

Was ist der Unterschied zwischen EN 1.4404 und EN 1.4571?

Von Ebbe Rislund, Troels Mathiesen und J. Vagn Hansen
Abteilung für Korrosion und Metallurgie, FORCE Technology

Einleitung

Die zwei Stähle EN 1.4404 und EN 1.4571 sind zwei Varianten von einem Basismaterialstandard "säurefester" Stahl (EN 1.4401).

Der Zweck mit zwei Varianten ist grundlegend, dass man die Stähle verarbeiten kann ohne den Korrosionswiderstand zu verlieren als Folge von mikrostrukturellen Veränderungen in der Wärmebeeinflussten Zone. Diese zwei Varianten sind der Ausdruck das zwei Methoden dasselbe Ziel erreichen. Die eine Methode gehört zu einer älterer und weniger avancierten Stahlwerkstechnologie, verglichen mit der anderen Methode.

Das Ziel von beiden, sind Ausscheidungen von Chromkarbiden zu vermeiden, z. B. beim Schweißen der Stähle.

Wie Chromkarbide zu einer Verringerung des Korrosionswiderstandes führen, ist im Abschnitt: "Detaillierte Beschreibung der Hintergründe um entweder EN 1.4404 oder EN 1.4571 zu wählen" am Schluss dieses Schreibens erklärt.

Wie groß das Problem mit dem Verlust von dem Korrosionswiderstand ist, wird in Praxis davon abhängen wie viel Kohlenstoff mit dem Chrom reagieren kann, und wie lange Zeit für die Reaktion gegeben ist.

Der Zusammenhang ist so, dass je weniger Kohlenstoff mit dem Chrom reagieren kann, je länger ist die erlaubte Prozesszeit z. B. für Schweißen, Wärmeformgeben und Wärmebehandeln.

Die chemischen Zusammensetzung der zwei Varianten sind in Tafel 1 beschrieben.

Stähle	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Andere
EN 1.4404	≤0.03	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.015	16.50-18.50	2.00-2.50	10.00-13.00	≤0.11	
EN 1.4571	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.015	16.50-18.50	2.00-2.50	10.50-13.50		Ti: 5 x C-0.70

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der zwei Stähle.

Der grundlegende Unterschied zwischen den beiden Stählen ist, abgesehen von marginalen Unterschied im Nickelgehalt, folgendes:

EN 1.4404 ist ein Niedrigkohlenstoffgehaltiger Stahl mit max 0,03% C.

EN 1.4571 ist ein Titanstabilisierter Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von max. 0,08% C, aber mit einem Titangehalt von mindestens 5 mal des aktuellen Kohlenstoffgehaltes – also genügend um den meisten Kohlenstoff als Titankarbide zu binden. In der Praxis kann der stabilisierte Stahl wie eine Legierung mit max 0,02% C betrachtet werden.

Es gibt Diagramme¹, die zeigen, dass man in der Praxis in einem Temperaturbereich 600 – 900°C zusammengelegt rund 8 Stunden bei 0,03%C und mehr als 10 – 20 Stunden bei 0,02% C, arbeiten kann.

Dieser Unterschied ist ohne Bedeutung für Schweißen, das keine so langen Erwärmungszeiten fordert.

Im Zusammenhang mit außergewöhnlich langen Wärmebehandlungen ist ein Unterschied zwischen den beiden Stahltypen zu sehen.

Schweißigenschaften, hier gibt es sehr kleine Unterschiede.

Die zwei Typen von Stählen haben gleiche Schweißigenschaften. Im allgemeinen kann artgleiches Zusatzmaterial angewendet werden, typisch ein Niedrigkohlenstoffgehaltiges. Es gibt doch, nicht oft vorkommend, kritische Korrosionsbedingungen, wo ein Risiko zu interkristallinen Korrosion es notwendig macht, eine Anwendung von Niobstabilisiertem Zusatzmaterial für EN 1.4571 zu verwenden.

In Verbindung mit Gasschutz von der Wurzelseite einer Schweißverbindung können spezielle Erscheinungen mit EN 1.4571 auftreten. Ob man stickstoffhaltigen Schutzgas, wie z.B. Formiergas anwendet, wird eine goldene Schicht an der Wurzeloberfläche gebildet. Die Ursache der Schicht sind Bildung von Titanitriden, die wie goldene Farbe gesehen wird. Korrosionsmässig sind bis heute keine negativen Folgewirkungen des Titanitrides gesehen.

Es wird am Anfang genannt, dass EN 1.4571 einen Ausdruck von einer weniger avancierten Technologie ist. Deshalb kann oftmals ein höherer Gehalt von Verunreinigungselementen im stabilisierten Stahl aus gewissem Werken vorkommen, was z.B. mehrere kleine Schlagenausscheidungen auf die Schweißoberfläche zur Folge hat.

EN 1.4404 ist ein wenig besser für Spannehmende Bearbeitung

Die harten Titankarbide führen zu einem vergrößerter Verschleiß von Werkzeugen und verminderte Bearbeitungsgeschwindigkeiten bei der mechanischen Bearbeitung, als es der Fall bei EN 1.4404 ist.

Mechanische Formgebung hat engere Grenzen beim EN1.4571

Der Gehalt von Karbiden wirkt auf die Duktilität des Materiales ein, so dass der Titanstabilisierte EN 1.4571 weniger geeignet ist für Kaltformgebung z.B. Tiefziehen und Biegen. Teils sind die Dehnungseigenschaften geringer, und zum anderen können eventuelle große Karbide zum Mikrobruch in der Oberfläche führen.

Die physischen und mechanischen Eigenschaften sind beinahe gleichwertig

Die physischen Eigenschaften der zwei Stähle sind im allgemeinen gleich. Nur bei einem Punkt ist ein merkbarer Unterschied, nämlich im Wärmeausdehnungskoeffizienten. Die Dehnung bei dem EN 1.4571 ist bis ca. 5% größer als bei dem EN 1.4404.

Der Kohlenstoffgehalt in Rostfreien Stählen hat einem positiven Einfluss auf die Festigkeit, besonders bei erhöhten Temperaturen. Der Kohlenstoffgehalt im EN 1.4404 ist niedrig gehalten, während es im EN 1.4571 erlaubt ist, höher zu sein. Deswegen ist die Festigkeit in ausgeglühten Zustand auch höher im EN 1.4571. Tafel 2 zeigt Beispiele von $R_{p0,2}$ bei verschiedenen Temperaturen für die zwei Stähle und den entsprechenden Standardstahl EN 1.4401.

Stähle	Max. Kohlenstoffhalt %	$R_{p0,2}$ bei 20°C N/mm ²	$R_{p0,2}$ bei 200°C N/mm ²	$R_{p0,2}$ bei 500°C N/mm ²
EN 1.4404	0,03	190	137	100
EN 1.4401	0,07 (0,05)	205	147	110
EN 1.4571	0,08	210	167	129

Tafel 2. Mechanische Eigenschaften von Molybdänhaltigen Rostfreien Stählen.

Die Tafel zeigt, dass der Unterschied zwischen den beiden Stählen größer bei höherer Temperatur wird. Der Kohlenstoffgehalt in Klammern zeigt das normale Niveau für den EN 1.4401. Man sieht also dass die Festigkeit dem Kohlenstoffgehalt folgt.

Nur bei kalt umformten Material sind die Festigkeitseigenschaften beinahe gleich, weil sie mehr von dem Deformationsgrad als von dem nahen Verwandtschaftsgrad der Legierungen abhängig sind.

Nur kleine Unterschiede bei Korrosionseigenschaften

Die Korrosionseigenschaften der rostfreien Stähle sind vor allem durch den Gehalt und der Verteilung von den Legierungselementen Chrom und Molybdän bestimmt. Der Gehalt von Verunreinigungselementen und die intermetallischen Fasern der Stähle sind auch für den Korrosionswiderstand entscheidend. In diesem Zusammenhang kann der EN 1.4404 als ein wenig mehr rein und homogener in der Qualität des Stahls, als der EN 1.4571 bezeichnet werden. Das bedeutet, dass der EN 1.4404 einen bisschen höheren Korrosionswiderstand hat, als der EN 1.4571. Inzwischen gibt es doch nur wenige Anwendungen, wo dieser Unterschied von Bedeutung ist.

Titan hat eine negative Einwirkung auf den Korrosionswiderstand der Stähle gegenüber lokalen Korrosionsformen zugeschrieben, wie Lochfraß und Spannungsrisskorrosion. Dem entgegen hat Titan keine Einwirkung auf die Spaltkorrosionsbeständigkeit. Es muss doch ergänzt werden, dass der genannte Effekt von Titan als marginal betrachtet werden muss, und erfahrungsmäßig ist es in der Praxis ohne Bedeutung für die Lokalkorrosionsbeständigkeit. Eine einzige Ausnahme sind die Umstände bei interkristalliner Korrosion, wo das Risiko im allgemeinen größer ist für einen EN 1.4571. In speziellen Fällen, wo diese Stähle eine verfehlte Wärmebehandlung z.B. beim Schweißen bekommen haben und nachfolgend mit einem stark sauren und stark oxidierenden Milieu (z.B. Salpetersäure) exponiert werden, kann eine besondere Form von interkristalliner Korrosion ("knife-line attack") entlang der Schweißraupen vorkommen. Von dieser Ursache aus ist der EN 1.4404 als besser geeignet, gegen korrosives Milieu mit stark oxidierenden Bedingungen, anzusehen.

EN 1.4571 ist ungeeignet für Hochglanzpolierung

Im Gegensatz zum EN 1.4404 ist der Titanstabilisierte EN 1.4571 ungeeignet für Hochglanzpolierung. Die Ursache ist durch die harten Titankarbidpartikel, die Ritzen bei der mechanischen Polierung machen, zu finden.

Da Titankarbid schwerer aufzulösen sind als das umgebende Grundmaterial, ist Elektropolierung auch ein ungeeigneter Prozess für den EN 1.4571. Elektropolierung des EN 1.4571 wird oftmals eine "fleckige" Oberfläche geben, zum Gegenteil kann eine perfekte spiegelblanke Oberfläche mit EN 1.4404 erreicht werden.

Probleme mit sowohl mechanischer- als Elektro-Polierung von stabilisierten Stählen können sehr variieren sein, abhängig von dem aktuellen Kohlenstoffgehalt und dem Temperaturverlauf während der Stahlherstellung und von der Wärmebehandlung.

Werkstücke für Polierung sollten darum vorzugsweise aus EN 1.4404 hergestellt werden. Alternativ sollte man Forderungen für den Karbidgehalt spezifizieren, entweder als maximalen Kohlenstoffgehalt und Karbidgröße oder in Form von einer Akzeptanzprüfung mit dem aktuellen Polierprozess.

Detallierte Beschreibung der Hintergrunde um entweder EN 1.4404 oder EN 1.4571 zu wählen.

Das Ziel ist beim Schweißen Ausscheidung von Chromkarbiden zu verhindern.

Beim Erwärmung von Rostfreien Stählen bis zu 600-900°C beginnen die Legierungselemente Chrom und Kohlenstoff mit einander zu reagieren. Das Reaktionsprodukt, Chromkarbide, enthalten hauptsächlich Chrom und Kohlenstoff, und sind charakterisiert von einem sehr hohen Chromgehalt im Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt. Das Chrom das in Karbiden gebunden ist, ist nicht zur Verfügung für den Korrosionswiderstand, und kann deswegen als aus den Stähle entfernt betrachtet werden. Da Karbide, wie früher beschrieben, sehr viel Chrom brauchen, resultiert eine Ausscheidung von Chromkarbiden, dass Chrom aus dem benachbarten Material genommen wird. Im schmalen Materialzonen längs der Korngrenzen kann so wenig Chrom zurückblieben, dass es nicht mehr genügend korrosionsbeständig ist. Ausscheidungen von Chromkarbiden sind deswegen gleich mit dem Verlust des Korrosionswiderstandes. Im besonderen im Temperaturgebiet 600-900°C ist es kritisch als Folge von unzureichender Diffusion, d.h. unzureichende Zuführung von Chrom aus dem Inneren der Körner zu den Korngrenzen, wo Chrom fehlt, auf Grund von Karbidausscheidungen.

Wenn ein Rostfreier Stahl geschweißt wird kommt die Temperatur im Schmelzbad auf etwa 2000°C. Eine Strecke weit von der Schmelzgrenze wird der Stahl gar nicht erwärmt. Deswegen gibt es eine Zone wo die Temperaturen von Zimmerwärme bis zu den hohen Temperaturen in der Schmelze liegen. Diese Zone ist als die Wärmeeingewirkte Zone – WEZ bekannt. Es ist in der WEZ dass die Temperatur des Stahles am längsten im kritischen Bereich bleibt, und deswegen kann hier der Verlust des Korrosionswiderstandes vorkommen.

Je höher der Kohlenstoffgehalt im Stahl ist, umso schneller und in grösserem Umfang werden die Chromkarbide ausgeschieden. So will ein Stahl mit 0,08% Kohlenstoff kritische Karbidausscheidungen nach nur ungefähr einer halben Minute auf 800°C Entwärmung entwickeln. Es ist deswegen einleuchtend, dass es ein Vorteil ist den Kohlenstoffgehalt zu reduzieren um Karbidausscheidungen beim Schweissen der Stähle zu vermeiden.

Moderne Stahlwerkstechnologie macht es möglich Kohlenstoff aus den Rostfreien Stählen zu entfernen – z. B. mit den Methoden AOD und VOD. Darum liegt die Grenze des Kohlenstoffgehaltes in Standardstählen bei ungefähr 0,045%, auch wenn die Normen bis 0,07% akzeptieren. Bei 0,045% Kohlenstoff gibt es genügend Spanne um in akzeptabler Werkstoffdicke mit geeigneten Vorschriften ohne Probleme mit Karbidausscheidungen Schweißungen durchzuführen. Wenn in großen Werkstoffdicken gearbeitet werden soll, wo eine grössere Wärmezufuhr oder wo man mehr Toleranzen für Reparaturen der Schweissung haben will, muss der Kohlenstoff niedriger sein.

Hier kommen die zwei Spezialvarianten ins Bild.

Mit den modernsten Methoden wird es möglich den Kohlenstoffhalt noch mehr zu reduzieren, so dass man beispielsweise einen sogenannten Niedriggehaltigen Kohlenstofftyp bekommt, mit einem maximalen Gehalt von 0,03% Kohlenstoff. Hier ist die Toleranz viele Stunden im gefährlichem Temperaturgebiet bevor Karbide ausschieden werden. Früher war es sehr schwierig solche niedrigen Kohlenstoffgehalte, mit den zugänglichen Methoden zur Entfernung des Kohlenstoffes, zu erreichen. Deswegen ist die Methode angewendet worden, wo man an der Stelle den Kohlenstoff entfernt den Kohlenstoff maskiert durch eine Reaktion mit Titan. Wenn der Kohlenstoff zum Titan gebunden ist, kann Titan nicht mit Chrom reagieren – der Stahl ist "Titanstabilisiert". In schweißmässiger Hinsicht führt sich ein Titanstabilisierter Stahl auf, als ob der Kohlenstoffgehalt rund 0,02% wäre - also sehr niedrig.

¹ Referenz z.B.: „Korrosionsbeständiger Rostfreier Stahl- Welche?“ E. Rislund, Industriens Forlag 1996. (In Dänisch)