

1 Zweck und Anwendungsbereich, Art der Prüfungen

Jeder FMZ, unabhängig vom Maschinentyp, wird nach dem gleichen Prüfablaufschemata geprüft. Vom Arbeitskreis „Korrosion an Druckmaschinen“ sind als Prüfinstitute die Fogra und die Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt zugelassen. Im Lenkungsausschuss des Arbeitskreises sind die Firmen Heidelberger Druckmaschinen AG, Koenig & Bauer AG, manroland web systems GmbH und Manroland Sheetfed GmbH vertreten.

Je nach Druckmaschinentyp gelten unterschiedliche Korrosionsgrenzwerte.

Die Druckmaschinen werden wie folgt klassifiziert:

- Bogenoffsetdruckmaschinen mit Filmfeuchtwerken, in der folgenden Vorschrift bezeichnet als Bogenoffset.
- Rollenoffsetdruckmaschinen mit Filmfeuchtwerken (in der Regel Heatsetrollenoffset), in der folgenden Vorschrift bezeichnet als Akzidenz / Filmfeuchtung .
- Rollenoffsetdruckmaschinen mit Turbo-, Bürsten-, Sprüh- oder Schleuderfeuchtwerk (in der Regel Coldset- oder Semicommercialrollenoffset), in der folgenden Vorschrift bezeichnet als Coldset / Sprühfeuchtung.

Zur Bewertung der Korrosionsgefährdung von metallischen Bauteilen in Offsetdruckmaschinen durch das Feuchtmittel werden folgende Tests durchgeführt:

- (1) Aufnahme der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve von Walznickel (Werkstoff-Nr. 2.4060 nach DIN 17740/17750) und Ermittlung der Passivierungsstromdichte sowie ggf. des Durchbruchpotentials.
- (2) Aufnahme der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve von Stahl X 20 Cr 13 (Werkstoff-Nr. 1.4021 nach DIN EN 10088-3) bei Polarisation in anodischer und kathodischer Richtung (Pitting plot).
- (3) Bestimmung des Massenverlustes von Stahl 100 Cr 6 GKZ (Werkstoff-Nr. 1.3505 nach DIN 17230 (ASTM A 295-70 - 52100) bei freier Korrosion im Tauchversuch und Berechnung der flächenbezogenen Massenverlustrate.
- (4) Bestimmung des Redoxpotentials der Feuchtmittellösung.
- (5) Aufnahme der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve von Platin (optional)

1.1 Geltende Normen

- a) DIN 50 900 Begriffe, Teil 1 bis 3
- b) DIN 50 905 Korrosionsuntersuchungen, Teil 1 bis 4
- c) DIN 50 918 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen
- d) DIN 50 919 Korrosionsuntersuchungen der Kontaktkorrosion in Elektrolytlösungen
- e) DIN 17007
- f) DIN 17740/17750
- f) ASTM-Designation G5-87 "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements"
- g) DIN 17230

2 Allgemeine Vorgaben für Feuchtmittel bzw. Feuchtmittelkonzentrate

	Akzidenz / Film- feuchtung Coldset / Sprüh- feuchtung	Bogenoffset
maximale Leitwerterhöhung des Brauch- bzw. Prüfwassers bei Zugabe des Feuchtmittelzusatzes in der maximalen Prüfkonzentration bei 22 °C ± 1 K	+ 1800 µS/cm	+ 2000 µS/cm
maximaler Gehalt an Anionen im fertigen Feuchtmittel entsprechend der Empfehlung des BVD 1985 [6]	Halogenide, bes. Chlorid Sulfat Nitrat	25 mg/l 50 mg/l 20 mg/l
pH-Wert, stabilisiert	5,0 ± 0,2 bis 9,0 ± 0,2	

3 Materialien

3.1 Ansetzen der Feuchtmittelproben für die Prüfung

Das zu untersuchende Feuchtmittelkonzentrat wird unmittelbar vor der Messung mit einem synthetischen Wasser mit einer Härte von 10 °dH angesetzt, das durch Lösen von

128,3 mg	Magnesiumsulfat	MgSO ₄ · 7 H ₂ O
51,9 mg	Calciumchlorid	CaCl ₂ · 2 H ₂ O
38,1 mg	Calciumnitrat	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O
41,5 mg	Magnesiumacetat	Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 4 H ₂ O
93,5 mg *	Calciumacetat	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · x H ₂ O

*die Einwaage von 93,5 mg gilt für einen Wassergehalt des Calciumacetats von 5,2 %. Bei abweichendem Wassergehalt ist die Einwaage nach folgender Formel zu berechnen:

$$\text{Einwaage Calciumacetat (mg/l)} = \frac{88,64 \times 100}{100 - \text{Wassergehalt (\%)}}$$

in 1 Liter entionisiertem Wasser mit einer Leitfähigkeit (bei 25 °C) von maximal 3 µS/cm hergestellt wird.

Die tatsächlichen Gehalte der eingesetzten Salze sind durch komplexometrische Titration zu bestimmen und gegebenenfalls die Einwaagen zu korrigieren. Das gilt insbesondere für das nichtstöchiometrische Calciumacetat.

Das verwendete Prüfwasser enthält 25 mg/l Chlorid, 50 mg/l Sulfat und 20 mg/l Nitrat bei einer Härte von 10° dH und einem Molverhältnis von Calcium zu Magnesium von 1,5. Die Leitfähigkeit des Testwassers beträgt zwischen 300 µS/cm und 330 µS/cm. Die Gesamthärte wird durch komplexometrische Titration kontrolliert und muss im Bereich zwischen 9,8 und 10,2 °dH liegen.

Der Feuchtmittelzusatz wird in der vom Hersteller in der Gebrauchsanleitung genannten maximalen Anwendungskonzentration angesetzt.

3.2 Prüfwerkstoffe

3.2.1 Stahl 100 Cr 6 GKZ

Niedriglegierter Kaltarbeitsstahl 100 Cr 6 GKZ (geglüht auf kugelförmige Carbide)
Werkstoff-Nr. 1.3505 nach DIN 17230
Empfohlener Lieferant: Böhler; Abmessung: Rundmaterial \varnothing 20 mm

Herstellung der Probenkörper für den Tauchversuch:

Die Probekörper (\varnothing 18,5 \pm 0,5 mm x 75 mm, Abb. 1), werden aus Stangenmaterial (s.o.) durch Ablängen und Rundschleifen auf eine Rauhtiefe R_z von $< 4 \mu\text{m}$ gefertigt.

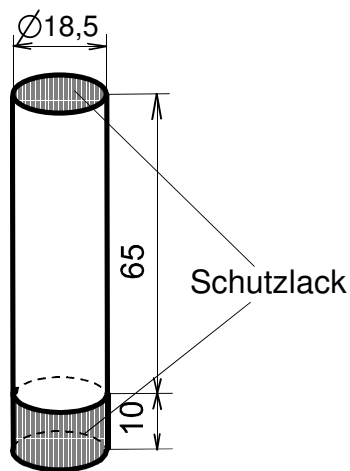


Abb. 1: Stahlprobe für Tauchversuche

Vorbereitung der Probenkörper für die Messung

- Vorreinigung durch Abwischen mit destilliertem Aceton.
- 2- malige Reinigung mit Aceton p.A. 5 min im Ultraschallbad.
- Trocknung mit Warmluftgebläse.
- Bestimmung der Masse mit einer Genauigkeit von 0,1 mg.
- Abdecken der Stirnflächen und eines Teils der Zylinderfläche (siehe Abbildung) mit galvanotechnischem Schutzlack.
- Alternativ können die Enden der Probekörper durch Einsetzen in einen zweiteiligen Probenhalter mit Ringwellendichtungen abgedeckt werden
- Bestimmung der Abmessungen der Probe mit einer Genauigkeit von 0.1 mm.

Nach der Reinigung dürfen die Proben nur noch mit sauberen Baumwoll- bzw. Latexhandschuhen berührt werden. Sie sind bis zum Gebrauch im Exsiccator über Kieselgel aufzubewahren.

3.2.3 Walznickel

Werkstoff-Nr. 2.4060, Reinheit 99.7%, LC-Güte, nach DIN 17740/17750, Blechdicke 2 mm kaltgewalzt, geglüht, gebeizt
Hersteller Krupp VDM, Zulieferer Hempel, Oberhausen

Herstellung der Probenkörper für die elektrochemische Korrosionsprüfung:

3.2.3.1 Vorbereitung des Werkstoffes

Reinigung und Entfernung der Beschriftung des Bleches mit einer Mischung aus Hexylglykol/Butylacetat (1:1)

3.2.3.2 Vorbereitung der Prüfkörper für die Präparation

Materialien: Epoxid-Zweikomponentenklebstoff, Messingzylinder Ø 18 x 5

- Ausschneiden von runden Probekörpern mit Ø 17.5 mm durch Laserschneiden bei:
Lasertechnik All GmbH
Westendstr. 123
80339 München
- Aufkleben der Prüfkörper auf die Messingzylinder mit Epoxidharzklebstoff.
- Entgraten der Prüfkörper mit der Schlichtfeile.

3.2.3.3 Schleifen und Polieren

Die folgende Beschreibung gilt für die in der Fogra vorhandene Ausrüstung und ist bei abweichender Ausstattung sinngemäß zu variieren. Die Beschreibung der MPA Darmstadt ist als Anhang beigefügt.

Lieferant der Ausrüstung und des Verbrauchsmaterials:

Buehler GmbH

In der Steele 2

D-40599 Düsseldorf

Automatische Schleif- und Poliermaschine PHOENIX BETA

Pneumatischer Probenhalter VECTOR

Probenhalter für Einzelandruck Ø 18 mm (Sonderwerkzeug)

3.2.3.4 Präparationsparameter

Schleifen:

Drehzahl 150/min

Einzelandruck mit 25 N

Bewegung Probenhalter / Schleifscheibe: gegenläufig

Schmiermittel H₂O

Arbeitsgang	SiC-Papier	Zeit
1	Grit 220 [P240]	30 sec
2	Grit 360 [P600]	2 min
3	Grit 600 [P1200]	2,5 min
4	Grit 1000 [P2500]	2,5 min

In den einzelnen Schleifstufen ist so lange zu schleifen, bis die Spuren des vorangehenden Bearbeitungsschrittes entfernt sind.

Polieren:

Drehzahl 150/min

Einzelandruck mit 25 N / Probe

Bewegung Probenhalter / Schleifscheibe: gleichläufig

Arbeitsgang	Zeit	Poliertuch	Poliermittel
5	2 min	TEXMET P (perforiert)	Diamantsuspension 6 µm (gelb)
6	2 min	TEXMET W	Diamantsuspension 3 µm (grün)
7	2 min	Veltex	Diamantsuspension 1 µm (blau)

Nach dem Polieren werden die coupons durch Spülen mit entionisiertem Wasser und 2-Propanol gereinigt, mit Kaltluft getrocknet und bis zur Messung im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt.

3.2.3.5 Kontaktieren der Probekörper

Material: Leitsilberlack

Nach dem Polieren wird der elektrische Kontakt zwischen Nickel und Messingträger durch Aufbringen von Leitsilber hergestellt. Nach Trocknen des Silberlackes wird die Kontaktierung durch Messung des Übergangswiderstands (Soll: < 1 Ω) kontrolliert.

3.2.4 Platin

Reines Platin Härte "wie gewalzt" oder Platin-Iridium.

Lieferzustand: als Blech oder Netz

Die Reinigung erfolgt durch Glühen in der nichtleuchtenden Bunsenbrennerflamme.

3.2.5 Stahl X 20 Cr 13

Stahl X 20 Cr 13, Werkstoff Nr. 1.4021 nach DIN EN 10088-3, Vergütungsstufe QT 800, Rundmaterial von Ø 20 mm

Lieferant z.B. *Thyssen-Krupp-Schulte*

Herstellung der Probekörper:

Ablängen/Abdrehen auf ein Endmaß von Ø 18 x 6

Nassschleifen mit SiC-Schleifpapier der Körnung 1200

Vorbereitung der Probekörper für die elektrochemische Korrosionsprüfung:

- Die Arbeitselektrodenoberfläche ist unmittelbar vor der Messung mit Nassschleifpapier der Körnung Grit 600 [P1200] anzuschleifen, es folgen
- Spülen mit entionisiertem Wasser
- Spülen mit 2-Propanol
- Trocknen mit Warmluft

3.3 Geräte und Labormaterial

3.3.1 Dauertauchversuche zur Bestimmung der flächenbezogenen Massenverlustrate

a) Membranpumpe oder andere Quelle für ölfreie Druckluft.

Magnetrührer, Magnetrührstäbe STAR HEAD Durchmesser 22 mm, Höhe 15 mm (Abb.2)., *LABC Labortechnik, Müller & Zillger GbR*

Postfach 1408

53761 Hennef



zu beziehen über:

*ZEFA Laborservice GmbH
Schwablweg 15
D-85630 Harthausen
www.zefa-laborservice.de*

H-Artikelnummer C 360-13

Abb. 1: Rührkörper „Star Head“

- b) Bechergläser 800 ml, DIN 12 331 oder entsprechendes Doppelmantelgefäß.
- c) Deckel für Tauchgefäße (Kunststoff, z.B. PVC, PETP, PTFE oder Polyolefin)
- d) Halterung für Rundproben und Bleche (Kunststoff) (Abb. 2 und Abb. 3).

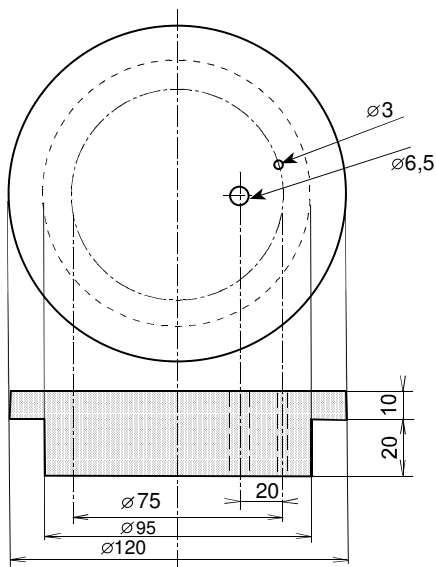


Abb. 2: Deckel für Tauchversuche

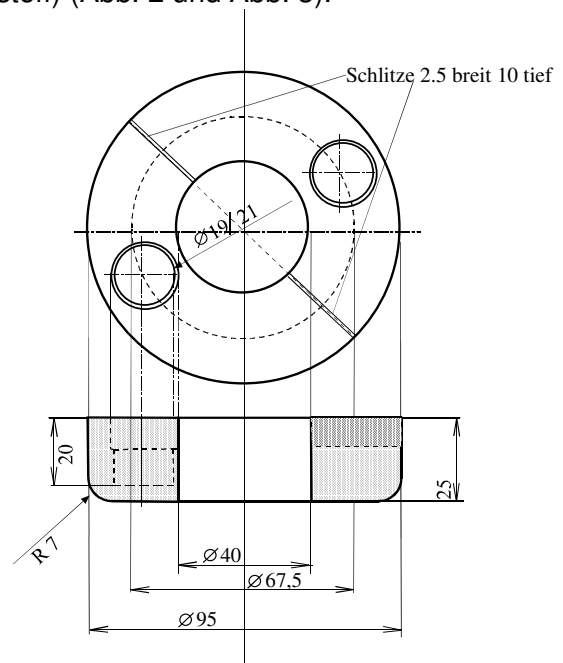


Abb. 3: Probenhalter für Tauchversuche

- g) Silikonschlauch mit 4 mm Innendurchmesser.
- h) Kanülen für Einwegspritzen mit 0,5 mm Innendurchmesser
- i) Analysenwaage mit einem Messbereich von mindestens 170 g und einer Genauigkeit von 0,1 mg.
- j) Galvanotechnischer Schutzlack, z.B. Abdecklack gelb der Firma

Graphische Technik Heimann

Pferdekamp 9

Hamm D-59075

Tel. +49 2381 972160

Fax +49 2381 972162

info@heimann-hamm.de, www.heimann-hamm.de

- k) Art.-Nr. BN 26.823.4 (gelb).
- l) Waschflasche mit Fritteneinsatz.
- m) Rotameter zur Kontrolle der injizierten Luftmenge
- n) Temperiereinrichtung.

3.3.2 Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven

- a) Potentiostat
- b) Becherglas oder besser Doppelmantelgefäß mit 300 ml Inhalt
- c) Elektrochemische Messzelle (Abb. 5, 6) bestehend aus:
 - Arbeitselektrode
 - Referenzelektrode
 - Platin-Gegenelektrode
 - Haber-Luggin-Kapillare
 - Halterung der Arbeitselektrode
- d) Temperiereinrichtung

4 Korrosionsuntersuchungen

4.1 Tauchversuch zur Bestimmung der flächenbezogenen Massenverlustrate

4.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Zur Bestimmung der flächenbezogenen Massenverlustrate werden Proben aus Stahl 100 Cr 6 dem Feuchtmittel in Anwendungskonzentration über einen Zeitraum von 7 Tagen ausgesetzt. Das Tauchbad wird auf 22 °C +/- 1 K thermostatisiert, mit einer Drehzahl von 300 min⁻¹ gerührt und mit Luft gesättigt (Abb. 4).

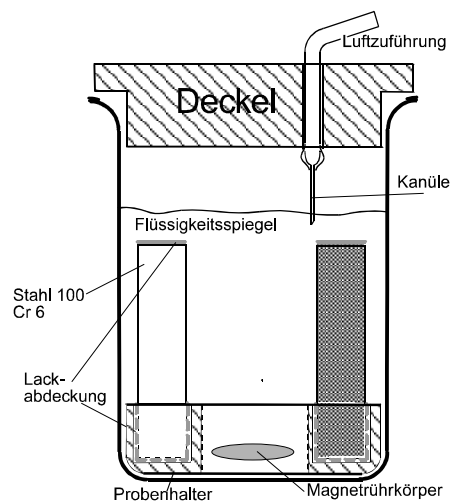


Abb. 4: Messzelle für Tauchversuche

Bestimmt werden

- Die flächenbezogene Massenverlustrate in mg/cm² nach 7 Tagen.
- Die Art der auftretenden Korrosion (allgemeine Korrosion, Mulden- oder Lochkorrosion)

Testparameter

Feuchtmittelvolumen	650 ml
Konzentration des Feuchtmittels	maximale vom Hersteller für 10° dH empfohlene Konzentration gemäß Abschnitt 3.1
Rohwasser	synthetisches Wasser mit 25 mg/l Chlorid, 50 mg/l Sulfat und 20 mg/l Nitrat bei einer Härte von 10° dH
Luftmenge	150 ml/min, ölfrei
Temperatur	22 °C ± 1 K
Proben	Stahl 100 Cr 6, Ø 18,5 x 75 mm
Anzahl der Proben je Messzelle	2
Erfassung des Massenverlusts	nach 7 Tagen

4.1.2 Durchführung der Messungen

Die entspr. Abschnitt 3.2 vorbereiteten Stahlproben werden in den Probenhalter (Abb. 3) eingesetzt, und zwar je Becherglas 2 Proben Werkstoffes.

Die Bechergläser werden mit Magnetrührkörpern versehen, mit 650 ml Feuchtmittellösung gefüllt und mit einem Kunststoffdeckel (Abb. 2) verschlossen.

Anschließend wird ein Luftschlauch mit aufgesetzter Kanüle so in den Deckel eingesetzt, dass die Kanüle mindestens 20 mm in die Lösung eintaucht; Luft und Magnetrührer werden eingeschaltet und das Luftvolumen auf 150 ml/Minute reguliert. Die Luft ist vor Einleitung in die Versuchseinrichtung in einer Waschflasche mit Fritteneinsatz zu befeuchten. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 300 U/min, die Temperatur 22 °C.

Das Feuchtmittel wird während der ersten 5 Tage nach jeweils 24 h gewechselt. Hierbei werden Proben und Messzelle 2x mit entionisiertem Wasser gespült. Nach Ablauf von 7 Tagen werden die Proben entnommen, durch Bürsten mit einer Bürste mit Kunststoffborsten von lose anhaftenden Korrosionsprodukten befreit, der Schutzlack entfernt, die Probe mit Deionat gespült, im Warmluftstrom getrocknet und der Massenverlust Δm durch Wägung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg bestimmt.

Durch Untersuchung der Probenoberfläche mit dem Stereomikroskop wird die Art des korrosiven Angriffs festgestellt.

4.1.3 Auswertung und Dokumentation

- Angabe der flächenbezogenen Massenverlustraten in mg/cm^2 nach 7 Tagen
- Beschreibung der Art des korrosiven Angriffs (z.B. Lochkorrosion, Muldenkorrosion, flächige Korrosion).

Die Probenkörper sind nach Abschluss der Untersuchungen trocken aufzubewahren.

Die Originalprotokolle der Tauchversuche und die Originaldaten der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen sind aufzubewahren.

4.2 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Der elektrochemische Korrosionstest von Feuchtmittelzusätzen umfasst Messungen an folgenden Werkstoffen:

- Werkstoff-Nr. 2.4060, Reinheit 99.7%, LC-Güte, nach DIN 17740/17750, Dicke 2 mm kaltgewalzt, gegläht, gebeizt.
- Platin.

Richtlinie Korrosionsprüfung von Feuchtmitteln, 09/2016, Seite 9 von 16

- Stahl X 20 Cr 13, Werkstoff Nr. 1.4021 nach DIN EN 10088-3, Vergütungsstufe QT 800, Rundmaterial von \varnothing 20 mm.

Bestimmt werden:

- Das freie Korrosionspotential E_{corr} von Ni 2.4060 über eine Zeit von 15 min.
- Die anodische Stromdichte-Potential-Kurven von Ni 2.4060.
- Das Redoxpotential des Feuchtmittels.
- Die Lochbildungspotentiale und die Repassivierbarkeit von Stahl X 20 Cr 13.
- Die anodische Stromdichte-Potential-Kurve von Platin (optional).

4.2.1 Aufbau der Messzelle und Durchführung der elektrochemischen Korrosionsprüfung

Die elektrochemische Zelle besteht aus einem temperierbaren Gefäß mit 300 ml Inhalt. Ein Kunststoffdeckel dient zur Befestigung von Bezugs- und Gegenelektrode. Die Halterung der Arbeitselektrode ist beweglich, so dass der Abstand zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode justiert werden kann.

Arbeitselektrode:

Die zu untersuchende Werkstoffprobe (Arbeitselektrode) wird in einem Probenhalter aus Kunststoff (z.B. PETP oder PTFE) befestigt. Mit einem O-Ring wird aus der Probenoberfläche eine definierte Fläche von mindestens $1 \text{ cm}^2 \pm 0,01 \text{ cm}^2$ ausgeblendet.

Bezugs- und Gegenelektrode:

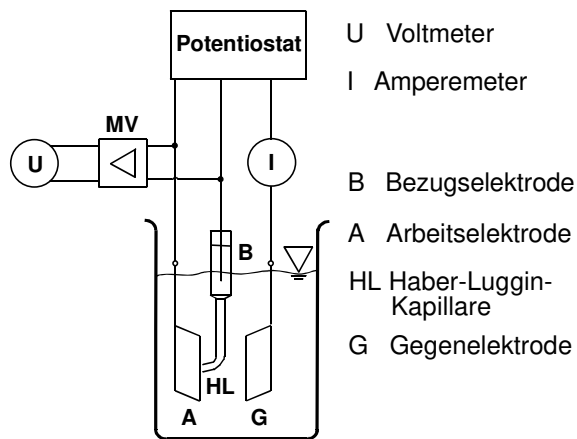
Als Potentialreferenz wird eine handelsübliche Bezugs- und Gegenelektrode verwendet (z.B. Ag/AgCl); diese ist über einen mit einer 3-molaren wässrigen KCl-Lösung gefüllten und mit einem Diaphragma versehenen Stromschlüssel an die mit Feuchtmittel gefüllte Haber-Luggin-Kapillare gekoppelt. Die Haber-Luggin-Kapillare wird mit Feuchtmittel gefüllt. Der Abstand zwischen dem Diaphragma der Haber-Luggin-Kapillare und der Arbeitselektrode beträgt 20 mm (Abb. 6).

Gegenelektrode:

Blech oder Netz aus Platin oder Platin-Iridium.

Das Feuchtmittel wird nicht gerührt und nicht begast; die Messung erfolgt bei einer Temperatur von $40 \text{ °C} \pm 1 \text{ K}$.

Die elektrochemische Messzelle hat die für Gleichspannungsmessungen übliche Dreielektrodenanordnung (Abb. 6 und 7)



der Versuchsanordnung für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

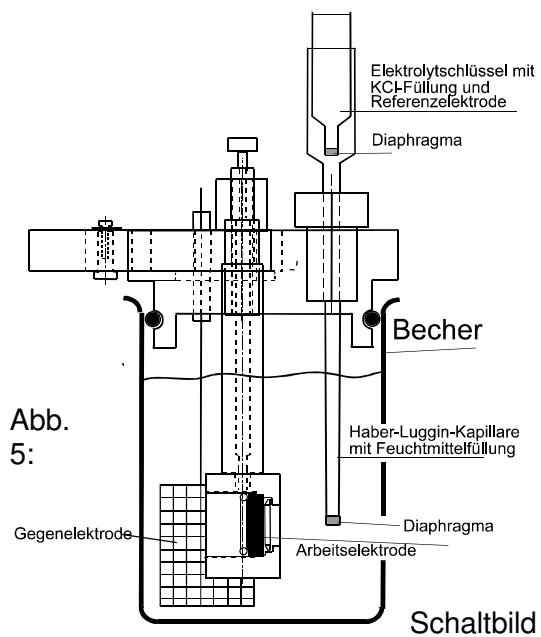


Abb. 6: Messzelle für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Abb. 5:

Testparameter

Feuchtmittelvolumen	300 ml
Temperatur	40 °C ± 1 K
Feuchtmittel	nicht gerührt und nicht belüftet
Arbeitselektrode	- Walznickel 2.4060 metallographisch poliert mit 1 µm Diamantpaste im letzten Poliergang
Fläche der Arbeitselektrode	1 cm ² ± 0,01 cm ²
Gegenelektrode	Platinblech oder -netz
Referenzelektrode	z.B. Ag/AgCl Füllung des Stromschlüssels 3-molare KCl-Lösung
Füllung der Haber-Lugin-Kapillare	Feuchtmittellösung
Abstand zwischen dem Diaphragma der Kapillare und der Arbeitselektrode	20 mm ± 0,2 mm
Bestimmung des freien Korrosionspotentials	Messzeit 15 min
Stromdichte-Potential-Kurve	
Startpotential	Freies Korrosionspotential – 10 mV
Endpotential	Durchbruchpotential bzw. 1200 mV _{SHE}
Potentialvorschubgeschwindigkeit	1000 mV/h
Ergebnis vgl. Abb. 8	<ul style="list-style-type: none"> • Kurve a: bestanden • Kurve b: nicht bestanden
Bezugspotential	Normalwasserstoffelektrode (SHE)

4.2.2 Kalibrierung der Messeinrichtung für elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

- Kalibrierung der Referenzelektrode gegen eine geprüfte Standardelektrode (z.B. eine nicht zur Messung verwendete Kalomelektrode) zur Bestimmung des aktuellen Referenzpotentials.
- Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurve einer Walznickelprobe bei 40 °C ± 1 K in einer 0,05-molaren (= 0,1-normalen) H₂SO₄ p.A. und Vergleich mit der Referenzkurve (Abb. 7).

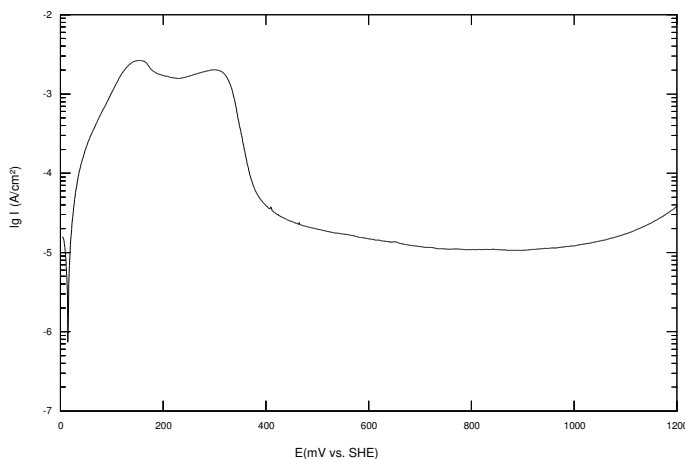


Abb. 7: Stromdichte/Potentialkurve von Nickel in 0.05 molarer Schwefelsäure.

4.2.3 Durchführung der elektrochemischen Nickelbeständigkeitsprüfung

- Füllung der Messzelle mit 300 ml Feuchtmittellösung, Temperierung auf $40\text{ °C} \pm 1\text{ K}$ und Zusammenbau der Messzelle.
- Messung des freien Korrosionspotentials E_{corr} der Arbeitselektrode (siehe Abschnitt gegen die Bezugelektrode über einen Zeitraum von 15 Minuten.
- Aufnahme der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve von einem Potential von ($E_{\text{corr}} - 10\text{ mV}$) bis zum Durchbruchpotential bzw. bis $1200\text{ mV}_{\text{SHE}}$.
- Kontrolle der Nickeloberfläche auf Korrosionsspuren

Die Bewertung der Stromdichte-Potential-Kurven folgt Abb. 8.

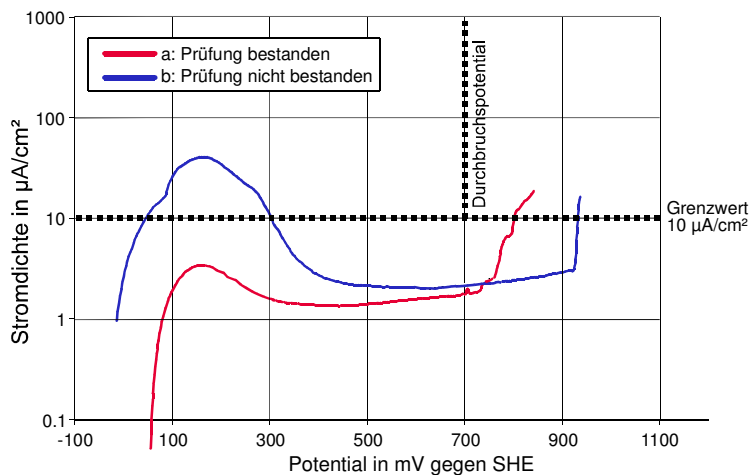


Abb. 8: Stromdichte/Potentialkurve von Nickel in Feuchtmitteln.

Zu Kurve a:

Die kritische Passivierungsstromdichte ist kleiner bzw. gleich 10 µA/cm^2 . Das Durchbruchpotential ist größer als $700\text{ mV}_{\text{SHE}}$.

Der entsprechende Zusatz hat die Korrosionsprüfung mit Nickel bestanden.

Zu Kurve b:

Die kritische Passivierungsstromdichte ist größer als 10 µA/cm^2 .

Der entsprechende Zusatz hat die Korrosionsprüfung mit Nickel nicht bestanden.

4.2.4 Elektrochemische Prüfung (Pitting plot) der Gefahr von lokaler Korrosion gegenüber legierten Stahlwerkstoffen

Es wird ein elektrochemischer Rückfahrversuch (Pitting plot) an Stahl X 20 Cr 13, Werkstoff Nr. 1.4021 nach DIN EN 10088-3, Vergütungsstufe QT 800, durchgeführt (vergl. Abb. 9)

Parameter des elektrochemischen Rückfahrversuchs

Feuchtmittelvolumen	300 ml
Temperatur	$40\text{ °C} \pm 1\text{ K}$
Feuchtmittel	nicht gerührt und nicht belüftet
Arbeitselektrode	Stahl X 20 Cr 13, frisch geschliffen mit SiC-Papier der Körnung 1200 *
Fläche der Arbeitselektrode	$1\text{ cm}^2 \pm 0,01\text{ cm}^2$
Gegenelektrode	Platinblech oder -netz

Referenzelektrode	z.B. Ag/AgCl Füllung des Stromschlüssels 3-molare KCl-Lösung
Füllung der Haber-Lugin-Kapillare	Feuchtmittellösung
Abstand zwischen dem Diaphragma der Kapillare und der Arbeitselektrode	20 mm ± 0,2 mm
Bestimmung des freien Korrosionspotentials	Messzeit 15 min
Stromdichte-Potential-Kurve	
Startpotential	Freies Korrosionspotential – 10 mV
Endpotential	<ul style="list-style-type: none"> wenn $i < 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $E = +1200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ wenn $i > 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Umkehrversuch bis zum Schnittpunkt mit der Hinkurve
Potentialvorschubgeschwindigkeit	1000 mV/h
Durchbruchpotential ($i > 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	wenn $E > E_{\text{Redox.}} + 250 \text{ mV}$
Schwellenstrom ($I_{\text{threshold}}$)	$50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Ergebnis (Abb. 9)	<ul style="list-style-type: none"> Kurve a: bestanden Kurve b: bestanden Kurve c: nicht bestanden
Bezugspotential	Normalwasserstoffelektrode (SHE)

* Der Zeitraum zwischen dem Anschleifen der X 20 Cr 13 -Elektrode und dem Beginn der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurve darf maximal 10 min betragen. Bei einer Überschreitung dieser Zeit ist die Arbeitselektrode erneut anzuschleifen.

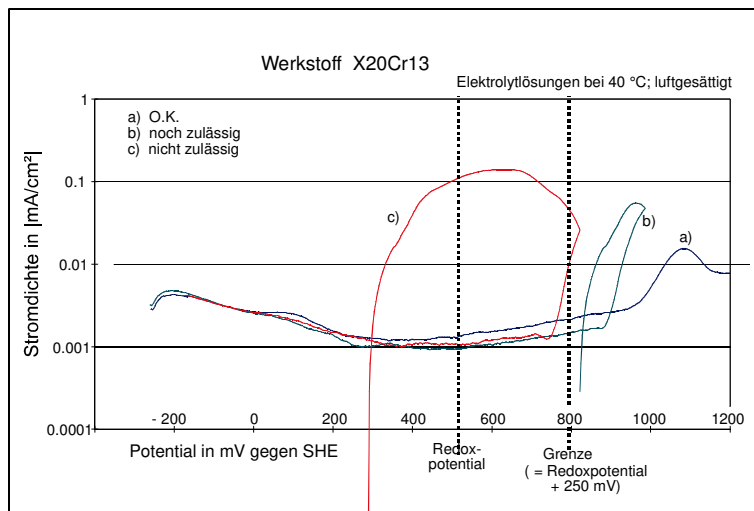


Abb. 9: Schematische Darstellung Pitting plot von Stahl X20Cr13 mit und ohne Lochbildung.

Zu Kurve a:

Es tritt kein Lochbildungspotential auf; die Stromdichte des Hinfahrversuches liegt unter $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Der Versuch ist bei einem Potentialendwert von $+1200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ beendet.

Der entsprechende Zusatz hat die Korrosionsprüfung mit Stahl X20Cr13 bestanden.

Zu Kurve b:

Die Lochbildung beginnt bei einem Potential größer als die Summe aus Redoxpotential + 250 mV; nach dem Umschalten der Polarisation in kathodische Richtung wird der Werkstoff bei einem Potential von ebenfalls größer als die Summe aus Redoxpotential + 250 mV repassiviert (Schnittpunkt des kathodischen und des anodischen Kurvenastes).

Der entsprechende Zusatz hat die Korrosionsprüfung mit Stahl X20Cr13 bestanden.

Zu Kurve c:

Die Lochbildung setzt bei einem Potential kleiner als die Summe aus Redoxpotential + 250 mV ein; nach dem Umschalten der Polarisation in kathodische Richtung wird der Werkstoff nicht repassiviert.

Der entsprechende Zusatz hat die Korrosionsprüfung mit Stahl X20Cr13 nicht bestanden.

4.2.5 Prüfung auf Anwesenheit von Redoxsystemen und leicht oxidierbaren Komponenten (optional)

- a) Bestimmung des Redoxpotentials durch Schaltung der frisch geglühten Platin-Gegenelektrode als Arbeitselektrode.

Wenn ein FMZ den Grenzwert der kritischen Passivierungsstromdichte von Nickel von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ überschritten und damit den Test der Nickelbeständigkeit nicht bestanden hat, ist optional zu überprüfen, ob der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve nicht durch die Anwesenheit von Redoxsystemen bzw. leicht oxidierbaren Substanzen verursacht wurde. Dabei ist wie folgt vorzugehen:

- b) Registrierung des Ruhepotentials von Platin über eine Zeit von 15 min.
- c) Aufnahme der anodischen Stromdichte/Potentialkurve einer Platin-Arbeitselektrode in einem Potentialbereich von ($E_{\text{corr}} - 10 \text{ mV}$) bis 1200 mV_{SHE} .

Die Prüfung nach Pkt. 4.2.5 b) und c) wird nur auf Wunsch des Auftraggebers durchgeführt.

4.2.6 Auswertung und Dokumentation

Folgende Daten werden erfasst:

- Die freien Korrosionspotentiale E_{corr} von Nickel und Stahl X 20 Cr 13 bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (SHE).
- Der Verlauf der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve von Walznickel mit Angabe
 - a) Der kritischen Passivierungsstromdichte und der maximalen anodischen Stromdichte im Potentialbereich von E_{corr} bis + 700 mV_{SHE} .
 - b) Des Durchbruchpotentials bezogen auf eine Stromdichte von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Der Verlauf der anodischen Stromdichte-Potential-Kurve von Stahl X 20 Cr 13 mit
 - a) Dem Durchbruchpotential bezogen auf eine Stromdichte von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
 - b) Dem Durchbruchpotential bezogen auf eine Stromdichte von 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sofern diese Stromdichte bei einem Potential von weniger als 1200 mV_{SHE} überschritten wird.
 - c) Dem Potential der Repassivierung
- Das Redoxpotentials E_{redox} des Feuchtmittels.

5 Grenzwerte für die Zulassung von Feuchtmitteln

5.1 Elektrochemische Prüfung von Walznickel (99,6%, Werkstoff-Nr. 2.4060 nach DIN 17740)

Maximale Stromdichte i_{max} im Bereich zwischen E_{corr} bis 700 mV_{SHE}	Akzidenz / Filmfeuchtung	Coldset / Sprühfeuchtung	Bogenoffset
$i_{\text{max}} \leq 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	Test bestanden		
$10 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{\text{max}}$	Test nicht bestanden		

Die Toleranz der Stromdichtewerte beträgt 10 %.

5.2 Stahl X 20 Cr 13, Werkstoff Nr. 1.4021 nach DIN EN 10088-3

Der Feuchtmittelzusatz besteht den Test, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

- Eine Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bis zu einem Potentialwert von $E_{\text{Redox}} + 250 \text{ mV}$ nicht überschritten wird.
- Die Stromdichte-Potential-Kurve kein Lochbildungspotential bei einem Potential von weniger als $1200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ zeigt (Abb. 9, Kurve a).
- Die Stromdichte-Potential-Kurve ein Lochbildungspotential bei einem Potential von weniger als $+1200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ aufweist und das sich einstellende Lochbildungspotential sowie das Potential der Repassivierung größer als das Redoxpotential $+ 250 \text{ mV}$ sind (Abb. 9, Kurve b).

Der Feuchtmittelzusatz besteht den Test nicht, wenn,

- Eine Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ unterhalb eines Potentialwerts von $E_{\text{Redox}} + 250 \text{ mV}$ überschritten wird.
- Die Stromdichte-Potential-Kurve ein Lochbildungspotential bei einem Potential von weniger als $+1200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ zeigt und das Potential der Repassivierung kleiner als das Redoxpotential $+ 250 \text{ mV}$ ist (Abb. 9, Kurve c).

vergleiche auch Punkt 4.2.4

5.3 Tauchversuche an Stahl 100 Cr 6 GKZ

Flächenbezogene Massenverlustrate Δm [$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot 7 \text{ d})$]	Akzidenz / Filmfeuchtung	Coldset / Sprühfeuchtung	Bogenoffset
Stahl 100 Cr 6 GKZ (VdEh 1.3505)	$\leq 20 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot 7\text{d})$	$\leq 15 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot 7\text{d})$	$\leq 25 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot 7\text{d})$
Muldenkorrosion	nicht zulässig		zulässig

8. Literatur

- 1) DIN 50 900 Begriffe, Teil 1 bis 3
- 2) DIN 50 905 Korrosionsuntersuchungen, Teil 1 bis 4
- 3) DIN 50 918 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen
- 4) DIN 50 919 Korrosionsuntersuchungen der Kontaktkorrosion in Elektrolytlösungen
- 5) E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, "Korrosionskunde im Experiment", 2. Aufl. VCH-Verlag, Weinheim 1990
- 6) BVD 1985, Bundesverband Druck e.V. , Empfehlungen für den Korrosionsschutz bei Offsetdruckmaschinen, Wiesbaden 1985
- 7) M. Gugau, H. Speckhardt: Elektrochemische Untersuchungen zur Korrosion von Nickelüberzügen. Werkstoffe und Korrosion 42 (1991) 296-308
- 8) M. Gugau, F. W. Hirth, H. Speckhardt: Korrosionsschutz bei Offsetdruckmaschinen. Metalloberfläche 39 (1985) 171-175

- 9) H. Spähn, K. Fäßler: Kontaktkorrosion im Maschinen- und Apparatebau. Der Maschinenschaden 40 (1967), Heft 3, Seite 81-89

IMPRESSUM:

Fogra Forschungsgesellschaft Druck e.V.
Vorstandsvorsitzender Stefan Aumüller
Redaktion: Dipl.-Chem. Stephan Dietzel
Anschrift: Fogra-Institut, Streitfeldstr. 19, 81673 München
Telefon: +49 89 43182 352
Telefon: +49 89 43182 100
E-mail: dietzel@fogra.org
Internet: www.fogra.org
© 2017 by Fogra