

## Wibenga info sheet 1:

# Corrosie en selectie van roestvrij staal bij warmtewisselaars

## 1. Inleiding

Binnen de koudetechniek wordt veel gebruik gemaakt van roestvrij stalen warmtewisselaars. Het is een misvatting dat roestvrij staal niet kan roesten of corroderen. Of roestvast staal inderdaad bestand is tegen roesten blijkt in de praktijk af te hangen van de gebruiksomstandigheden.

De definitie van roestvrij staal is in zijn eenvoudigste vorm: "Roestvast staal is een legering van ijzer met andere elementen, die een grote bestendigheid bezit tegen corrosie", of "Roest- en hittevaste staalsoorten zijn legeringen van ijzer met chroom en andere elementen die een relatief grote bestendigheid bezitten tegen corrosie en/of oxidatie."

Roestvast staal is roestvast omdat zich aan het oppervlak een dunne, maar gesloten oxidehuid heeft gevormd. Door dit beschermende laagje wordt het oxidatieproces, het 'roesten', zo sterk vertraagd dat we kunnen spreken van een roestvast materiaal. Bij 'gewoon' staal kan roesten/corroderen wel optreden, omdat de oxidehuid ervan poreus is. De corrosiebestendigheid van roestvast staal is niet beperkt tot omstandigheden waarbij water een rol speelt. Ook bij andere agressieve stoffen (zoals koudedragers) kunnen deze materialen corrosiebestendig zijn.

Er zijn honderden soorten roestvast staal, elk met een eigen samenstelling. Het verschil wordt bepaald door de hoeveelheid aanwezige chroom, nikkel, molybdeen etc. Elk soort heeft zijn eigen toepassingsgebied(en) en beperkingen.

De volgende roestvrijstaalsoorten worden over het algemeen toegepast in de koudetechniek:

- 304** Voor algemene doeleinden in voedingsmiddelen en procesindustrie
- 316L** Betere corrosieweerstand dan 304. Bestand tegen zuren met lage concentratie en hogere temperaturen. Laag koolstofhoudend waardoor tijdens lassen geen interkristallijne corrosie ontstaat langs de las.
- 254SMO** Ook bekend onder de handelsnaam Avesta, zeer goede corrosieweerstand. Goede spanningscorrosie bestendigheid.



## 2. Indeling roestvrij staal soorten

Om de corrosievastheid en de mechanische eigenschappen te verbeteren worden naast chroom nog andere legeringselementen toegevoegd, zoals nikkel, molybdeen, titaan, koper, niobium (wordt soms ook columbium genoemd), stikstof enz. Afhankelijk van de manier van legeren en de hoeveelheid legeringselementen kunnen verschillende structuurfases ontstaan.

In de meeste normen die op dit gebied bestaan is er dan ook een indeling volgens vier hoofdgroepen van roestvast staal:

- **ferritisch chroomstaal**  
Bros, niet hardbaar, door de beperkte lasbaarheid wordt ferritisch chroomstaal niet zoveel toegepast als constructiemateriaal in de industrie
- **martensitisch chroomstaal**  
Martensitisch chroomstaal lijkt, metallografisch gezien, sterk op gehard koolstofstaal. Omdat het koolstofgehalte relatief hoog is zijn martensitische chroomstalen, dit in tegenstelling tot de ferritische chroomstalen, wel hardbaar. Martensitische chroomstalen komen in lasconstructies vrijwel niet voor.
- **ferritisch/austenitisch chroomnikkelstaal ook wel "duplex" staal genoemd (254SMO)**  
Deze staalsoorten, en dan vooral de 'duplex'-soorten, kennen een grote belangstelling door hun relatief geringe gevoeligheid voor spannings- en putcorrosie ('pitting'). De ferritisch-austenitische roestvaste staalsoorten zijn niet hardbaar en over het algemeen goed te lassen.
- **austenitisch chroomnikkelstaal (316L)**  
Austenitisch chroomnikkelstaal heeft een homogene microstructuur. Deze maakt het materiaal taai, zacht en vervormbaar. De mechanische eigenschappen zijn goed, ook bij zeer lage temperatuur (tot -196 °C). Koudvervorming doen treksterkte en hardheid van het materiaal toenemen, maar dan nemen rek, insnoering en taaiheid van het materiaal af. In het algemeen zijn de austenitische chroomnikkelstaalsoorten goed lasbaar.

## 3. Samenstelling meest gebruikte roestvrij staal soorten

AISI	DIN	Koolstof	Silicium	Mangaan	Chroom	Molybdeen	Nikkel	Overig
304	1.4301	< 0,08	< 1,0	< 2,0	18,0 - 20,0	0	8,0 - 10,5	
316L	1.4404	< 0,03	< 1,0	< 2,0	16,0 - 18,0	2,0 - 3,0	10,0 - 14,0	
254SMO	1.4539	< 0,02	< 1,0	< 1,0	19,5 - 20,5	6,0 - 6,5	17,5 - 18,5	Cu=0,5-1,0

## 4. Corrosie

Onder corrosie verstaan we het ongewenst verdwijnen van materiaal of het veranderen van de structuur van het materiaal, onder invloed van chemische of elektrochemische processen. De grote verscheidenheid aan types roestvrij staal wijst er op dat de corrosievastheid geen algemene, maar een specifieke eigenschap is. Dat wil zeggen dat de corrosievastheid voor een bepaald type slechts onder bepaalde omstandigheden geldt.

Of corrosie kan optreden hangt af van vele parameters.

- Materiaalkeuze

- Het toegepaste medium
- Vervuiling (chemisch/biologisch)
- De temperatuur
- Stroomsnelheid

Corrosie is een verzamelnaam voor een aantal verschijnselen, die hierna afzonderlijk genoemd worden.

## **4.1 Algemene corrosie**

Bij algemene corrosie is sprake van een regelmatige en geleidelijke aantasting van het gehele oppervlak. Deze corrosievorm is de minst gevaarlijke. Vaak duurt het geruime tijd voordat de materiaaldikte zover is verminderd dat de constructie gevaar loopt.

Bij toevoegingen vanaf ongeveer 12% Cr wordt een zeer dichte en beschermende oxidehuid op het staal gevormd, waardoor dit corrosievast wordt in oxiderend milieu. Voor austenitische roestvaste stalen loopt het benodigde Cr gehalte nog verder op (minimaal 17% Cr), doordat deze stalen minimaal 9% Ni bevatten. Verloopt de algemene corrosie te snel, dan moet overgegaan worden op een materiaal dat voor het betreffende milieu beter geschikt is.

Gewoonlijk zien we deze corrosievorm in agressieve milieus, zoals zwavelzuur of calciumchloride.

Wanneer men om economische redenen voor roestvast kiest zal bij voorbaat met een beperkte levensduur rekening gehouden moeten worden.

## **4.2 Contact of galvanische corrosie**

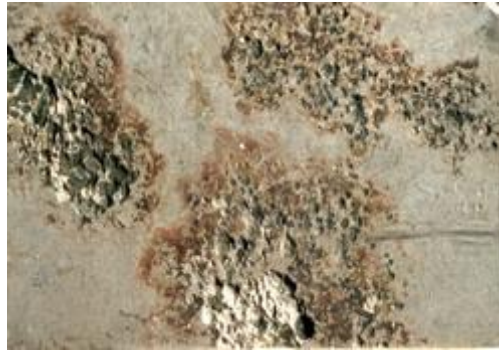
Wanneer een metaal direct verbonden is met een ander metaal in aanwezigheid van een elektrisch geleidende vloeistof (een elektrolyt), kan contactcorrosie ontstaan.

Het elektrochemisch minder edele metaal, het metaal dus dat in de zgn.

elektrochemische spanningsreeks negatiever genoteerd staat, wordt aangetast. De mate waarin dat gebeurt, hangt samen met de verhouding tussen de oppervlakken van anode en kathode. Het risico dat contactcorrosie ontstaat, neemt toe naarmate deze verhouding kleiner is en het potentiaalverschil groter. In sterk corrosieve milieus kan de levensduur van het roestvast staal vergroot worden door het inbouwen van een metaal dat langzaam oplost – een zgn. opofferanode. We spreken dan van kathodische bescherming. Het advies om contactcorrosie te voorkomen ligt voor de hand:

gebruik zo mogelijk geen verschillende metaallegeringen in een elektrisch geleidende vloeistof. Is dit echter onvermijdelijk, dan vormt het aanbrengen van een isolatie tussen beide metalen een mogelijke oplossing.

Daarnaast moeten materialen met een zo gering mogelijk potentiaalverschil gekozen worden.



*galvanische corrosie*

### **4.3 Putcorrosie (pitting)**

Putvormige corrosie, ook in ons land bekend onder de Engelse benaming "pitting", is een veel voorkomende vorm van corrosie. Deze corrosie is zeer gevaarlijk, omdat de aantasting (anders dan bij algemene corrosie) niet gelijkmatig plaatsvindt, maar plaatselijk.

Putvormige corrosie treedt vooral op bij contact met oplossingen die halogeenvormingen bevatten, zoals chloor, broom, jodium en fluor. Zelfs gewoon leidingwater kan al een voldoende hoge concentratie aan chloorionen bevatten dat putvormige corrosie ontstaat.

Op plaatsen waar de oxidehuid plaatselijk doorbroken is ontstaan putjes in het materiaal, die snel dieper kunnen worden. Er ontstaan kleine plekken direct onder het oppervlak die als een "anode" werken.

Die plekken worden geleidelijk gevuld met corrosieproducten, die het anodische karakter verder versterken. Putvormige corrosie kan ook ontstaan doordat zich verf, roest, slib, e.d. op het oppervlak afzetten. De toetreding van zuurstof wordt belet en het metaaloppervlak wordt plaatselijk gevoelig. Het onzichtbare afsluitende oxidehuidje dat voor de corrosievastheid zorgt, is namelijk niet absoluut bestendig tegen aantasting maar lost zeer langzaam op. Om een blijvende bescherming te garanderen, moet het dus steeds opnieuw gevormd worden; vandaar dat de zuurstof vrij moet kunnen toetreden.

Voor alle types corrosie geldt dat de gevoeligheid voor aantasting meestal toeneemt naarmate de temperatuur stijgt. Bij putvormige corrosie is de overgang tussen het temperatuursgebied waarin geen aantasting zal optreden en het gebied waar dat wel ontstaat, vrij abrupt. Het niveau van die grenstemperatuur wordt bepaald door de samenstelling van het medium en het staaltype.

Ook de stromingssnelheid van het medium is van invloed op het ontstaan van putvormige corrosie.

Een snelheid van minder dan 1,5 m/sec werkt aantasting in de hand, omdat er dan kans is dat zich afzettingen gaan vormen in een verontreinigd medium. Bovendien is de aanvoer van oxiderende bestanddelen bij lagere stromingssnelheden geringer, waardoor herstel van de oxidehuid moeilijker verloopt.



*pitting*

#### **4.4 Spleetcorrosie**

Spleetcorrosie treedt op in spleten en overgangen (bijvoorbeeld in flenzen, pijp en plaatverbindingen), waarin geen zuurstof kan doordringen. Doordat het medium in de spleet niet ververscht wordt, kan hierin een opeenhoping van zouten (vooral chloriden) ontstaan en wordt het milieu plaatselijk aangezuurd, met een lokaal hogere oplossingsnelheid tot gevolg.



*spleetcorrosie*

#### **4.5 Besmettingscorrosie**

Dit is eigenlijk een vorm van putvormige of spleetcorrosie, die ontstaat doordat vreemde metaaldelen op de een of andere manier op het roestvast staal terecht zijn gekomen. De toetreding van zuurstof wordt daardoor belet, zodat het metaaloppervlak plaatselijk actief wordt. De metaaldeeltjes kunnen bijvoorbeeld afkomstig zijn door verwerking van staal (staalborstel of een slijpschijf). Het verwerken van gewoon staal en roestvast staal in dezelfde ruimte wordt daarom afgeraden.

IJzer kan ook als vervuiling met het medium zijn meegevoerd. Water met een hoog ijzergehalte kan leiden tot rode afzettingen van ijzeroxiden en-hydroxiden op de wanden van de warmtewisselaar. Deze ziet er als roest, maar het zal afkomstig zijn uit het water

en niet van het roestvast staal. Onder de oxide laag (rode afzetting) kan putcorrosie en spanningscorrosie optreden.



*besmettingscorrosie*

## 4.6 Interkristallijne corrosie

Eén van de meest beruchte aantastingsverschijnselen bij roestvast staal is interkristallijne corrosie.

Bij deze corrosievorm wordt het materiaal plaatselijk op de korrelgrenzen aangetast. Bij roestvrijstaal zijn korrelgrenzen corrosiegevoelig als zich hierop chroomcarbiden bevinden. Deze chroomcarbiden ontstaan gemakkelijk in de door warmte beïnvloede zone van het roestvrijstaal tijdens het lassen. Interkristallijne corrosie manifesteert zich in de vorm van aantasting aan weerszijden van de las. In de praktijk komen we deze vorm van aantasting niet zo vaak tegen omdat materiaal en lasprocedure op elkaar zijn afgestemd. Ook aantasting door chlorides kan resulteren in interkristallijne corrosie.



*interkristallijne corrosie*

## 4.7 Spanningscorrosie

Wanneer een materiaal onderhevig is aan trekspanningen, en de bedrijfstemperatuur hoog genoeg is, kan spanningscorrosie ontstaan als het specifieke milieu daartoe aanleiding geeft. Het gaat hierbij uitsluitend om trekspanningen; druk geeft geen aanleiding tot deze vorm van corrosie.

Trekspanningen in het materiaal kunnen onder andere ontstaan door vervorming (bijvoorbeeld restspanningen ingebracht door het lassen of koude vervorming). Men kan

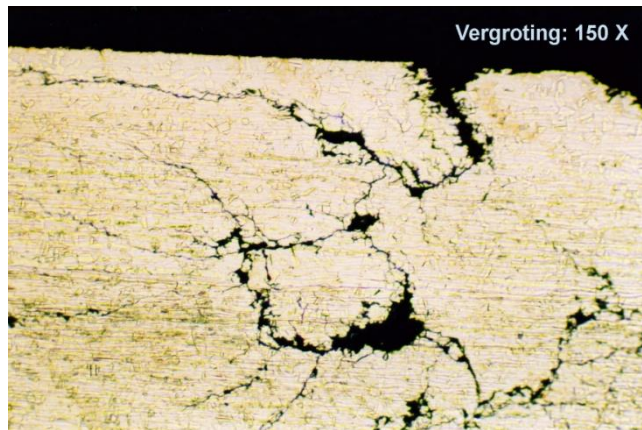
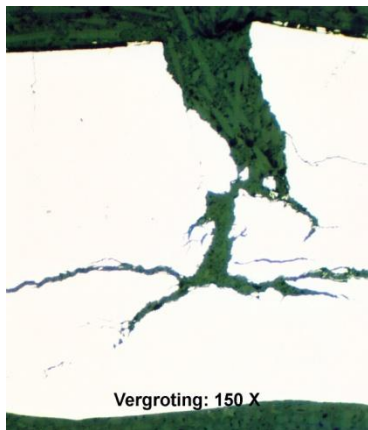
rustig stellen dat deze vorm van corrosie zeer gevaarlijk is, omdat deze totaal onverwacht kan optreden.

Bij austenitisch roestvast staal is meestal sprake van transkristallijne scheurvorming. Het gevaar voor spanningscorrosie is aanwezig wanneer warme chloride- of zwavelwaterstofhoudende oplossingen in contact met deze materialen komen.

Een veel voorkomende vorm van spanningscorrosie is het zg. *chloride cracking*. Dit kan optreden als het milieu voldoet aan twee voorwaarden.

- **Het moet chloriden bevatten**
- **De temperatuur moet hoog genoeg zijn**

Andere risicofactoren zijn: de bezinking van roest afkomstig van normaal staal op het rvs, en oplosmiddelen van bepaalde kunststoffen. Bij gebruik van de moderne, goed lasbare, ferritisch-austenitische roestvaste staalsoorten (duplextypes, 254SMO) is de kans op spanningscorrosie geringer.

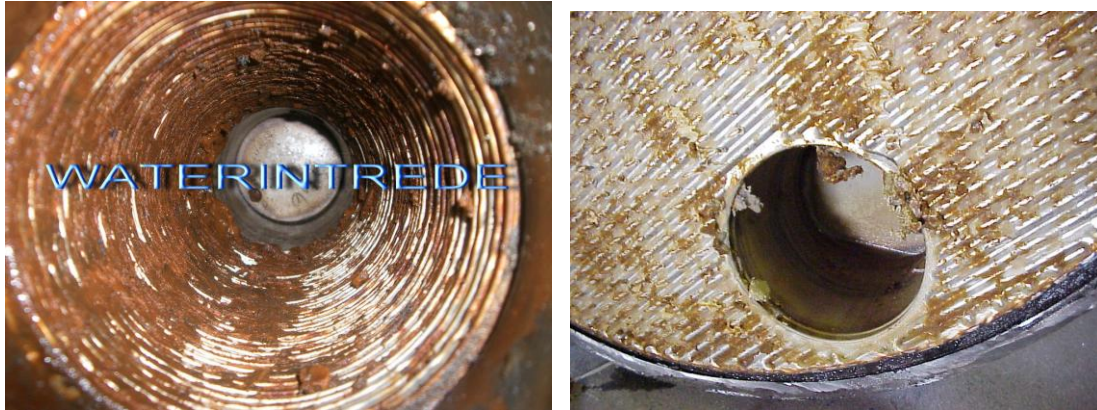


*Spanningscorrosie*

## 4.8 Biologische corrosie

Gelocaliseerde corrosie door microbiële organismen kan een serieus probleem opleveren. Het kan voorkomen in sterk uiteenlopende milieus: in de bodem, in pijpleidingen of in warmtewisselaars,

Bio-organismen kunnen een corrosieproces versnellen door hun fysische aanwezigheid (ontstaan van zuurstofarme spleten), metabolische activiteit (agressieve afvalstoffen) of directe betrokkenheid bij de corrosiereactie (oplossen van specifieke elementen). Vele metalen blijken hier ook gevoelig voor te zijn, en roestvast staal vormt hierop geen uitzondering. Onder de beschermende biofilm van microbiële kolonies is de zuurstofconcentratie zeer laag, zodat – net zoals bij spleetcorrosie – een anodische zone ontstaat die onderhevig is aan corrosie. Bij rvs kunnen bacteriën de afzettings- en oplossingsnelheid van mineralen dermate beïnvloeden dat putvormige corrosie ontstaat.



*Biologische corrosie*

## 5 Overige factoren

De in punt 4 beschreven soorten corrosie kunnen versterkt worden door afzetting van kalk of andere (vaste) stoffen op het roestvrij staal in de warmtewisselaar. Hierdoor kunnen concentraties van stoffen ontstaan welke veel hoger zijn dan de toelaatbare concentraties. Uit de praktijk zijn analyses van de vaste stof bekend waarbij de chloride concentraties vele malen hoger bleken te zijn dan de (opgeloste) concentratie in het medium. Voldoende doorstroming, waterbehandeling en periodiek (chemisch) reinigen kunnen noodzakelijk zijn.



*Vervuiling door kalk met chloride concentraties*

## 6. Selectie van het juiste materiaal

Bij de selectie van het juiste staalsoort zijn de volgende criteria belangrijk:

- pH waarde van het medium
- Chloride gehalte van het medium
- Mogelijke biologische vervuiling
- Andere vervuiling van het medium (zoals ijzer, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> etc.)
- Hardheid
- De temperatuur
- Volumestroom van het medium



Een wateranalyse geeft een beeld van de kwaliteit van het water maar is altijd een momentopname. In de praktijk kunnen waarden anders zijn door:

- Wisselend aanbod kwaliteit
- Toevoeging van chloride in het water door waterleverancier
- Defect in de waterbehandeling
- Indikking door verdamping
- Plaatselijke concentratie verhoging door- en in afzettingen (scaling)

Hierdoor spreekt het voor zich dat één wateranalyse niet representatief is voor een langere periode.

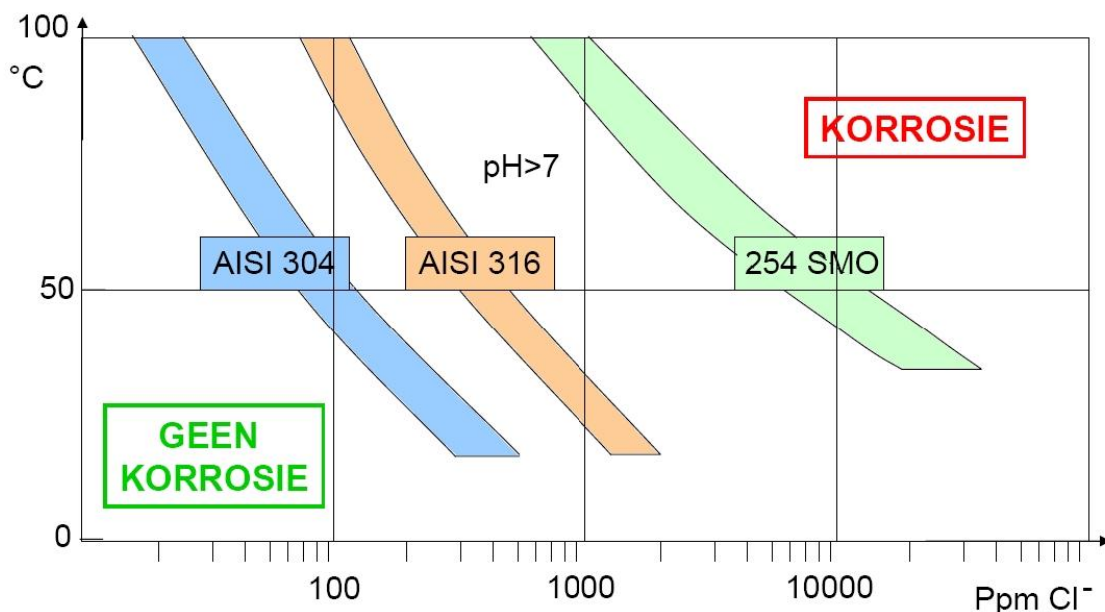
In de warmtewisselaar kan een hogere temperatuur ontstaan dan uit de ontwerpgegevens blijkt door:

- Afwijkende wandtemperatuur ten opzichte van de mediumtemperaturen van het ontwerp
- Stilstaand medium (water) in de warmtewisselaar. Dit wordt zowel constructief (dode hoeken) als systeemtechnisch bepaald (wisselende stroming). De maximaal mogelijk optredende systeemtemperatuur speelt dan een rol
- Hogere oppervlakte temperatuur door vervuiling.
- Hogere persgastemperaturen dan verwacht, bijvoorbeeld door een vervuilde condensor of lucht in het systeem.
- Overbelasting van het systeem
- Tijdelijk afwijkende regeling

Het spreekt voor zich dat bij de selectie van het materiaal de invloed van bovenstaande parameters moeten worden meegenomen.

De chloridenbestendigheid van roestvrijstaalsoorten in combinatie met temperaturen weergegeven in een grafiek. Bij hogere temperatuur neemt de kans op spanningscorrosie exponentieel toe.

Bij twijfel moet altijd een hogere kwaliteit materiaal gekozen worden.



Corrosie tabel (deze tabel geeft een orientatie en is geen garantie)

## 7. Systeemontwerp

Het juiste ontwerp van een systeem is van even groot belang als de selectie van het juiste materiaal.

Een (te) kleine volumestroom kan leiden tot plaatselijk hogere temperaturen, afzetting van vervuiling en ophoping van verhoogde concentraties vervuiling (chloride, kalk, ijzer, biologisch) in stilstaande hoeken. Eventueel moet gekozen worden voor het gebruik van een recirculatietank of een mengregeling om een goede volumestroom te waarborgen.

Aansluitingen voor aftappen, ontluchten, (chemisch) reinigen of omgekeerd spoelen moeten standaard voorzien zijn. Daarnaast is het aan te bevelen om meetpunten voor het drukverschil over de warmtewisselaar te voorzien.

Om vervuiling (vaste delen, biologische vervuiling) te vangen kan gebruik gemaakt worden van filters aan de intrede van de warmtewisselaar.

Wanneer er twijfels bestaan over de toepasbaarheid van het materiaal in combinatie met het medium, of over de constante kwaliteit van het medium, kan het noodzakelijk zijn een tussenmedium te gebruiken.

## 8. Reiniging en waterbehandeling

Chemische reiniging van warmtewisselaars dient altijd uitgevoerd te worden door gespecialiseerde bedrijven. Zij kunnen de vervuiling analyseren en weten welke reiniging toegepast kan worden bij welk materiaal. Een opgave van de toegepaste materialen is daarbij essentieel (denk ook hierbij ook aan pakkingen, flow directors en stoppers).

Vaak wordt onder waterbehandeling alleen het ontharden van het water verstaan, terwijl dit eigenlijk veel breder gezien zou moeten worden. Waterbehandeling kan bestaan uit ontharden, ontijzeren, filteren, legionella filtering, biologische neutralisatie etc.

Er zijn verschillende soorten waterbehandeling op de markt. Er bestaan waterontharders die werken met UV licht, op basis van zout, ultrasoon, door toevoeging chemicaliën, membraan techniek etc. etc.

De optimale behandeling wordt bepaald door hierin gespecialiseerde bedrijven. Hierbij moet er rekening gehouden worden met de verschillende aspecten van waterbehandeling waarbij de ene methode de andere niet uit sluit.

Speciale aandacht moet er worden besteed aan water dat is ontzilt dmv. omgekeerde osmose (RO of membraan techniek). RO (reverse osmosis) water is agressiever dan water geproduceerd door thermische destillatie vanwege de hoge concentratie opgeloste zouten, met name chloriden. In de praktijk blijkt RO water een chloride gehalte te kunnen hebben tussen de 250 en 350 ppm bij een pH van 8,5. Zeker bij hogere temperaturen dient hier rekening mee gehouden te worden in het ontwerp.



*Waterbehandeling*

## **9. Conclusie**

Het selecteren van het juiste materiaal is afhankelijk van diverse factoren. Naast de pH en het chloride gehalte moet in een breed spectrum worden gekeken of er mogelijk andere factoren aanwezig zijn die de levensduur van de warmtewisselaar negatief kunnen beïnvloeden.

Het is moeilijk om voor al deze factoren richt- of grenswaarden op te geven. Er zijn ook combinaties mogelijk die uiteindelijk ook een negatieve werking hebben. Vaak zijn er al mogelijke problemen bekend, zoals gebieden met hard water of vervuiling in het systeem. De incidenten die bekend zijn hadden achteraf vaak voorkomen kunnen worden wanneer vooraf een analyse van het water was gemaakt en de materiaalkeuze en het systeem daarop waren afgestemd. Daarnaast is het belangrijk de waterkwaliteit en het systeem periodiek te controleren op veranderde omstandigheden.

Versie 1, 12-12-2010 JS