

# Technical Bulletin

provided by



Copyright by Henkel 2003. All rights reserved.  
Data shown is typical, and should not be construed  
as limiting or necessarily suitable for design. Actual  
data may vary from those shown herein.

## DIE VERBESSERUNG DES KORROSIONSWIDERSTANDES VON EDELSTAHL OBERFLÄCHEN DURCH SACHGERECHTE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Aufsatz Nr. 51 / Rev. 00

Dr. -Ing. Georg Henkel  
Dipl.-Ing. Benedikt Henkel

*The component's  
value is assured  
by its surface*



# DIE VERBESSERUNG DES KORROSIONSWIDERSTANDES VON EDELSTAHL OBERFLÄCHEN DURCH SACHGERECHTE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

## 1. Einleitung

Bauteile aus austenitischen Edelstahllegierungen, wie 1.4404, 1.4435, 1.4539, etc., werden u.a. vor allem im pharmazeutischen Anlagenbau für Rohrleitungs- und Behältersysteme eingesetzt. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Legierungen ist dabei vor allem durch die Ausbildung einer chromoxidreichen Passivschicht auf der Bauteiloberfläche gewährleistet, wobei die Dicke und der Aufbau dieser Passivschicht durch entsprechende Messverfahren reproduzierbar bestimmt werden kann.

Abweichungen vom Passivzustand der Oberfläche im Betriebseinsatz durch entsprechende Medien-/Parameterbeeinflussungen – sowohl flächig als auch an diskreten Stellen – führen direkt zu Korrosionswirkungen, welche wiederum bei fehlender Repassivierungsmöglichkeit zum Bauteilversagen führen können.

## 2. Darstellung des Passivzustandes

Die Darstellung des Passivzustandes von austenitischen Edelstählen ist am anschaulichsten mittels einer Stromdichte-Potentialkurve möglich (Bild 1, 2).

In diesem Diagramm ist auf der Ordinate der Strom und auf der Abszisse die Spannung aufgetragen, wobei kleinere bzw. negative Potentiale (kathodisch) unedle und höhere, positive Potentiale (anodisch) edle Zustände anzeigen.

Beginnt man die Kurvenentwicklung am Ruhe- bzw. Gleichgewichtspotential  $U_{Ruhe}$  der Edelstahlprobe im Versuchselektrolyten (etwa 0,1 ... 1-n  $H_2SO_4$ ), also bei unedlen Potentialen und steigert dann die angelegte Außenspannung des Systems in edle Spannungsbereiche, so erfolgt aufgrund von Stoffumsatz (Metallionen gehen in Lösung) zunächst ein deutlicher Stromanstieg bis zu einer (maximalen) Passivierungsstromdichte im, dessen zugehöriges Potential  $U_{pass}$  wir mit  $U = 0$  definieren (Passivierungspotential). Bei weiterem Potentialanstieg fällt die Stromdichte wieder deutlich ab und schwenkt bei Bereichen des Aktivierungspotentials  $U_{aktiv}$  auf einen konstanten Passivstromwert  $i_{passiv}$  ein, der auch bei weiterer Potentialerhöhung zunächst relativ konstant bleibt.

Den Kurvenbereich zwischen Ruhepotential  $U=O$  und Aktivierungspotential  $U_{aktiv}$  nennt man Aktivbereich. Der Passivbereich beginnt nach  $U_{aktiv}$  in Richtung höherer (edlerer) Potentiale. Der Passivbereich ist dadurch gekennzeichnet, dass ein sehr kleiner Stromfluss zwischen Probenoberfläche und Medium vorliegt, wobei infolge des Passivschichtcharakters der chromoxidreichen Schicht kein messbarer Stoffumsatz über die Passivschicht erfolgt – wohl aber ein Elektronenfluss (Halbleitercharakter der Passivschicht).

Bei weiterer Steigerung der Spannung erreicht man das Ende des Passivbereichs, indem die Stromdichte plötzlich wieder deutlich ansteigt, wobei entweder Lochfraß eintritt (Lf-Potential) oder aber der Eintritt in den Transpassivitätsbereich  $U_{trans}$  (Transpassivitätspotential) erfolgt. Hierbei wird die Passivschicht des Edelstahls entweder an diskreten Stellen durchbrochen (Lf) oder aber vollflächig aufgelöst (Transpassivität). In beiden Fällen erfolgt zunehmend korrosiver Stoffumsatz an der Probenoberfläche.

Praktisches Ziel ist jedenfalls, die Bauteiloberfläche im Betriebseinsatz im Passivbereich zu halten oder in anderen Worten, den Edelstahlbauteil so zu konditionieren, dass im Betriebseinsatz gesichert passive Oberflächenverhältnisse gegeben sind.

Bei temporärem Verlassen des Passivbereichs in den Aktivbereich (unedel) bzw. in den Lochfraß- bzw. Transpassivbereich (edel) setzen Korrosionsprozesse ein, die eine Bauteilschädigung verursachen. Um anhaltende Schädigung zu vermeiden, sind ehest wieder Verhältnisse der Repassivierung anzusteuern, wobei das Repassivierungspotential meist deutlich unterhalb des Lochfraßpotentials bzw. des Transpassivitätspotentials liegt.

### 3. Die Passivschicht

Der morphologische Aufbau und die Dicke der chromoxidreichen Passivschicht der genannten austenitischen Edelstähle wird für praktische Anwendungen/Beurteilungen meist mittels Auger- und ESCA (XPS)-Analyse ermittelt.

Die Auger-Analyse lässt dabei Schichtdicken von 1 – 5 nm ermitteln (Bild 3), während die ESCA-Analyse den strukturellen Aufbau mittels des Cr/Fe-Verhältnisses von 1,5 ... 3:1 errechnen lässt (Bild 4).

Weitere Strukturanalysen der Schicht zeigen den Charakter eines typischen Halbleiters auf, der im Passivzustand eine sehr geringe Ionenleitung (Ionisierungstendenz) bei guter Elektronenleitfähigkeit ausweist.

Der chemisch strukturelle Aufbau ist u.a. von den Wachstumsrandbedingungen beeinflusst. Bei nasssauren Medien stellen sich speziell Doppelschichten mit deckenden  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Molekülen und darunter liegenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Molekülen ein.

Bei Passivwachstumsschichten an trockener Luft können die Deckschichten von Cr-Hydroxid nicht erkannt werden.

Die Passivierung (=Passivschichtausbildung) ist dabei neben reiner und passivierungsfähiger Oberfläche grundsätzlich an ein Sauerstoffangebot gebunden – entweder aus Luft (ca. 48 h), aus sauerstoffhaltigem Deionat (ca. 8 bis 10 h) oder aus oxidierender Säure, wie etwa  $\text{HNO}_3$  (ca. 10 bis 15 min.)

#### 4. Korrosionen/Korrosionswirkungen

Im Gegensatz zu Korrosionseffekten an Baustahl, die in der Regel flächig durch gleichmäßigen Materialabtrag und damit relativ leicht kalkulierbar ablaufen, zeigen speziell austenitische Edelstähle neben flächigem Korrosionsabtrag eine Vielzahl typischer Korrosionsformen, wie etwa

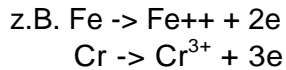
- .) Lochfraßkorrosion
- .) interkristalline Korrosion
- .) Spannungsrisskorrosion (interkristallin und transkristallin)
- .) Kontakt-/Fremdkorrosion
- .) Schwingungskorrosion
- .) Spaltkorrosion

die im Detail wesentlich kritischer und unangenehmer sind als die kalkulierbare flächige bzw. abtragende Korrosion, da die lokalen Korrosionsformen zeitlich teilweise recht rasch und häufig unkontrolliert ablaufen und zu entsprechend überraschendem Bauteilversagen führen können. Die teilweise hohe lokale Korrosionsgeschwindigkeit erklärt sich aus hohen anodischen Korrosionsstromdichten infolge der großen umgebenden kathodischen Fläche. Die einzelnen Wirkmechanismen dieser meist örtlich auftretenden Korrosionsformen sind elektrochemisch auf Basis der Strom-Potentialkurve herleitbar. Dabei ist zu ergänzen, dass bei Schadensfällen in der Praxis häufig Mischformen – etwa Lochfraßkorrosion + Spannungsrisskorrosion – auftreten.

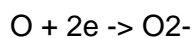
Hinsichtlich der Korrosionsmechanismen folgende Erläuterungen für Lochfraßkorrosion und Spaltkorrosion:

Lochfraßkorrosion:

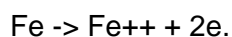
Die Lochfraßkorrosion wird i.a. durch Chloridionen verursacht, wobei diese geeignet sind die Passivschicht in Abhängigkeit von Chloridkonzentration und Systemtemperatur an diskreten Stellen zu perforieren und dabei Legierungsmetalle in Lösung zu bringen:



Prinzipiell ergibt sich hierdurch ein lokales Mikroloch (Pore), in dem sich Metallionen anreichern. Zum Ausgleich der Ladung wandern aus der Lösung negativ geladene Ionen – speziell Cl<sup>-</sup> nach, wodurch sich ein Lokalelement in der Pore bildet mit relativ hohen Konzentrationen an Metall- und Chloridionen. Die gleichzeitig ablaufende Hydratisierung von Metallionen  $\text{Fe}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$  und die entsprechende Bildung von H<sup>+</sup>-Ionen ergeben in dieser Lokalität ein deutlich saures Milieu, wodurch im Verein mit der Sauerstoffabsenz und aggressivem Lokalelektrolyt u.a. eine Repassivierung verhindert wird. Die Intensität der Lochfraßkorrosion ergibt sich auch dadurch, dass die auflösende Anodenfläche sehr klein ist in Bezug auf die umgebende passive Kathodenfläche, auf welcher die kathodische Gegenreaktion zur anodischen Metallauflösung abläuft:

Spaltkorrosion:

Dieser Mechanismus ist der Lochfraßkorrosion sehr ähnlich. Im Spalt erfolgt im Passivzustand eine minimale Metallauflösung:



Der Sauerstoff wird an der Kathode (Spaltumgebung) reduziert  $\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}$  und nimmt in der Konzentration rasch ab, da O<sup>2-</sup> in den Spalt nicht entsprechend nachdiffundieren kann.

Die weitere Metallauflösung im Spalt führt zu einer Anreicherung der Metallkationen, welche z.B. negativ geladene Chloridionen (Anionen) zum Ladungsausgleich in den Spalt nachwandern lassen. Damit sind ähnliche Verhältnisse wie bei der Lochfraßkorrosion gegeben.

Allen Korrosionsformen ist dabei gleich, dass der stabile Passivbereich des Strompotentialbereichs flächig oder an diskreten Lokalstellen verlassen wird, und zerstörende Korrosion eintritt, sofern nicht von außen gesteuerte Repassivierungsmaßnahmen (z.B. Potentialanpassungen) gesetzt werden.

## 5. Beeinflussung des Passivbereichs

Der Passivbereich der austenitischen Edelstahllegierung ist dabei durch eine Reihe von Maßnahmen zu beeinflussen:

- .) Legierungsbestandteile
- .) Legierungsreinheit
- .) Glühbehandlungen
- .) strukturelle Homogenität
- .) spanlose Behandlungen
- .) spanabhebende Behandlungen
- .) Schweißbearbeitungen
- .) Topographie, Morphologie und Energieniveau der Oberfläche
- .) äußere Maßnahmen (Potentialanpassungen)

### 5.1. Legierungsbestandteile (Bild 5):

Erhöhungen von Cr, Mo, Ni reduzieren die Passivierungsstromdichte; Cr verschiebt das Passivierungspotential zu unedleren Werten.

Cr und Mn reduzieren die Passivstromdichte. Cr und Mo verschieben das Lochfraßpotential zu höheren (edleren) Werten.

### 5.2. Legierungsreinheit:

Während flächige Korrosion hiervon weniger beeinflusst wird, ist speziell die Lokalorrosion an diskreten Stellen (Lochfraßkorrosion) durch möglichst reine Schmelzen und dadurch Verringerung von Verunreinigungseinschlüssen an der medienberührten Oberfläche eindeutig zu höheren Potentialen zu verschieben.

### 5.3. Glühbehandlungen (Schweißen):

Fehlerhafte Glühbehandlungen – z.B. Sensibilisierungen durch Diffusionswirkungen etc. – führen lokal zu erheblichen Veränderungen (Verschlechterung) der Strom-Potentialkurve hinsichtlich nahezu aller Kurvenelemente.

Passivierungs- und Passivstromdichte steigen deutlich an, das Passivierungspotential wird höher und das Lf-Potential wird erheblich in unedle Richtung verschoben, wodurch Korrosionsprozesse (interkristalline Korrosion, Lochfraßkorrosion, etc.) erheblich leichter eintreten können.

### 5.4. Topographie, Morphologie und Energieniveau:

Alle Fertigungsprozesse beeinflussen zumindest in der oberflächennahen Materialschicht mehr oder weniger die strukturelle Homogenität wie v.a. die wahre Topographie, die effektive Morphologie und das Energieniveau durch entsprechende Materialspannungen im Kristallsystem der Legierung.

Alle vorgenannten Lokalkorrosionsmechanismen zeigen eine enge Wechselwirkung zu den Topographie-, Morphologie- und Energieniveau-Eigenschaften der Edelstahloberfläche, wobei bekannt ist, dass die am ungestörten Laborblechmaterial ermittelten Strom-Potentialkurven auf der komplett mechanisch bearbeiteten Bauteiloberfläche nicht mehr erreicht werden können. Erhebliche Störungen der Bauteiloberfläche durch die mechanische/ schweißtechnische Bearbeitung lassen plötzlich eindeutig ungünstigere Strompotentialkurvenverhältnisse erscheinen und erklären häufig vollkommen unerwartet eintretendes Korrosionsversagen im Betriebseinsatz. Bei der Materialentscheidung ist deshalb der Umstand zu beachten, dass theoretisch günstige Korrosionswiderstandsverhältnisse am praktisch vollendeten Bauteil (etwa Behälter) sicher nicht mehr vorliegen bzw. nicht mehr voll zu erwarten sind.

Die effektive Minimierung der wahren Topographie der Oberfläche vermeidet Mikroporen (geschlossene Oberfläche) und reduziert das Grenzschichtvolumen an der Oberfläche deutlich. Speziell Mikroporen sind bei Lochfraßrisiken potentielle Gefahrenbereiche.

Die reine austenitische Strukturmorphologie an der Oberfläche vermeidet lösungsfähige Metallsubstrate und reduziert die Passivstromaktivität deutlich.

Die Entfernung von energiespeichernden Materialschichten aus der mechanischen Bearbeitung ergibt Oberflächenzustände mit deutlich reduziertem Energieniveau, was speziell für Risiken der Spannungsrisskorrosion eine deutliche Entschärfung darstellt.

Austenitische Edelstahlbauteile mit Oberflächen mit optimal konditionierter Topographie, Morphologie und Energieniveau lassen sich erfahrungsgemäß nur durch sachgerechtes elektrochemisches Polieren darstellen und ermöglichen neben einer Reihe anderer verfahrenstechnischer Vorteile auch ein merkliches „Ennoblement“ der Oberflächenverhältnisse im Sinne kalkulierbarer Strom-Potentialkurvenverhältnisse:

- .) Reduzierung der Passivierungs- und der Passivstromdichte
- .) Erhöhung des Ruhe-/Gleichgewichtspotentials
- .) Erhöhung des Repassivierungspotentials
- .) deutliche Erhöhung des Lochfraßkorrosionspotentials.

In diesem Sinne erreicht man durch sachgerechtes Elektropolieren und entsprechende Konditionierung tendenziell analoge Verbesserungen, wie mit der Zulegierung entsprechender Veredelungselemente, wie Cr, Ni, Mo bzw. die Absicherung, dass die mittels der ungestörten Materialprobe kalkulierten Korrosionsbeständigkeitsannahmen auch für das komplett erstellte Bauteil mit hinreichender Sicherheit Gültigkeit haben.

Korrosionsrisiken können in jedem Falle sicherer abgeschätzt bzw. meist vermieden werden.

- 5.5. Praktisches Ennoblement durch geeignete Oberflächenbehandlung (Bild 6, 7):  
Bild 6 und 7 zeigen in übersichtlicher Weise, inwieweit spezielle Oberflächenbehandlungen austenitische Edelstahloberflächen nachvollziehbar korrosionstechnisch vergüten lassen bzw. Korrosionsprozesse als Schadensverursacher besser kalkulierbar machen lassen.

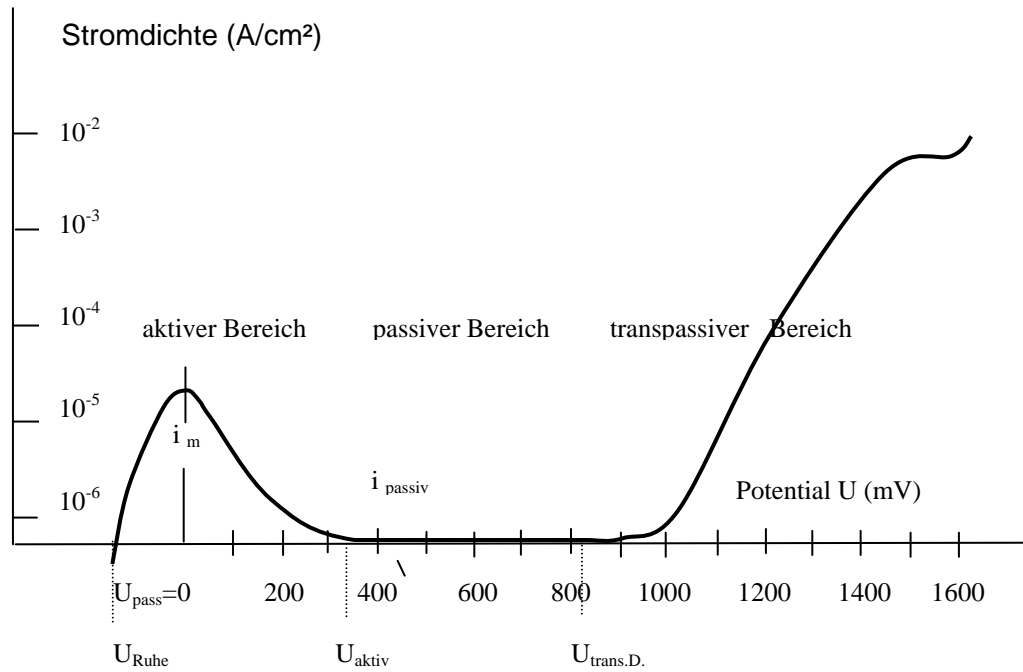
## 6. Zusammenfassung

Darstellung der Korrosionsbeurteilung bei austenitischen Edelstahllegierungen über Strom-Potentialkurven und deren Wechselwirkung mit den typischen Korrosionsformen bei diesen Werkstoffen.

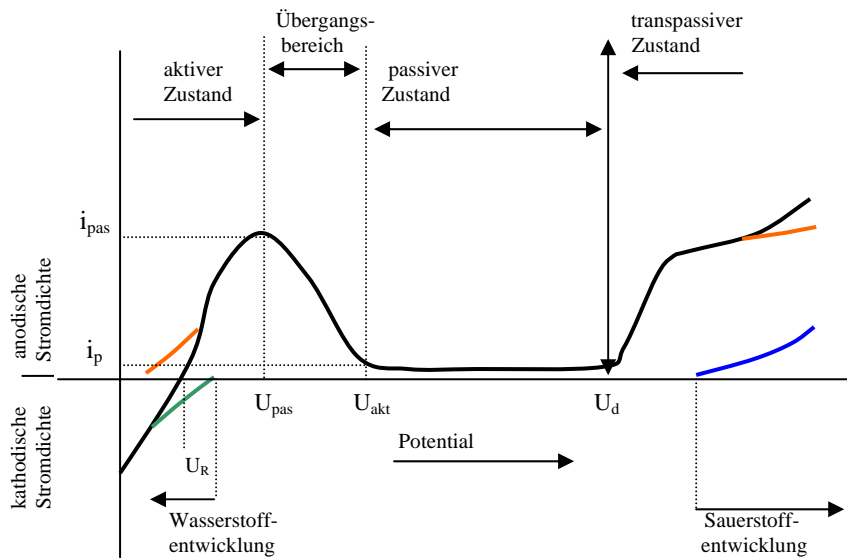
Hinweise auf den Aufbau und den Bildungsmechanismus der chromoxidreichen Passivschicht bei austenitischen Edelstahlwerkstoffen.

Darstellung der prinzipiellen Möglichkeiten des Ennoblements von austenitischen Edelstahllegierungen, im Besonderen durch sachgerechtes elektrochemisches Polieren anhand entsprechender Untersuchungen.

Für weitere Auskünfte stehen wir Ihnen jederzeit gern zur Verfügung



**Bild 1:** Stationäre Stromdichte-Potential-Kurve eines 18/8 Cr-Ni-Stahles in verdünnter Schwefelsäure (S. Lohmeyer, Edelstahl, Expert-Verlag, Band 70, 1981)

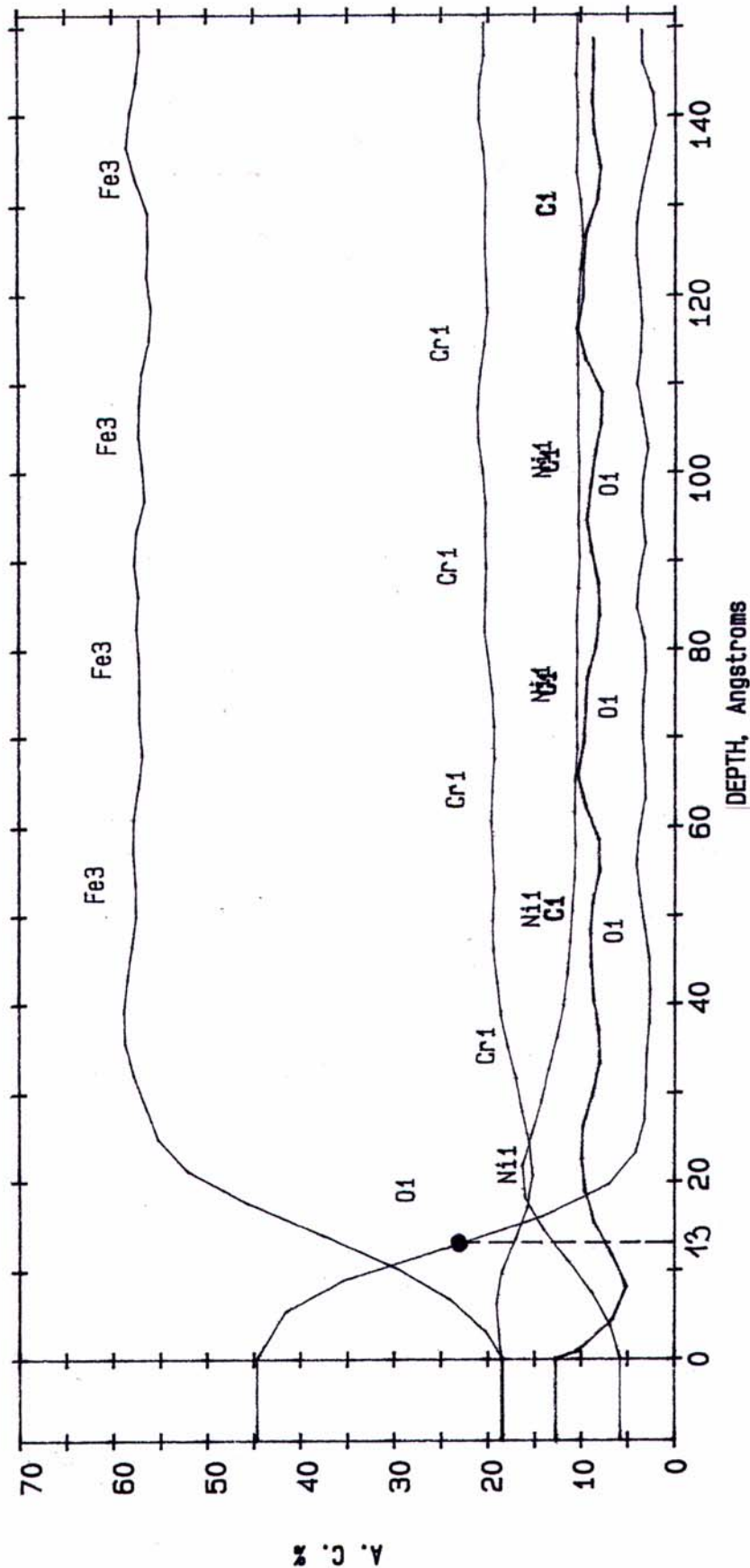


- Summenstromdichte-Potential-Kurve, im äußeren Stromkreis messbar
- anodische Teilstromdichte-Potential-Kurve der Metallauflösung
- kathodische Teilstromdichte-Potential-Kurve der Wasserstoffentwicklung
- anodische Teilstromdichte-Potential-Kurve der Sauerstoffentwicklung

- $U_{pas}$  = Passivierungspotential
- $U_{akt}$  = Aktivierungspotential
- $U_d$  = Durchbruchpotential
- $U_R$  = freies Korrosionspotential
- $i_{pas}$  = Passivierungsstromdichte
- $i_p$  = Passivstromdichte

**Bild 2:** Summen- und Teilstromdichte-Potential-Kurven eines austenitischen 1.4404 in Schwefelsäure (schematisierte Darstellung mit starker Verzerrung der Stromdichte:  $i_p$  ist um mehrere Zehnerpotenzen niedriger als  $i_{pas}$ ) (P. Gümpel, Rostfreie Stähle, Expert-Verlag, Bd. 493; 1996)

AES Depth Profile V/f Continuous 25 Jan 96 Species: Ni1 Region: 5 Area: 1 Sputter Time: 14.70 min  
 File: ES8A.3 Edelstahl; Probe 8A  
 Scale Factor: 0.058 kc/s Offset: 0.000 kc/s Ep: 5.00 kV Ip: 0.0000 UA

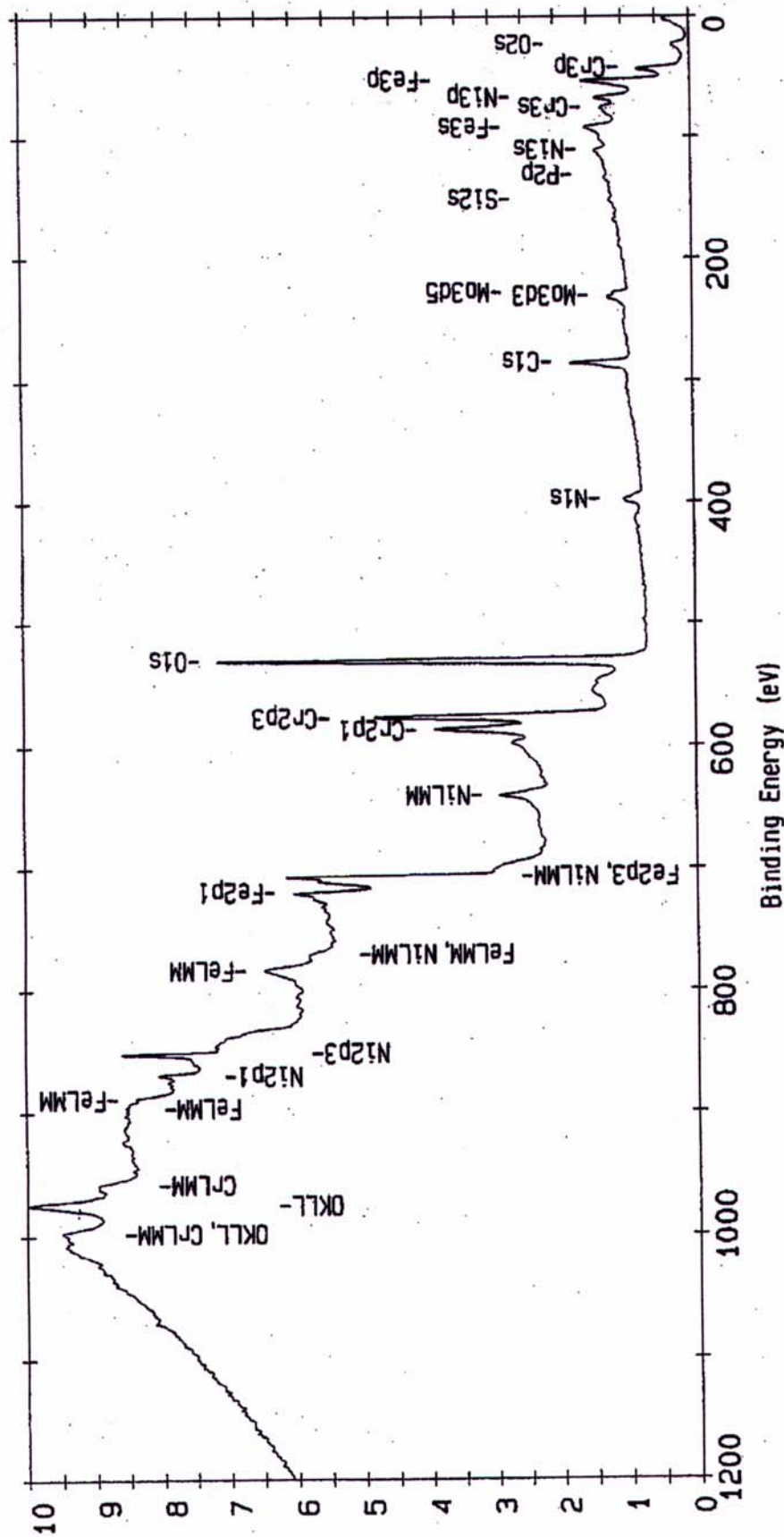


Passivschichtdicke  $s = 1,3 \text{ nm}$

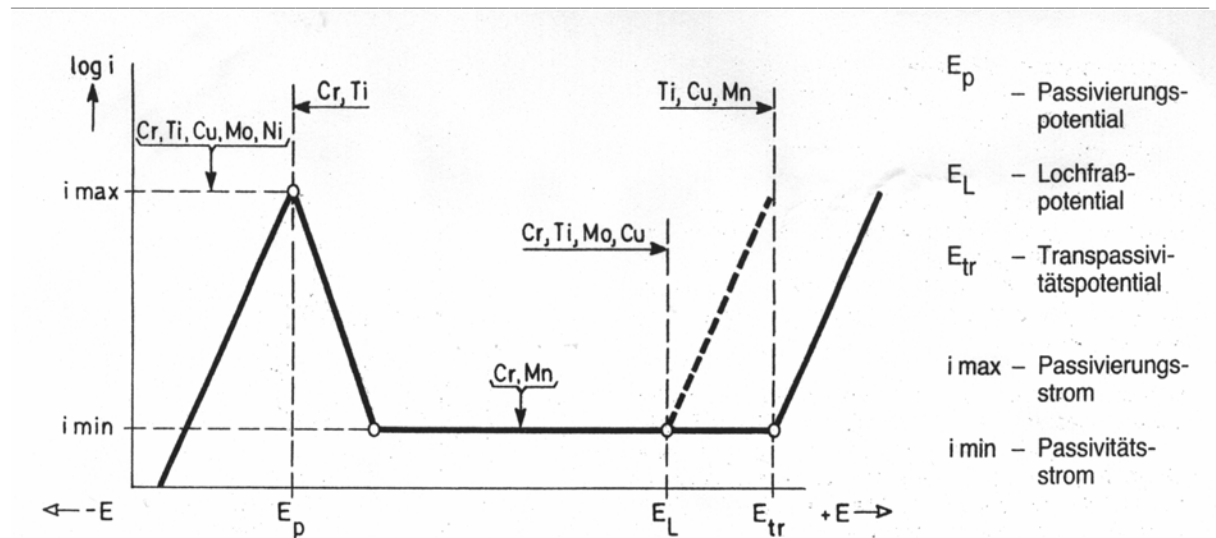
**Bild 3:** AUGER-ANALYSEN-DIAGRAMM

Die Passivschichtdicke wird anhand der halben Sauerstoffpeakhöhe definiert.

ESCA Survey 17 Jan 96 Area: 1 Angle: 65 degrees Acquisition Time: 10.00 min  
 File: \_27\_8E 9.1.96  
 Scale Factor: 24.943 kc/s Offset: 3.464 kc/s Pass Energy: 117.400 eV Aperture: 4 Al 200 W



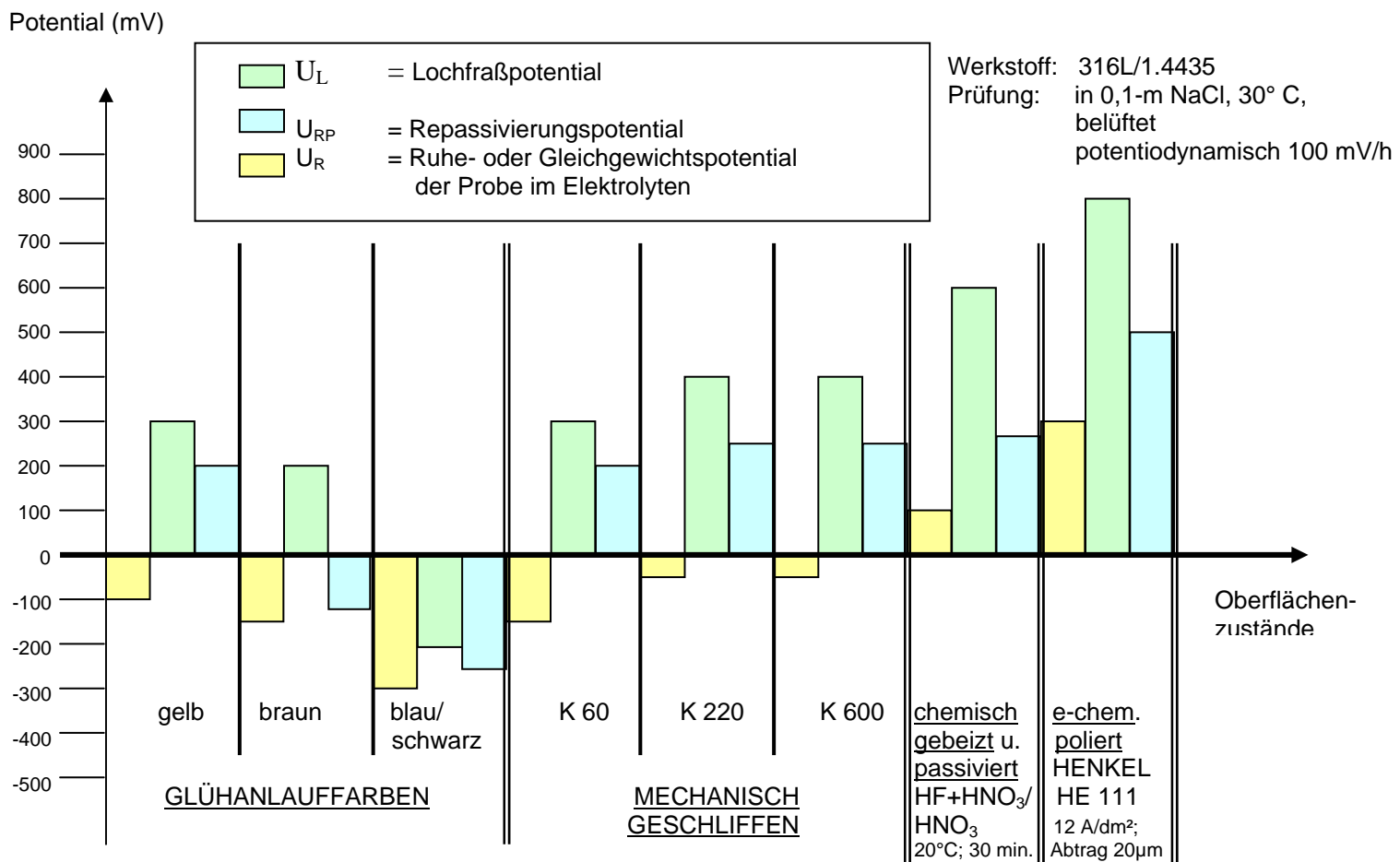
**Bild 4:** ESCA-ANALYSEN-DIAGRAMM  
 Ermittlung des Cr/Fe-Verhältnisses durch Integration der zugehörigen Peakflächen.  
 Hier Cr/Fe = 3 : 1



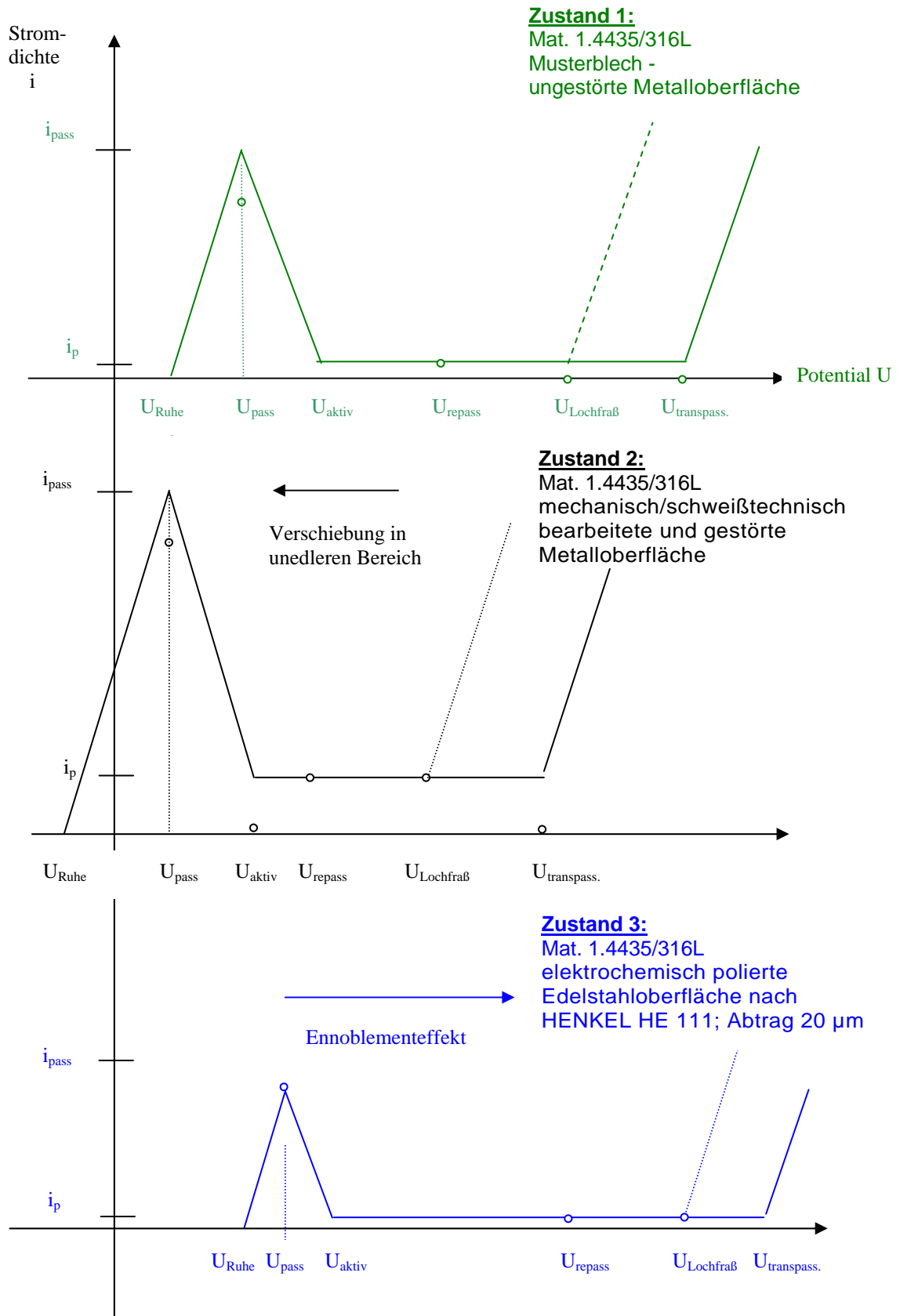
**Bild 5:** Einfluss der Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit am Beispiel einer Stromdichte-Potential-Kurve.

-> = Durch Erhöhung des genannten Elements erfolgt Beeinflussung in der dargestellten Richtung.

(Edelstahl-Rostfrei; Eigenschaften, Verwendung; Düsseldorf 1982)



**Bild 6:** Praktisches Ennoblement der Edelstahlöberflächen durch geeignete Oberflächenbehandlungen; Lochfraßbeständigkeit von Werkstoff 316L in Abhängigkeit von der Oberflächenqualität; (VAL, Linz/Henkel; 1988)



**Bild 7:** Darstellung des Ennoblements durch sachgerechte Oberflächenbehandlung am fertigen Bauteil

# Technical Bulletin

## Procedures for the treatment of metal surfaces

- ▶ Electrochemical polishing
- ▶ Electrochemical and chemical deburring
- ▶ Chemical polishing
- ▶ Chemical pickling
- ▶ Passivation
- ▶ Derouging and professional repassivation

All services can be carried out on the premises of the customer

## Development and supply of

- ▶ chemicals for pickling, electropolishing and passivation of metal surfaces
- ▶ chemicals for derouging and repassivation of stainless steel surfaces
- ▶ turnkey constructions/equipments for the chemical and electrochemical surface treatment of metals

## Technical consultation

- ▶ for the surface treatment of
  - Stainless steel (i.e. 1.4435 / 1.4404 / 316l, 1.4539 / 904l, etc.)
  - Nickel and Nickel Alloys (i.e. Alloy 59, Hastelloy, Inconel)
  - Aluminium
  - Copper
  - Niobium
  - Titanium
  - Zirkonium
  - C-steel
- ▶ for apparatus, tubes and fittings in the food, beverage, chemical, cosmetic and pharmaceutical industries, bio and medical technology, plant, refrigeration and heat technology
- ▶ for surface treatment specifications for apparatus and tube systems
- ▶ concerning corrosion of stainless steel

## Further services

- ▶ Colouring of stainless steel
- ▶ Clean room treatment
- ▶ Waste water technology
- ▶ Research & Development

**We are member of VDMA, EHEDG und ISPE**

For further information please contact us

[info@henkel-epol.com](mailto:info@henkel-epol.com)  
[www.henkel-epol.com](http://www.henkel-epol.com)

Certified according to EN ISO 9001:1994  
(Audit, Report No. 70004371).  
Certificate-Registration-No. 12 100 13688 TMS



HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik  
GmbH & Co. KG  
Stoissmühle 2  
A – 3830 Waidhofen / Thaya  
Tel : + 43 (0) 28 42 / 543 31 - 0\*  
Fax : + 43 (0) 28 42 / 543 31 - 30  
[info@henkel-epol.at](mailto:info@henkel-epol.at)  
[www.henkel-epol.com](http://www.henkel-epol.com)

HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik  
GmbH & Co. KG  
An der Autobahn 12  
D – 19306 Neustadt-Glewe  
Tel : + 49 (0) 387 57 / 66 - 0\*  
Fax : + 49 (0) 387 57 / 66 - 122  
[info@henkel-epol.com](mailto:info@henkel-epol.com)  
[www.henkel-epol.com](http://www.henkel-epol.com)

HENKEL Kémiai és Elektrokémiai  
Felületkezelő Kft  
H – 9172 Györzámoly, Központi Major  
Tel : + 36 (0) 96 / 352 - 035  
Fax : + 36 (0) 96 / 585 - 035  
[info@henkel-epol.hu](mailto:info@henkel-epol.hu)  
[www.henkel-epol.com](http://www.henkel-epol.com)

*The component's  
value is assured  
by its surface*

