

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.

DARSTELLUNG DER CHEMISCH-PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN IM VERGLEICH ZU DEN FUNKTIONALEN VERHALTENSMUSTERN VON UNTERSCHIEDLICH GEFERTIGTEN EDELSTAHLLOBERFLÄCHEN IM PHARMA-ANWENDUNGSBEREICH

Aufsatz Nr. 53 / Rev. 00

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

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



DARSTELLUNG DER CHEMISCH-PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN IM VERGLEICH ZU DEN FUNKTIONALEN VERHALTENSMUSTERN VON UNTERSCHIEDLICH GEFERTIGTEN EDELSTAHL OBERFLÄCHEN IM PHARMA-ANWENDUNGSBEREICH

1. Einleitung:

Speziell im Bereich von Edelstahlrohrhalbzeugen der Legierungsqualitäten DIN 1.4404, 1.4435 bzw. AISI 316L werden für den Anwender im industriellen Bereich des pharmazeutischen/lebensmitteltechnischen Apparatefeldes am Markt unterschiedliche Oberflächenqualitäten angeboten. Diese reichen erfahrungsgemäß von der gezogenen Qualität über die walzblank, gegläute und gebeizte Qualität bis zu mechanisch geschliffenen sowie zur elektro-chemisch polierten Ausführung der Oberfläche. Als Auswahlkriterium wird dabei meist die Angabe des Rauheitswertes (z.B. Ra) verwendet. Erfahrungen im betrieblichen Apparatebau wie im Anlagenbetrieb haben gezeigt, dass das simple Vergleichsmerkmal der Rauheit bei weitem nicht ausreichend ist, den anwendungsorientierten Charakter der Oberflächenausführung für die diversen Anwendungsbereiche in der Betriebspraxis befriedigend zu beschreiben, sodass es bei Installationen wie im Betriebsablauf häufig zu technischen Beanstandungen/Problemen kommt.

Die Oberflächenausführung mb (metallblank) bzw. ba (bright annealed) entspricht dabei in vielen Fällen dem typischen Zustand einer finalen mechanischen Oberflächenbehandlung der Innenoberfläche von Edelstahlrohren und stellt alleine aus der Preissicht eine zunächst interessante Ausführungsvariante dar, ohne auf die Risiken dieser technisch kaum definierbaren Oberflächenausführung einzugehen.

Bei nahtlosen Rohren wird die Ausführung der (Innen-)oberfläche meist durch einen finalen Lösungsglühprozess in reduzierender H₂-Atmosphäre nach dem letzten Kaltziehprozess erzielt, wobei vor dem Glühen sorgsam zu entfetten ist.

Bei längsnahtgeschweißten Rohren entsteht die mb-Ausführung ebenfalls meist durch einen finalen Lösungsglühprozess, wobei nach dem Glühen in Luftatmosphäre noch ein Beizprozess anzuschließen ist.

Speziell bei Rohren größerer Durchmesser wird sodann die Innenoberfläche häufig noch durch mechanisches Schleifen oder Honen nachgearbeitet.

All diesen Oberflächenfinalbehandlungen ist gemeinsam, dass vorhandene Defekte infolge Prüfzugänglichkeit auf der Oberfläche nicht sofort erkannt werden (können) und diese dann erst auf der Baustelle bei der Installation (im Rahmen von Ablängungen bzw. bei Schweißproblemen) oder aber nach Wochen oder Monaten im Betrieb (durch Defektverschärfungen bzw. Korrosionsfolgen) erkannt bzw. akut werden, wodurch in der Regel erhebliche Kostenfolgen entstehen können. Ziel ist es u.a. auf diese Risiken im betrieblichen Einsatz im Detail einzugehen bzw. entsprechende Alternativen aufzuzeigen.

Anhand der Fertigungsstufen von Edelstahlrohren (nahtlos sowie geschweißt) soll versucht werden, die chemisch-physikalischen Eigenschaften verschiedener signifikanter Oberflächenherstellungsverfahren detailliert zu beschreiben und die funktionalen Eigenschaften dieser jeweiligen Ausführung der Oberflächen anhand der bekannten Analyseverfahren abzuschätzen.

Die Beurteilung der jeweiligen Oberflächenausführungsqualitäten erfolgt nach den bekannten Gesichtspunkten

- .) *wahre Topographie*
- .) *wahre Morphologie*
- .) *Energieniveau.*

2. Rohrherstellungsverfahren:

Hierbei unterscheidet man in der Regel zwischen längsnahtgeschweißten Rohren und nahtlosen Rohren. Eine typische Hybridstellung nimmt dabei die Kombiform eines längsnahtgeschweißten und hernach kaltnachgezogenen Rohres ein, das eine erprobte technische/ wirtschaftliche Optimierungsvariante v.a. bei größeren Rohrdurchmessern ab 40 mm darstellt.

2.1. längsnahtgeschweißte Rohre (DIN 17455/57):

Ausgangsmaterial ist bei dieser Herstellungsvariante ein gespaltenes Kaltband der Oberflächenqualität IIIc oder III d.

Nach der symmetrischen plastischen Aufbiegung in die geöffnete Rohrform wird das Rohr Zusatzlos endlos längsnahtgeschweißt.

Nach dem Längsnahtschweißprozess erfolgt eine kontrolliert kontinuierliche Abkühlung (Abschreckung) des Nahtbereiches bzw. des Rohres und allenfalls ein Glattwalzprozess der Innennaht.

Nach Ablängung der Rohre in üblicherweise 6 m-Stangen werden die Rohre lösungs-geglüht. Dieser Prozeß erfolgt entweder im Durchlaufofen unter inerter Atmosphäre oder aber reduzierender Atmosphäre (H_2) oder mittels Induktionsverfahren (meist in Luftatmosphäre). Durch das Lösungsglühen in Luftatmosphäre erfährt die Rohroberfläche eine verstärkte Eisenoxidation (Anlauffarben bzw. Zunderbildung), die durch ein nachfolgendes sachgerechtes Beizen entfernt werden muss.

Einen weiteren Schritt, die Innenrohroberfläche zu bearbeiten, stellt ein mechanischer Schliff (K 180 ... 400) oder aber ein Honprozess dar.

Als abschließender Arbeitsschritt zur Verbesserung der Innenrohroberfläche ist das finale Beizen/Passivieren oder aber das elektrochemische Polieren mit einem spezifizierten Materialabtrag zu empfehlen.

Längsnahtgeschweißte Edelstahlrohre in mb-Oberflächenausführung zeigen im Rahmen mehrjähriger Prüfbeobachtung häufig folgende typische Defektprobleme auf der Rohrinneoberfläche:

	Defektart	Ursache	Folge/Risiko
2.1.1	grau-grünliche Oxidhaut	Glühung bei Luftleck in Anlage oder Glühen nasser Rohre	Bildung von Eisenoxiden; beschränktes Korrosionsverhalten
2.1.2.	lokale Bereiche mit Chromcarbid	Glühung von nicht ausreichend entfetteten Oberflächen	strukturelle Defekte mit stark beschränktem Korrosionsverhalten
2.1.3.	Oberflächengrate bzw. – flitter bzw. Dopplungen	Überwalzen von größeren Rauheiten bzw. Überwalzen von Metallpartikeln/Spänen (Blechwalzdefekte)	lokale Keim- und Partikelfalle für Ad-/Desorption; Reinigungsproblematik; vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.4.	Riefen mit Fremdverunreinigungen	Blechdefekte vom Walzen oder vom Spalten	lokal verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.1.5.	eingetrocknete Spülreste als Restverunreinigungen	Spülfehler	verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.1.6.	Schweißnahtdefekte wie Nahtporen bzw. Einbrände links + rechts der Wurzelraupe	Schweißfehler bzw. Nachbehandlungsfehler	verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.1.7.	Beiz-/Ätzringe vom Beizen	Spülfehler	vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.8.	Oxidreste nach dem Beizen	nicht ausreichende Beiz-/Reinigungsoperation	stark vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.9.	lokale Korrosionen nach Schleif- bzw. Honbearbeitungen	Eintragung von Fremdferriten bzw. unvollständige Entfernung derer durch die mechanische Bearbeitung	stark vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.10	Oberflächenbereiche mit „frostiger“ Struktur	Glühfehler/Abkühlfehler	stark reduziertes Korrosionsverhalten
2.1.11	Oberflächen mit sensibler Oberfläche	Glühfehler/Abkühlfehler	stark reduziertes Korrosionsverhalten

2.2 Nahtlose Rohre (DIN 17456/58):

Ausgangszustand für nahtlose Rohre sind im allgemeinen dickwandige „Hollows“, die aus dem erschmolzenen, stranggepressten/gezogenen Material durch mechanisches Drehen vorbereitet werden.

Die ersten Reduktionsschritte (Verlängerung der Hollows durch Reduktion der Wanddicke) erfolgen dabei im allgemeinen durch einen bzw. mehrere Warmziehprozesse; weitere Reduzierungen mit definierten Umformgraden durch Kaltpilgerprozesse, wobei zwischen-stufige Entfettungs- und Glühprozesse zu beachten sind.

Feinere Reduktionsschritte erfolgen sodann durch exakt gestufte Stangen- bzw. Stopfenzüge im Kaltumformbereich, wobei entsprechende Ziehmittel auf organischer/anorganischer Basis Verwendung finden. Je nach Anzahl der Reduzierungsstufen werden auch hierbei zwischenzeitliche Entfettungs- und Glühstufen eingeschoben, wobei vor allem bei Rohren < 80 mm Durchmesser in der Regel Durchlauföfen mit reduzierender Atmosphäre Verwendung finden.

Die weiteren Bearbeitungsstufen der kalt gezogenen Oberflächenqualität sind je nach Spezifikation analog 2.1. mechanischer Schliff, Honen, Beizen/Passivieren bzw. Elektropolieren.

Nahtlose Edelstahlrohre in mb-Oberflächenausführung (kaltgezogen und final reduzierend in H₂-Atmosphäre geglüht) zeigen im Rahmen langjähriger Prüfbeobachtungen häufig folgende typische und wiederkehrende Defektprobleme auf der Rohrinnenoberfläche.

	Defektart	Ursache	Folge/Risiko
2.2.1.	grau-grünliche Oxidhaut	Glühung bei Luftleck in Anlage oder Glühen nasser Rohre	Bildung von Eisenoxiden; beschränktes Korrosionsverhalten
2.2.2.	lokale Bereiche mit Chromcarbid	Glühung von nicht ausreichend entfetteten Oberflächen	strukturelle Defekte mit stark beschränktem Korrosionsverhalten
2.2.3.	Oberflächengrate bzw. – flitter bzw. Dopplungen	Überziehen von größeren Rauheiten bzw. Überziehen von Metallpartikeln/Spänen	lokale Keim- und Partikelfalle für Ad-/Desorption; Reinigungsproblematik; vermindertes Korrosionsverhalten
2.2.4.	Ziehriefen bzw. Porenriefen mit Fremdverunreinigungen	Ziehrückstände	verschlechtertes Reinigungs- und Partikelverhalten
2.2.5.	eingetrocknete Spülreste als Restverunreinigungen	Spülfehler	verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.2.6.	Deformationsrisse vom Kaltziehprozess	Ziehverfahren/Umfarmgrad	verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.2.7.	Beiz-/Ätzringe vom Beizen	Spülfehler	vermindertes Korrosionsverhalten
2.2.8.	Oberflächenbereiche mit „frostiger“ Struktur	Glühfehler/Abkühlfehler	stark reduziertes Korrosionsverhalten
2.2.9.	Oberflächen mit sensibilisierter Oberfläche	Glühfehler	stark reduziertes Korrosionsverhalten

Die Zusammenstellung der typischen Defekte in sogenannten metallblanken Rohren basiert im wesentlichen auf bekannten Reklamationen von Baustellenprüfungen bzw. referierten Problemen aus dem Betriebsalltag.

Allen beschriebenen Defekten ist dabei gemeinsam, dass es äußerst schwierig und problematisch bzw. kostenintensiv ist, die Defekte im Rahmen von üblichen bzw. erweiterten Stichprobenprüfungen bei den Rohralbzeugen zu erkennen. Diese Prüfungen können allenfalls videoskopisch erfolgen, wobei die Erkennbarkeit der Defekte entsprechende Erfahrung voraussetzt.

Die Zusammenstellung von häufig auftretenden Defekten bei Edelstahlrohren 316L in der Oberflächenausführung mb zeigt, dass diese Problematik nicht unbedingt an der Art und dem Umfang der Warenprüfung liegt, sondern einfach daran, dass diese Defekte häufig nur mittels komplizierter und teurer Verfahren festgestellt werden können.

Für den betrieblichen Einsatz sind diese Rohre jedoch nur bedingt verwendbar und stellen oft nicht unerhebliche Risiken dar.

Dabei ist zu ergänzen, dass eine finale elektrochemische Reinigung bzw. eine Elektropolierung, die genannten Fehler sichtbar macht bzw. beseitigt, und die anschließende visuelle Kontrolle die defekten Rohre relativ einfach aussondern lässt.

3. Beurteilungskriterien der Edelstahloberfläche:

Langjährige Erfahrungen haben gezeigt, dass die unterteilende Beurteilung nach

- .) *wahrer Topographie*
- .) *wahrer Morphologie*
- .) *Energieniveau*

umfangreiche Auskünfte über die Oberflächenausführung liefert und im besonderen die Möglichkeit ergibt, recht brauchbare und reproduzierbare Prognosen für das Funktionalverhalten in der praktischen Anwendung im Betriebseinsatz zu stellen.

Die wahre Topographie geht dabei bei der Beschreibung der Oberfläche weit über die beschränkte Aussagemöglichkeit der diversen Rauheitswerte (Ra, Rz, Rm, etc.) hinaus und beschäftigt sich neben den Hüllkurven der Rauheitsmessung anhand der REM bzw. der Tunnel-REM auch mit der Topographie der Untiefen im oberflächennahen Bereich (Mikro-falten, Kavernen, etc.). Erst diese Betrachtung der Topographie vermag Unterschiede der Belegungsneigung, der Adsorption, der Kontaminationsneigung, des Reinigungsverhaltens, etc. zu erklären.

Die wahre Morphologiebetrachtung einer Edelstahloberfläche berücksichtigt alle Abweichungen von der ungestörten, reinen Legierungsform bzw. der reinen Passivschicht. Dabei ist zu beachten, dass die Morphologiebetrachtung sowohl die chemischen Elementebestandteile wie auch die Ordnungsform dieser Elemente beurteilt.

Jegliche Verunreinigungen auf der Oberfläche sowie in den oberflächennahen Schichten aufgrund materialeigener Verunreinigungen wie struktureller Deviationen durch Bearbeitungsprozesse wie auch fremder Kontaminationen wie Schleifkörner, Strahlmittel, etc. werden mittels ESCA, Auger, EDX/REM detektiert und beurteilt. Auch die Oberflächenstruktur (kristallin bzw. amorph) wird durch REM-Betrachtungen ersichtlich.

Die Betrachtung des an der Oberfläche vorliegenden Energieniveaus führt rasch zu der Erkenntnis, dass die ungestörte Legierung ein charakteristisches materialspezifisches Minimum der Oberflächenenergie (-spannung) aufweist und jegliche mechanische Bearbeitungen Energien in Form plastischer Deformationen zurücklassen, welche neben der Entropiespeicherung durch Gitterfehler einer merklichen Energiespeicherung (Energieelastizität) entsprechen und die Oberflächenspannung entsprechend erhöhen. Dieser Umstand ist insbesondere für die Erklärung vom Reinigungsverhalten, der Belagsneigung, der Ad-/Desorption, etc. von fundamentaler Bedeutung.

4. Beurteilung von diversen Edelstahloberflächen:

4.1. Kaltgewalzte Blechoberfläche IIIc/III d; geglüht und gebeizt: (mb-Qualität)

4.1.1. Wahre Topographie:

Die Messung des Ra-Wertes mit $l_t = 4,8$ mm zeigt Werte von ca. 0,35... 0,45 μm .

Die Prüfung mittels REM (1.000 ... 5.000 fach) zeigt eine relativ gleichmäßige Oberfläche mit plattgewalzten Tafelbergen neben entsprechenden Tälern (Furchen), die bei der Ra-Messung nicht in der Tiefe erreicht werden konnten. Die wahre Oberfläche als relative Größe zur projizierende Oberfläche wurde im Mittel bei 10 ... 12 x ermittelt. Die Oberflächenstruktur zeigt dabei eine Mischform von kristallinen und amorphen Bereichen.

4.1.2 Wahre Morphologie:

Die ESCA-Analyse der Oberfläche zeigt ein Cr/Fe-Verhältnis von ca. 1,1 : 1 ... 1.2 : 1.

Die Auger-Analyse zeigt eine Passivschichtdicke von 0,8 ... 1,2 nm.

Die EDX-Analyse zeigt, dass eine ganze Reihe von materialeigenen Fremdstoffen (vorwiegend Fe-Oxide) auf der Oberfläche vorzufinden sind.

Die Strukturanalyse nach Wulff zeigt, dass durch den Walzprozeß gefügedeformierte Strukturen vorliegen, die durch den finalen Lösungsglühprozeß nicht zur Gänze egalisiert werden konnten. Diese Defekte reichen in eine Tiefe von ca. 5 ... 7 μm .

4.1.3 Energieniveau:

Vergleichsmessungen über den Tropfenrandwinkel von reinem Wasser (5 $\text{M}\Omega\text{cm}$) zeigen eine erhöhte Oberflächenspannung von ca. 1,5 x der reinen Legierung im ungestörten Oberflächenzustand.

Oberflächenzustand		Wahre Topographie		wahre Morphologie				Energie- niveau Ober- flächen- spannung
		Ra (µm)	REM/ Entgasung	ESCA Cr/Fe	Auger S	EDX	Wulff (µm)	
4.2.	längsgeschweißtes Rohr – ungeglüht							
	Blechfläche	0,40...0,50	10...15 Struktur: amorph/ kristallin	1,2... 1,1:1	1 nm	FeO- Anteile	7...10	1,8 x
	Schweißnaht	-	50...150 Struktur: amorph/ kristallin	0,3:1	Fe- Oxide	Fe-Oxide	Gussgefüge mit δ-Fe	2 x
4.3.	längsgeschweißtes Rohr – geglüht in H ₂ - Atmosphäre							
	Blechfläche	0,4...0,5	10...15 Struktur: amorph/ kristallin	1,1 ... 1,2:1	1 nm	Spuren an SiO Al ₂ O ₃ Fe	7...10	1,5 x
	Schweißnaht	-	50...150 Struktur: amorph/ kristallin	1,2:1	1 nm		Gussgefüge	1,5 x
4.4.	längsgeschweißtes Rohr – geglüht und gebeizt							
	Blechfläche	0,5...0,6	12...16 Struktur: vorwiegend kristallin	1,2:1	1,2 nm	SiO ₂ Al ₂ O ₃ als	4...5	1,5 x
	Schweißnaht	-	50...150 Struktur: vorwiegend kristallin	1,2:1	1,2 nm	Verunrei- nigungen der Legie- rung	Gussgefüge	1,5 x

4.5.	längsgeschweißtes Rohr – innen geschliffen auf K 120							
	Blechfläche	0,7...0,8	15...17 Struktur: amorph	1,1 ... 1,2:1	1 nm	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe, FeO	10...15	2,0 x
	Schweißnaht	0,7...0,8	15...17 Struktur: amorph	1,1 ... 1,2:1	1 nm	als Fremd- verunrei- nungen	10...15	2,0 x
4.6.	längsnahtgeschweißtes Rohr – innen geschliffen auf K 240							
	Blechfläche	0,3...0,4	16...18 Struktur: amorph	1,0:1	< 1 nm	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe, FeO	12...20	2,0 x
	Schweißnaht	0,3...0,4	16...18 Struktur: amorph	1,0:1	< 1 nm	als Fremd- verunrei- nungen	12...20	2,0 x
4.7.	längsgeschweißtes Rohr – innen gehont entspr. K360							
	Blechfläche	0,2...0,4	12...15 Struktur: amorph	1:1	< 1 nm	CWS SiO ₂ Al ₂ O ₃	5...8	2,0 x
	Schweißnaht	0,2...0,4	12...15 Struktur: amorph	1:1	< 1 nm	Fe, FeO als Fremd- verunrei- nungen	5...8	2,0 x

4.8.	längsgeschweißtes Rohr – innen nach schleifen K240 /honen K360, e-chem. poliert auf ca. 20 ym Abtrag Blechfläche Schweißnaht	0,1...0,2	4...5 Struktur: kristallin	>1,5:1	> 2 nm	keine – allenfalls Legie- rungsver- unreini- gungen	0	ca. 1,0 x
		0,2...0,3	4...6 Struktur: kristallin	>1,5:1	> 2 nm		0	ca. 1,0 x
4.9.	gezogenes Rohr – ungeglüht	0,3...0,35	8...10 Struktur: amorph	1,2:1	1,2 nm	CWS Fe FeO Al ₂ O ₃ SiO ₂	5...8	2,0 x
4.10	gezogenes Rohr – geglüht in inerter Atmosphäre	0,35...0,40	8...10 Struktur: amorph	1,2:1	1,2 nm	SiO ₂ Fe Al ₂ O ₃	5...8	1,5 x
4.11	gezogenes Rohr – innen geschliffen K 280	0,15...0,25	10...15 Struktur: amorph	1:1	<1,0 nm	Al ₂ O ₃ SiO ₂ Fe, FeO als Fremd- verunrei- nigungen	7...10	2,0 x
4.12	gezogenes Rohr – innen elektroliert auf ca. 20 ym Abtrag	0,1...0,15	4...6 Struktur: kristallin	>1,5:1	>2,0 nm	keine – allenfalls Legie- rungsver- unreini- gungen	0	ca. 1,0 x
4.13	gezogenes Rohr – innen elektroliert auf ca. 5 ym Abtrag	0,15...0,2	7...10 Struktur: kristallin	1,3...1,4	1,5..2, 0	Spuren SiO ₂ Al ₂ O ₃	2...4	ca. 1,2...1,5

Die Zusammenstellung der referierten Ergebnisse erfolgte auf Basis einer Vielzahl von eigenen Messungen sowie Daten aus einschlägiger Literatur zu diesem Thema, wobei eine Reihe von Werten zur Übersicht entsprechend gemittelt wurden.

5. Interpretation:

Die Zusammenstellung unter 4.1. – 4.13 zeigt, dass die verschiedenen Oberflächenbehandlungsmethoden spanlos (Walzen, Ziehen) bzw. spanabhebend (Schleifen, Honen) durchaus Rauheiten erzielen lassen, die der elektrochemischen Bearbeitung (je nach Vorbehandlungszustand) entsprechen und insohin von **scheinbar** gleichwertigen Verfahren gesprochen werden kann.

Erst die Betrachtung der weiteren Unterscheidungskriterien zeigt erhebliche Eigenschaftsunterschiede der spanlosen/spanabhebenden Oberflächenmerkmale im Vergleich zu geätzten bzw. vor allem zu elektrochemisch polierten Oberflächen. Speziell diese Unterschiede erklären jedoch das deutlich unterschiedliche Verhalten der Oberflächenzustände im praktischen Betriebsablauf betreffend:

- .) *Korrosionsverhalten*
- .) *Reinigungs-/Hygieneverhalten*
- .) *Kontamination/Dekontamination*
- .) *Adsorption/Desorption*
- .) *Partikelgeneration*
- .) *Nachgasungsverhalten, etc.,*

wobei elektropolierte Oberflächen ohne jeden Zweifel erheblich bessere Eigenschaftsmerkmale aufweisen.

In diesem Zusammenhang ist es auch anschaulich möglich, anhand der physikalischen/chemischen Daten aus 4.1. ... 4.13. das Eigenschaftsverhalten betreffend der betrieblich relevanten Kriterien abzuschätzen bzw. zu prognostizieren, was für den Konstrukteur von sensiblen Anlagebauteilen in der Pharmazie, etc. von wertvoller Bedeutung ist.

6. Schlussbemerkung:

Die gewählte Darstellung von wissenschaftlich fundierten Eigenschaftsgrößen von Edelstahloberflächen Qualität 316 L (1.4404/1.4435) ermöglicht es in anschaulicher Weise, die für den ungestörten Anlagenbetrieb relevanten Verhaltensformen der medienberührenden Edelstahloberfläche abzuschätzen und gezielt einzusetzen.

Im Vergleich zu mb-Oberflächen ist dabei noch zu ergänzen, dass die elektropolierte Oberfläche in der Regel durch die mechanische Bearbeitung verursachte bzw. verborgene/kaschierte Oberflächendefekte sichtbar und bei der Ausgangsprüfung eindeutig erkennbar macht, wodurch Probleme im praktischen Anlagenbetrieb gesichert vermieden werden können.

Für weitere Auskünfte stehen wir Ihnen gern zur Verfügung

DARSTELLUNG DER CHEMISCH-PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN IM VERGLEICH ZU DEN FUNKTIONALEN VERHALTENSMUSTERN VON UNTERSCHIEDLICH GEFERTIGTEN EDELSTAHL OBERFLÄCHEN IM PHARMA-ANWENDUNGSBEREICH

1. Einleitung:

Speziell im Bereich von Edelstahlrohrhalbzeugen der Legierungsqualitäten DIN 1.4404, 1.4435 bzw. AISI 316L werden für den Anwender im industriellen Bereich des pharmazeutischen/lebensmitteltechnischen Apparatefeldes am Markt unterschiedliche Oberflächenqualitäten angeboten. Diese reichen erfahrungsgemäß von der gezogenen Qualität über die walzblank, gegläht und gebeizte Qualität bis zu mechanisch geschliffenen sowie zur elektro-chemisch polierten Ausführung der Oberfläche. Als Auswahlkriterium wird dabei meist die Angabe des Rauheitswertes (z.B. Ra) verwendet. Erfahrungen im betrieblichen Apparatebau wie im Anlagenbetrieb haben gezeigt, dass das simple Vergleichsmerkmal der Rauheit bei weitem nicht ausreichend ist, den anwendungsorientierten Charakter der Oberflächenausführung für die diversen Anwendungsbereiche in der Betriebspraxis befriedigend zu beschreiben, sodass es bei Installationen wie im Betriebsablauf häufig zu technischen Beanstandungen/Problemen kommt.

Die Oberflächenausführung mb (metallblank) bzw. ba (bright annealed) entspricht dabei in vielen Fällen dem typischen Zustand einer finalen mechanischen Oberflächenbehandlung der Innenoberfläche von Edelstahlrohren und stellt alleine aus der Preissicht eine zunächst interessante Ausführungsvariante dar, ohne auf die Risiken dieser technisch kaum definierbaren Oberflächenausführung einzugehen.

Bei nahtlosen Rohren wird die Ausführung der (Innen-)oberfläche meist durch einen finalen Lösungsglühprozess in reduzierender H₂-Atmosphäre nach dem letzten Kaltziehprozess erzielt, wobei vor dem Glühen sorgsam zu entfetten ist.

Bei längsnahtgeschweißten Rohren entsteht die mb-Ausführung ebenfalls meist durch einen finalen Lösungsglühprozess, wobei nach dem Glühen in Luftatmosphäre noch ein Beizprozess anzuschließen ist.

Speziell bei Rohren größerer Durchmesser wird sodann die Innenoberfläche häufig noch durch mechanisches Schleifen oder Honen nachgearbeitet.

All diesen Oberflächenfinalbehandlungen ist gemeinsam, dass vorhandene Defekte infolge Prüfzugänglichkeit auf der Oberfläche nicht sofort erkannt werden (können) und diese dann erst auf der Baustelle bei der Installation (im Rahmen von Ablängungen bzw. bei Schweißproblemen) oder aber nach Wochen oder Monaten im Betrieb (durch Defektverschärfungen bzw. Korrosionsfolgen) erkannt bzw. akut werden, wodurch in der Regel erhebliche Kostenfolgen entstehen können. Ziel ist es u.a. auf diese Risiken im betrieblichen Einsatz im Detail einzugehen bzw. entsprechende Alternativen aufzuzeigen.

Anhand der Fertigungsstufen von Edelstahlrohren (nahtlos sowie geschweißt) soll versucht werden, die chemisch-physikalischen Eigenschaften verschiedener signifikanter Oberflächenherstellungsverfahren detailliert zu beschreiben und die funktionalen Eigenschaften dieser jeweiligen Ausführung der Oberflächen anhand der bekannten Analyseverfahren abzuschätzen.

Die Beurteilung der jeweiligen Oberflächenausführungsqualitäten erfolgt nach den bekannten Gesichtspunkten

- .) *wahre Topographie*
- .) *wahre Morphologie*
- .) *Energieniveau.*

2. Rohrherstellungsverfahren:

Hierbei unterscheidet man in der Regel zwischen längsnahtgeschweißten Rohren und nahtlosen Rohren. Eine typische Hybridstellung nimmt dabei die Kombiform eines längsnahtgeschweißten und hernach kalt nachgezogenen Rohres ein, das eine erprobte technische/ wirtschaftliche Optimierungsvariante v.a. bei größeren Rohrdurchmessern ab 40 mm darstellt.

2.1. längsnahtgeschweißte Rohre (DIN 17455/57):

Ausgangsmaterial ist bei dieser Herstellungsvariante ein gespaltenes Kaltband der Oberflächenqualität IIIc oder III d.

Nach der symmetrischen plastischen Aufbiegung in die geöffnete Rohrform wird das Rohr Zusatzlos endlos längsnahtgeschweißt.

Nach dem Längsnahtschweißprozess erfolgt eine kontrolliert kontinuierliche Abkühlung (Abschreckung) des Nahtbereiches bzw. des Rohres und allenfalls ein Glattwalzprozess der Innennaht.

Nach Ablängung der Rohre in üblicherweise 6 m-Stangen werden die Rohre lösungs-geglüht. Dieser Prozeß erfolgt entweder im Durchlaufofen unter inerter Atmosphäre oder aber reduzierender Atmosphäre (H_2) oder mittels Induktionsverfahren (meist in Luftatmosphäre). Durch das Lösungsglühen in Luftatmosphäre erfährt die Rohroberfläche eine verstärkte Eisenoxidation (Anlauffarben bzw. Zunderbildung), die durch ein nachfolgendes sachgerechtes Beizen entfernt werden muss.

Einen weiteren Schritt, die Innenrohroberfläche zu bearbeiten, stellt ein mechanischer Schliff (K 180 ... 400) oder aber ein Honprozess dar.

Als abschließender Arbeitsschritt zur Verbesserung der Innenrohroberfläche ist das finale Beizen/Passivieren oder aber das elektrochemische Polieren mit einem spezifizierten Materialabtrag zu empfehlen.

Längsnahtgeschweißte Edelstahlrohre in mb-Oberflächenausführung zeigen im Rahmen mehrjähriger Prüfbeobachtung häufig folgende typische Defektprobleme auf der Rohrinneoberfläche:

	Defektart	Ursache	Folge/Risiko
2.1.1	grau-grünliche Oxidhaut	Glühung bei Luftleck in Anlage oder Glühen nasser Rohre	Bildung von Eisenoxiden; beschränktes Korrosionsverhalten
2.1.2.	lokale Bereiche mit Chromcarbid	Glühung von nicht ausreichend entfetteten Oberflächen	strukturelle Defekte mit stark beschränktem Korrosionsverhalten
2.1.3.	Oberflächengrate bzw. – flitter bzw. Dopplungen	Überwalzen von größeren Rauheiten bzw. Überwalzen von Metallpartikeln/Spänen (Blechwalzdefekte)	lokale Keim- und Partikelfalle für Ad-/Desorption; Reinigungsproblematik; vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.4.	Riefen mit Fremdverunreinigungen	Blechdefekte vom Walzen oder vom Spalten	lokal verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.1.5.	eingetrocknete Spülreste als Restverunreinigungen	Spülfehler	verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.1.6.	Schweißnahtdefekte wie Nahtporen bzw. Einbrände links + rechts der Wurzelraupe	Schweißfehler bzw. Nachbehandlungsfehler	verschlechtertes Reinigungs- und Korrosionsverhalten
2.1.7.	Beiz-/Ätzringe vom Beizen	Spülfehler	vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.8.	Oxidreste nach dem Beizen	nicht ausreichende Beiz-/Reinigungsoperation	stark vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.9.	lokale Korrosionen nach Schleif- bzw. Honbearbeitungen	Eintragung von Fremdferriten bzw. unvollständige Entfernung derer durch die mechanische Bearbeitung	stark vermindertes Korrosionsverhalten
2.1.10	Oberflächenbereiche mit „frostiger“ Struktur	Glühfehler/Abkühlfehler	stark reduziertes Korrosionsverhalten
2.1.11	Oberflächen mit sensibilisierter Oberfläche	Glühfehler/Abkühlfehler	stark reduziertes Korrosionsverhalten

2.2 Nahtlose Rohre (DIN 17456/58):

Ausgangszustand für nahtlose Rohre sind im allgemeinen dickwandige „Hollows“, die aus dem erschmolzenen, stranggepressten/gezogenen Material durch mechanisches Drehen vorbereitet werden.

Die ersten Reduktionsschritte (Verlängerung der Hollows durch Reduktion der Wanddicke) erfolgen dabei im allgemeinen durch einen bzw. mehrere Warmziehprozesse; weitere Reduzierungen mit definierten Umformgraden durch Kaltpilgerprozesse, wobei zwischen-stufige Entfettungs- und Glühprozesse zu beachten sind.

Feinere Reduktionsschritte erfolgen sodann durch exakt gestufte Stangen- bzw. Stopfenzüge im Kaltumformbereich, wobei entsprechende Ziehmittel auf organischer/ anorganischer Basis Verwendung finden. Je nach Anzahl der Reduzierungsstufen werden auch hierbei zwischenzeitliche Entfettungs- und Glühstufen eingeschoben, wobei vor allem bei Rohren < 80 mm Durchmesser in der Regel Durchlauföfen mit reduzierender Atmosphäre Verwendung finden.

Die weiteren Bearbeitungsstufen der kalt gezogenen Oberflächenqualität sind je nach Spezifikation analog 2.1. mechanischer Schliff, Honen, Beizen/Passivieren bzw. Elektropolieren.

Nahtlose Edelstahlrohre in mb-Oberflächenausführung (kaltgezogen und final reduzierend in H₂-Atmosphäre geglüht) zeigen im Rahmen langjähriger Prüfbeobachtungen häufig folgende typische und wiederkehrende Defektprobleme auf der Rohrinnenoberfläche.

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
www.henkel-epol.com



Certified according to EN ISO 9001:2000
Certificate no : A06/0007



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
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
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
www.henkel-epol.com

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

