

Whitepaper

Die Passivschicht von austenitischen
Chromnickelstahllegierungen wie 1.4435
o.ä./ Aufsatz 005 / Rev. 00

Dipl.-Ing. Dr. G. Henkel

© HENKEL 2017. 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.

Abgrenzung von Edelstahl zu „echten“ Edelmetallen.

Das weitgehend korrosionsresistente Verhalten von austenitischen Chromnickelstahllegierungen hat zur Zeit der ersten Entwicklungen dieser Werkstoffe zu der etwas missverständlichen Begriffsschöpfung "Edelstahl" geführt, womit wohl als Anlehnung an die bekannten Edelmetalle wie Gold und Platin etc. die Beständigkeit des Materials gebührend beschrieben werden sollte.

Während "echte" Edelmetalle aufgrund des chem.-physikalischen Aufbaus über eine sogenannte abgesättigte Valenzhülle verfügen und sohin die Reaktionsträgheit bzw. - Unmöglichkeit, Verbindungen (z.B. auch mit Sauerstoff) einzugehen, thermodynamisch erklärbar ist und dies für jeden Massepunkt im Gefüge gilt, ist die scheinbare Trägheit zu chemischen Reaktionen bzw. das Passivverhalten von austenitischen Edelstahllegierungen auf grundsätzlich andere Mechanismen zurückzuführen.

Beim Zulegen von zunehmenden Mengen von Chrom zu Stahl hat man im Laborumfang eine erstaunliche Erfahrung gemacht: Während bei Mengen bis ca. 12 % Chrom kaum merkliche Änderungen im Auflösungsverhalten der Legierung in konzentrierter Salpetersäure beobachtet werden konnten, ergab sich bei Zugabe von ca. 13 % Chrom urplötzlich eine sprunghafte Verhaltensänderung, wobei die Auflösbarkeit des Materials in konzentrierter Salpetersäure plötzlich nicht mehr gegeben war.

Die nähere Analyse der Hintergründe für diese Erscheinung hat gezeigt, dass das Material offenbar von einer deckenden Chromoxidschicht überzogen und geschützt wird, wobei dies modellmäßig wie folgt erklärt werden kann:

Die Relevanz des Chrom-Eisen-Verhältnisses.

Bei einer Zulegierung von z.B. 13 % Chrom ist statistisch jedes ca. 7. Atom auf der Oberfläche ein Chromatom. Aus thermodynamischer Sicht besitzt Cr bei Normalbedingungen im Vergleich zu Fe (und Ni bzw. Mo) die höchste Affinität zu Sauerstoff. Das sich rasch ausbildende Chromoxid ist vergleichbar mit der sich auf einer Wasserfläche bildenden Ölscheibe aus einem Öltropfen, wobei sich ab ca. 13 % Chrom diese Scheiben offenbar lückenlos überdecken und eine geschlossene Schicht bilden.

Chromoxidschicht = Passivschicht.

Der Mechanismus der hervorragenden Korrosionsresistenz bei austenitischen Chromnickelstählen ist also offenbar die thermodynamisch bedingte Bildung einer deckenden Chromoxidschicht, welche die Resistenz letztlich verursacht und erklärt. Diese Chromoxidschicht nennen wir die Passivschicht; den Oxidationsvorgang die Passivierung.

Diese Schicht ist normalerweise sehr dünn (ca. 10 bis 15 Moleküllagen entspricht ca. 0,05 - 0,1 μm) und verhält sich im Übrigen wie ein Halbleiter, indem Elektronen ungehindert passieren können, jedoch Ionen blockiert werden, wodurch der übliche Korrosionsstromkreis unterbrochen wird.

Gestörte Passivschicht.

Nachteilig ist, dass die Schicht sehr dünn und natürlich leicht verletzlich ist. Erfolgt z.B. lokal eine ferritische (oder auch nichtmetallische) Kontamination durch einen Stahlstift oder ähnliche Vorgänge, so zeigt die Chromoxidschicht, welche einen dynamischen Charakter in Aufbau und Zerfall hat, keinen Sandwicheffekt (d.h. schützende Existenz unter dem Fe-Partikel). Vielmehr kann an diesen verletzten Stellen bei Vorhandensein eines Elektrolyten rasch zerstörende Korrosion starten.

Alleine aus dieser werkstofftechnischen Konstruktion erklären sich all die bekannten Korrosionsformen für Edelstahllegierungen, wie IK, Spannungsrisskorrosion, transkristalline Korrosion und vor allem die Lochfraßkorrosion. Ziel für eine langfristige problemlose Materialnutzung muss also sein, saubere und reine Oberflächen sicher zu passivieren und störende Kontaminationen (speziell Ferrite und Chloride) zu vermeiden, da die Folgen lokaler Depassivierung zu Korrosion führen können.

Sauerstoffspender & -reduzierer.

Wie bereits erwähnt ist der Schichtencharakter der Chromoxidschicht aus chemischer Sicht dynamisch - sowohl in der Entstehung wie in der Auflösung vergleichbarer Redox-Prozesse. Während alle sauerstoffspendenden Medien den Aufbau bzw. die Existenz unterstützen, verursachen reduzierende Medien (z.B. alkalische Reinigungslösungen beim CIP-Programm) teilweise eine Schichtschwächung bzw. Aktivierung der Oberfläche. Deshalb verlangen derartige Reinigungsprogramme nach der alkalischen Aktivierung eine wiederkehrende saure Neupassivierung mittels Salpetersäurelösungen.

Ermittlung des aktiven Korrosionswiderstands.

Ausgehend von den Kenntnissen zu der elektrochemischen Spannungsreihe mit der Erklärung edler und unedler Metalle mit zugehörigen Spannungspotentialen ist der Passivzustand einer Edelstahloberfläche selbstverständlich auch messbar, womit gleichzeitig auch der aktive Korrosionswiderstand ausgedrückt wird. Dabei wird in einer Messzelle mit Kochsalzlösung gegen eine Platinelektrode das Spannungspotential zeitlinear gesteigert.

Einwandfrei passivierte Edelstahloberflächen erreichen dabei Werte von bis zu 85 % der Gold-Spezifikation. Lokal kontaminierte Edelstahloberflächen (z.B. Anlauffarben, Fe-Abriebe etc.) dagegen erreichen Werte von knapp 20 % der Idealwerte.

In diesem Zusammenhang ist auch darauf hinzuweisen, dass vor allem die passivschicht-zerstörenden Chloride stets Lochfraßkorrosion verursachen, wobei relativ hohe Korrosionsstromdichten eine rasche locharartige Zerstörung der Bauteile verursachen. Als hilfreicher Test für die Detektierung von Lochfraß ist der Ni-Test zu empfehlen.

Medienverhalten der Passivschicht.

Nachdem Aufbau und Charakteristika der korrosionsresistenten Chromoxid-Passivschicht aus der chemischen wie der chemisch physikalischen Betrachtung erläutert wurden, ist vor allem noch auf das Medienverhalten der Passivschicht hinzuweisen, welches als absolut neutral und nichtkatalytisch zu bezeichnen ist, wie aus dem chemischen Charakter von Chromoxid abgeleitet werden kann.

Die Passivschichtgüte in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass die Gleichmäßigkeit und Ungestörtheit der Chromoxidschicht natürlich vom Oberflächenzustand abhängt und dabei Verfahrenseinflüsse nicht zu unterschätzen sind.

Aufgrund der oben beschriebenen Bildungseigenschaften der Chromoxidschicht kann sich diese lückenlos nur auf nachhaltig gereinigten Oberflächen ausbilden, was für die Korrosionsresistenz von Bedeutung ist. In diesem Sinne ist die Passivierung einer Edelstahloberfläche nur dann möglich und sinnvoll, wenn diese Oberfläche metallisch rein ist oder aber chemisch vorgebeizt oder elektrochemisch poliert wird. Die Passivierung einer möglicherweise lokal kontaminierten Oberfläche ist nicht sinnvoll bzw. kann den vermuteten Erfolg möglicherweise nicht sichern.

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, einen Bauteil in einem Zuge chemisch zu beizen und hernach zu passivieren oder aber direkt beim elektrochemischen Polieren automatisch zu passivieren.

Die Passivierung nach dem chemischen Beizen erfolgt dabei durch ein Sauerstoffanbot -

- z.B. in reiner Luft, ca. 48 h
- spülen mit Deionat, ca. 5 h
- spülen mit ca. 3 % HNO₃, ca. 60 sec.

Dickere Passivschicht durch Elektropolieren.

Dabei ist noch zu erwähnen, dass speziell elektrochemisch polierte Oberflächen eine deutlich dickere (ca. 40 - 50 Moleküllagen) Chromoxidschicht besitzen, als dies bei anderen Voroberflächen vorzufinden ist. Dieser Unterschied im Korrosionswiderstand ist auch messtechnisch in dem o.g. Messzellenversuch eindeutig zu verifizieren.

Der Einfluss von Schweißanlauffarben.

Abschließend sei noch auf die Entstehung von Anlauffarben kurz eingegangen. Die Steigerung der Temperatur zeigt in der thermodynamischen Relevanz sehr deutlich eine Absenkung der Affinitätsbarriere für Nickel und auch für Eisen, sodass zunehmend neben Cr auch Ni und Fe zu O₂-Reaktionen kommen:

- strohgelb: vor allem Cr- und CrNi-Mischoxide; kaum Fe-Oxide
- rot, blau, schwarz: zunehmend auch Fe-Oxide aller drei Arten.

Diese Vorgänge sind auch im Messzellenversuch analytisch darstellbar und zeigen bei zunehmender Colorierung eine drastische Abnahme des Korrosionswiderstandes der Oberfläche.

GERNE STEHEN WIR FÜR WEITERE AUSKÜNFTE ZUR VERFÜGUNG

Wenn Sie Fragen zu diesem Whitepaper
oder zu unseren Dienstleistungen haben,
sprechen Sie uns an.

Österreich

HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik Betriebs GmbH
Stoissmühle 2
A - 3830 Waidhofen / Thaya

Tel. +43 (0) 2842 543 31-0
Fax. +43 (0) 2842 543 31-30
E-Mail: info@henkel-epol.at

Deutschland

HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik GmbH & Co. KG
An der Autobahn 12
D - 19306 Neustadt-Glewe

Tel. +49 (0) 38757 66-0
Fax. +49 (0) 38757 66-122
E-Mail: info@henkel-epol.com

Ungarn

HENKEL Kémiai és Elektrokémiai Felületkezelő Kft.
H-9027 Győr, Ipari Park
Tibormajori út 18.

Tel. +36 (0) 96 510 110
Fax. +36 (0) 96 510 119
E-Mail: info@henkel-epol.hu