

Beizverfahren für Duplex-Edelstahl

Ing. T. van Os
Vecom Metal Treatment
B.V./Maassluis

Oberflächenbehandlung mit salpetersäurefrei entwickelten Verfahren

Duplex-Edelstahl kommt wegen seiner hohen Korrosionsbeständigkeit und seinen mechanischen Eigenschaften in erster Linie in der chemischen, petrochemischen und Offshore-Industrie zum Einsatz. Wegen dieser hohen Beständigkeit gegen viele Korrosionsarten - insbesondere Spannungskorrosion - wird Duplex oft gegenüber austenitischem Edelstahl bevorzugt. Die

Bekannterweise besitzen Duplex-Edelstähle eine bessere Korrosionsbeständigkeit als austenitische Edelstähle wie 1.4571. Die Praxis zeigt trotzdem, dass auch Duplex-Edelstähle in bedingten Umfeldern für Korrosion anfällig sind, besonders da, wo noch Anlauffarben der Wärmeinflusszone anzufinden sind. Eine Methode, Anlauffarben zu Entfernen und die Korrosionsbeständigkeit wieder herzustellen, ist eine chemische Oberflächenbehandlung wie das Beizen. Bedingt durch die typische Korrosionsbeständigkeit von Duplexstählen sind Standard-Beizmittelallerdings nicht immer ausreichend

wird. Dies trifft besonders auf höhere Temperaturen in Kombination mit Chloriden

len durch das Vorhandensein einer Chromoxidhaut bestimmt, die sich durch

Schicht das unter ihr liegende Material schützt.

Die Chromoxidhaut kann durch das Vorhandensein von Verunreinigungen an der Oberfläche - insbesondere von thermischen Oxiden - gestört werden. Thermische Oxide bilden sich bei Bearbeitungsvorgängen wie Schweißen und Glühen. Thermische Oxide haften nicht am unter ihnen liegenden Material, sie sind porös und stören die Bildung der passiven Chromoxidhaut. Das darunter liegende Material wird deshalb stellenweise nicht geschützt, sodass die Korrosionsbeständigkeit des Materials abnimmt.

Zum Entfernen dieser un-

Tabelle 1: Materialabnahme bei verschiedenen Beizverfahren

Art des gebeizten Edelstahl-Werkstoffs	Salpetersäure/Fluorwasserstoffsäure	HF/HNO ₃ mit Akzeleratoren	Salpetersäurefrei HF/H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄
Duplex (1.4462) Abnahme in g/m ² /24h	5,2	5,6	17
AISI 316L (1.4404) Abnahme in g/m ² /24h	132	275	127

Erfahrung zeigt allerdings, dass Duplex-Stahl unter bestimmten kritischen Umweltbedingungen anfällig für Spannungskorrosion

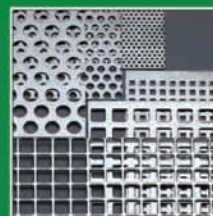
und niedrigen pH-Werten zu. Die Korrosionsbeständigkeit von Duplex-Edelstahl wird wie bei anderen hochlegierten Chromstäh-

Reaktion des Chroms mit dem Luftsauerstoff bildet. Dieses Chromoxid ist stabil, passiv und homogen, wodurch diese passive

Edelstahl Rostfrei aus Lagervorrat

HOLZRICHTER
STAHLGROSSHANDEL
SEIT 1817

Kaltgewalzte Bleche •
Warmgewalzte Bleche •
Geschliffene Bleche •
Lochbleche • Rund- und
Profilstahl • Stabstahl
gewalzt • Blankstahl in
flach, rund und vierkant



Peter Holzrichter GmbH • Schönebecker Platz 11 • 42283 Wuppertal oder Postfach 20 07 64 • 42207 Wuppertal

erwünschten thermischen Oxide vom Edelstahl ist eine Oberflächenbehandlung erforderlich. Am gebräuchlichsten ist eine chemische Oberflächen-

behandlung. Über den chemischen Beizprozess ist bekannt, dass die Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl (und Duplex-Stahls) nach der Behandlung vollständig wiederhergestellt ist. Alle unerwünschten Verunreinigungen - wie thermische Oxide und Fremdeisenparti-

kel - werden mit einer Beizbehandlung entfernt, wodurch sich an der Luft eine homogene, passive Chromoxidhaut bilden kann. Das übliche Beiz-

verfahren besteht aus einer Behandlung des Edelstahls mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure. Untersuchungen zeigen, dass das Entfernen thermischer Oxide von Duplex-Edelstahl mit dem herkömmlichen Beizverfahren auf der Basis von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure nicht schnell genug verläuft. Dies gilt besonders für thermische Oxide, die sich in Glühprozessen von fe, die als Akzeleratoren bezeichnet werden, können einem konventionellen Bad zugesetzt werden, um der Bildung von NO_x -Dämpfen entgegenzuwirken. Die Akzeleratoren reagieren während des Beizvorgangs mit den Abbauprodukten der Beizreaktion, wobei Salpetersäure teilweise zurückgebildet wird und inerte Stickstoff entsteht. Dadurch nimmt die Säurekonzentration langsamer ab und durch die Bildung des Stickstoffgases beim Beizen tritt Mikroagitation auf. Durch diese Agitationsform wird die Beizflüssigkeit an der Grenzfläche des Edelstahls schneller mit unverbrauchter Beizflüssigkeit erneuert. Akzeleratoren wirken somit auf zweifache Weise: Erstens verkürzen sie die Beizzeit. zweitens verringern sie die NO_x -Emissionen. (Abbildung 2, Seite 16)

Tabelle 2: Vergleich von Edelstahl-Beizverfahren

	Konventionelles HF/ HNO_3 -Verfahren	Salpetersäurefreies Verfahren
Anschaffungskosten	Relativ niedrig	ca. 3 x konventionell
Abfallentsorgungskosten	Relativ niedrig	ca. 3 x konventionell
Spülwasser/Neutralisierung	Gut mit Calciumhydroxid zu behandeln	Neben Calciumhydroxid sind Additive erforderlich
Analysefrequenz	Monatlich oder seltener	Mindestens wöchentlich
Standzeit	ca. 1 bis 2 Jahre	ca. 4 bis 10 Jahre
Aussehen nach dem Beizen	Matt, silbergrau, leicht angeraut	Weniger matt
Umwelt-/Arbeitsschutz/Sicherheit	NO_x - und HF-Dämpfe	SO_4^{2-} und HF-Dämpfe, Arbeiten mit Peroxid

Salpetersäurefreies Beizen

Eine andere Technik ist das Beizen ohne Salpetersäure. Bei diesem Verfahren wird die Salpetersäure, die oxidierend wirkt und als Säurespender fungiert, durch ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure ersetzt.

Oberflächenbearbeitung • Lohnarbeit

HOLZRICHTER
STAHLGROSSHANDEL
SEIT 1817



Wir bieten mehr als Service:

Zwei Bearbeitungslinien • Schleifen, Bürsten und Folieren • Lohnkunden werden bevorzugt bedient.

Fon: (02 02) 5 62 - 0 • Fax: (02 02) 5 62 - 259 • Mail: ved@holzrichter-stahl.de • Web: http://www.holzrichter-stahl.de

Für die richtige Wirkung des Bades sind bei salpetersäurefreien Beizverfahren eine Reihe von Parametern von Bedeutung.

Umwandlung des zweiwertigen Eisens in dreiwertiges Eisen (siehe Abbildung 3, Seite 16). Weil Wasserstoffperoxid in sau-

tigung von Säuren und gelösten Metallen bestimmt wird.

Die Korrosionsgeschwindigkeit oder die Materialabnahme einer bestimmten Oberfläche in einer vorgegebenen Zeit ist maßgeblich für die Wirkung des Beizprozesses. Eine hohe Materialabnahme bedeutet eine kurze Beizzeit. Es wurden diverse Tests auf MIG-impulsgeschweißtem AISI 316L und TIG-geschweißtem Duplex-Edelstahl 1.4462 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Analysen der Beizflüssigkeiten zeigen weiterhin, dass die gelösten Metalle in der Beizflüssigkeit (Eisen, Chrom und Nickel) bei den verschiedenen Beizflüssigkeiten in einem bestimmten Verhältnis zunehmen. Bei der konventionellen Beizflüssigkeit ist neben der Zunahme der Eisenkonzentration eine proportionale Zunahme der Chrom- und Nickelkonzentration zu erkennen. In Beizflüssigkeiten auf der Grundlage von Schwefel-

säure beziehungsweise Wasserstoffperoxid ist die Zunahme der Chrom- und Nickelkonzentration um ein Vielfaches geringer. Das Schwefelsäure-Beizverfahren entfernt unter dem Einfluss des dreiwertigen Eisens hauptsächlich die unerwünschten Oxide und „ätzt“ das Grundmaterial in geringem Maße an.

Daraus erklärt sich der optische Unterschied des gebeizten Edelstahl beim Vergleich der beiden Methoden. Messungen der Oberflächenrauheit bestätigen diese Beobachtungen.

Abfall

In einem Beizmittel auf Basis von Schwefelsäure kann der Eisengehalt weiter ansteigen, bevor Sättigung eintritt und das Bad erneuert werden muss. Der Wert für salpetersäurehaltige Bäder liegt bei rund 25 g/l Eisen, während der Wert bei schwefelsäurehaltigen Bädern bis auf 100 g/l Eisen ansteigen kann. Der Grund ist die Tat-



Das gelöste Eisen kann als zweiwertiges (Fe^{2+}) und dreiwertiges (Fe^{3+}) Ion in der Beizflüssigkeit vorhanden sein. Das dreiwertige Eisen nimmt am Beizprozess teil und wird dabei in zweiwertiges Eisen umgewandelt. Diese Reaktion läuft bei einem bestimmten Potenzial ab, das durch das Vorhandensein von Wasserstoffperoxid erreicht wird. Die zweite Funktion des Wasserstoffperoxids ist die

ren Umgebungen eine begrenzte Lebensdauer hat, sind Wasserstoffperoxid-Stabilisatoren erforderlich. Trotz des Zusatzes von Stabilisatoren ist durch den Verbrauch während des Beizprozesses eine regelmäßige Zugabe von Wasserstoffperoxid erforderlich. Ein solches Bad erfordert somit eine erheblich intensivere Pflege als ein konventionelles Bad, bei dem nur in einem bestimmten Intervall die Sät-

Quelle:

- G. Notten, *Spanningscorrosie in duplex RVS MVC strippers in een PVC fabriek*, Vecom Technical Bulletin 2005/12
- J. Heerings & T. de Visser, *NIL project verwerking & gebruik van RVS*, Nederlands Instituut voor Lastechnieken (NIL) 1994, Nr. RVS94-52
- W.R. Maas, *Metal Surface treatment of Duplex Stainless Steel*, Duplex America 2000 Conference papers, Stainless Steel World, 1997, pp179-182
- D. Harriet, *Surface treatments for stainless steel state of the art-developments and trends*, Off. Pub. European Union (EUR 17248EN) Brussel, 1997
- diverse interne onderzoeken Vecom Laboratorium, *corrosiesnelheid beitsmiddel volgens SBV2484 op Duplex en AISI 316*, Nrs. 910603 (1991) / 0524032 (2005)