

# SALPETERZUURVRIJ BEITSEN KAN EEN GOED ALTERNATIEF ZIJN



Gloeihuid duplexleidingwerk voor het beitsen

## Duplex roestvast staal

### Spanningscorrosie

Leidingwerk in duplex roestvast staal vindt vanwege de hoge corrosieweerstand en mechanische eigenschappen zijn toepassing voornamelijk in de chemische, petrochemische en offshore-industrie. Door de hoge resistentie tegen veel typen van corrosie, in het bijzonder spanningscorrosie, wordt duplex verkozen boven austenitisch rvs. Toch blijkt uit ervaring dat in bepaalde kritische milieumomstandigheden duplex gevoelig wordt voor spanningscorrosie. Zeker wanneer er sprake is van hogere temperaturen in combinatie met een chloriderijk milieu en een lage pH.

### Chroomoxidehuid

De corrosieweerstand van duplex wordt, evenals andere hoog gelegeerde chroomstalen, bepaald door de aanwezigheid van een chroomoxidehuid, die gevormd wordt door een reactie van het chroom met de zuurstof uit de lucht. Deze chroomoxide is hecht, passief en homogeen waardoor deze passieve film het onderliggende materiaal beschermt.

Deze chroomoxidehuid kan verstoord worden door de aanwezigheid van vervuilingen aan het oppervlak en de aanwezigheid van thermische oxiden in het bijzonder. Tijdens bewerkingen als lassen en gloeien worden thermische oxiden gevormd. Deze thermische oxiden hebben geen hechting met het onderliggende materiaal, zijn poreus en verstoren de vorming van de passieve chroomoxidehuid. Hierdoor wordt plaatselijk het onderliggende materiaal niet

beschermd en wordt de corrosieweerstand van het materiaal verlaagd.

### Micromilieu

Omdat de thermische oxiden poreus zijn, kunnen stoffen uit de bulk die schadelijk zijn voor roestvast staal, zoals chloriden, zich ophopen en een zogenaamd micromilieu vormen. Daar waar de thermische oxiden niet zijn verwijderd, kan de chlorideconcentratie plaatselijk toenemen en wanneer de pH-waarde daalt wordt de kans op spanningscorrosie groter.

## Oppervlakte-behandelingsmethodes

### Conventioneel beitsproces

Om deze onwenselijke thermische oxiden van het roestvast staal te verwijderen, is een oppervlaktebehandeling noodzakelijk. De meest gebruikelijke is een chemische oppervlaktebehandeling. Van het chemisch beitsproces is bekend dat na de behandeling de corrosieweerstand van het roestvast staal (en duplex) volledig hersteld is. Alle ongewenste vervuilingen zoals thermische oxiden en vreemde ijzerdeeltjes zijn met een beitsbehandeling verwijderd, waardoor een homogeen passieve chroomoxidehuid gevormd kan

## VERSCHILLENDE BEITSMETHODEN VAN LEIDINGWERK IN DUPLEX-RVS NADER BEKEKEN

Het is algemeen bekend dat de soorten duplex roestvast staal in regel een betere corrosieweerstand bezitten dan austenitische rvs-legeringen zoals AISI 316. In de praktijk blijkt echter dat ook duplex-rvs in bepaalde milieus gevoelig kan zijn voor corrosie, met name daar waar verkleuringen (oxiden) door warmte-inbreng niet zijn verwijderd. Om deze oxiden te verwijderen en de corrosieweerstand te herstellen kan een oppervlaktebehandeling, zoals beitsen, een uitkomst bieden...

Door ing. T. van Os

worden. Het standaard beitsproces bestaat uit een behandeling van roestvast staal met een mengsel van salpeterzuur en fluorwaterstofzuur.

### Gevaar voor stikstofoxiden

Uit onderzoeken blijkt dat het verwijderen van thermische oxiden van duplex-rvs met het conventionele beitsproces op basis van salpeterzuur en fluorwaterstofzuur niet voldoende snel verloopt. Zeker wanneer dit thermische oxiden betreft die afkomstig zijn van het gloeiproces van duplexleidingwerk, bijvoorbeeld tijdens het buigen, ontstaat er een zogenaamde gloeihuid. En deze gloeihuid op duplex-rvs is vaak hardnekkig om te verwijderen, waardoor de beitsijd met conventionele beitsmiddelen zeer lang is. Daarnaast kunnen er, door de chemische reactie van salpeterzuur tijdens dit beitsproces, schadelijke stikstofoxidedampen (NOx) gevormd worden.

### Gebruik van acceleratoren

Bepaalde chemische stoffen, acceleratoren genoemd, kunnen aan een conventioneel bad worden toegevoegd om de vorming van NOx-dampen tegen te gaan. De acceleratoren reageren tijdens het beitsproces met de afbraakproducten van de beitsreactie, waarbij gedeeltelijk

opnieuw salpeterzuur wordt gevormd en het inerte stikstof ontstaat. Hierdoor neemt de zuurconcentratie minder snel af en door de vorming van het stikstofgas, tijdens het beitsen, ontstaat er microagitatie. Door deze vorm van agitatie wordt de beitsvloeistof aan het rvs-grensooppervlak sneller ververst met beitsvloeistof uit de bulk. De werking van acceleratoren is dus tweeledig: het verlagen van de beitsijd en het verminderen van de NOx-uitstoot.

### Salpeterzuurvrij beitsen

Een andere techniek is het beitsen zonder salpeterzuur. Hierbij wordt het salpeterzuur, dat een oxiderende werking heeft en als zuurdonor fungeert, vervangen door een mengsel van waterstofperoxide en zwavelzuur. Deze laatste methode is verder ontwikkeld en verbeterd om de gloeihuid na het buigen van duplexbuizen nog beter en sneller te verwijderen dan op basis van fluorwaterstofzuur en waterstofperoxide.

## Parameters voor een goede werking

### Aanwezigheid van waterstofperoxide

Voor beide salpeterzuurvrije beitsmethoden zijn een aantal

| MATERIAALAFNAME VOOR DE VERSCHILLENDE BEITSMETHODEN |  |   |
|---|--|---|
| Type gebeitsd rvs-materiaal                         | Duplex (1.4462)<br>Afname in g/m <sup>2</sup> /24 u. | AISI 316L (1.4404)<br>Afname in g/m <sup>2</sup> /24 u. |
| salpeterzuur/fluorwaterstofzuur                     | 5,2  | 132   |
| HF/HNO <sub>3</sub> met acceleratoren               | 5,6  | 275   |
| NOx-vrij zwavelzuur/peroxide                        | 4,8  | 115   |
| SBV2484 HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | 17   | 127   |

VERGELIJKING VAN ROESTVAST STAAL BEITSMETHODEN

|                                 | Conventionele HF/HNO <sub>3</sub> - methode | Salpeterzuurvrije methode                                       |
|---------------------------------|---|---|
| <b>Aanschafkosten</b>           | Relatief laag                               | Circa 3x conventionele methode                                  |
| <b>Afvalverwerkingskosten</b>   | Relatief laag                               | Circa 3x conventionele methode                                  |
| <b>Spoelwater/neutralisatie</b> | Met calciumhydroxide goed te behandelen     | Naast calciumhydroxide zijn er additieven nodig                 |
| <b>Analyse frequentie</b>       | Maandelijks of minder                       | Minimaal wekelijks  |
| <b>Indicatie standtijd</b>      | Circa 1-2 jaar                              | Circa 4-10 jaar   |
| <b>Uiterlijk na beitsen</b>     | Mat, zilvergrijs, iets aangeruwd            | Minder mat  |
| <b>Milieu/Arbo/Veiligheid</b>   | NOx- en HF-dampen                           | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en HF-dampen, werken met peroxide |



Gebeitst duplexleidingwerk

parameters van belang voor een goede werking van het bad. Het opgeloste ijzerion, in de beitsvloeistof, kan als tweewaardig (Fe<sup>2+</sup>) en driewaardig (Fe<sup>3+</sup>) aanwezig zijn. Het driewaardige ijzer neemt deel aan het beitsproces en zal daardoor omgezet worden in tweewaardig ijzer. Deze reactie vindt plaats bij een bepaald potentiaal, dat wordt verkregen door de aanwezigheid van waterstofperoxide. Waterstofperoxide heeft als tweede functie de omzetting van het tweewaardig ijzer naar driewaardig ijzer. Omdat waterstofperoxide een beperkte levensduur heeft in een zuur milieu, zijn er waterstofperoxide-stabilisatoren nodig. Ondanks het toevoegen van stabilisatoren is het noodzakelijk om regelmatig waterstofperoxide te doseren door de consumptie van waterstofperoxide tijdens het beitsproces. Het onderhouden van een dergelijk bad is dus beduidend intensiever dan een conventioneel bad, waar enkel regelmatig de verzadiging van zuren en opgeloste metalen wordt bepaald.

**Corrosiesnelheid**

De corrosiesnelheid, of materiaalafname per bepaald oppervlak in een gestelde tijd, is maatgevend voor de werking van het beitsproces. Een hoge materiaalafname betekent een korte beitsijd. Er zijn diverse testen uitgevoerd op puls-MIG-gelast AISI 316L en TIG-gelast duplex 1.4462 rvs-materiaal. Hieruit blijkt dat de

toevoeging van acceleratoren geen invloed heeft op de beitsijd van het duplex-rvs. Alleen de verbeterde salpeterzuurvrije methode (SBV 2484) geeft een significante verhoging van de corrosiesnelheid en dus een verlaging van de beitsijd.

**Aanetsen van het basismateriaal**

Uit analyses van de beitsvloeistoffen blijkt eveneens dat de toename van de opgeloste metalen (ijzer, chroom en nikkel) in bepaalde verhouding aanwezig is in de verschillende beitsvloeistoffen. Men ziet in de conventionele beitsvloeistof, naast het toenemen van de ijzerconcentratie, een evenredige toename van de chroom- en nikkelconcentratie. In de beitsvloeistoffen op basis van zwavelzuur/waterstofperoxide is de toename van de chroom- en nikkelconcentratie vele keren minder. De zwavelzuurbeitsmethode zal, onder invloed van het driewaardig ijzer, voornamelijk de ongewenste oxiden verwijderen en in mindere mate het basismateriaal 'aanetsen'. Het zogenoemde aanetsen vindt wel plaats tijdens het beitsen met een mengsel van salpeterzuur en fluorwaterstofzuur. Dit verklaart direct het visuele verschil van het gebeitste rvs bij vergelijking van de twee methoden. Uit oppervlakteruwhedmetingen worden deze bevindingen bevestigd.

**Temperatuur verhogen**

De snelheid van het beitsen van duplex-rvs met het beitsproces met zwavelzuur kan nog verder worden

verhoogd door de temperatuur van het beitsmiddel te verhogen. Dit is onmogelijk voor een conventioneel beitsbad op basis van salpeterzuur omdat bij hogere temperaturen de vorming van NO<sub>x</sub>-dampen exponentieel toeneemt.

**Afvalverwerking**

In een beitsmiddel op basis van zwavelzuur kan het ijzergehalte hoger oplopen voor er verzadiging optreedt en het bad ververs moet worden. Is dat voor salpeterzuurhoudende baden bij circa 25 g/l ijzer, dan kan dit voor de zwavelzuurhoudende baden tot 100 g/l ijzer. Dit komt door het feit dat ijzer, zoals eerder vermeld, deelneemt aan het beitsproces.

**Neutralisatiemiddel**

De standtijd van een beitsbad van zwavelzuur is dan ook gemiddeld 4 maal zo lang. In het verwerkingsstadium dient men wel rekening te houden met het feit dat deze hoge ijzerconcentratie ook veel neutralisatiemiddel, in de vorm van kalk, vraagt. Tevens wordt er tijdens dit neutralisatieproces gips (calciumsulfaat) gevormd, waardoor de hoeveelheid slib toeneemt ten opzichte van de verwerking van een salpeterzuurhoudend bad.

**Aanwezigheid van sulfaten**

Een belangrijk aspect is dat het afval dat vrijkomt bij het spoelen, door de aanwezigheid van zwavelzuur sulfaten bevat. In de afvalwaterverwerking dient men rekening te houden met deze

sulfaten, zeker omdat er vaak strenge lozingseisen zijn ten aanzien van sulfaat. Niet in alle gevallen is het neutraliseren van sulfaathoudende stromen met kalk (calciumhydroxide) voldoende om aan deze eisen te kunnen voldoen en zijn er additieven, die de oplosbaarheid verder verlagen, nodig om deze normen wel te halen.

**Conclusies**

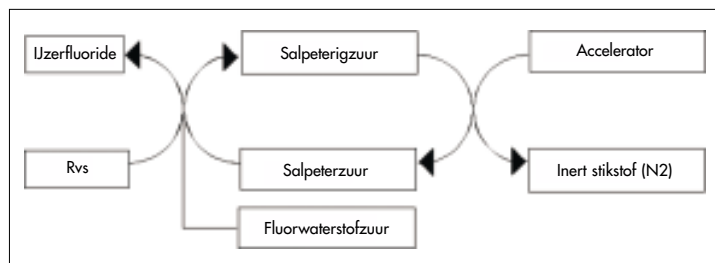
Het verwijderen van gloeihuid van duplexbuizen gaat significant sneller met de salpeterzuurvrije ontwikkelde methode, in vergelijking met conventionele beitsmiddelen. Ook andere austenitische roestvaste staaltypes kunnen gebeitst worden met deze methode. Deze methode kan een goed alternatief beitsproces zijn indien de uitstoot van stikstofoxiden, door een salpeterzuurhoudend beitsmiddel, een probleem is.

Ondanks een aantal grote voordelen van het beitsen van roestvast staal op basis van zwavelzuur/waterstofperoxide zijn er ook een aantal nadelen in vergelijking met de conventionele methode.

Zo zijn de kosten voor de aanschaf en de verwerking hoger en is een onderhoud van het bad vaker nodig. En hoewel er geen stikstofoxiden meer gevormd kunnen worden met de alternatieve methode werkt men nog steeds met een sterke zuuroplossing. □

*Met medewerking van de Vecom Groep.*

Schematische weergave van het verminderen van de uitstoot van stikstofoxiden door de toevoeging van acceleratoren



Schematische weergave van het beitsen met zwavelzuur-waterstofperoxide en de invloed van driewaardig ijzer

