

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 PASSIVIERUNG VON AUSTENITISCHEN EDELSTAHL OBERFLÄCHEN IN DER PHARMAZEUTISCHEN INDUSTRIE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VON ROUGINGPHÄNOMENEN

Aufsatz Nr. 58 / Rev. 00

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

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



DIE PASSIVIERUNG VON AUSTENITISCHEN EDELSTAHL- OBERFLÄCHEN IN DER PHARMAZEUTISCHEN INDUSTRIE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VON ROUGINGPHÄNOMENEN

1. Einleitung

Anlagensysteme für die pharmazeutische Fertigungstechnik werden in weitem Umfang aus austenitischen Edelstahllegierungen 1.4404/1.4435 (316L) bzw. 1.4539 (904L) hergestellt. Der gesicherte Passivzustand der medienberührenden Oberfläche ist die Grundvoraussetzung für ein korrosionsfreies Verhalten im Produktionsbetrieb. Der gesicherte Passivzustand setzt dabei einen erfolgreichen Passivierungsvorgang auf einer passivierbereiten bzw. entsprechend vorbereiteten Edelstahloberfläche voraus.

Aus diesem Sachverhalt ergeben sich eine Reihe von Verfahrensfragen bzw. Spezifikationen:

- Warum ist die Passivierung/der Passivzustand der Edelstahloberfläche von fundamentaler Bedeutung? Wie korreliert der Passivzustand mit Korrosionseffekten?
- Wie wird der Vorgang der Passivierung bzw. der passive Oberflächenzustand definiert?
- Wie wird der Passivzustand bestimmt?
- Wo liegen die grundsätzlichen Definitionsunterschiede in den US-Normen zu den europäischen Normen?
- Wie sind die technischen Vorgaben zur Reinigung und zur Passivierung der Edelstahloberflächen zu unterscheiden und welche Verfahrens- und Zielvorgaben sind dabei zu berücksichtigen?
- Wie hängt der Vorgang der Passivierung bzw. der gesicherten Passivschichtbildung mit den verschiedenen bekannten Oberflächenbehandlungen (mechanischer, chemischer, elektrochemischer Art) zusammen?
- Wie erklärt sich das Rougingphänomen in seinen verschiedenen bekannten Ausbildungsformen hinsichtlich der Passivierung/Passivschichtbildung auf Edelstahloberflächen?

- Wie kann man anhand von analytischen Methoden wie AES, EDX, ESCA (XPS), Stromspannungspotentialkurven, CPT-Kurven, etc. Aussagen zum Passivvorgang/-zustand, Depassivierung und Repassivierung bzw. zum Korrosionsverhalten machen?
- Wie hängen die verschiedenen Arten der flächigen u.v.a. lokalen Edelstahlkorrosion (und deren verschiedene Testmethoden) mit den Vorgängen der Passivierung, De- und Repassivierung zusammen?
- Wie sind die Ergebnisse der Passivierung für verschiedene Legierungsqualitäten 304L, 316L, 904L, etc. einzuordnen bzw. zu erklären?

2. Erläuterungen und Definitionen

Der Korrosionswiderstand einer Edelstahloberfläche in Bezug zu dem jeweiligen Umgebungsmedium basiert auf der voll ausgebildeten und intakten chromoxidreichen Passivschicht.

Sowohl in neuen Edelstahlleitungssystemen wie auch in temporär gereinigten (z.B. derougten) Systemen ist es von wesentlicher Bedeutung durch intakte und geschlossene Passivschichten optimale Korrosionswiderstandsverhältnisse für den Medienkontakt zu schaffen.

Rougingwirkungen in bestehenden Anlagensystemen (WFI-Leitungen, Reindampfleitungen, etc.) deuten auf aktive Flächenkorrosionseffekte der Metalloberfläche hin. Deshalb ist es unbedingt notwendig, die entstandenen Korrosionsprodukte gesichert zu entfernen (i.d.R. schonender chemischer Reinigungs- bzw. Derougingprozess) und die Edelstahloberfläche erneut komplett zu repassivieren.

Diese Maßnahme schützt sowohl das Leitungssystem vor tiefergehender Schädigung wie auch das berührende Medium vor unerwünschter Kontamination von Rougingpartikeln (Schwermetalle!). Dabei ist der prinzipielle Grundsatz zu berücksichtigen, dass Anlagenoberflächen von pharmazeutischen Anlagenkomponenten (z.B. WFI-Systeme, Reindampfsysteme) aus 316 L so konzipiert sind, dass die medienberührenden Oberflächen weder reaktiv noch adsorbierend noch partikel- bzw. (Schwermetall-) ionengenerierend, sondern möglichst neutral sind und dadurch sichergestellt ist, dass auch die berührenden Medien nicht nachhaltig bzw. messbar ungünstig verändert werden. Dies ist prinzipiell auch Gegenstand von FDA-Beurteilungen für medienberührende Edelstahloberflächen für sensible pharmazeutische Stoffe bzw. Hilfsstoffe im Sinne der Arzneibuchvorgaben.

Der Vorgang bzw. der Zustand der Passivierung im Sinne einer verbindlichen Definition ergibt sich prinzipiell aus elektrochemischer Betrachtung als Gegenteil des aktiven Oberflächenzustands. Die Darstellung zeigt sich sinngemäß in der Strompotentialkurve:

aktiver Zustand – anodische Verhältnisse – (korrosive) Metallauflösung – unedler Bereich

passiver Zustand – kathodische Verhältnisse – Schutzschicht – edler Bereich.

Die formale Definition der Passivierung in der US-Literatur (ASTM Norm) und den Europäischen Normen (EN, DIN) unterscheidet sich prinzipiell und gibt immer wieder Anlass zu Missverständnissen:

US-Sicht:

Passivierung ist laut MIL-Standard 753C (1990) eine finale Oberflächenbehandlung und ein Reinigungsprozess mit dem sich freies Eisen und/oder andere anodische Verunreinigungen von der Edelstahloberfläche entfernen lassen und eine gleichmäßige Passivschichtausbildung auf der Edelstahloberfläche erhalten wird. Die Passivierbehandlung erzeugt dabei ein edles (kathodisches) Potential der Oberfläche verbunden mit erhöhtem Korrosionswiderstand.

In diesem Sinne sind in der ASTM A 380 auch die empfohlenen Chemikalienmischungen für die Passivierung vorgeschlagen, wobei streng chemisch Unzulänglichkeiten zu erkennen sind.

EN/DIN:

Hier wird zwischen Reinigungsvorgang und Passivierungsvorgang deutlich unterschieden – im Prozess wie auch in den empfohlenen Chemikalien.

Reinigungsvorgänge (im Grenzfall sogar chemische Beizvorgänge, etc.) dienen eindeutig der Edelstahloberflächenvorbehandlung zur Schaffung von Oberflächenverhältnissen, die die Oberfläche gesichert passivierbar machen.

Hernach erfolgt der Passivierungsprozess, indem die Edelstahloberfläche mit einem sauerstoff-abgebenden, oxidierenden Stoff in Kontakt gebracht wird.

So dienen etwa HF + HNO₃ bzw. H₃PO₄ etc. als Beiz- bzw. Reinigungsmittel, welche aber zur Passivierung aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften ungeeignet sind. HNO₃ dient als reines Passivierungsmittel ohne nennenswerte Reinigungseigenschaften.

Die Unschärfen der US-Vorgaben führen hier fallweise in Europa zu erheblichen Missverständnissen. Vor allem deshalb, weil typische Passivierstoffe wie HNO₃ - entgegen der Vorgabe der US-Normen - chemisch nicht in der Lage sind, Eisen- bzw. Eisenoxidverunreinigungen von der Edelstahloberfläche gesichert zu entfernen und diese Bereiche auch noch zu passivieren.

Hier ist es eindeutig notwendig, in der 1. Stufe vorzubeizen (etwa HF + HNO₃) und in der 2. Stufe dann zu passivieren (HNO₃).

Allfällig vorliegende leichte Fe-Kontaminationen sind auch mit Chelaten (Zitronensäure, EDTA, etc.) vorzureinigen und dann getrennt mit HNO₃ (2. Schritt) zu passivieren.

In diesem Zusammenhang ist auch erklärbar, dass der Passivierungserfolg bei mechanisch vorbehandelten Edelstahloberflächen infolge der zwingenden morphologischen Mangelverhältnisse unter keinen (Passivierungs-) Umständen zum gleichwertigen Ergebnis führen kann, wie dies etwa bei fachgerecht chemisch gebeizten bzw. gar elektropolierten Edelstahloberflächen möglich ist.

Rougingvorgänge bzw. flächige Abtragskorrosionen bedeuten ebenso wie lokale Korrosionswirkungen eine (zumindest lokale) Zerstörung der Passivschicht (lokale Depassivierung) ohne unmittelbare Repassivierung zur Erhaltung des dynamischen Passivierungsgleichgewichts der passiven Schutzschicht.

Aufgrund des chemischen Charakters der Passivschutzschicht (v.a. Chromoxid als Matrix mit eingelagerten Eisenoxiden) ist davon auszugehen, dass zunehmend höher legierte Qualitäten (316 L: ca. 65 % Fe, 904L: ca. 50 % Fe) auch entsprechend dickere, chemisch stabilere u.v.a. Cr/Fe-höherwertigere Passivschichten bilden. Dies ist im Einklang mit allen bestehenden Korrosionsbeständigkeitstabellen der Edelstahlwerkstoffhersteller.

Beispiel:

Bestandteile der Legierung	316L	904 L
Cr	16 – 18 %	20,0 – 22,0 %
Ni	10 – 15 %	23,5 – 25,5 %
Mo	2 – 3 %	4,0 – 5,0 %
C	≤ 0,02 %	≤ 0,02 %
Fe	~ 65 %	~ 45 %
Cr/Fe der Legierung	0,26	0,5
Cr/Fe in Passivschicht		
mb	1,0 – 1,2	1,5 – 1,8
ep	1,8 – 2,8	2,8 – 4,5
Dicke Passivschicht :		
mb	0,8 – 1,3 nm	1,0 – 1,6 nm
ep	1,8 – 2,5 nm	2,5 – 5 nm
Kosten pro kg	1 x	2,5x
Kosten Behälter 1.000 ltr. (Materialtangente ca. 30 %)	1 x	1,3x

3. Rouging bzw. flächige Rostkorrosion von 316 L bzw. 904 L

Bei Korrosionswirkungen auf Edelstahloberflächen unterscheidet man im Bereich der elektrochemisch induzierten Korrosionsformen zwischen flächigen und lokalen Korrosionswirkungen, wobei Ursachen und Folgen systematisch korrelieren.

Speziell die **lokalen Korrosionsformen** wie

- .) Pitting Korrosion
- .) Crevice Korrosion
- .) Interkristalline Korrosion
- .) Interkristalline bzw. transkristalline Spannungsrisskorrosion
- .) Spaltkorrosion

zeigen spezielle Ursachen-Folgewechselwirkungen mit typischer Korrosionsausbildung, wobei in jedem Falle die schützende Passivschicht zumindest lokal nachhaltig beschädigt bzw. infolge Durchbruch zerstört ist, der Korrosionsstromkreis damit geschlossen ist und die Korrosionswirkung ablaufen kann.

Die **flächige oder uniforme** Korrosion geht von einer großflächigen Passivschichtkollabierung aus und wird in der Regel durch den dickenmäßigen Flächenabtrag in mm/Jahr bestimmt bzw. definiert.

Die flächige Korrosion bedingt eine flächige Passivschichtkollabierung mit entsprechend geringer Korrosionsstromdichte also kleinem flächenspezifischen Stoffumsatz, wobei in der Regel auch eine flächige Oberflächenaufrauung verbunden ist.

Die lokale Korrosion lässt eine höhere flächenspezifische Korrosionsstromdichte mit lokal hohem Stoffumsatz erwarten (elektrochemisches Prinzip) und wird potentialtechnisch meist vor der flächigen Korrosion wirksam. Die Auslösung der lokalen Korrosion ist meist durch lokale Defekte (z.B. Chloridionendurchbruch oder auch Verunreinigungseinschlüsse) verursacht.

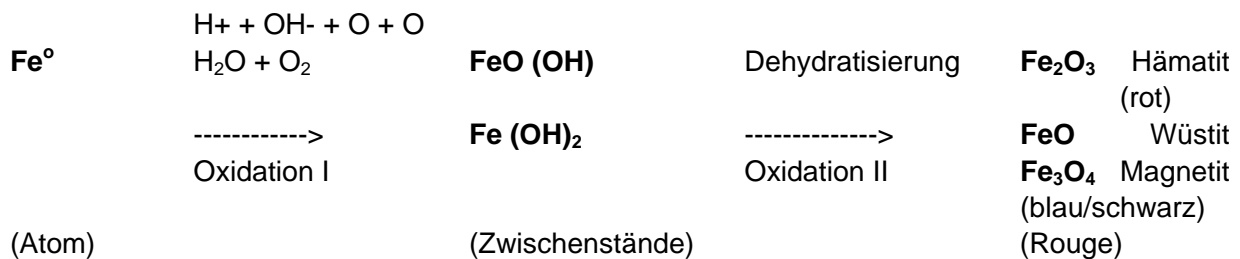
Im Spektrum der Passivschichtdefekte ist die **Rougingwirkung** als typisch flächige Korrosionsform mit flächiger Passivschichtkollabierung bekannt und verursacht typischerweise auch eine zunehmend deutliche Mikroaufrauung der medienberührenden Oberfläche mit allen entsprechenden Nachteilwirkungen.

Die Rougingwirkung ist eine typische Flächenkorrosion der Kombination von austenitischem Edelstahl mit heißem Reinstwasser bzw. Reinstdampf. Die Analyse der Rougepartikel (von rötlich bräunlich bis blau violett) zeigt die typischen Auflösungsprodukte des Edelstahls

- .) Fe-Oxid (II und III)
- .) Cr-Oxid
- .) Ni-Oxid
- .) Mo-Oxid

etwa in der jeweiligen mengenmäßigen Zusammensetzung der Legierung 316L bzw. 904 L.

Dabei sind folgende Mechanismen zu beachten:



Unter diesen Gesichtspunkten zeigen Messungen im betreffenden Reinstwasser folgende Löslichkeitsergebnisse:

Fe²⁺ < 1 ppm,
Fe³⁺ < 1 ppb,

woraus abzuleiten ist, dass vor allem bei sehr schwach sauren Medienverhältnissen eine sehr geringe Lösung von Metallionen im Wasser vorliegt und so auch keine verlässliche Leitfähigkeitsdetektion als Rougingfolge anwendbar ist. Dies gilt auch bei relativ großen Mengen an Rostkontaminationen auf der Edelstahloberfläche und ist insohin bei der Abfassung der Pharmakopoe als veritabler Defekt nicht gebührend berücksichtigt worden. Von Bedeutung wäre hier vielmehr die Prüfung partikulärer Reinstwasserverunreinigungen.

Die Rougingbildung bedeutet hinsichtlich der Passivschicht (intakt Cr/Fe > 1 ... 1,5 bei 316L) praktisch eine typische Phaseninversion (Cr/Fe << 1) und eine typische bzw. klassische Veränderung der Verhältnisse. Fe-Oxide (II und III) sind im Gegensatz zu Cr-Oxiden eine nicht dichte und geschlossene Schicht sondern offen und porös mit entsprechender Tiefenwirkung und somit auch geeignet zur fortwährenden Partikelentwicklung. Diese Schwermetallpartikel (z.B. Fe-Oxide) sind etwa bei Fermentationsprozessen bzw. Zellwachstumsprozessen als eindeutig funktionsstörend bekannt.

Problematisch sind allerdings vorwiegend von der Edelstahloberfläche sich ablösende und migrierende (Rost) Rougingpartikel – v.a. auch hinsichtlich der relevanten Medienverunreinigungen – und weniger in Lösung gehende Schwermetallionen.

Neuere Untersuchungen der Passivschichtchemie zeigen für 316L folgende Bestandteile:

			<u>mb</u>	<u>elektropoliert</u>
◆	Chromoxide	90	} 55 %	75 %
	Chrom	5		
	Chromhydroxid	5		
•	Eisenoxide (II,III) 90		} 35 %	20 %
	Eisen	5		
	Eisenhydroxid	5		
•	Nickeloxide	90	} ~ 5 %	~ 5 %
	Nickel	5		
	Nickelhydroxid	5		
•	Molybdänoxide	90	} ~ 5 %	~ 5 %
	Molybdän	5		
	Molybdänhydroxid	5		
•	Mangan nimmt i.a. nicht teil an der Passivschichtbildung			

Eine intakte Passivschicht zur optimalen Korrosionssicherheit zeigt damit eine deutliche Mehrheit an Chromanteilen, welche also die Schichtmatrix darstellen, in welche die anderen Elemente bzw. deren Verbindungen phasenartig eingelagert sind. Aus dieser Strukturverteilung lässt sich das Cr/Fe-Verhältnis analytisch ermitteln (z.B. mittels ESCA).

Diese Verhältnisse gelten aber wohlgerne nur im Sinne eines dynamischen Gleichgewichts bei ständigem Zerfall/Aufbau bzw. De- und Repassivierung bei Raumtemperatur (20° C).

Bei diesen Temperaturverhältnissen sind Rougingwirkungen aber auch nicht bekannt.

Bei erhöhten Temperaturen – etwa ab 60° C bei WFI-Wässern – ab denen Rougingeffekte bei 316L erkannt werden, ist zu beachten, dass auch die Reaktionsverhältnisse (Affinitäten) von Cr, Fe, Mo, Ni, etc. aus thermodynamischen Gründen deutlich verändert sind.

Die Bereitschaft der Metalle Ionen zu bilden (zu reagieren), nimmt mit zunehmender Temperatur deutlich zu – und zwar aus thermodynamischen Gründen bei Fe relativ mehr als bei Cr (Aktivierungsenergiebarriere nach der Arrheniusfunktion). Insofern ist die praktisch erkannte überproportionale Zunahme von Fe-Oxiden gegenüber Cr-Oxiden bei erhöhten Temperaturen thermodynamisch erklärbar, wobei speziell leicht saure Medienverhältnisse ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ mit $\text{pH} < 7$) diese Vorgänge durch Metalllösungen zusätzlich unterstützen. Analog hierzu ist auch die Bildung von Fe-reichen Colorierungen in der HEZ beim Schweißen infolge Erhitzung zu deuten.

Bei 904 L ist der Chromüberhang deutlich höher als bei 316L, sodass stabile Passivschichten (speziell elektropolierte Edelstahloberflächen) auch bei erhöhten Temperaturen wesentlich weniger Fe-oxiddominierte Rougingtendenzen aufweisen als das geringer legierte 316L.

Thermodynamische Überlegungen, die bei höheren Temperaturen ($> 60^\circ \text{C}$) in der Praxis erkannten verstärkten Rougingwirkungen bei 316 L zu deuten, basieren dabei auf der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Bildungsenthalpien. Dabei ist zu erkennen, dass die Bildungsenthalpie von Fe_3O_4 mit der Temperatur deutlich stärker zunimmt als die von Cr_2O_3 , also tendenziell eine überproportionale rougingtypische Fe-Oxidbildung erklären kann.

Neben der rein energetischen Deutung, die das Phänomen jedoch keinesfalls völlig erklären kann, ist v.a. auch die rein mengenmäßige Vorlage und Zugänglichkeit von Cr- und Fe-Atomen bzw. die Diffusionsbeeinflussung (durch Temperatur) zu berücksichtigen.

Eine dritte wesentliche Betrachtungsweise bei den Überlegungen geht in Richtung der Lösungsgleichgewichte der gelösten Metalle bzw. Metallverbindungen im Zuge der Rougingbildung bei erhöhten Temperaturen.

Dabei ist hinsichtlich Rougingbildung als quasi flächige Korrosionsform noch auf einen grundsätzlichen Unterschied zur uniformen Flächenkorrosion hinzuweisen. Während die uniforme Flächenkorrosion ihre Ursache in der flächigen Passivschichtkollabierung (Auflösung) hat mit der Folge des flächigen Materialabtrags, ist Rouging hinsichtlich der Ursache durch eine Passivschichtinvertierung (Cr-Oxidmatrix wechselt zu Fe-Oxidmatrix) gekennzeichnet, wobei der folgende Flächenabtrag (Aufrauung) als Folgewirkung deutlich reduziert zum klassischen uniformen Flächenabtrag auftritt. Ursache und Wirkung sind bei Rougingbildung und uniformer Korrosion also deutlich zu unterscheiden.

4. Beeinflussungsgrößen bzw. –umstände der Rougingwirkung

Speziell die Rougingwirkung in heißen WFI-Wässern (> 60° C) lässt folgende typische Beeinflussungen erkennen bei der Rougingbildung wie bei der Derougingoperation durch

- .) Werkstoffe 304L, 316L, 904L
- .) Oberflächenausführung
 - mb oder fachgerecht elektropoliert
- .) Gasbeaufschlagung im WFI-Sammeltank mittels
 - natürlicher Luft
 - Stickstoff
 - Sauerstoff
 - synthetischer Luft **ohne** CO₂

(Anmerkung: Die Löslichkeit der betreffenden Gase in Wasser nimmt mit zunehmender Temperatur Richtung 100° C drastisch ab. Die Dissoziation von H₂O zu H⁺ + OH⁻ nimmt mit der Temperatur dagegen deutlich zu.)

Betreffend der verschiedenen Werkstoffe ist festzustellen, dass zunehmend höherwertige Legierungen (abnehmender Fe-Gehalt) auch zunehmend widerstandsfähiger werden gegen Rougingbildung. Qualität 904L etwa kann in der elektropolierten Ausführung unter synthetischer Luft als rougingfest erkannt werden.

Die Oberflächenausführung kann bei Optimierung von Topografie, Morphologie und Energieniveau durch fachgerechtes Elektropolieren sowohl betreffend Rougingbildung aber v.a. auch hinsichtlich günstiger chemischer Derougingoperationen als extrem wichtig bezeichnet werden.

Mechanisch geschliffene Oberflächen sind betreffend Topografie, Morphologie und Energieniveau erheblich geschädigt und eindeutig medienungünstig, während elektropolierte Oberflächen mikroskopisch glatt, geschlossen und kristallrein vorliegen und eindeutig mediengünstig sind. Die Ra-Wert-Aussage ist für die Beurteilung von Morphologie und Energieniveau unbedeutend; für Topografie hinsichtlich der porenartigen Deckschichtstruktur bei mb-Oberflächen (Beilby-Schicht) viel zu ungenau.

Fachgerecht elektropolierte Oberflächen basieren nicht nur auf reinen H₂SO₄/H₃PO₄ Hochleistungselektrolyten mit entsprechenden Additiven, sondern zudem auf einer Reihe von wesentlichen dokumentationsrelevanten Verfahrensparametern wie

- .) Strom/Stromdichte
- .) Temperatur des Elektrolyts
- .) Metallgehalt Elektrolyt
- .) Dichte Elektrolyt
- .) Abtragsraten
- .) Kathodensteuerung,
- .) Nachbehandlungsoperationen, etc.

Hinsichtlich der Gasatmosphäre im heißen WFI-System lässt sich erkennen, dass synthetische Luft ($O_2 + N_2$ ohne CO_2) die Rougingbildung wesentlich reduziert. Während O_2 zur ständigen Repassivierung „gebraucht“ wird, verursacht CO_2 eine leichte Ansäuerung ($pH < 7$) und erhöht dadurch die Metalllöslichkeitsfähigkeit im Medium und unterstützt damit den Bildungsmechanismus von Rougingpartikeln massiv.

5. Übersicht über Spezifikationen/Standards betreffend Reinigung, Passivierung und Derouging von Edelstahloberflächen

Während europäische Normen (EN, DIN, etc.) relativ wenig substantielle Angaben zu diesen Themen finden lassen, bieten US-Normen wie ASTM A 380/A967, QQP-35 etc. eine ganze Reihe von Empfehlungen, welche allerdings auch erhebliche fachliche Unschärfen enthalten, wobei etwa in ASTM A 380 häufig Reinigungs- und Passivierungswirkungen verwechselt werden und so für enorme Irritationen beim Anwender führen.

ASTM A 380:

Reinigung:

- .) Detergentien okay
- .) alkalischer Reiniger okay
- .) organische Lösungsmittel okay
- .) Kaltreiniger okay

Schweißnahtanlauffarbenentfernung (ohne Oberflächenbeschädigung):

- .) Schwefelsäure – nicht geeignet
- .) Salpetersäure – nicht geeignet
- .) Flusssäure – nicht geeignet
- .) Mischung $HF + HNO_3$ geeignet

Passivierung:

- .) HF + HNO₃ – nicht geeignet (Beize)
- .) HNO₃ – geeignet
- .) HNO₃ + Chromate – nicht geeignet (Beize)
- .) Zitronensäure + HNO₃ – geeignet
- .) Ammoniumnitrate – nicht geeignet (Reiniger)
- .) EDTA – nicht geeignet (Reiniger)
- .) Acet/Formaldehyd – nicht geeignet (Reiniger)
- .) H₃PO₄ – nicht geeignet, da kein O-Spender (allenfalls „Reiniger“ durch Umsetzung von FeO in Fe-phosphat)

ASTM A967 und QQP:Reiniger:

- .) Salpetersäure – nicht geeignet (Passivierungsmittel).) Zitronensäure – geeignet (Chelat – als chemischer Komplexbildner)
- .) EDTA – geeignet (Chelat – als chemischer Komplexbildner)

Derouging:

- .) HF + HNO₃ (Beize) ist prinzipiell möglich, bietet aber die Gefahr, die (v.a. elektropolierte) Edelstahloberfläche durch chemischen Angriff nachhaltig zu schädigen (interkristalline Korrosion!). Chemisches Beizen ist prinzipiell eine kontrollierte Korrosion, die von den Parametern Konzentration, Temperatur, Zeit beeinflusst wird und die Edelstahloberfläche gezielt und kontrolliert attackiert (Abtrag 1 – 3 µm).
- .) H₂SO₄/H₃PO₄/Additive:
ideale Lösung – etwa HENKEL HC 1106 mit chemischen Komplexbildnern zur gesicherten Entfernung freier (Schwer-)Metalle.

6. Übersicht über generelle Edelstahloberflächen-Inspektionsmethoden

Inspektionsmethoden betreffend Reinheit der Edelstahloberfläche bzw. Verunreinigungen sowie bezüglich Korrosionswiderständen lassen sich dabei wie folgt zusammenfassen:

Reinheit/Verunreinigungen:

- visuelle Betrachtung mit Lichtquelle
- Wipe Test (mit/ohne Lösungsmittel)
- Fasertest
- Lösungsmittelring-Test
- Atomizer-Test

- FerroxyI-Test (Grenze zu Korrosionstest)
- Eluierungstest (CWS, Säuren, Laugen)
- Leitfähigkeitstest
- EDX-Test
- Ionenchromatografie
- TOC-Test
- Partikeltest
- ESCA-Test, etc.

Korrosions-Widerstandsprüfungen

- Strom-Spannungspotentialkurven
- Reinstwassersprühtest
- FerroxyItest
- Feuchtekkammertest
- Salzspraytest
- Huey-Test
- Strauss-Test
- Strauss-Money-Penny-Test
- Copper-Strauss Test
- U-bend Test, etc.

7. Spezifische Testmethoden für den Passivzustand der Edelstahloberfläche

Während die vorgenannten (Korrosions-) Prüfprozeduren nach ASTM A 380/A967, QQP 35, etc.) mit Ausnahme des qualitativen Deionatsprühtests und des FerroxyItests nicht geeignet sind, die exakte Qualität der Passivschichtausbildung zu charakterisieren und zu definieren, sind zur quantitativen Prüfung der signifikanten Passivschichtparameter

.) Dicke der Passivschicht

.) morphologischer Aufbau der Passivschicht als Cr/Fe-Verhältnis

folgende Verfahren zu verwenden:

- Passivschichtdicke: AES-Verfahren

Beispiel	316 L	904 L
mb	0,8 ... 1,3 nm	1,0 ... 1,6 nm
elektropoliert	1,8 ... 2,5 nm	2,5 ... 5 nm

- Cr/Fe-Verhältnis:
ESCA-Verfahren
XPS-Verfahren
SIMS-Verfahren
(EDX)-Verfahren

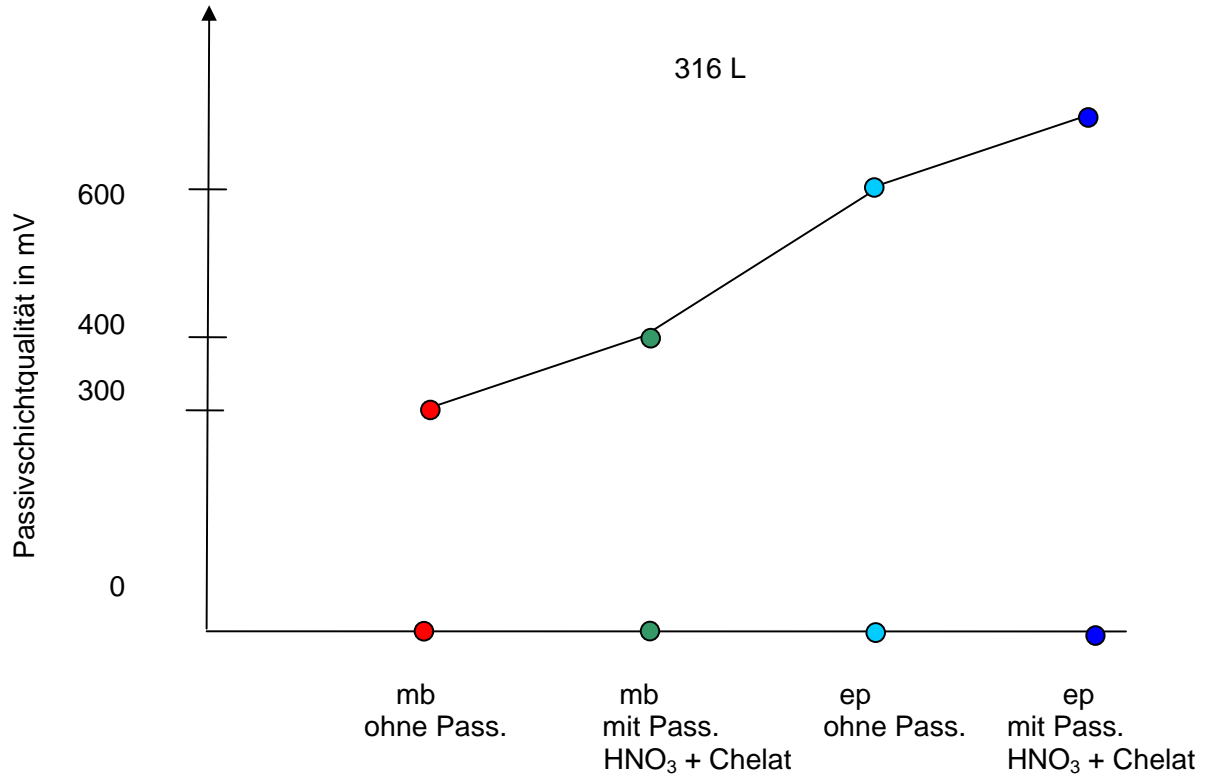
Beispiel	316 L	904 L
mb	1 ... 1,2	1,5 ... 1,8
elektropoliert	1,8 ... 2,8	2,8 ... 4,5

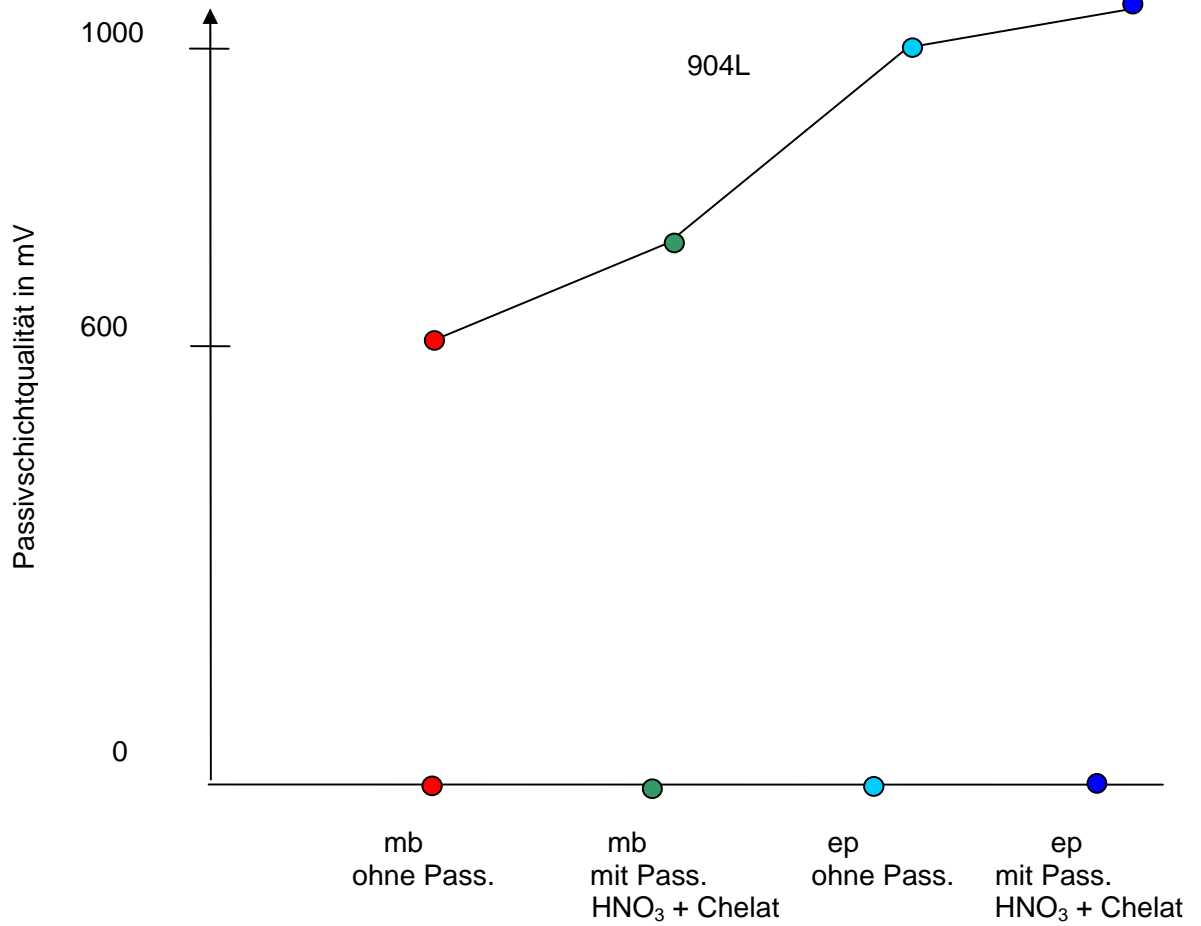
Anmerkung:

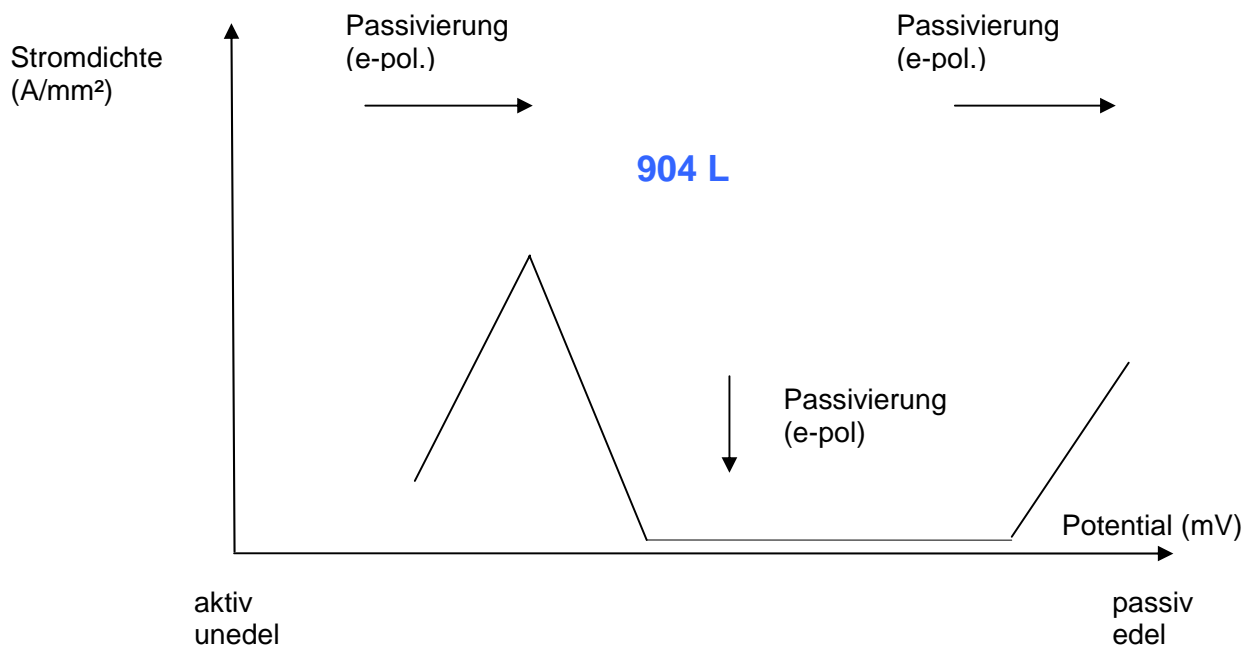
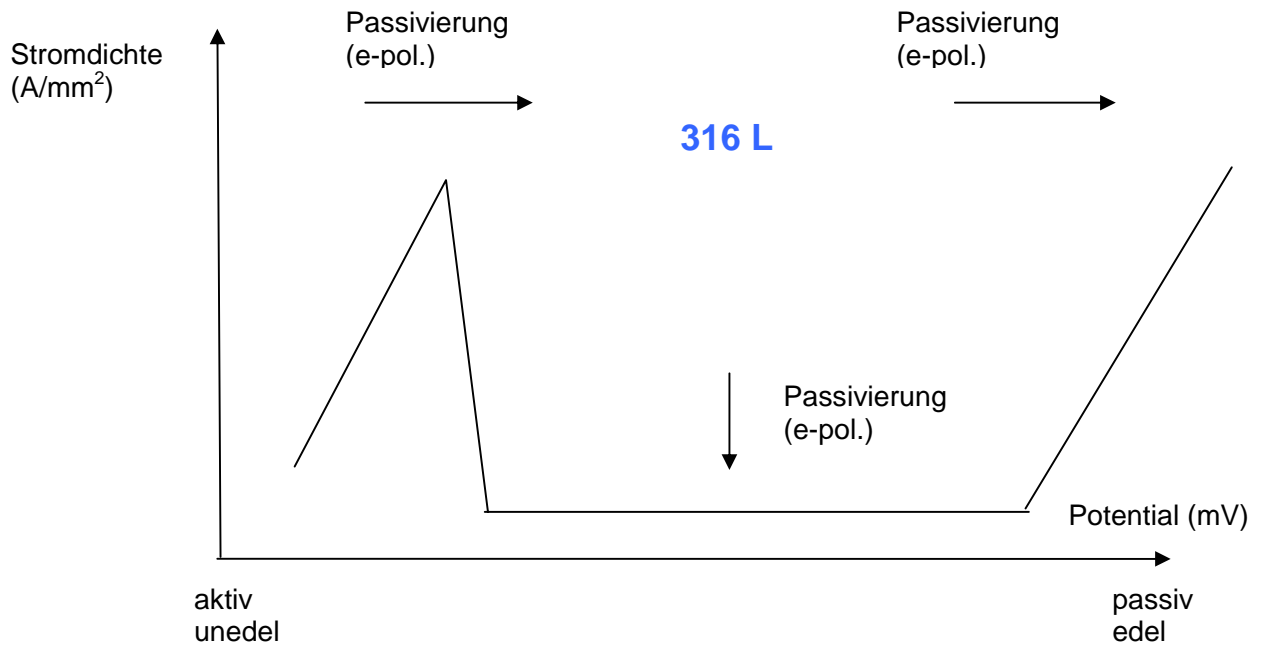
- Zur Sicherung einer reproduzierbaren Messtechnik ist die Probenpräparation exakt einzuhalten.
- Das Cr/Fe-Verhältnis sollte bei 316 L > 1,0 ... 1,5 sein bei 904 L > 1,5.

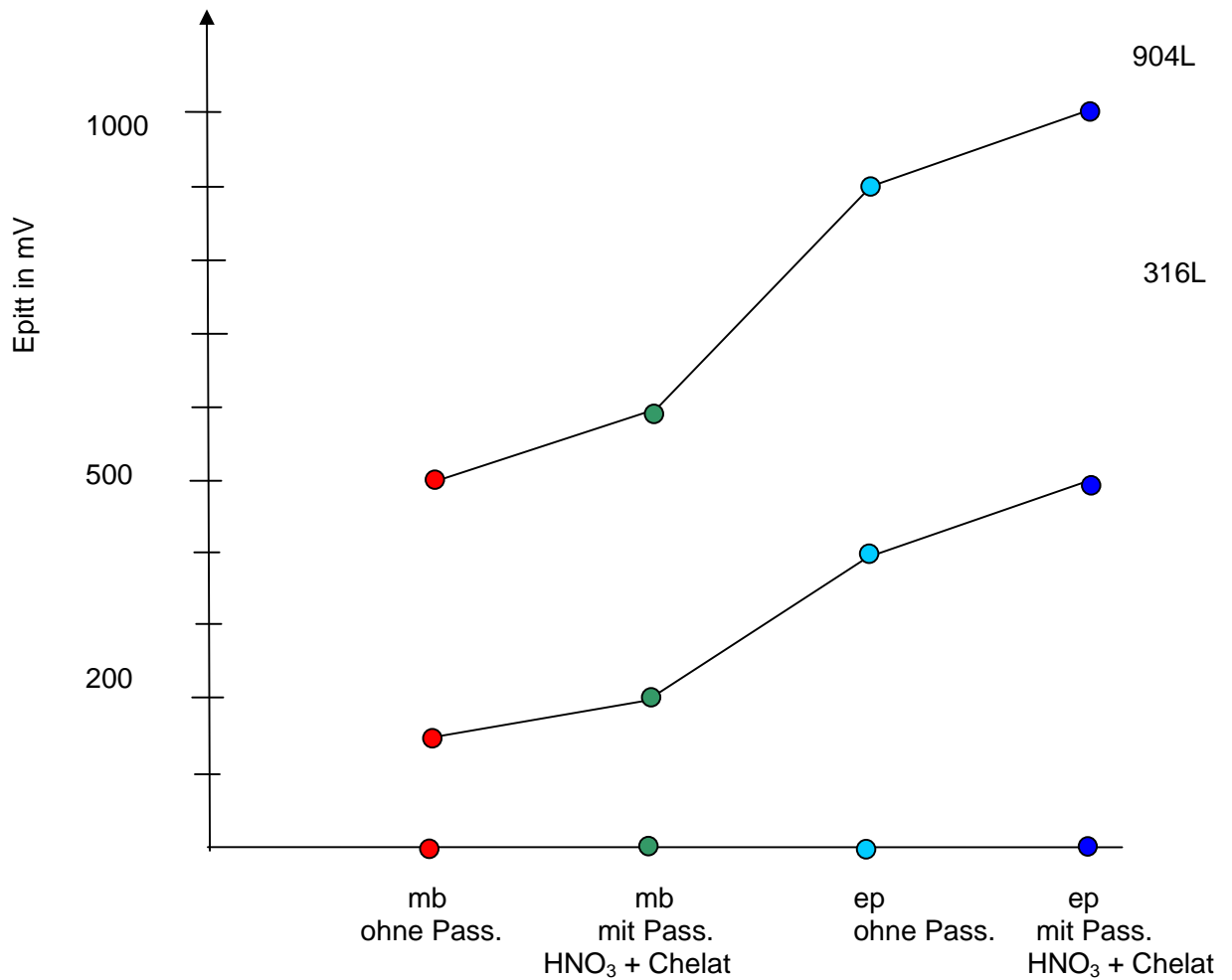
- Elektrochemischer Korrosionswiderstand:

- ◆ nach Stompotentialkurve entsprechend ASTM G61 (und G 5) zur Ermittlung des zulässigen Passivbereichs bzw. des transpassiven Durchschlagpotentials bzw. des Lochfraßpotentials.
- ◆ Pitting/Crevice Korrosionswiderstand nach ASTM G 48 als Lochfraßpotential hinsichtlich spezieller Chloridkorrosion (CPT und CCT).
- ◆ kritische Pitting-Temperatur (CPT) nach ASTM G 150 mit $E_{pit} > 30\%$ bis 100% ansteigend samt Formulierung der $PRE = \% Cr + 3,3\% Mo + 30\% N$ (PRE = pitting resistance equivalence)
- ◆ Die Beurteilung der Passivschichtqualitäten lässt erkennen, dass diese neben der Materialbasis (316L, 904L) v.a. von der Oberflächenausführungsqualität und der Passivierungstechnik abhängen.









Zusammenfassung:

Zur Sicherung einer ungestörten pharmazeutischen Produktion ist es notwendig Korrosionswirkungen, Rougingeffekte, etc. und damit Anlagenbeeinträchtigungen sensibler Systeme gesichert zu vermeiden.

Unter diesen Gesichtspunkten sind eine Reihe von Maßnahmen optimal aufeinander abzustimmen:

- Konstruktion der Anlage
- Materialwahl mit Berücksichtigung von teilweise lokal erheblichen fertigungstechnischen Materialschwächungen hinsichtlich Korrosionswiderstand
- Fertigungs- und Installationstechnik
- Erfassung der kontrollierbaren Operationsgrenzen der Anlage
- optimale Serviceprogramme
 - ◆ Systemeigenheiten – auch hinsichtlich ähnlichen Medien
 - ◆ Inspektionszyklen
 - ◆ Ermittlung und Behebung von Problembereichen, wie etwa Rouging durch rasche Reaktion der Systemreinigung
 - ◆ Alle Rougewirkungen sind Passivschichtkollabierungen und damit aktive Korrosionen, welche sowohl kontrolliert als auch ehest behoben werden müssen, um Anlage und Produkt vor weitergehenden Schäden zu sichern.

Für weitere Auskünfte stehen wir Ihnen jederzeit gern zur Verfügung

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*

