein wesentliches Hilfsmittel darstellen.