

BEITSMETHODEN VOOR DUPLEX ROESTVAST STAAL

Oppervlaktebehandeling met salpeterzuurvrije beitsmiddelen

Duplex roestvast staal vindt zijn toepassing voornamelijk in de chemische-, petrochemische en offshore industrie, vanwege de hoge corrosieweerstand en mechanische eigenschappen. Door deze 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 milieuomstandigheden Duplex gevoelig wordt voor spanningscorrosie. Zeker wanneer er sprake is van hogere temperaturen in combinatie met chloriden en lage pH. De corrosieweerstand van Duplex wordt, evenals andere hoog gelegerde 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 die 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. De thermische oxiden hebben geen hechting met het onderliggende materiaal, zijn porreus en verstoren de vorming van de passieve chroomoxidehuid. Hierdoor wordt plaatselijk het onderliggende materiaal niet beschermd, en wordt de corrosieweerstand van het materiaal dus verlaagd.



Oppervlakte behandeling

Om deze onwenselijke thermische oxiden van het roestvast staal te verwijderen is een oppervlakte behandeling noodzakelijk, en de meest gebruikelijke is een chemische oppervlakte behandeling. 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 vreemd ijzerdeeltjes zijn middels een beitsbehandeling verwijderd, waardoor aan de lucht een homogeen passieve chroomoxidehuid gevormd kan worden. Het standaard beitsproces bestaat uit een behandeling van RVS met een mengsel van salpeterzuur en fluorwaterstofzuur.

Uit onderzoeken blijkt dat het verwijderen van thermische oxiden van Duplex RVS middels het conventionele beitsproces op basis van salpeterzuur en fluorwaterstofzuur niet voldoende snel verloopt. Zeker wanneer dit thermische oxiden betreft die afkomstig zijn uit het gloeiproces van Duplex leidingwerk, bijvoorbeeld tijdens het buigen. Daarnaast kunnen er, door de chemische reactie van salpeterzuur tijdens dit beitsproces, schadelijke stikstofoxiden (NOx) dampen gevormd (zie fig. 1) 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 afbraak producten van de beitsreactie, waarbij gedeeltelijk salpeterzuur wordt terug gevormd en het inerte stikstof ontstaat. Hierdoor neemt de concentratie zuur minder snel af en door de vorming van het stikstofgas, tijdens het beitsen, ontstaat er microagitatie. Door deze vorm van agitatie wordt de beitsvloei stof aan het RVS grensooppervlak sneller ververs met beitsvloei stof uit de bulk. De werking van acceleratoren is dus tweeledig: I. Het verlagen van de beits tijd en II. Het verminderen van de NOx uitstoot (Fig. 2).

Salpeterzuur vrij 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.

Voor salpeterzuurvrije beitsmethoden geldt dat een aantal parameters van belang zijn voor een goede werking van het bad. Het opgeloste ijzer kan in de beitsvloei stof als tweewaardig (Fe^{2+}) en driewaardig (Fe^{3+}) aanwezig zijn als ion. Het driewaardig ijzer neemt deel aan het beitsproces en zal daardoor omgezet worden in tweewaardig ijzer. Deze reactie vindt plaats bij een bepaalde potentiaal, dat wordt verkregen door de aanwezigheid van waterstofperoxide. Waterstofperoxide heeft als tweede functie de omzetting van het tweewaardig ijzer naar driewaardig ijzer (zie fig. 3). Omdat waterstofperoxide een beperkte levensduur heeft in zuur milieu, zijn er waterstof-peroxide stabilisatoren nodig. Ondanks het toevoegen van stabilisatoren is het noodzakelijk om regelmatig waterstofperoxide te doseren, door de consumptie tijdens het beitsproces. Het onderhouden van een dergelijk bad

is dus beduidend intensiever dan een conventioneel bad, waar alleen op enige regelmaat de verzadiging van zuren en opgeloste metalen wordt bepaald.

De corrosiesnelheid, of materiaalafname per bepaald oppervlak in een gestelde tijd, is maatgevend voor de werking van het beitsproces. Een hoge materiaal afname betekent een korte beitstijd. Er zijn diverse testen uitgevoerd op puls MIG gelast AISI 316L en TIG gelast Duplex 1.4462 RVS materiaal. De resultaten zijn weergegeven in tabel 1. Hieruit blijkt dat toevoegen van acceleratoren geen invloed heeft op de beitstijd van Duplex RVS. Alleen de salpeterzuurvrije methode geeft een significante verhoging van corrosiesnelheid en dus een verlaging van de beitstijd. Uit analyses van de beitsvloeistoffen blijkt eveneens dat de toename van de opgeloste metalen in de beitsvloeistof (ijzer, chroom en nikkel) in bepaalde verhouding aanwezig zijn 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 velen malen minder. De zwavelzuur beitsmethode zal, onder invloed van het driewaardig ijzer, voornamelijk de ongewenste oxiden verwijderen en in mindere mate het basismateriaal "aanetsen". Dit verklaart direct het visuele verschil van het gebeitste RVS bij vergelijking van de twee methoden. Uit oppervlakteruwheid metingen worden deze bevindingen bevestigd.

Tabel 1: Materiaalafname voor de verschillende beitsmethoden.

| Type gebeitst RVS materiaal | Salpeterzuur/ Fluorwaterstofzuur | HF/HNO ₃ met acceleratoren | Salpeterzuurvrij HF/H ₂ O ₂ / H ₂ SO ₄ |
|---|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| Duplex (1.4462) Afname in g/m ² /24h | 5,2 | 5,6 | 17 |
| AISI 316L (1.4404) Afname in g/m ² /24h | 132 | 275 | 127 |

Afval

In een beitsmiddel op basis van zwavelzuur kan het ijzergehalte hoger oplopen voordat verzadiging optreedt en het bad ververst moet worden. Is dat voor salpeterzuurhoudende baden bij ca. 25 g/l ijzer, kan dit voor de zwavelzuurhoudende baden tot 100 g/l ijzer. Dit komt door het feit dat ijzerionen, zoals eerder vermeld, deel neemt aan het beitsproces. De standtijd van een zwavelzuur beitsbad 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 neutralisatie proces gips (calciumsulfaat) gevormd, waardoor de hoeveelheid slib toeneemt ten opzichte van de verwerking van een salpeterzuurhoudend bad. In de afvalwaterverwerking dient men rekening te houden met sulfaten, zeker daar 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 nodig om deze normen wel te halen.

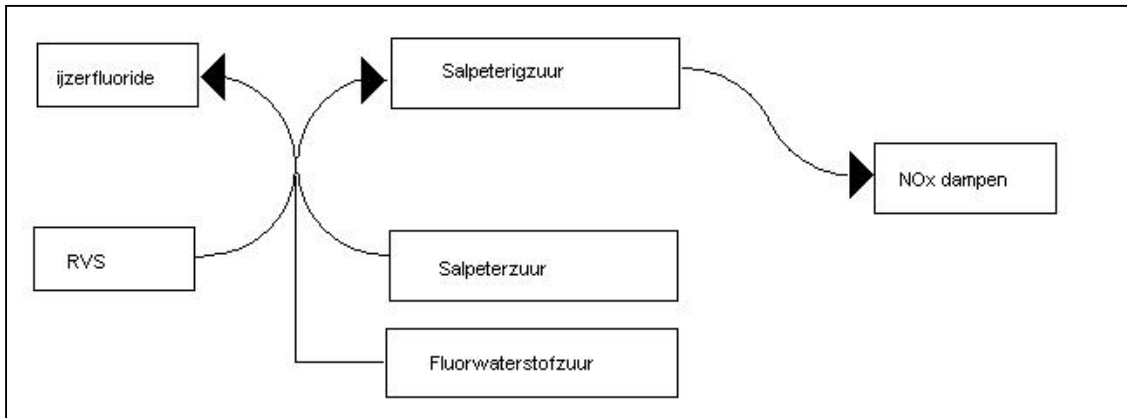
Conclusies

Het verwijderen van gloeihuid van Duplex buizen gaat significant sneller met de salpeterzuurvrije ontwikkelde methode, in vergelijking met conventionele beitsmiddelen. Ook andere austenitische roestvast staal typen kunnen gebeitst worden met deze methode. Deze methode kan een goed alternatief beitsproces zijn, indien de uitstoot van stikstofoxiden, door een salpeterzuur houdend beitsmiddel, een probleem is.

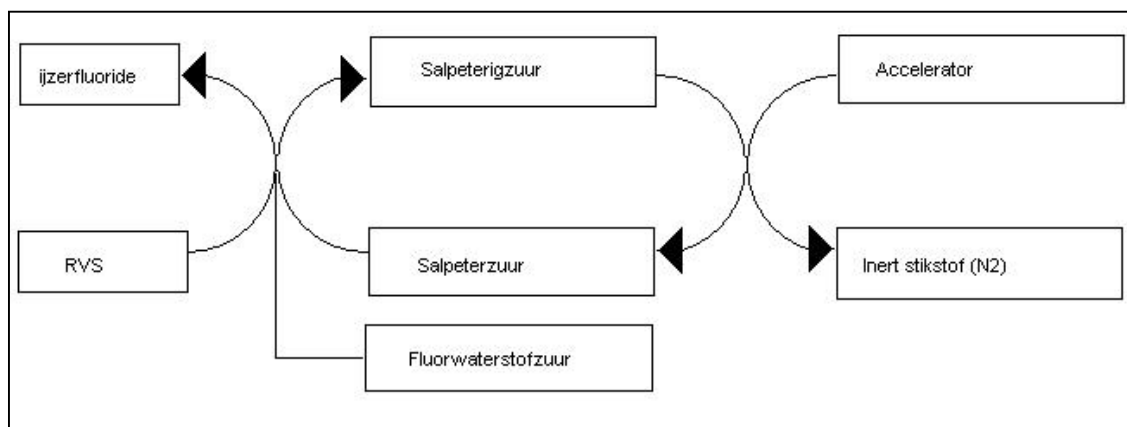
Ondanks een aantal grote voordelen van het beitsen van roestvast staal op basis van zwavelzuur/ waterstofperoxide zijn er ook een aantal nadelen in vergelijking met de conventionele methode. Zo zijn de kosten voor de aanschaf en de verwerking hoger, en is er meer onderhoud van het bad noodzakelijk. En, hoewel er geen stikstofoxiden meer gevormd kunnen worden met de alternatieve methode, werkt men nog steeds met een sterke zuuroplossing.

Tabel 2: Vergelijking van roestvast staal beitsmethoden

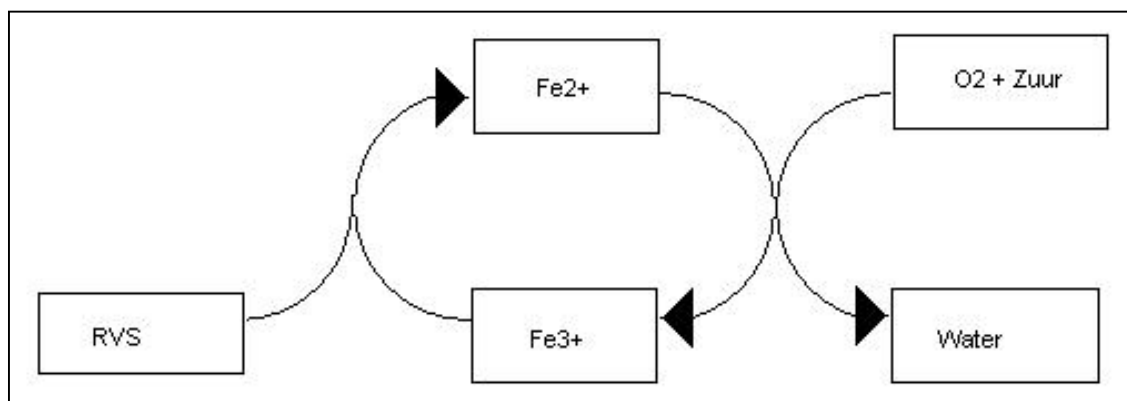
| | Conventioneel HF/HNO ₃ methode | Salpeterzuurvrije Methode |
|----------------------------|---|---|
| Aanschafkosten | Relatief laag | Ca. 3 x conventioneel |
| Afval verwerkingskosten | Relatief laag | Ca. 3 x conventioneel |
| Spoelwater/neutralisatie | Met calciumhydroxide goed te behandelen | Naast calciumhydroxide zijn er additieven nodig |
| Analyse frequentie | Maandelijks of minder | Minimaal wekelijks |
| Indicatie standtijd | Ca. 1-2 jaar | Ca. 4-10 jaar |
| Uiterlijk na beitsen | Mat, zilvergrijs, iets aangeruwd | Minder mat |
| Milieu / Arbo / Veiligheid | NOx en HF dampen | SO ₄ ²⁻ en HF dampen, werken met peroxide |



Figuur 1: Schematische weergaven van het beitsen met salpeterzuur/fluorwaterstofzuur



Figuur 2: Schematische weergave van het verminderen van de uitstoot van stikstofoxiden door de toevoeging van acceleratoren



Figuur 3: Schematische weergaven van het beitsen met zwavelzuur-waterstofperoxide en de invloed van driewaardig ijzer