

KorroPad - Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Oberflächen nichtrostender Stähle

Andreas BURKERT¹, Jens LEHMANN¹

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM), Berlin

Kurzfassung. Mit dem KorroPad Verfahren ist es dem Anwender möglich den Zustand der Passivschicht nichtrostender Stähle auf sehr einfache und schnelle Weise einschätzen zu können. Das Verfahren eignet sich dazu, den Grad der Passivität in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen und der Zeit nachzuvollziehen. Dies ermöglicht dem Anwender und Verarbeiter von nichtrostenden Stählen, die Lagerungsbedingungen und -zeiten einer frisch bearbeiteten Stahloberfläche zu ermitteln, welche für die Ausbildung einer stabilen Passivschicht notwendig sind, bevor diese risikoarm eingesetzt werden kann. Wie die hier dargestellten Beispiele und auch weitere zahlreiche praktische Anwendungen gezeigt haben, eignet sich das KorroPad ebenfalls für die Identifikation kritischer Prozessparameter bei der Verarbeitung nichtrostender Stähle. Mit dem Verfahren lassen sich viele prozessbedingte Einflussfaktoren auf die Oberflächengüte wie auch auf den Werkstoff charakterisieren. Aufgrund der schnellen und einfachen Auswertung der Prüfergebnisse können positive wie auch negative Veränderungen hinsichtlich der Passivschichtstabilität zügig erkannt werden. Dies ermöglicht es dem Anwender schnell zu reagieren, um kritische Einflüsse zu korrigieren und um eine Optimierung von Inhouse-Prozessen durchzuführen. Weitere Einsatzgebiete sind im Bereich der Wareneingangs- und/oder Warenausgangskontrolle denkbar, überall wo es um die Frage der Passivschichtstabilität einer nichtrostenden Stahloberfläche geht.

Einführung

Bei Einsatz und Verarbeitung nichtrostender Stähle ist die Ausbildung der Passivschicht Grundvoraussetzung für die erwartete Funktionalität. Dabei stehen die Fragen wann sich die Passivschicht ausreichend schützend ausgebildet hat ebenso im Raum, wie die Frage wodurch sich die Passivschichtausbildung in einem Verarbeitungsprozess positiv beeinflussen lässt. Bisher übliche und bekannte Methoden (z.B. Salzsprühnebelprüfung, elektrochemische Prüfungen) können diese Fragen zum Teil beantworten, stellen jedoch gerade für kleine und mittelständische Unternehmen eine nicht unerhebliche finanzielle Hürde dar, da für die Durchführung und Bewertung neben der Geräteausstattung entsprechende Spezialisten benötigt werden. Zudem sind diese Prüfungen zerstörend und dauern meist mehrere Stunden bis Tage. Für den Großteil der Anwender und Verarbeiter nichtrostender Stähle sind diese Randbedingungen unbefriedigend und eine Prüfung unter praktischen Gesichtspunkten damit nicht realisierbar. So wird in diesem Bereich vielfach auf betriebsinterne Erfahrungen und das riskante Prinzip Hoffnung gesetzt.



Bei vielen Schadensfällen der zurückliegenden Jahre zeigten nichtrostende Stahlkonstruktionen unerwartete Korrosionserscheinungen (Abb. 1). Unerwartet deswegen, weil für die entsprechenden Standortbedingungen die korrekte Werkstoffauswahl getroffen wurde und auch Verarbeitungsfehler nicht erkennbar waren. Durch metallographische Untersuchungen konnten verschiedene mikroskopisch kleine und daher mit bloßem Auge nicht erkennbare Oberflächenfehler bzw. Ungängen nachgewiesen werden, die die Ausbildung einer schützenden Passivschicht behindern und in der Folge bereits bei unkritischen Umgebungsbedingungen zu Korrosionserscheinungen führten [1]. Bei unerwarteten Korrosionserscheinungen wird meist zunächst der Verdacht einer falschen Legierungszusammensetzung geäußert, der sich in der Praxis aber selten bestätigt. Dies haben auch Untersuchungen an der BAM bestätigt, bei denen ein systematischer Zusammenhang zwischen Legierungszusammensetzung und dem hier betrachteten Schadensbild nicht festgestellt werden konnte. Nachlässigkeiten bei der Verarbeitung, der Montage, der Nachbearbeitung oder im Einsatz, die zu korrosionsbegünstigenden Veränderungen an den Oberflächen führen [2], können von dem Problem unerwarteter Korrosionserscheinungen ebenfalls deutlich abgegrenzt werden. Seit einer Häufung derartiger Schadensfälle in den letzten Jahren ist im Markt ein hohes Maß an Unsicherheit vorhanden. Gleichzeitig ist der Bedarf an einer einfachen, schnellen Prüfmethode zur Beschreibung der Passivschichtstabilität gewachsen.



Abb. 1. Beispiele von Verfleckungen auf nichtrostenden Stahlkonstruktionen

Vor diesem Hintergrund sind im Rahmen des AiF Forschungsvorhabens IGF Nr. 17136 N/1 umfangreiche, wissenschaftliche und technische Untersuchungen zu den Randbedingungen und Einsatzgrenzen einer neuartigen Prüfmethode -des KorroPads- durchgeführt worden. Weiterhin wurde das KorroPad-Verfahren in einer breit angelegten Feldversuchsstudie von industriellen Anwendern hinsichtlich der Praxistauglichkeit untersucht. Mit dem KorroPad ist es selbst ohne tiefgehendes Korrosionsfachwissen möglich, auf einfache Weise, zerstörungsfrei und schnell die Passivschichtstabilität einschätzen zu können. Dieses Verfahren wurde beim Deutschen Patent und Markenamt patentiert und kann über den BAM Webshop bestellt werden.

Funktionsprinzip

Nichtrostende Stähle bestehen zu einem großen Anteil aus Eisen (z.B. 1.4301 etwa 70%), sowie hinzulegierten Elementen, die die Eigenschaften des Werkstoffes spezifisch beeinflussen. Chrom ist für die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle das primär wichtigste Legierungselement. An der Oberfläche nichtrostender Stähle reagiert das unedle Chrom in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff und bildet dabei eine dichte Chromoxidschicht, die Passivschicht aus, die den Werkstoff vor Materialauflösung schützt. Diese Schicht ist nur wenige Atomlagen dünn, demzufolge nicht sichtbar und empfindlich. Bei Beschädigung kann sie sich jedoch bei Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit neu ausbilden. Dauerhaft kann eine Passivschicht nur dann schützen, wenn die Bedingungen für eine Neubildung (Repassivierung) der Schicht gegeben sind, wie z.B. ausreichende O_2 -Konzentration, Feuchtigkeit, geringe Cl^- Konzentration und saubere, metallisch blanke Oberflächen.

Ist die Passivschichtausbildung noch nicht vollständig erfolgt oder liegen Imperfektionen an der Oberfläche vor, welche die Passivschichtausbildung behindern, sind an diesen Stellen Korrosionsprozesse möglich. Bei diesen Korrosionsprozessen gehen infolge der Legierungszusammensetzung bevorzugt Eisenionen in Lösung. Genau hier setzt das KorroPad-Verfahren an.

Die Detektion von Eisenionen mittels Kaliumhexacyanoferrat ist seit langem bekannt und wurde in vielen Veröffentlichungen und Normen umfassend beschrieben [3, 4]. Das in wässriger Lösung gelblich-transparente Kaliumhexacyanoferrat III (rotes Blutlaugensalz) zeigt bei Kontakt zu zweiwertigen Eisenionen einen spontanen blauen Farbumschlag. Dieser ist als Berliner Blau bekannt. Prüfanwendungen mit diesem Indikator wurden bislang als Nachweismethode für ferritischen Verunreinigungen benutzt, der Ferroxytest [4] ist dabei wohl die bekannteste Methode.

Die Wirkungsweise des Kaliumhexacyanoferrat lässt sich hervorragend auf die Problematik einer unvollständig ausgebildeten Passivschicht adaptieren. Die lokal in Lösung gehenden Eisenionen können durch den Farbumschlag ortsgenau detektiert werden. Die flüssige Konsistenz einer wässrigen Lösung hat jedoch für die praktische Anwendung auf nichtrostenden Stahloberflächen signifikante Nachteile. So verläuft beispielsweise die Prüflösung bei Prüfung von Rohraußenseiten. Aus diesem Grund wurde die Indikatorlösung zu einer gelartigen Konsistenz eingedickt. Die Prinzipskizze in Abb. 2 verdeutlicht die Wirkungsweise des KorroPads.

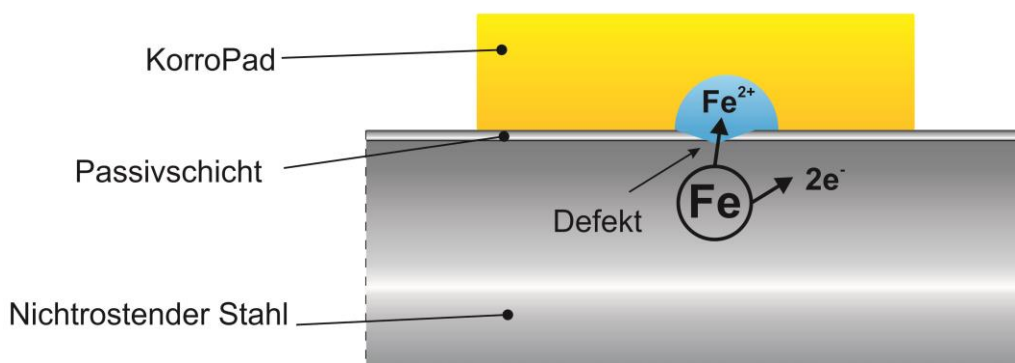


Abb. 2. Prinzipskizze KorroPad Prüfung, Anzeige einer Fehlstelle in der Passivschicht

Randbedingungen

Das KorroPad Prüfverfahren wirkt vorrangig oberflächenspezifisch und ist prinzipiell für alle im Stahlbau relevanten nichtrostenden Stahlsorten geeignet. Bei geringer legierten Stahlsorten (martensitische Stähle, niedriglegierte ferritische Stähle) ist ggf. eine Anpassung der KorroPad-Zusammensetzung erforderlich.

Die Prüftemperatur hat einen signifikanten Einfluss auf die Häufigkeit und Größe der Korrosionsanzeigen im KorroPad, der bei korrosionsanfälligen Oberflächen besonders signifikant ist. Das KorroPad Verfahren kann in einem Temperaturbereich von +5 bis +50 °C eingesetzt werden. Die am besten zu differenzierenden Ergebnisse werden bei Temperaturen von +20 °C ± 5 K erreicht. Für untereinander vergleichbare Ergebnisse muss die Prüftemperatur konstant gehalten werden.

Für die Passivschichtbildung nach einer mechanischen Oberflächenbearbeitung ist neben Sauerstoff auch ein ausreichendes Feuchtigkeitsangebot unerlässlich. Eine den Erwartungen entsprechende, korrosionsbeständige Oberfläche ist in der Lage nach spätestens 48 Stunden Feuchtlagerung (Luftfeuchtigkeit zwischen 80 und 100 %) eine ausreichend stabile Passivschicht auszubilden, wohingegen die Passivschicht einer korrosionsanfälligen Oberfläche auch nach längerer Feuchtlagerung noch viele Imperfektionen enthält. Bild 3 verdeutlicht dies anhand von Untersuchungen an einer Werkstoffcharge 1.4301, die unterschiedlich geschliffen wurde und im Verlauf der Feuchtlagerung zu verschiedenen Zeitpunkten einer KorroPad Prüfung unterzogen wurde. Um eine sichere Differenzierung korrosionsanfälliger von -beständigen Oberflächen zu gewährleisten, ist nach einer mechanischen Oberflächenbehandlung zunächst also ein gewisser Zeitraum zur Ausbildung einer Passivschicht erforderlich.

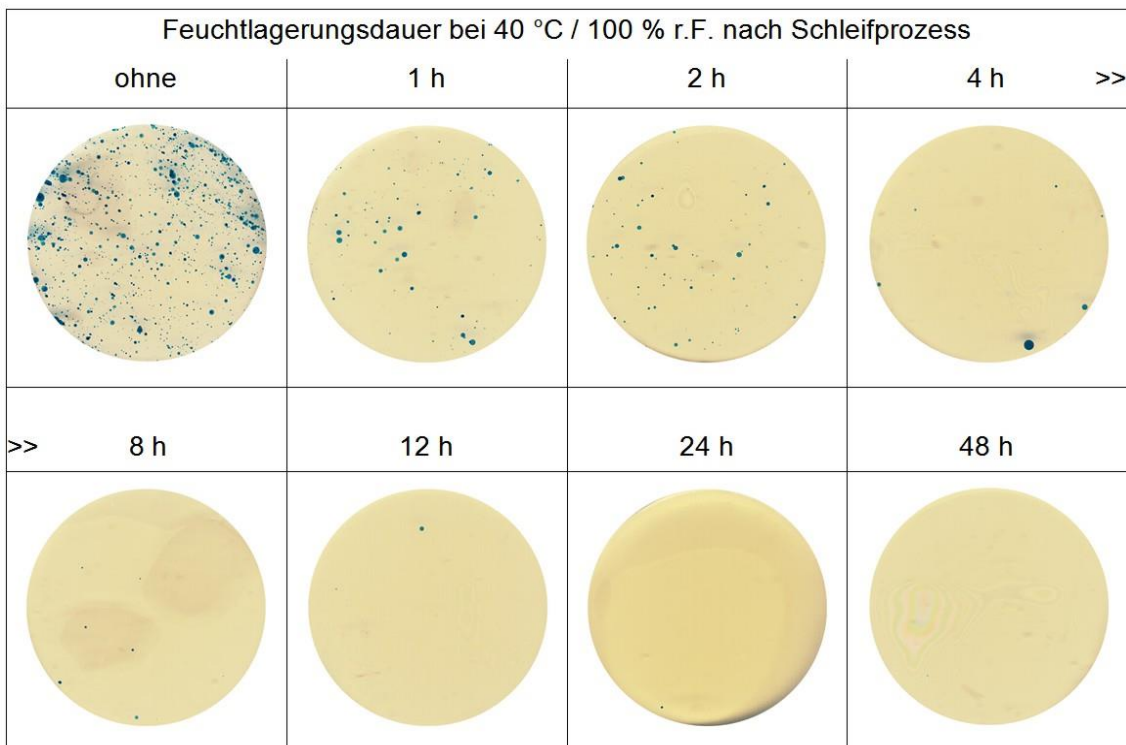


Abb. 3. Einfluss der Feuchtlagerungsdauer einer zuvor frisch präparierten Probe des Werkstoffs 1.4301 auf die Korrosionsanzeigen bei der KorroPad Prüfung

Anwendung

Die Prüfzeit für eine KorroPad Prüfung liegt üblicherweise bei 15 Minuten und sollte für Vergleichsprüfungen konstant gehalten werden. Das KorroPad Prüfverfahren ist so eingestellt, dass es auf Oberflächen nichtrostender Stähle mit einer gut ausgebildeten Passivschicht keinen Farbumschlag zeigt. Bei einem Prüfergebnis ohne Korrosionsanzeigen ist also davon auszugehen, dass die Passivschicht in einem optimalen Zustand ausgebildet ist. Liegen Störungen in der Passivschicht vor kommt es zu blauen Anzeigen im gelblich-transparenten KorroPad.

Einzelne, insbesondere kleine Anzeigen deuten jedoch nicht zwangsläufig auf eine grundsätzliche Korrosionsempfindlichkeit einer Oberfläche hin, sondern können an technischen Oberflächen statistisch zufällig auftreten. Hier sind die 3 Vergleichspads genauer zu betrachten und ggf. weitere KorroPads an anderen Stellen des Prüfobjektes zu applizieren und zu bewerten.

Zahlreiche, insbesondere größere Anzeigen deuten auf örtliche Störungen der Passivschicht hin. In diesem Fall können gezielte Abhilfemaßnahmen oder weiterführende Untersuchungen vorgenommen werden.

Das KorroPad Prüfverfahren ist ein Vergleichstest. Anhand der KorroPad Anzeigen können Anforderungen an die Oberflächen für den praktischen Einsatz abgeleitet werden. Eine Orientierungshilfe ist in Abb. 4 dargestellt. Die Basis, also das Kriterium für eine gut/schlecht Bewertung, kann bei unterschiedlichen Fragestellungen angepasst werden.

Anforderungen an die Oberflächen			
hohe optische Anforderungen	mittlere optische Anforderungen	geringe/keine optischen Anforderungen	fortschreitende Lochkorrosion möglich
0,01 % 	0,10 % 	1,00 % 	10,00 % 

Abb. 4. Beispielhafte Korrosionsanzeigen von KorroPad Prüfungen und daraus resultierende Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der Oberflächen (die %-Angaben stellen den Anteil der Prüffläche mit Farbumschlag dar)

Die Ergebnisse der KorroPad Prüfung korrelieren sehr gut mit denen eines konventionellen Salzsprühnebelversuches. Im Salzsprühnebeltest als korrosionsanfällig einzustufende Oberflächen konnten dabei im Vorfeld mit dem KorroPad eindeutig von korrosionsbeständigen unterschieden werden (Abb. 5 und 6).



Abb. 5. Prüfergebnisse an einer geschliffen korrosionsbeständigen Probe Wst 1.4301

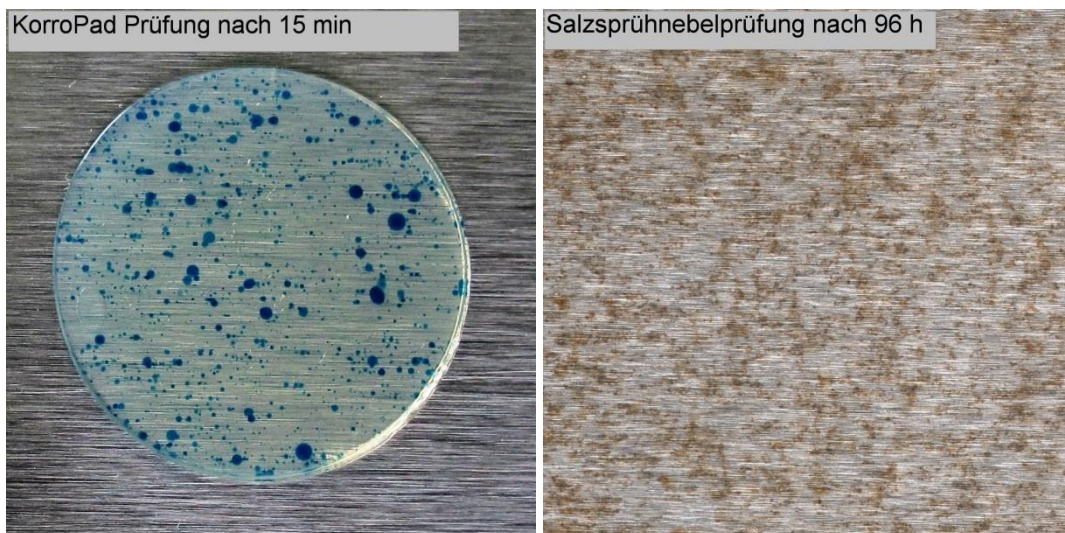


Abb. 6. Prüfergebnisse an einer geschliffenen korrosionsanfälligen Probe Wst 1.4301

Die Einsatzmöglichkeiten des Prüfverfahrens sind sehr vielfältig. Es kann zur Optimierung von Oberflächenbearbeitungsprozessen wie Schleifen, Strahlen, Beizen eingesetzt werden und dabei der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Passivschichtstabilität überprüft werden. Dabei sind im Besonderen die Möglichkeiten einer hausinternen Prozessoptimierung und die prüfseitig gegebene schnelle Reaktionszeit große Vorteile. Ein praxisnahes Beispiel sind die häufig bestehenden Unsicherheiten hinsichtlich einer ausreichenden Schweißnahtnachbearbeitung. Mit dem KorroPad Verfahren können diese ausgeräumt werden und die Wirksamkeit überprüft werden. In Abb. 7 ist in einer Parameterstudie die Wirksamkeit unterschiedlicher Verfahren zur Schweißnahtnachbearbeitung an einer Charge des Werkstoffes 1.4404 überprüft worden. Das Ergebnis zeigt hier, dass lediglich die gebeizt + passivierte Oberfläche die Korrosionsbeständigkeit der unbeeinflussten Ausgangsoberfläche erreicht. Die Glasperlen gestrahlte Variante ist prozesstechnisch noch nicht optimal und besonders die gebürstete Variante ist in keinem korrosionsbeständigen Zustand.

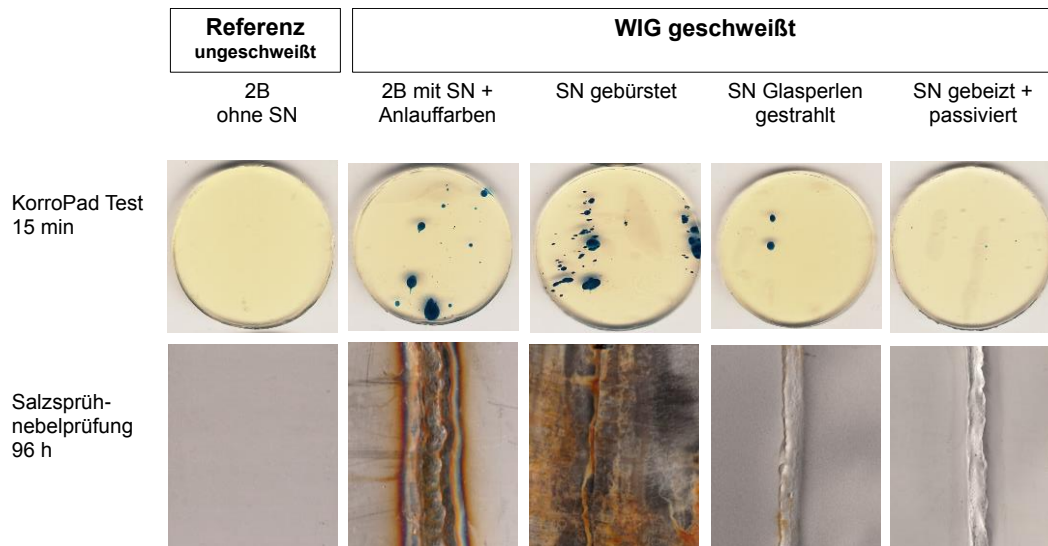


Abb. 7. Beispielanwendung: Überprüfung verschiedener Schweißnahtnachbearbeitungen mit KorroPad- und Salzsprühnebelprüfungen Wst. 1.4404

Weitere Einsatzgebiete sind im Bereich der Wareneingangs- und/oder Warenausgangskontrolle denkbar, überall dort, wo es um die Frage der Passivschichtstabilität einer nichtrostenden Stahloberfläche geht. Auch Fremd-eisenverunreinigungen führen zu einem Farbumschlag, solange diese noch nicht vollständig oxidiert sind. Zur gezielten Detektion solcher ferritischer Partikel und zur eindeutigen Zuordenbarkeit ist eine Anpassung der KorroPad Zusammensetzung erforderlich.

Förderhinweis und Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17136 N/1 der Forschungsvereinigung GfKORR e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Wir bedanken uns herzlich bei den beteiligten Firmen des projektbegleitenden Ausschusses für die materielle, personelle und technische Unterstützung.



Referenzen

- [1] Burkert, A., Lehmann, J., Wilbert, H.-P. (2010), Edelstahl Rostfrei - Korrosionserscheinungen beim Einsatz im Außenbereich. Stahlmarkt 10.2010: 34-36
- [2] Lohmeyer, S.: Edelstahl - Belastungsgrenzen, verbreitete Fehleinsätze und ihre Korrekturen (Teil 2), Galvanotechnik, 87 (1996) 10, S. 3256-3265
- [3] Herbsleb, G. and Schwenk, W. (1967), Untersuchungen über einen Lochfraßindikator-test an Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen in chlorid- und bromidhaltigen Lösungen. Materials and Corrosion, 18: 685-694
- [4] ASTM A 380: 2006: Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment and Systems