Industrielle Gemeinschaftsforschung

Kurzbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18131 N

Thema

Schnelle Bestimmung der Korrosivität von Kunststoffschmelzen durch elektrochemische Messungen

Berichtszeitraum

01.04.2014-31.12.2016

Forschungsvereinigung

Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. - FGK

Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle 1
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe
Schlossgartenstraße. 6
64289 Darmstadt
Forschungsstelle 2
Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde (IfW)
Technische Universität Darmstadt
Grafenstraße 2
64283 Darmstadt

Darmstadt,	Dr. Bernd Steinhoff
Ort, Datum	Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle 1
Darmstadt,	Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Ort, Datum	Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle 2

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Fraunhofer LBF

Dank

Das IGF-Vorhaben 18131 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK), Haardtring 100, 64295 Darmstadt, zum Thema

„*Schnelle Bestimmung der Korrosivität von Kunststoffschmelzen durch elektrochemische Messungen*"

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt. Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt. Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung und für die Bereitstellung von Materialien.

Der vollständige Bericht kann über die FGK bezogen werden.

Inhaltsverzeichnis

Thema **1**

Berichtszeitraum **1**

Forschungsvereinigung **1**

Forschungsstelle(n) **1**

1. Einleitung **4**

1.1. Ausgangssituation 4

1.2. Stand der Forschung 4

2. Untersuchungsmethoden und Materialien **7**

2.1. Zugeschnittene Messapparatur 7

2.2. DKI-Plättchenapparatur 7

2.3. Formmassen 8

3. Untersuchungen zur Funktionalität der Apperatur **9**

3.1. Untersuchungen zur Fremdkorrosion bei Serienanordnung von Elektroden 9

3.2. Polypropylen mit bromhaltigem Flammschutz 10

3.3. Untersuchung des Einflusses des Anlasszustandes eines Stahls auf seine Korrosionsbeständigkeit 10

3.4. Ergänzung um Leitfähigkeitsmessung 14

4. Wirtschaftliche Bedeutung des vorliegenden Projekts für kleine und mittlere Unternehmen **15**

5. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 16

1. Einleitung

1.1. Ausgangssituation

Halogenfrei flammgeschützte Kunststoffe, Fluorkunststoffe, Kunststoffe auf nachwachsender Rohstoffbasis und Naturfasern zur Verstärkung von Kunststoffcompounds haben in den letzten Jahren in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung erheblich zugenommen und sind häufig Schlüsselwerkstoffe für die Erschließung ganz neuer Anwendungsgebiete. Aufgrund der sehr guten technischen Gebrauchseigenschaften werden diese Materialien von den großen Kunststoffanwendern fast aller Branchen (wie Automobil, Bau, Medizintechnik) vielfältig eingesetzt und mehr und mehr neue Anwendungsgebiete erschlossen. Gleichzeitig reagieren die Rohstoffhersteller auf diese Nachfrage, indem sie eine ganze Reihe von neuen Formmasseformulierungen anbieten.

Bei allen Vorteilen, die diese Werkstoffe für die Anwender bieten, liegen ihre Tücken häufig in der Verarbeitung. Ein erhebliches und durch zahlreiche Schadensfälle belegbares Problem ist die teilweise stark ausgeprägte Korrosivität dieser Formmassen. Sowohl Verarbeitungsmaschinen als auch Werkzeuge und deren Komponenten, wie z.B. Heißkanalsysteme, werden durch Korrosion massiv in Mitleidenschaft gezogen.

Abhängig vom jeweiligen Compound, vom eingesetzten Stahlwerkstoff und von den Verarbeitungsbedingungen können die Korrosionserscheinungen sogar so massiv werden, dass z.B. in einem dem Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF bekannt gewordenen Fall bereits nach einem einzigen Verarbeitungstag ein komplexes Spritzgießwerkzeug mit Heißkanalsystem unbrauchbar

Im Hinblick auf die möglichen hohen Folgekosten bei der Verarbeitung von korrosiven Formulierungen und der Komplexität der Entwicklung von neuen Compounds wäre es sehr hilfreich, über eine Screening-Methode zu verfügen, die eine schnelle Aussage über die Korrosivität einer Formulierung bzw. über die Beständigkeit von unterschiedlichen Legierungen gegenüber einer korrosiven Schmelze ermöglicht. Der Bedarf an Formmasse sollte möglichst gering (ca. 1 kg) sein, so dass auch neue Rohstoffe oder Additive, die zunächst in nur geringen Mengen zur Verfügung stehen, bereits getestet werden können.

Einen solchen Schnelltest galt es im Rahmen dieses Projekts zu entwickeln und ausführlich zu testen. Der Schnelltest beruht auf einer elektrochemischen Messung in der Kunststoffschmelze. Weiterhin sollten grundlegende Erkenntnisse zum Schädigungsmechanismus in Kunststoffschmelzen (abrasiv, korrosiv-elektrochemisch, chemisch), insbesondere zur Wechselwirkung von korrosivem und abrasivem Angriff, erarbeitet werden.

1.2. Stand der Forschung

Um die Anfälligkeit technischer Systeme bzw. der dort eingesetzten Werkstoffe hinsichtlich Korrosion erkennen zu können, werden genormte bzw. individuell angepasste Korrosionsprüfungen und -untersuchungen angewendet. Die Erkenntnisse daraus dienen dazu, Schwachstellen in einer Konstruktion oder in einem Korrosionsschutzsystem erkennen zu können und Qualitätssicherung zu betreiben. Darüber hinaus sollen aber auch Aussagen möglich sein, ob ein Werkstoff oder eine Werkstoffkombination korrosionsschutzgerecht ausgewählt wurde und welcher Werkstoff und welches Schutzsystem für einen gegebenen

Anwendungsfall am geeignetsten erscheinen. Für den Fall der Schwachstellenfindung werden üblicherweise Kurzzeit-Korrosionsversuche unter verschärften Bedingungen angewendet. Diese haben den Zweck, in möglichst kurzer Zeit eine Aussage über den Korrosionsschutzwert einer getroffenen Maßnahme zu erhalten. Aus diesem Grund werden die Prüfbedingungen (also die Korrosionsbedingungen) bewusst und definiert verschärft (höhere Temperatur, höhere Konzentration korrosiver Inhaltsstoffe, gezielte Verschmutzung der Oberfläche). Dies allerdings bedeutet im Regelfall einen so erheblichen Eingriff in den Korrosionsmechanismus, dass es nicht gelingen kann, aus dem Prüfergebnis irgendwelche quantifizierten Vorhersagen auf den Langzeitkorrosionsschutz unter realen Bedingungen zu machen.

Aus diesem Grund wird den Langzeitversuchen große Bedeutung beigemessen, weil hieraus Hinweise auf das Verhalten von Bauteilen oder Schutzsystemen unter realen Bedingungen beispielsweise in der Freibewitterung (Land-, Stadt-, See- und Industrieklima) oder auch in Meerwasser erhält. In vielen Fällen jedoch sind möglichst praxisnahe Versuche erforderlich.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch die Anwendung elektrochemischer Methoden. Überwiegend dienen sie im Rahmen der Grundlagenforschung zur Klärung der Schädigungsmechanismen in praxisnah verschärften Korrosionssystemen. Auf Basis der Interpretation des Schädigungsverhaltens ist eine Interpolation des Langzeitverhaltens möglich. Eine weitere Anwendung besteht bei der Prüfung der Verträglichkeit von Metallen und Medien aus korrosionstechnischer Sicht. Dies ist z.B. bedeutsam im Zusammenhang mit Zulassungsprüfungen für die Freigabe von Betriebsstoffen (z.B. Feuchtmittel für die Offsetdrucktechnik, Kühlmittelzusätze für flüssigkeitsgekühlte Verbrennungsmotoren, Kühlschmierstoffe, Reinigungsmittel etc.). Außerdem eignen sich derartige Methoden in der Regel sehr gut für die Quantifizierung des momentanen Zustandes eines Mediums/Betriebsstoffes hinsichtlich seiner korrosiven Wirkung auf die betriebsrelevanten metallischen Werkstoffe im Rahmen der Produktentwicklung oder einer turnusmäßig durchzuführenden Überwachungsprüfung.

Im Unterschied zur elektrochemischen Korrosion basiert die Hochtemperaturkorrosion auf der chemischen Reaktion zwischen dem Werkstoff und heißen Gasen ohne das Vorhandensein eines flüssigen Elektrolyten. Die Erscheinungsformen sind beispielsweise Oxidation, Aufschwefelung, Aufkohlung oder Heißgaskorrosion. Bei letztgenannter handelt es sich beim Korrosionsmedium um ein Gasgemisch verschiedener Elemente (O_2, H_2 Cl_2 etc.), das zu massiven Korrosionsschäden führen kann. Der Aufbau einer stabilen Passivschicht wird durch die Bildung einer korrosiv wirkenden Schmelze auf der Bauteiloberfläche unterbunden. Besonders aggressiv stellt sich in diesem Zusammenhang der Angriff durch Halogene, wie beispielsweise Chlor oder Fluor, auf Metallen dar.

In wieweit Korrosionsformen bzw. dominierend wirkende Mechanismen auf die Wechselwirkung von Kunststoffschmelzen mit metallischen Werkstoffen übertragen werden können, ist anhand des Stands der Forschung nicht zu beantworten. Gleiches gilt für die Durchführung von geeigneten Korrosionsprüfungen oder -untersuchungen mit wässrigen Testlösungen und den gewonnen Daten zur Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen. Diese lassen sich nicht auf die Bedingungen in einer Kunststoffschmelze übertragen, da aufgrund der sehr hohen Temperaturen (teilweise bis zu 350 °C) völlig andere Reaktionsbedingungen herrschen.

Eine Anwendung der soeben für wässrige Elektrolyte beschriebenen elektrochemischen Messungen auf Kunststoffschmelzen, bei denen letztere als „Testlösung“ fungieren, ist schwierig. In den heißen Schmelzen könnten als Referenzelektroden nicht die üblichen mit wässrigen Elektrolyten arbeitenden Systeme (Elektroden 2. Art) verwendet werden, sondern

müssten durch sogenannte Pseudoreferenzelektroden aus beständigen, edlen Metallen, wie z.B. Silber oder Kupfer, ersetzt werden. Eine auf einem nicht wässrigen System beruhende „echte“ Referenzelektrode müsste ebenfalls mittels eines Diaphragmas von der Schmelze getrennt werden. Hierbei ist mit Zusetzen des Diaphragmas durch Zersetzungsprodukte der Schmelze zu rechnen, so dass ein solches Vorgehen als ungeeignet erscheint.

Nach vorliegendem Kenntnisstand wurden in der Vergangenheit elektrochemische Messungen zur Ermittlung der Korrosivität nur in flüchtigen Abbauprodukten („Flüchten“), nicht jedoch direkt in Kunststoffschmelzen durchgeführt. Die entsprechenden Arbeiten sowie weitere – nicht elektrochemische – Untersuchungen an Kunststoffschmelzen finden sich im folgenden Abschnitt.

Erste Vorschläge für Korrosionsprüfverfahren bei Kunststoffschmelzen beruhen auf Einlagerung von Prüfkörpern in deren Flüchten oder unmittelbar in der Schmelze. Der korrosive Angriff wird durch Wägung der Probekörper oder Analyse von deren Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt.

In einer Arbeit des LBF wurden aus duroplastischen Formmassen die Flüchten unter Spritzgießbedingungen isoliert. Dazu wurde statt des Spritzgießwerkzeugs an den Zylinder ein Prüfspalt und an dessen Auslass ein temperierter Metallbehälter angeflanscht. Die ausgespritzte Masse wurde somit im Prüfspalt geschert, bevor sie von dem Metallbehälter aufgenommen wurde.

Der Metallbehälter stand über eine Kühlfalle mit einer Vakuumpumpe in Verbindung, wodurch die Flüchten aus dem Behälter abgesaugt und in der Kühlfalle kondensiert wurden. Anhand elektrochemischer Messungen - statischer Potentialmessungen - sowie später durch Aufnahme von Strom-Spannungskurven wurde die Korrosivität der Flüchte aus unterschiedlichen Formmassetypen gegenüber verschiedenen Stählen beurteilt.

Diese früheren Untersuchungen erweisen sich als nicht praxisgerecht. So sind die Untersuchungen mittels der Flüchte wegen des vorangehenden Isolierungsschritts sehr aufwändig. Außerdem ist der unmittelbare Kontakt zwischen Schmelze und Metall nicht gegeben. Bei den Einlagerungsversuchen fehlt die in der Kunststoffverarbeitung auftretende Scherbelastung durch die Schmelze bzw. sie ist zu gering. Seit diesen Experimenten wird bei Kunststoffschmelzen Korrosion mit unter dem Oberbegriff „Verschleiß“ betrachtet. Zur Bewertung von Verschleiß bzw. Korrosion unter verarbeitungstypischen Scherbelastungen der Schmelze wurde am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI, seit dem Jahre 2012 als der jetzige Bereich Kunststoffe am Fraunhofer LBF) die so genannte DKI-Plättchenapparatur entwickelt (Abschnitt 2.2). Die Tauglichkeit dieser Prüfmethode wurde in zahlreichen bilateralen Projekten mit der Industrie als auch in öffentlich geförderten Projekten, sowohl bei der Entwicklung von Formulierungen als auch zur Werkstoffauswahl für Gehäuse oder Schnecken von Kunststoffverarbeitungsmaschinen, unter Beweis gestellt [**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**-**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**]. Sie gilt in der Kunststofftechnologie als etabliert und wurde auch im Rahmen dieses Projekts zur Validierung verwendet.

Nachteil der Plättchenapparatur ist der hohe Materialverbrauch an Formmasse von typischerweise 10-20 kg - bisweilen bis zu 50 kg - für einen „Run“, also Test mit einem Plättchenpaar. Formulierungen, die neue Chemikalien in Anteilen von typischerweise einigen Prozenten beinhalten, letztere beispielsweise zur Entwicklung halogenfreier Flammschutzmittel synthetisiert und zunächst nur in Gramm-Mengen zur Verfügung stehend, lassen sich somit

kaum testen. Hinzu kommt ein hoher zeitlicher Aufwand durch die Reinigung, Montage und Demontage der Plättchen.

2. Untersuchungsmethoden und Materialien

2.1. Zugeschnittene Messapparatur

Aus den Voruntersuchungen mit der provisorischen Apparatur ergab sich der Bedarf, den Schmelzekanal für Reinigungsarbeiten leicht öffnen zu können, um den Zeit- und Materialbedarf beim Probenwechsel zu reduzieren. Es sollte außerdem die Möglichkeit bestehen, mehrere Stähle simultan vergleichen zu können. Dazu wurden entlang des Schmelzekanals fünf Elektrodenpaare angeordnet. Mittels eines Multiplexers werden die Elektroden reihum mit dem Elektrometer zur Messung des Kurzschlussstroms verbunden. Der schematische Aufbau sowie die Installation an einem Extruder (Collin-Laborextruder 30 mm) sind in Abb. 2-1 dargestellt. Im späteren Messbetrieb war diese Apparatur an dem Brabender Kompaktextruder angeflanscht und wurde mit einem Durchsatz von 1,3 kg/h betrieben.

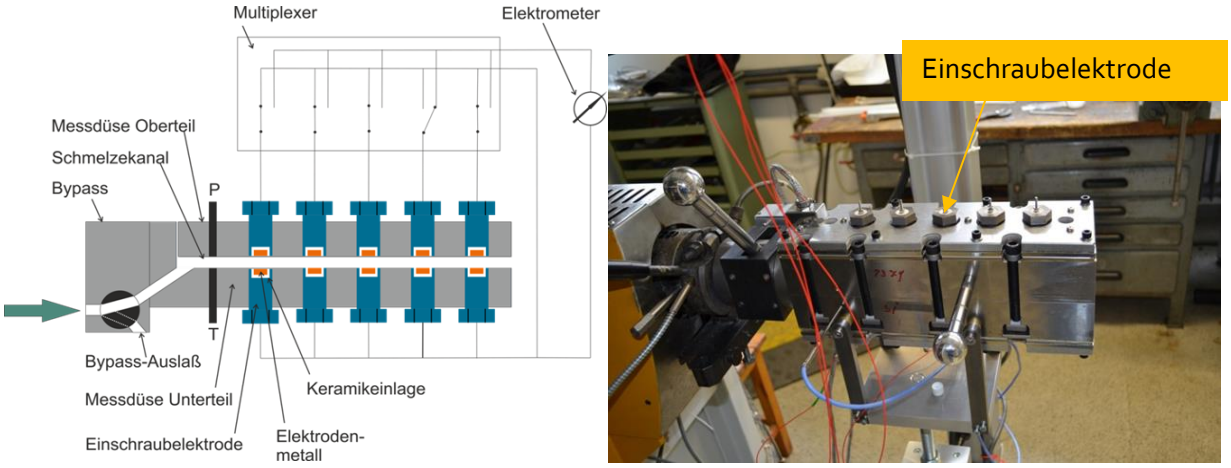

Abb. 2-1: Im Projekt entwickelte und gefertigte Messapparatur für die EC-Messung von bis zu fünf Stählen simultan mit aufklappbarem Schmelzekanal.

Bei der Auslegung bestand die Frage, inwieweit es bei einem Simultantest verschiedener Werkstoffe zur „Fremdkorrosion“ kommen kann. Diese könnte durch Abscheiden von Fremdmetallionen auf den in Strömungsrichtung montierten Elektroden infolge der Bildung eines Lokalelements (Bimetallkorrosion) ausgelöst werden. Auch könnte Fremdkorrosion auf allen Elektroden durch Abscheiden von Fremdmetallionen aus den Werkstoffen des Versuchsaufbaus hervorgerufen werden. Voruntersuchungen ergaben allerdings, dass die Einflüsse von Fremdkorrosion vernachlässigbar sind.

2.2. DKI-Plättchenapparatur

In der Plättchenapparatur sind in einem Rahmen zwei gleichgroße quaderförmige Stücke (15 x 12 x 5 mm) aus dem zu testenden Werkstoff gegenüberliegend so montiert, dass durch die beiden Plättchen ein Spalt von 6-10 mm Breite, 12 mm Länge und einer Höhe von 0,2-1 mm entsteht (Abb. 2-2). Der Rahmen ist in einem Messwerkzeug montiert, welches an den Zylinder einer Spritzgießmaschine oder an einem Extruder angeflanscht ist. Die Schmelze wird dabei durch den von den Plättchen gebildeten Spalt extrudiert.

Abb. 2-2: Rahmen der DKI-Plättchenapparatur, hier mit zwei Keramik-Probenplättchen (weiß).

Zum generellen Vergleich der Messwerte aus der EC-Methode mit den Resultaten des Plättchentests wurde nur der Gewichtsverlust der Plättchen ausgewertet. Dieser wurde mittels der Dichte von Stahl (7,85 g/cm^3) und den Abmessungen des Schlitzes (Länge × Breite = 12 × 6 mm) in eine Abtragsrate (µm/h) umgerechnet. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Plättchentests mit einem Durchsatz von 3 kg/h (Schlitzhöhe = 0,4 mm) betrieben, die Scherrate war somit bei den unterschiedlichen Versuchen identisch.

Um einen nur geringen Materialabtrag in der Bildgebung besser sichtbar zu machen, wurden alle Plättchen 15mal entlang der kurzen Seite mit einem SiC-Schleifpapier der Körnung P600 abgezogen, so dass die Schleifriefen senkrecht zu späteren Flussrichtung der Schmelze verliefen. Nach dem Schleifen wurden die Plättchen durch Schwenken in Aceton gereinigt, getrocknet und im Anschluss gewogen. Nach dem Experiment wurde anhaftende Schmelze durch einstündiges Einlegen in Hexafluorisopropanol (HFIP) entfernt.

2.3. Formmassen

Für die Untersuchungen wurden sowohl halogenfrei als auch bromhaltig flammgeschützte Polyamidcompounds verwendet.

Neben den Modellcompounds wurden halogenfrei flammgeschützte unterschiedliche Polyamidcompounds/GF-Compounds (PA66, PA6 und HTPA66) sowie bromhaltig flammgeschützte (mit bromiertem Polystyrol, PS-Br) HTPA66/GF-Compounds namhafter Hersteller verwendet.

Als „OPM“ wird im Projekt eine Mischung bezeichnet, die die beiden bisher wesentlichen Komponenten des halogenfreien Flammschutzes für PA66 enthalten: Diethylaluminiumphosphinat (Exolit OP1230, Clariant) und Melaminpolyphosphat (MPP) im Verhältnis 2:1. Diese Mischung erweist sich im PA66-Compound als hoch korrosiv. In kommerziellen Flammschutzformulierungen liegen ggf. andere Mischungsverhältnisse dieser beiden Komponenten vor. Weiterhin sind Säurefänger, z. B. Zinkborat und andere Additive enthalten. Diese Formulierungen sind weniger, aber dennoch ausgeprägt korrosiv.

Die bromhaltigen Compounds FR1 und FR2 (HTPA66)/GF30/PS-Br/Antimontrioxid) mit Hochtemperaturpolyamid wurden von einem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses für

dieses Projekt hergestellt. Sie unterscheiden sich im Typ des als Flammschutzmittel dienenden bromierten Polystyrols.

3. Untersuchungen zur Funktionalität der Apperatur

3.1. Untersuchungen zur Fremdkorrosion bei Serienanordnung von Elektroden

Hierbei sollte geprüft werden, inwieweit es durch Abscheidung von Fremdmetallionen zur Bildung von Lokalelementen auf den Messelektroden kommen kann. Diese Fragestellung war zur Auslegung der zugeschnittenen mehrkanaligen Messapparatur zu klären (Abschnitt 2.1). Um den Probenbedarf gering zu halten, wurde eine Serienanordnung der Elektrodenpaare entlang desselben Schmelzekanals angestrebt, um sozusagen im selben Schmelzevolumenelement messen zu können.

Für die Untersuchung wurde in der provisorischen Apparatur stromauf am Schmelzekanal ein Elektrodenpaar bestehend aus einer Kupfer- und einer Elektrode aus einem austenitischen Chrom-Nickel-Stahl (1.4301, V2A) installiert, Abb. 3-1. In dieser Paarung wirkt die Cu-Elektrode als Anode, d.h. Cu-Ionen gehen in die Schmelze über. Die Auflösung der Cu-Elektrode wurde durch Aufprägung eines Stromes (Anlegen einer äußeren Spannung) noch verstärkt. In Strömungsrichtung befand sich ein Elektrodenpaar aus dem Stahl S235 bzw. aus Silber als Mess- und Gegenelektrode.

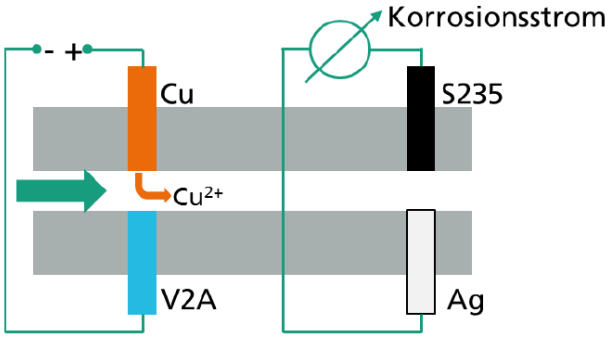

Abb. 3-1: Schema des Messaufbaus zur Untersuchung des Einflusses von Fremdkorrosion.

Der Schmelzedurchsatz betrug 1 kg/h (diese Größenordnung für den Durchsatz wird auch für die zugeschnittene Messapparatur angestrebt). Der an der Kupferelektrode aufgeprägte Anodenstrom hatte einen Wert von 1,5 mA. Der Versuch wurde über 30 Minuten durchgeführt, was einer in die Schmelze eingetragenen Cu-Menge von 0,9 mg entspricht. Gegenüber einer Wiederholung des Versuchs unter identischen Bedingungen, jedoch ohne Anodenstrom, ergab sich ein identischer Wert für den Korrosionsstrom an der S235-Elektrode (65 µA/cm^2). Dies lässt darauf schließen, dass es zu keiner signifikanten Kupferabscheidung auf dem Stahl kommt - andernfalls würde der gemessene Korrosionsstrom zurückgehen, da die Elektronenübertragung auch unmittelbar an den Kupferabscheidungen stattfände.

Für REM-Untersuchungen wurde die S235-Elektrode zunächst nur mittels eines Tuchs grob von Schmelze befreit, so dass an der Stahloberfläche noch Schmelze anhaftete. Mittels EDX Untersuchungen konnte in der Schmelze kein Kupfer nachgewiesen werden. Mit Hilfe einer nachfolgenden Reinigung mit HFIP wurde die Schmelze von der Elektrode entfernt und die nun

freiliegende Oberfläche anschließend nochmals mittels EDX untersucht, wobei sich minimale Kupferanteile fanden. Diese entstammen jedoch sehr wahrscheinlich aus der Werkstoffzusammensetzung wie zusätzliche FES Untersuchungen an nicht durch Schmelze kontaktierten Oberflächenbereichen aufzeigen.

Sowohl die werkstoffanalytischen Befunde als auch die Beobachtung zum Korrosionsstrom lassen davon ausgehen, dass die Abscheidung von Fremdmetall auf in Strömungsrichtung befindlichen Elektroden vernachlässigbar ist und somit die Serienanordnung der Elektroden realisiert wurde.

3.2. Polypropylen mit bromhaltigem Flammschutz

Polypropylen wurde mit 3 % des Flammschutzmittels FR370 compoundiert und mittels des Plättchentests und der EC-Methode auf Korrosivität untersucht. Der Plättchentest wurde bei einer Temperatur von 200 °C und einem Durchsatz von 8 kg/h durchgeführt (Schlitzhöhe und Breite 0,4 und 6 mm). Die Plättchen bestanden aus dem ionennitrierten 1.8550 ION. Auch nach einer Extrusion von 50 kg waren auf den Plättchen keinerlei Verschleißspuren zu erkennen, obwohl es sich bei dem 1.8550 ION um ein bekanntlich sehr wenig korrosionsbeständiges Material handelt. Mit der EC-Methode wurden bei Temperaturen von 200-220 °C Ströme von maximal 100 pA gemessen, was im Bereich parasitärer Nullwerte (beispielsweise minimale Leitfähigkeit der Keramikisolierung in den Elektroden) liegt. Die Befunde der beiden Prüfmethoden stehen somit nicht im Widerspruch.

3.3. Untersuchung des Einflusses des Anlasszustandes eines Stahls auf seine Korrosionsbeständigkeit

Untersucht wurde der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korrosionsbeständigkeit exemplarisch anhand der Stähle 1.2379 und 1.4122. Diese Stähle wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Anlasskurve gewählt: Beim 1.2379 findet sich ein Sekundärmaximum in der Härte für Anlasstemperaturen von 525-550 °C und ein lokales Minimum für Anlasstemperaturen im Bereich von 300-400 °C. Beim 1.4122 nimmt die Härte mit steigender Anlasstemperatur zunächst langsam kontinuierlich ab. Zwischen ca. 450-525 °C findet sich ein horizontaler Sattelpunkt, danach nimmt die Härte rapide mit der Temperatur ab.

Elektroden und Plättchen wurden für folgende Zustände der Stähle gefertigt:

- Anlieferungszustand
- Angelassen bei 400 °C
- Angelassen bei 550 °C

Beide Stähle wurden vor dem Anlassen bei 1040 °C austenitisiert.

Die Anlasstemperatur von 400 °C korrespondiert zu dem lokalen Minimum der Anlasskurve des 1.2379 und liegt beim 1.4122 noch im Bereich des langsamen kontinuierlichen Abfalls. Die Temperatur von 550 °C liegt für den 1.2379 am hinteren Ende des Sekundärmaximums und beim 1.4122 am Beginn des rapiden Rückgangs der Härte mit weiter zunehmender Anlasstemperatur.

Da es im Rahmen der Untersuchungen ausschließlich um die Korrosionsbeständigkeit ging, wurde die Formulierung ohne Glasfaser PA66/OPM20 verwendet. In Abb. 3-2 sind der Korrosionsstrom (oberes Bild) und die Abtragsrate im Plättchenversuch (unteres Bild)

dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die entsprechenden Werte für den 1.8550 im Ausgangszustand (w) und den St37 eingetragen.

Sowohl bei den Korrosionsströmen als auch bei den Abtragsraten sind für die beiden Stähle und die unterschiedlichen Anlasszustände keine klaren Trends zu erkennen. Unabhängig vom Anlasszustand ergeben sich für den 1.4122 und 1.2379 erwartungsgemäß generell niedrigere Korrosionsströme bzw. Abtragsraten als für die beiden niedriglegierten Vergleichsstähle.

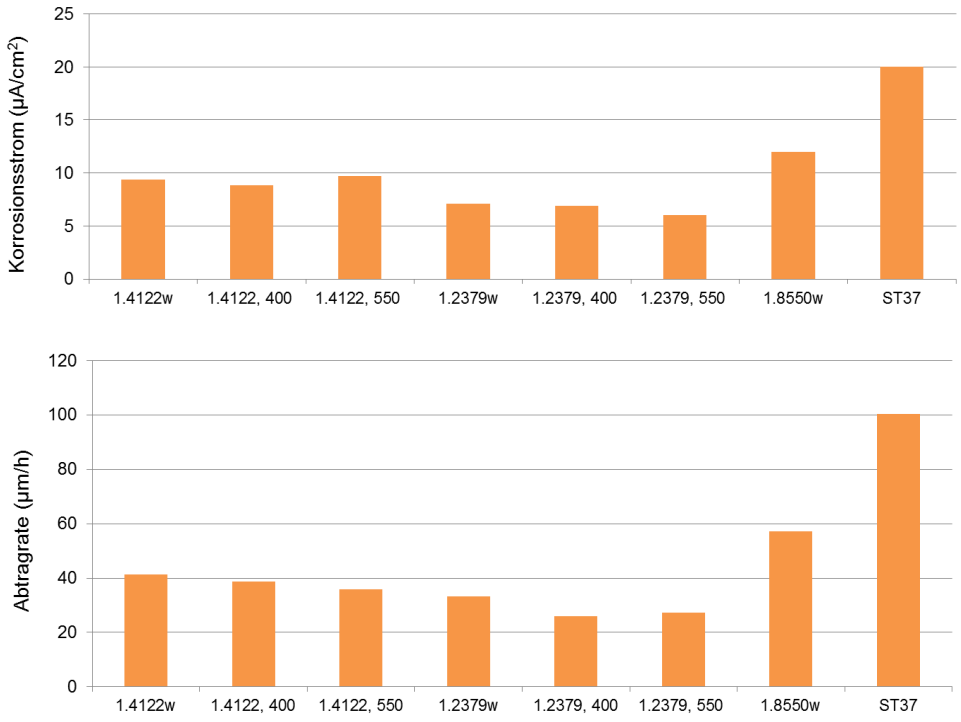

Abb. 3-2: Korrosionsstrom (oben) und Abtragsrate im Plättchenversuch (unten) für die unterschiedlich wärmebehandelten Stähle vom Typ 1.4122 und 1.2379. w: Ausgangszustand („weich"), die nachgestellten Zahlen 400 und 550 stehen für die Anlasstemperatur von 400 und 550 °C. Zum Vergleich sind die Werte für den 1.8550 im Ausgangszustand (w) und den ST37 eingetragen. Formmasse: PA66/OPM20.

Zur Analyse dieses Befunds (kein klar erkennbarer Einfluss der Wärmebehandlung) wurden sowohl die Elektroden als auch die Plättchen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und metallografischer Schliffe näher untersucht.

Wie die Aufnahmen der Elektroden aus dem unterschiedlich wärmebehandelten 1.2379 in Abb. 3-3 erkennen lassen, wird für diesen Stahl durch die Härtung bei 400 bzw. 550 °C die Bildung von lokalen Korrosionsangriffen („Lochfraß") an den Elektroden befördert. Dabei wird das Werkstoffgefüge nur marginal verändert. Bei der Elektrode im Ausgangszustand wird hingegen eine flächige Korrosion dokumentiert. Die Plättchen zeigen unabhängig vom Anlasszustand das gleiche Schadensbild, ein gleichförmiges Erosionsmuster, Abb. 3-4. Die dazugehörigen Schliffe lassen allenfalls eine geringfügige Homogenisierung des karbidhaltigen Werkstoffgefüges vom Anlieferungszustand bis Anlassen bei 550 °C erkennen.

Das unterschiedliche Schadensbild an Plättchen und Elektroden lässt vermuten, dass ein Einfluss der Scherrate, die in der Plättchenapparatur höher ist, gegeben ist. Vermutlich führt die leichte Homogenisierung des Gefüges zu einer etwas höheren Korrosionsbeständigkeit. Dies hat zur Folge, dass unter der geringeren Scherrate an den Elektroden (7/sec) statt der flächigen

Korrosion lokale Korrosionsangriffe stattfinden. Unter der hohen Scherrate an den Plättchen (5200/sec) wirkt sich der Einfluss einer geringfügig höheren Korrosionsbeständigkeit nicht mehr aus, so dass sich nur ein vom Scherfluss geprägtes Erosionsmuster vorfindet.

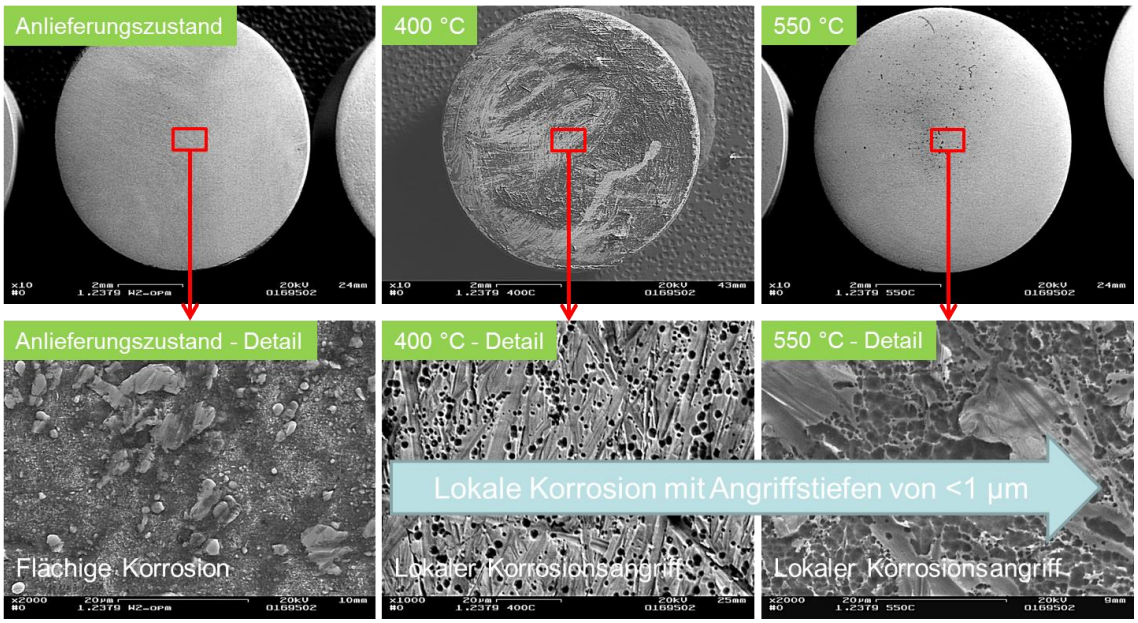

Abb. 3-3: Einfluss der Wärmebehandlung auf das Abrasions- und Korrosionsverhalten der 1.2379 Elektroden in der Schmelze PA66/OPM20 im Anlieferungszustand, nach Härten und Anlassen bei 400°C und 550°C, Draufsicht.

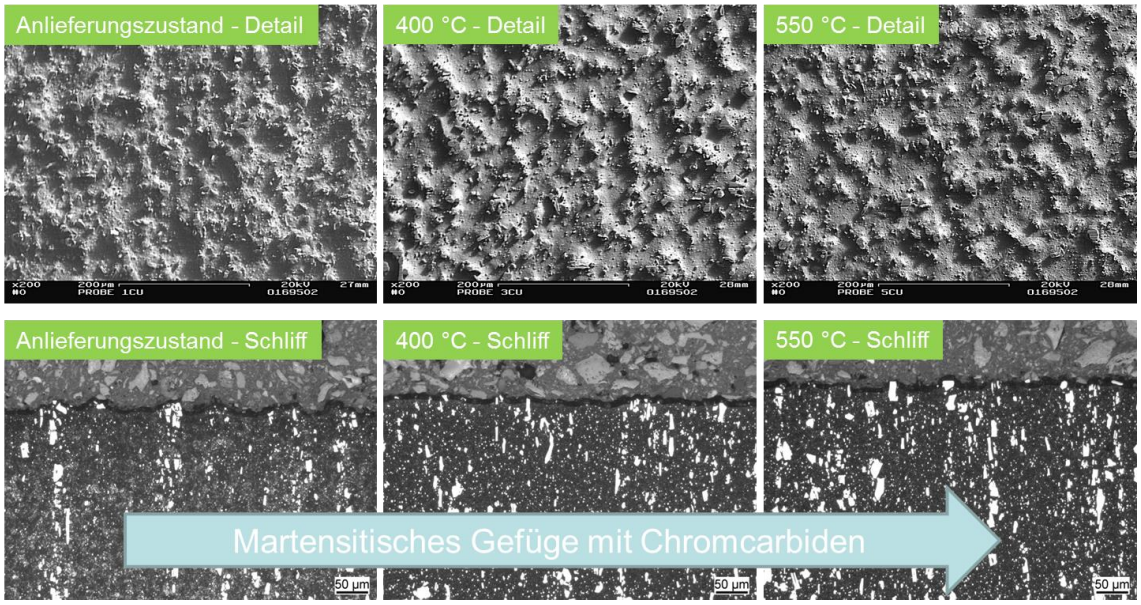

Abb. 3-4: Einfluss der Wärmebehandlung auf das Abrasions- und Korrosionsverhalten von 1.2379 Plättchen in der Schmelze PA66/OPM20 im Anlieferungszustand, nach Härten und Anlassen bei 400°C und 550°C, Schliff.

Für den Stahl 1.4122 ergibt sich, dass die Wärmebehandlung keinen Einfluss auf die Art des Korrosionsangriffs an den Elektroden hat. Es finden sich grundsätzlich lokale Korrosionsangriffe,

Abb. **3-5**.

Verglichen dazu ist jedoch eine zunehmende Homogenisierung des martensitischen, karbidhaltigen Werkstoffgefüges (von Anlieferungszustand bis Anlassen bei 550°C) vorhanden, Abb. 3-6. Die Homogenisierung des Gefüges führt an den Plättchen zu verringerter Schädigungstiefe bzw. verringertem Massenabtrag, Abb. 3-6. Das Schadensbild ist an den Plättchen ähnlich wie beim 1.2379 durch Erosion geprägt, was auf die hohe Scherrate zurückzuführen ist.

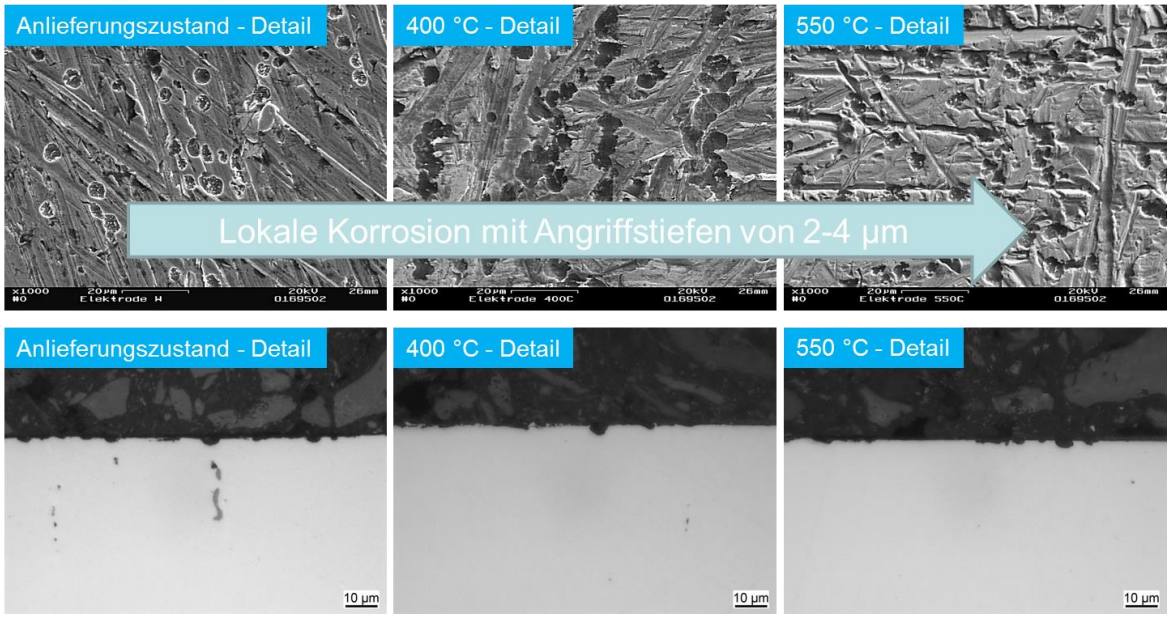

Abb. 3-5: Einfluss der Wärmebehandlung auf das Abrasions- und Korrosionsverhalten der 1.4122 Elektroden in der Schmelze PA66OPM/20 im Anlieferungszustand, nach Härten und Anlassen bei 400°C und 550°C, Schliff.

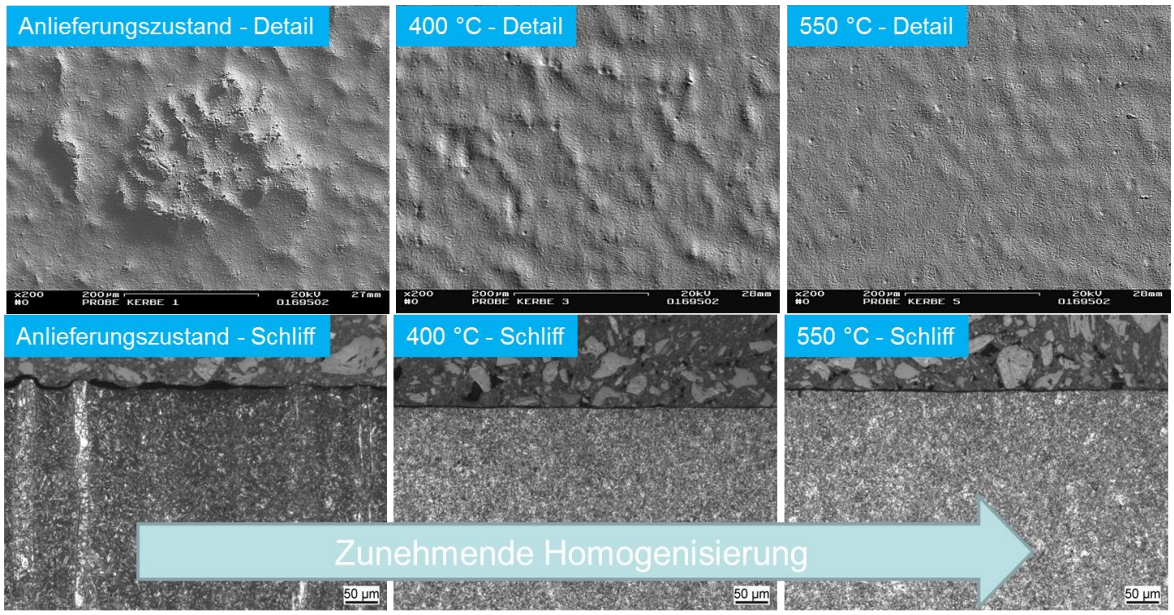

Abb. 3-6: Einfluss der Wärmebehandlung auf das Abrasions- und Korrosionsverhalten von 1.4122 Plättchen in der Schmelze PA66/OPM20 im Anlieferungszustand, nach Härten und Anlassen bei 400°C und 550°C, Draufsicht Schliff und Massenabtrag.

Im Hinblick auf die hohe Korrosivität der Schmelze erscheinen die durch die Wärmebehandlung in dieser Versuchsserie bewirkten Veränderungen in der Korrosionsbeständigkeit zu gering zu sein, als dass sie bei der EC-Messung bzw. im Plättchenversuch zu einem klaren Trend führen. Die Rangfolge in der Korrosionsbeständigkeit von Stählen kann jedoch von deren Bezugsquelle (Entnahmestelle der Plättchen aus dem Halbzeug, Wärmebehandlung) abhängen. Dies ist anhand des Plättchentests in Abb. 3-7 wiederum für die Stähle 1.2379 und 1.4122 gezeigt. Die vorangehend diskutierten Proben entsprechen „Härterei 2“ (bei 550 °C angelassen). Die Proben „Härterei 1“ wurden später in Abschnitt **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** verwendet.

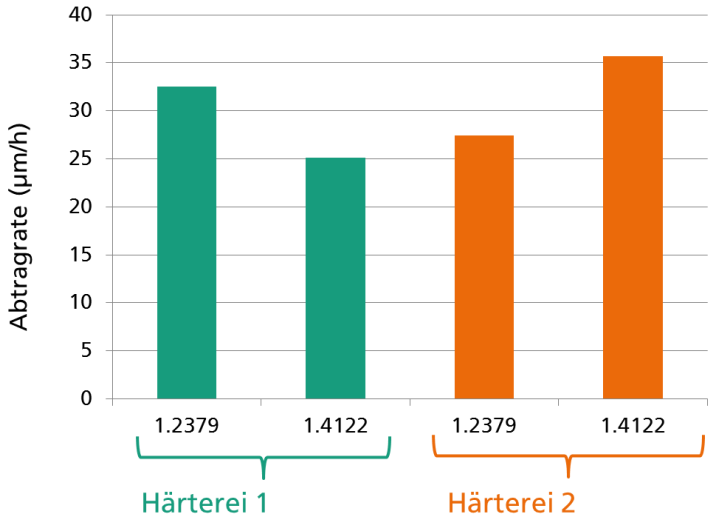

Abb. 3-7: Einfluss der Bezugsquelle bzw. Härterei auf die Korrosionsbeständigkeit.

3.4. Ergänzung um Leitfähigkeitsmessung

Beim Vergleich der Kurzschlussströme mit den Abtragsraten im Plättchenversuch der halogenfreien Formulierung PA66/OPM/GF einerseits und mit den entsprechenden Werten des bromhaltigen Compounds FR1 (Abschnitt 2.3) andererseits ergab sich ein Widerspruch. Die Messwerte der Stähle 1.8550w und 1.2379 sind folgend dokumentiert, Tab. 1:

Tab. 1: Kurzschlussströme I_{corr} und Abtragsraten für die Stähle 1.2379 und 1.8550w für die beiden Compounds PA66/OPM20/GF30 und FR1.

	1.2379		1.8550w	
	I_{corr} (µA)	*Abtragsrate* (µm/h)	I_{corr} (µA)	*Abtragsrate* (µm/h)
PA66/OPM20/GF30	10	80	11.5	150
FR1	2.5	3.4	7.5	29

Bei FR1 wurde z.B. mit 1.8550w als Elektrode ein Kurzschlussstrom gemessen, der 65 % des mit dem halogenfreien Compound gemessenen Wertes betrug, die Abtragsrate beträgt jedoch

nur 19 % des Wertes des halogenfreien Compounds. FR1 ist also tatsächlich deutlich weniger korrosiv als es gemäß des Stromes zu erwarten wäre.

Theoretische Überlegungen ergaben, dass der Korrosionsstrom mit der Leitfähigkeit der Schmelze normiert werden muss. Man erhält somit das in Abb. 3-8 dargestellte Messschema.

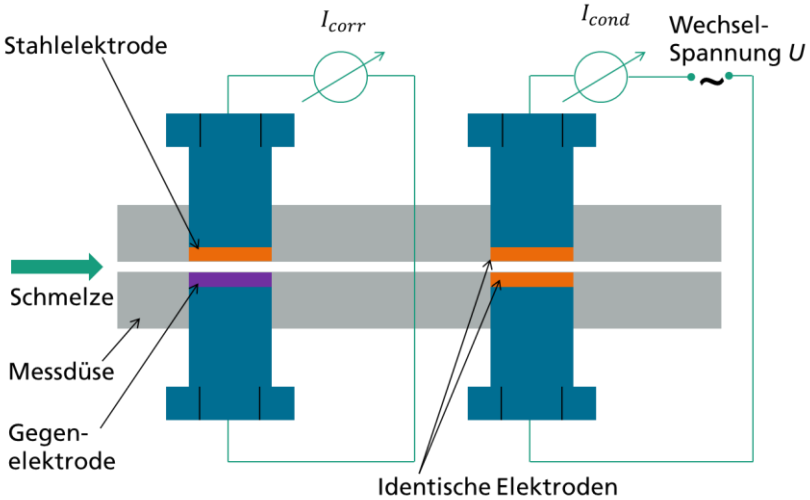

Abb. 3-8: Schema der um die Leitfähigkeitsmessung ergänzten elektrochemischen Korrosionsmessung. I_{corr} ist der Korrosions-Kurzschlussstrom, bei I_{cond} handelt es sich um den in der Leitfähigkeitsmessung auftretenden Strom (gemessen mit Silberelektroden).

Die letztlich berechnete Messgröße *K* als Maß für „Korrosivität“ ist gegeben durch:

$$K = \frac{I_{\mathrm{corr}}}{I_{\mathrm{cond}}} U$$

Da die Bauform der Elektroden und der Elektrodenabstand in der Kurzschlussstrom- und Leitfähigkeitsmessung identisch sind, fallen diese Geometriefaktoren heraus. Die Größe *K* kann als ein Kurzschlusspotenzial identifiziert werden.

Als allgemeine „Sonde“ zur Prüfung auf Korrosivität hat sich gegenüber dem anfänglich verwendeten S235 der 1.8550w als besser geeignet herausgestellt.

Die Normierung mit der Leitfähigkeit ist nur bei dem Vergleich unterschiedlicher Formmassen, die unterschiedliche Leitfähigkeit aufweisen können, erforderlich. Für den Vergleich unterschiedlicher Stähle für eine identische Schmelze kann auf diese Normierung verzichtet und in der mehrkanaligen Düse somit stattdessen ein weiterer Stahl geprüft werden.

4. Wirtschaftliche Bedeutung des vorliegenden Projekts für kleine und mittlere Unternehmen

Die neue Messmethodik ermöglicht es, den zumeist kleinen und mittelständischen Kunststoffverarbeitern und Compoundeuren die Korrosivität von Formmassen unter den erforderlichen Verarbeitungsbedingungen (Scherraten, Temperaturen, Verweilzeiten) effizient untersuchen zu können. Somit können kritische Formulierungen im Vorfeld identifiziert werden, bevor diese in einer Produktionslinie hohen wirtschaftlichen Schaden verursachen. Dies betrifft sowohl zugekaufte Formulierungen als auch Eigenentwicklungen insbesondere bei

Compoundeuren. Auch können Prozessbedingungen erkannt werden, bei denen es durch Abbaureaktionen zur Bildung korrosiver Produkte kommt.

Maschinenhersteller und Werkzeugbauunternehmen können unter Zuhilfenahme dieser Messmethode bei Produktentwicklungen entsprechende Stähle und Beschichtungssysteme gezielt auswählen. Die über die Korrosionsmechanismen neu gewonnenen Zusammenhänge dienen darüber hinaus als Wissensbasis und Auslegungskriterium für zukünftige Produkte und Maschinen, sowohl im Kunststoffbereich als auch in übertragenen Anwendungsbereichen.

Schließlich können sich durch die Kommerzialisierung der Messapparatur kleine und mittlere Prüfgerätehersteller neue Märkte erschließen. Durch kontinuierliche Anwendung der Methodik wird außerdem zusätzliches Know-how aufgebaut, welches den genannten Unternehmen verhilft, sich von Wettbewerbern zu differenzieren.

5. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Der Transfer von Forschungsergebnissen laufender und abgeschlossener Forschungsvorhaben geschieht an den Instituten auf unterschiedlichste Art und Weise. Es besteht ein intensiver Austausch zu Firmen, die in das Raster der Forschungsthematik passen bzw. nach entsprechenden Lösungen suchen. Weiterhin findet der Ergebnistransfer im Rahmen vielfältiger Veranstaltungen statt.

Auf diesen Veranstaltungen werden Firmen gezielt angesprochen. Ebenso kommen verschiedenste Unternehmen auf das Institut zu, um Forschungsthemen zu diskutieren. Somit entsteht ein enger Kontakt zur Industrie, wie auch zu anderen Forschungseinrichtungen sowie zu einzelnen wissenschaftlich Interessierten (Studenten, Doktoranden oder wissenschaftlichen Mitarbeitern), die dadurch als Multiplikator des Ergebnistransfers dienen.

Neben verschiedenen Transfermaßnahmen fanden und finden bereits bilaterale Studien mit unterschiedlichsten Unternehmen zur Korrosivität verschiedenster Formulierungen sowie zur Korrosionsbeständigkeit von Stählen statt. Weiterhin werden Verhandlungen z. B. mit kleinen und mittleren Prüfgeräteherstellern geführt, mit dem Ziel, die EC-Methode in ein kommerzielles Verfahren zu überführen. Dabei wird auch ein kmU-Innovativ oder ZIM-Projekt diskutiert.