

Gesichtspunkte zur Beurteilung von austenitischen Edelstahloberflächen mit chemischer und elektrochemischer Oberflächenbehandlung

■ Christoph Odwody, NIROPLAN
Benedikt Henkel, HENKEL Beiz- und Elektropolier-
technik

Einleitung

Oberflächen von Rohrsystemen, Behälterwandungen, Pumpen, Wärmetauschern und anderen Apparaten aus Edelstahllegierungen, insbesondere mit Medienkontakt, sollen korrosionsresistent gegenüber den Prozessmedien und den Reinigungsmedien sein. Auch sollten diese Oberflächen keinen Einfluss derart haben, indem sie weder aus dem Medium etwas aufnehmen, noch in dieses etwas abgeben. In weiterer Folge ist auch eine Reinigungsfreundlichkeit („easy-to-clean“) der Oberfläche wünschenswert.

Unter diesen Gesichtspunkten wird die Legierung vom Planer ausgewählt und die Oberflächenbehandlung spezifiziert, um die Anforderungen des Anlagenbetreibers möglichst exakt zu erfüllen.

Als schnelles und preisgünstiges Verfahren zur Beurteilung der Oberflächengüte – neben der visuellen Prüfung mit unbewaffnetem Auge – dient häufig die Oberflächenrauheitsmessung im Tastschrittverfahren, wie z.B. mit dem Hommel-Tester. Dieses einfache Verfahren liefert zweidimensionale geometrische Vergleichsziffern (z.B. den Mittenrauwert Ra), deren Interpretation in Bezug auf den Oberflächenzustand hinsichtlich dessen Betriebsverhalten problematisch ist und einer genaueren Betrachtung und Einordnung bedürfen.

Topographie, Morphologie und Energieniveau als Kenngrößen für Edelstahloberflächen

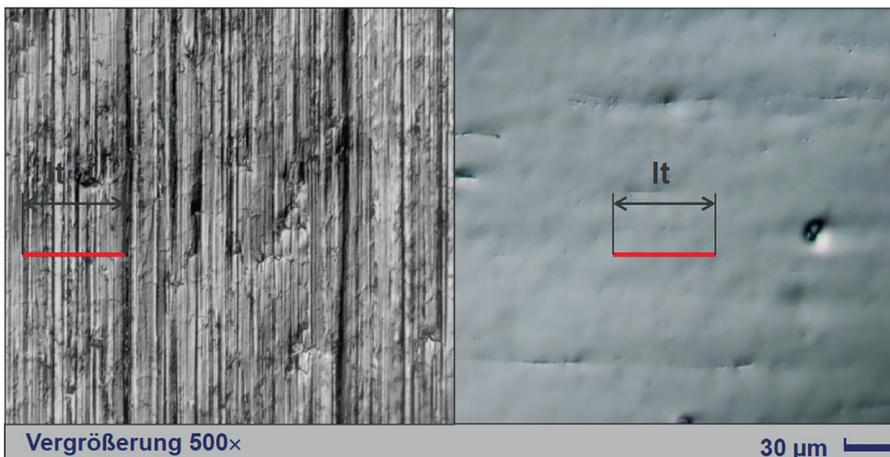
Für eine fundierte und umfassende Beurteilung der Oberflächengüte sollte der Oberflächenzustand nach drei Kriterien unter Berücksichtigung des jeweils verwendeten Oberflächenbehandlungsverfahrens beurteilt und eingeordnet werden:

- die geometrische Beschreibung – die **Topographie**,
- der chemische Zustand – die **Morphologie** und
- der energetische Zustand – das **Energieniveau**.

Die **Topographie** beschreibt die dreidimensionale geometrische Struktur der Oberfläche bzw. auch der oberflächennahen, zugänglichen Mikrohohlräume, wobei zur Verhaltensinterpretation je nach Betriebszustand gegebenenfalls auch noch die Ausbildung einer Strömungsgrenzschicht samt Diffusionsverhalten für die Beurteilung des Reinigungsverhaltens der Oberfläche zu berücksichtigen ist.

Aussagen zur Topographie einer Oberfläche unter dieser Betrachtungsweise sind mit der vorgenannten Oberflächenrauheitsmessung nur sehr eingeschränkt möglich. Eine isolierte Rauheitsinformation reicht aus diesem Grunde für eine vollständige Beurteilung nicht aus.

In der Regel werden zur Darstellung und Beurteilung der Topographie von Edelstahloberflächen daher auch noch Lichtmikroskopie oder REM (Rasterelektronenmikroskopie) verwendet. Siehe Bild 1. Optional können Edelstahloberflächen auch mittels Weißlichtmikroskopie als dreidimensionales Modell abgebildet werden und so die wahre Topographie bestimmt werden.



Rohr 50,80 × 1,65 mm, Material 1.4435/316L,
ID geschliffen in 3 Stufen:
Korn 180/240/320, Ra = 0,24 µm

Rohr 50,80 × 1,65 mm, Werkstoff 1.4435/16L,
ID elektroliert HE175 (Materialabtrag
ca. 25 µm), Ra = 0,18 µm

Bild 1: Darstellung der Topographie einer Edelstahloberfläche mittels Lichtmikroskopie [1]

Die **Morphologie** der Oberfläche bzw. der oberflächennahen Schicht zeigt meist, dass vorangegangene mechanische Oberflächenbehandlungsverfahren Spuren zurückgelassen haben und das ursprünglich kristallin reine Austenitgefüge nachhaltig und meist auch nachteilig verändert haben. Siehe Bild 2. Diese Störungen können mit Sonderanalysen bis in eine Tiefe von ca. 30 µm detektiert werden. Eingepresste Fremdstoffe (z.B. Schleifabrieb), Gefügeveränderungen (z.B. martensitische Anteile) etc. lassen sich hierbei nachweisen.

Die nachhaltige Veränderung der Morphologie kann, neben dem Problem

der Generation von Partikeln, auch zu einer Schwächung des Korrosionswiderstandes führen.

Das **Energieniveau** einer Oberfläche stellt eine energetische Aussage bzw. den Oberflächenspannungszustand dar und wird aufgeteilt in einen legierungsspezifischen Grundbetrag und in einen gespeicherten Fremdenergieanteil. Die Speicherung erfolgt vornehmlich durch plastische Deformation der Kristalle (vor allem infolge der Energieelastizität der Gitterstruktur) bei der spanlosen und der spanabhebenden Formgebung der Oberfläche, sowie durch Diffusionsprozesse bei thermischen Verfahren (Schweißen, Glühen etc.).

Die Veränderung des Energieniveaus zu höheren Werten verändert vor allem Verhaltensgrößen, wie Adhäsion und Desorption, das katalytische Verhalten etc., oftmals ungünstig. Siehe Bild 3. Höhere Spannungszustände der Edelstahloberfläche können auch Korrosionsversagen unterstützen (z.B. bei der Spannungsrisskorrosion).

Insbesondere für Edelstahloberflächen mit chemischer und elektrochemischer Oberflächenbehandlung erlauben **Topographie**, **Morphologie** und **Energieniveau** eine zuverlässige Beschreibung der Oberflächeneigenschaften und gleichzeitig auch eine Abgrenzung zu herkömmlichen Oberflächenbehandlungsverfahren wie mechanisches Schleifen oder Strahlen. [1], [2]

Die chemische und elektrochemische Oberflächenbehandlung von austenitischen Edelstahloberflächen

Die gängigen Verfahren zur Erzeugung kristallin reiner und passiver Edelstahloberflächen sind das **chemische Beizen**, das **elektrochemische Polieren** (Elektropolieren) und als Hybridverfahren das **anodische Beizen**. Alle drei Verfahren haben Auswirkungen auf die Topographie, Morphologie und Energieniveau, wobei sie sich in der Durchführung und im funktionalen Endergebnis deutlich unterscheiden.

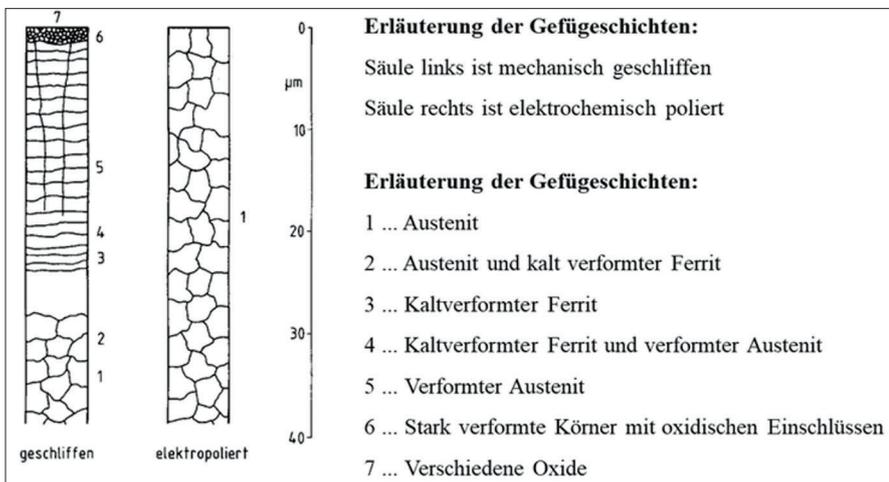


Bild 2: Schematische Darstellung des Einflusses der Oberflächenbearbeitung auf die Tiefe der dadurch veränderten Schicht (Beilby-Schicht). Dargestellt am Beispiel des Werkstoffes 1.4301 [3]

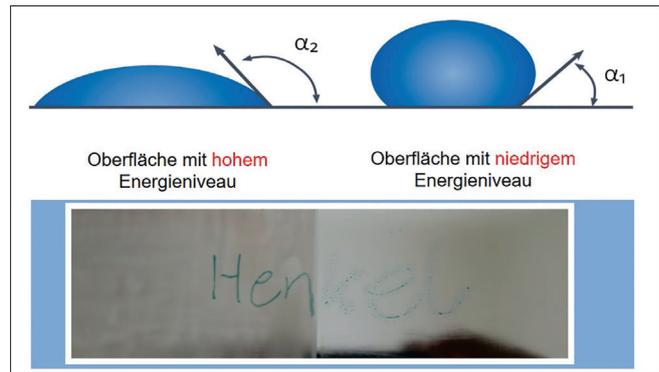


Bild 3: Beispielhafte Darstellung des Einflusses des Energieniveaus auf einen Flüssigkeitstropfen (oben) und beim Beschriften einer mechanisch geschliffenen (links) und elektropolierten (rechts) Edelstahloberfläche mit einer Testtinte [1], [4]

Beim **chemischen Beizen** als Ältestes der genannten Verfahren wird der zu behandelnde Oberflächenbereich mit einem Beizmittel (z.B. auf Basis von $\text{HF} + \text{HNO}_3$) benetzt, welches in der Lage ist, die metallischen und oxidischen Bestandteile des Edelstahls und der Oberfläche aufzulösen. Das Haupteinsatzgebiet ist vor allem das lokale Nacharbeiten von Schweißnahtanlauffarben mittels einer Beizpaste bzw. die gesamtheitliche Tauchbehandlung von Schweißkonstruktionen in einem Beizbad. Siehe Bild 5.

Die eingesetzten Beizmittel unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dass im Gegensatz für das Tauchbeizen, für die lokale Anwendung in der Sprüh- und Streichanwendung, ein Verdickungsmittel zugesetzt wird.

Der Materialabtrag, der durch diese Methode durchgeführt wird, liegt in der Regel zwischen 1-3 µm. Der Abtrag kann nicht beliebig erhöht werden, da die Gefahr des Überbeizens (Korngrenzenangriff) besteht. Erkennbar ist dies unter anderem durch eine deutliche Erhöhung der Oberflächenrauheit Ra. Auch durch mikroskopische Prüfung der Oberfläche ist ein Korngrenzenangriff erkenn- und nachweisbar. Der Abtrag des chemischen Beizens ist durch drei Faktoren bestimmt: Die Konzentration und Zusammensetzung des

Beizmittels, die Behandlungsdauer und die Temperatur, wobei festgehalten werden muss, dass dem Anwender lediglich die letzten beiden Parameter zur Verfügung stehen, um den Abtrag zu beeinflussen, während die Zusammensetzung durch den Hersteller vorgegeben ist bzw. durch das Beizbadmanagement eingestellt wird.

Das **Elektropolieren** als berührungsloses, abtragendes Oberflächenbearbeitungsverfahren ist eine selektive anodische Auflösung von Metall durch Ionisierung in einem geeigneten Elektrolyten (für austenitische CrNi-Stähle z.B. auf Basis von $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

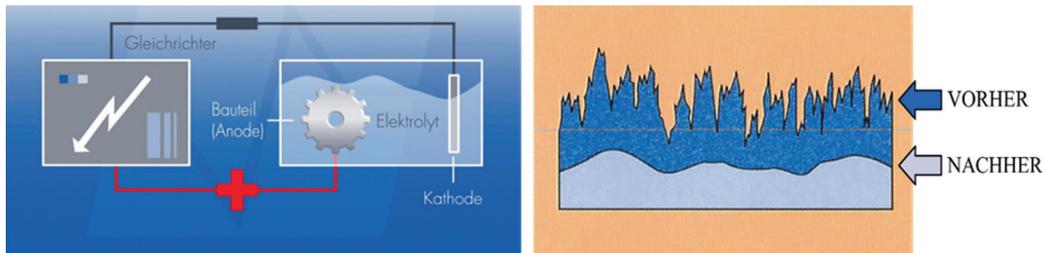


Bild 4: Schematische Darstellung des Elektropolierprozesses (links) und schematische Darstellung der Oberflächenkontur vor/nach dem Elektropolieren (rechts) [1]

Zusätzlich zu der Chemikalie wird eine externe Gleichstromquelle benötigt. Siehe Bild 4 (links).

Der Prozess wird, im Gegensatz zum chemischen Beizen, nur bei eingeschaltetem Strom in Gang gesetzt, sodass die Materialabträge sehr gezielt elektrisch steuerbar sind. Übliche Materialabträge beim Elektropolieren sind 10-15 µm.

Das Elektropolieren führt zu einer Mikroglättung der **Topographie**, sodass sich die wahre Oberfläche erheblich reduziert. Die Mikroglättung vor und nach dem Elektropolieren ist schematisch in Bild 4 (rechts) dargestellt. Durch das Elektropolieren wird auch das **Energieniveau** der Oberfläche reduziert (Störschichten entfernt). Dadurch sinkt bei elektropolierten Oberflächen u.a. etwa die Belagsneigung (Anhaftung von Verunreinigungen) und das Reinigungsverhalten der Edelstahloberfläche wird verbessert.

Morphologisch werden oberflächennahe Störelemente in der sogenannten Beilby-Schicht (siehe Bild 2) entfernt. Das schafft kristallin reine und passive Oberflächenverhältnisse, was wiederum zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit der Edelstahloberfläche führt.

Unterscheiden lassen sich elektropolierte und gebeizte Oberflächen direkt auf den ersten Blick. Gebeizte Edelstahloberflächen weisen eher eine raue, matte Oberfläche auf, wohingegen elektropolierte Oberflächen ein glattes und glänzendes Erscheinungsbild haben. Siehe Bild 5.

Anwendung findet das Elektropolieren in der Halbleiterindustrie, der pharma-, biotechnologischen und chemischen Industrie sowie der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, wo Behälter, Rohre, Formteile und Rohrkonstruktionen wie Verteiler aus austenitischen CrNi-Stählen medienseitig elektropoliert werden. Für große Bauteile, die nicht auf Straße oder Schiene transportiert werden können, haben sich zwischenzeitlich mobile Elektropolierverfahren etabliert. Für die Medizintechnik dient das Elektropolieren neben dem Reinigen z.B. von Implantatoberflächen auch als Entgratungsverfahren für z.B. Stents aus Nitinol (Nickel-Titan-Legierung).

Das **anodische Beizen** ist eine Abwandlung des chemischen Beizens und bedient sich prozesstechnischer Aspekte des Elektropolierens. Während das chemische Beizen den Vorteil hat, dass die Beizlösung sofort und stromlos wirkt, hat es den Nachteil, dass es seine Ätzwirkung von der Anmischung über die Anwendung bis zu hin zur Neutralisation

bei der Entsorgung beibehält. In der Regel sind Edelstahlbeizen auch giftig. Um Transport und Handhabung der Chemie zu vereinfachen und sicherer zu gestalten, sowie auch mehr Prozesssicherheit beim Beizen selber zu bekommen, wird beim anodischen Beizen eine Chemikalie verwendet, die chemisch nicht in der Lage ist, stromlos auf die Edelstahloberfläche auflösend einzuwirken und auch für den Anwender einfacher und sicherer im Umgang ist als eine herkömmliche Edelstahlbeize. Erst durch das Anlegen einer definierten Gleichstromkleinspannung kommt es zum Auflösen der Edelstahllegierung in dem vom elektrischen Feld exponierten Oberflächenbereich. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass ohne Strom keine Einwirkung der Prozesschemie auf das Bauteil erfolgt und es somit keine Gefahr für unkontrolliertes Ätzen gibt und es zu keinem Korngrenzenangriff (Überbeizung) kommen kann. Nachteil ist allerdings, dass es jedoch einen apparatetechnischen Mehraufwand bedarf wie einen Gleichrichter und eine anodische Kontaktierung des Bauteils.

Beide Beizverfahren entfernen die obersten und am stärksten veränderten Materialschichten der Oberfläche und die größten morphologischen Verunreinigungen wie z.B. Schweißanlauffarben und eine Reihe von fertigungstechnischen Verunreinigungen aus dem Herstellprozess nachhaltig, sodass eine morphologisch reine, passive Edelstahloberfläche entsteht. Auf die Topographie der Oberfläche haben beide Verfahren im Gegensatz zum Elektropolieren nur sehr minimalen bis keinen messbaren Einfluss (z.B. auf die Oberflächenrauheit Ra).

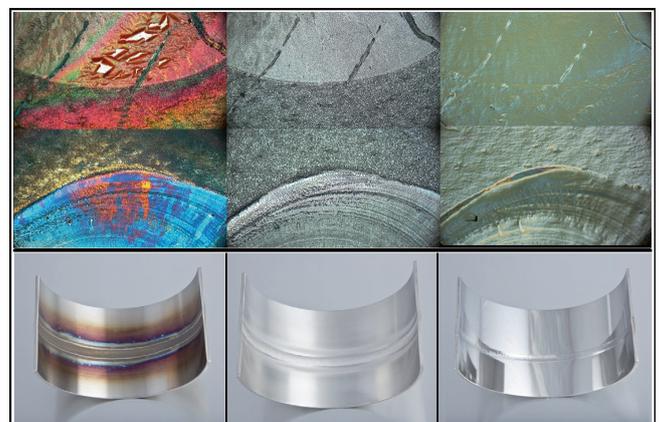


Bild 5: Darstellung von Oberflächen einer WIG-Orbitalschweißnaht mit Anlauffarben $O_2 \sim 150ppm$ (links), chemisch gebeizt nach HENKEL-Verfahren VHC700 (mittig) und elektropoliert nach HENKEL-Verfahren VHE175 (rechts) sowie mit entsprechenden Lichtmikroskopaufnahmen der Oberflächenbereiche (jeweils oben) [1], [5]

Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine fachgerechte und zuverlässige Bewertung der Edelstahloberflächengüte einschließlich der funktionalen Verhaltenseigenschaften im betrieblichen Einsatz einzig mittels der Angabe der Oberflächenrauheit z.B. mit dem Mittenrauheitswert Ra nur dann möglich und sinnvoll ist, wenn die Herstellhistorie des Bauteiles einschließlich der Details zu den durchgeführten Oberflächenbehandlungsverfahren bekannt ist. Bei fachgerecht chemisch gebeizten und passivierten bzw. elektrolytischen Edelstahloberflächen kann aber grundsätzlich infolge besserer topographischer, morphologischer und energetischer Oberflächenverhältnisse im Vergleich zu z.B. mechanisch geschliffenen oder gestrahlten Edelstahloberflächen ein besseres bzw. zuverlässigeres Funktionalverhalten im Betriebseinsatz erwartet werden, welches sich u.a. in einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit oder einer zuverlässigeren Reinigbarkeit zeigt.

Dieser Beitrag zu den gängigen und industriell erprobten chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlungsverfahren für austenitische CrNi-Stähle soll einen kompakten Überblick in diese Thematik erlauben. Das Ingenieurbüro NIROPLAN unterstützt Sie gerne bei der Werkstoffauswahl und der Spezifikation der Oberflächenausführung für Ihre Apparate und Anlagen bzw. Prozesse. ■

Quellen- und Bildnachweis

- [1] G. Henkel, J. Rau, B. Henkel, Topographie und Morphologie funktionaler Edelstahloberflächen, 2. Aufl., Kontakt & Studium Band 691, Expert Verlag, Renningen, 2015.
- [2] G. Henkel, F. Stieneker, M. Wesch, Lexikon der Pharma-Technologie – Werkstoffe und Verfahren, 2. Aufl., Editio Cantor Verlag, Aulendorf, 2013.
- [3] Wulff: Stainless Steel Surface Morphology; Stainless Steel Conference New York (USA), 1947.
- [4] B. Henkel, C. Odwody; Henkel Beiz- und Elektropolieretechnik, 2015.
- [5] C. Odwody, 22. ÖGS-Workshop in Kapfenberg, Vortrag zur „Verarbeitung von korrosionsbeständigen Austeniten“ am 13. November 2018.

Die Autoren



Ing. Christoph Odwody ist seit 2020 Geschäftsführer der Firma NIROPLAN GmbH, Waidhofen/Thaya.



Dipl.-Ing. Benedikt Henkel ist seit 2014 geschäftsführender Gesellschafter der Firmengruppe HENKEL Beiz- und Elektropolieretechnik.