

Chimimeca Polska: studium przypadku

Czarny osad na powierzchni zbiornika - analiza i usuwanie

Stal nierdzewna, mimo wysokiej odporności na liczne środowiska eksploatacji, nie pozostaje obojętna na zanieczyszczenia powierzchni powstałe w trakcie jej przetwarzania i obróbki. W trakcie tych procesów zanieczyszczenia wpływające na odporność korozyjną mogą być związane z następującymi zjawiskami:

- osadzeniem na powierzchni pyłów i lotnych zanieczyszczeń zawierających cząstki stałe - metaliczne zanieczyszczenia od żelaza i innych mniej szlachetnych metali, stali niestopowych (stali węglowych), które powstają z osadów atmosferycznych lub przetwarzania stali niestopowych w bezpośrednim sąsiedztwie stali nierdzewnej (np. pył ze szlifowania narzędziami ręcznymi

Odporność korozyjna stali nierdzewnych jest ściśle związana z charakterystyką powierzchni materiału, która zależy od zastosowanego wykończenia powierzchni. Stan powierzchni wpływa na skłonność do zachowania czystości i tym samym determinuje także jej wrażliwość na zewnętrzne czynniki korozyjne. Zastosowane wykończenie powierzchni stali nierdzewnej może polepszyć lub pogorszyć stan powierzchni oraz wpłynąć na jej dalszą skłonność do zachowania czystości (przywierania do niej innych zanieczyszczeń).

- z napędem mechanicznym lub elektrycznym, transport, przenoszenie i magazynowanie niezabezpieczonych elementów - kontakt z elementami podnośników widłowych, zawiesi łańcuchowych itp.),
- wbijaniem w powierzchnię cząstek metalicznych zanieczyszczeń wynikających z zastosowania do obróbki stali nierdzew-

- nych narzędzi uprzednio stosowanych dla stali niestopowych (np. szczotki do czyszczenia spoin, młotki, pilniki, tarcze szlifierskie, itd.),
- zastosowaniem substancji chemicznych zawierających jony chlorków lub inne agresywne dla stali nierdzewnej jony halogenków: jodki, fluorki, bromki, które powodują niszczenie wars-

twy pasywnej (np. chłodziwa stosowane do obróbki skrawaniem, płyny smarne używane podczas tłoczenia),

- zanieczyszczeniem przez węgiel powstający w wyniku rozkładu materii organicznej na powierzchni przy udziale wysokiej temperatury, co może doprowadzić do zanieczyszczenia stali zarówno w stanie stopionym, jak i stałym, np. w trakcie spawania stali nierdzewnej ze stałą niestopową (stałą węglową), podczas spalania kopających gazów, przez kontakt z organicznymi spoiwami (klejami), farbami oraz pisakami używanymi do oznaczania powierzchni.

Występowanie wymienionych zanieczyszczeń należy zwalczać przez zastosowanie odpowiednich metod czyszczenia powierzchni do których należą: odtłuszczenie (z użyciem roztworów alkalicznych na bazie wodorotlenku sodu, metakrze-

INOXTEC
S . R . O

PRODUCTION AND SALES OF WELDED STAINLESS STEEL ELBOWS

PRODUCTION AND SALES:

INOXTEC s.r.o.
Nádražní 2410/23
785 01 Šternberk, Czech Republic
Tel.: +420 585 000 066
Fax: +420 585 000 068
E-mail: inoxtec@inoxtec.cz
www.inoxtec.cz

mianu sodu pięciowodnego, węglanu sodu), dekontaminacja (czyszczenie z użyciem słabych kwasów - fosforowego, cytrynowego, mrówkowego, szczawiowego, itd.), wytrawianie (w kąpielach kwasów azotowego i fluorowodorowego). Pełny proces czyszczenia stali nierdzewnej może wymagać również procesów kondycjonowania powierzchni, w tym pasywacji, płukania oraz suszenia. Znajomość odpowiednich metod czyszczenia powierzchni elementów ze stali nierdzewnych może zapewnić długotrwałą i bezawaryjną pracę elementów nierdzewnych bez oznak korozji lokalnej.

Kontrola czystości powierzchni

Czystość powierzchni stali nierdzewnej po różnych etapach przetwarzania można kontrolować za pomocą różnych testów. Podstawowa metoda kontroli wizualnej, gdzie okiem nieuzbrojonym potwierdza się brak jakichkolwiek oznak korozji powierzchni, nie zapewnia dokładnej informacji o jej stanie i występujących zanieczyszczeniach. Kolejne metody oceny czystości powierzchni wymagają zastosowania odczynników chemicznych, które wykrywają obecne na powierzchni cząstki żelaza. Najczęściej stosuje się test feroksydowy, ale także test osadzania miedzi oraz test palladowy, który stosuje się do oceny stopnia spasywowania powierzchni stali nierdzewnej.

Jednym z najprostszych sposobów oceny czystości powierzchni jest test białej szmatki, która po przetarciu stali nierdzewnej powinna pozostać czysta. Często jednak zdarza się, że po procesach mechanicznego szlifowania powierzchni test białej szmatki nie jest pozytywny. Obserwuje się występowanie czarnego lub szarego osadu, który jest trudny do usunięcia z zastosowaniem do-

ki jest negatywny. Czarne osady mają zwykle naturę organiczną (tłuszcze, olej, itd.) i występują wraz z pozostałościami materiału ściernego i metalicznym pyłem stali nierdzewnej, tworząc na powierzchni zwarte konglomeraty kotwiczące się w nierówności powierzchni, co istotnie wpływa na duże trudności w ich usuwaniu.

Występujące na powierz-

wysokiego ciśnienia). Kolejnym sposobem przed zastosowaniem alkalicznych kąpeli odtłuszczających może być użycie organicznych rozpuszczalników np. alkoholu izopropylowego, butanonu (MEK - Methyl ethyl ketone). Zastosowanie wymienionych metod i związków nie zawsze jest możliwe w warunkach przemysłowych lub nie przynosi oczekiwanych rezultatów.



zdj. 1

stępnym technik czyszczenia powierzchni.

Czarny osad na powierzchni stali po szlifowaniu

W praktyce zdarza się, że po obróbce mechanicznej powierzchni (szlifowanie, polerowanie) wraz z kolejnym czyszczeniem oraz pasywacją (np. z użyciem kwasu cytrynowego) powierzchnia stali nierdzewnej jest nadal zanieczyszczona, a test białej szmat-

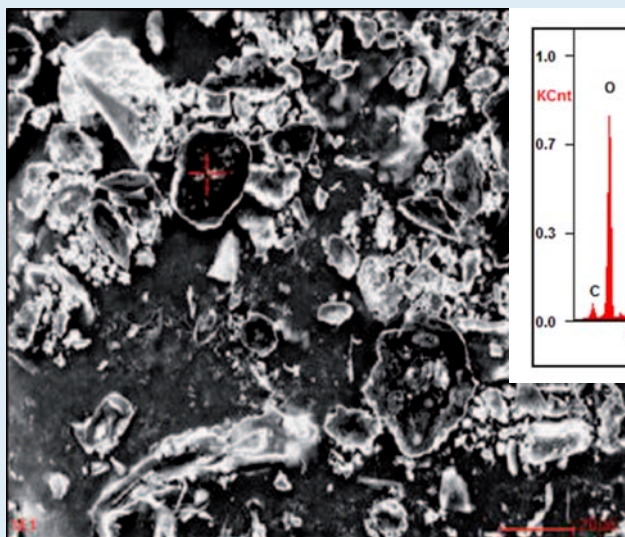
ki stali nierdzewnej zanieczyszczenia, tworzące czarny osad w trakcie testu białej szmatki można próbować usunąć za pomocą klasycznych metod dekontaminacji, odtłuszczania powierzchni wraz z zastosowaniem wydłużonego czasu ich oddziaływania i podwyższonej temperatury stosowanych środków, a także mechanicznego oddziaływania medium czyszczącego (intensywny przepływ roztworu lub

Studium przypadku

W jednej z renomowanych fabryk kosmetycznych w Polsce przed dopuszczeniem do użytkowania zbiorników polerowanych do odpowiedniej chropowatości zostały przeprowadzone ww. testy czystości. Zbiorniki kontrolowane wzrokowo wydawały się czyste, lecz po przetarciu białą szmatką zostawał na niej wyraźny czarny osad (zdj. 1). Próbowano wielu sposo-

Rys. 1.
Obraz z mikroskopu skaningowego wraz z analizą składu chemicznego EDS w obszarze cząstek obecnych na powierzchni preparatu

bów wyczyszczenia zbiornika: mycie wodą na gorąco, mycie detergentem na gorąco, mycie z użyciem środków dezynfekujących (kwas nadoctowy), mycie z użyciem wody utlenionej lub ręczne wycieranie powierzchni za pomocą mopa. Metody te do pewnego stopnia usuwały osad, lecz po umyciu zbiornika gorącą wodą 88°C i użyciu gorącej



ment białego papieru z widocznym czarnym osadem powstałym po przetarciu powierzchni szlifowanej stali nierdzewnej.

wano drobne cząstki w formie pojedynczej oraz skupisk, często oblepionych w inne zanieczyszczenia organiczne. Ana-

można stwierdzić, że są to pozostałości materiału ściernego zastosowanego do obróbki powierzchniowej, najprawdopodobniej granatu (jednej z odmian tego związku opisanych poniżej).

Granat (ang. Garnet) to minerał z grupy krzemianów o ogólnym wzorze $X_3Y_2(SiO_4)_3$, gdzie w miejscu X zwykle lokują się dwuwartościowe jony dodatnie (Ca, Mg, Fe, Mn)²⁺ a w miejscu Y trójwartościowe jony dodatnie (Al, Fe, Cr)³⁺ a grupa X_3Y_2 łączy się wraz z grupą $[SiO_4]_3$. Do odmian granatu należą: pirop - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, almandyn - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, spessartyn - $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$, andradyt - $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, uwarowit - $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ oraz grossular $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (tab. 1).

Ścierniwa zawierające granat, zwłaszcza o niskiej jakości, mogą pozostawiać na powierzchni stali nierdzewnej mikrodrobiny materiału ściernego, zakotwiczone w nierównościach powierzchni, które są trudne do usunięcia za pomocą klasycznych metod czyszczenia. Tego typu problemy raportowano w

Porównanie składu chemicznego, twardości i barwy granatów (Tablica 1)

Nazwa minerału	Skład	Twardość, Mocha	Barwa
Almandyn	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	7,0-7,5	Czerwony, brązowy
Pirop	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	7,0-7,5	Czerwony, purpurowy
Spessartyn	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	6,5-7,5	Pomarańczowy, czerwony, brązowy
Andradyt	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	6,5-7,0	Zielony, żółty, czarny
Uwarowit	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	6,5-7,0	zielony
Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	6,5-7,5	zielony, żółty, czerwony, różowy, przezroczysty

pary problem zanieczyszczenia powracał i zbiornik nie przechodził testu białej szmatki. Przygotowano i wysłano próbkę osadu do akredytowanego laboratorium, żeby dowiedzieć się co jest przyczyną zabrudzenia

Analiza czarnego osadu ściernego z powierzchni stali nierdzewnej

Badaniom poddano frag-

Osad zebrany z powierzchni papieru poddano analizie na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) w celu identyfikacji jego pochodzenia oraz opracowania metody zaradczej jego eliminacji.

W wyniku wykonanych analiz mikroskopowych wraz z badaniem składu chemicznego w mikroobszarach metodą EDS na powierzchni dostarczonego papieru zidentyfiko-

lizacja składu chemicznego wyselekcjonowanych pojedynczych cząstek wykazała obecność następujących pierwiastków chemicznych: krzem (Si), aluminium (Al), magnez (Mg), żelazo (Fe) oraz tlen (O) i inne w niższym stężeniu. Wyniki analiz składu chemicznego w obszarze cząstek zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 1. Na podstawie charakteru analizowanych cząstek

przypadku stali nierdzewnych, podczas obróbki strumieniowościernej za pomocą gra-

wierzchni zanieczyszczenia różnego charakteru. Jest to najbardziej agresywna metoda

się również, że będzie to metoda najbardziej ekonomiczna dająca pełną kontrolę nad stanem po-

nierdzewnej.

W analizowanym przypadku wytrawianie powierzchni połączone z kolejną pasywacją okazało się jedyną metodą obróbki chemicznej, umożliwiającą wydajne i trwałe oczyszczenie jej powierzchni z pozostałości zanieczyszczeń po etapach przetwarzania, a zbiorniki w końcu przeszły pomyślnie test białej szmatki i mogły zostać dopuszczone do użycia w fabryce (zdj.2).

Pomiary chropowatości Ra przed próbą mieściły się w zakresie od 0,54 do 0,66 μm . Po trawieniu zakres chropowatości wynosił od 0,59 do 0,72 μm , a Ra była poniżej 0,8 μm czyli została zachowana klasa chropowatości. Nastąpił wzrost chropowatości tylko o 10%.

Po samej pasywacji chropowatość pozostała bez zmian.

Obliczenie ilości zanieczyszczenia:

- Zakładamy, że cząstki mają maks. 20 μm (niewidzialne dla oczu)
- Powierzchnia zbiornika = 100 m^2 (h = 4300mm, d = 2800mm)
- Pojemność 20 m^3
- Powierzchnia 100 m^2
- Ilość zanieczyszczenia:

Powierzchnia x wielkość cząstki = 100 m^2 x 0,00002 m = 0,002 m^3 (czyli 2 kg na zbiornik 20 m^3)

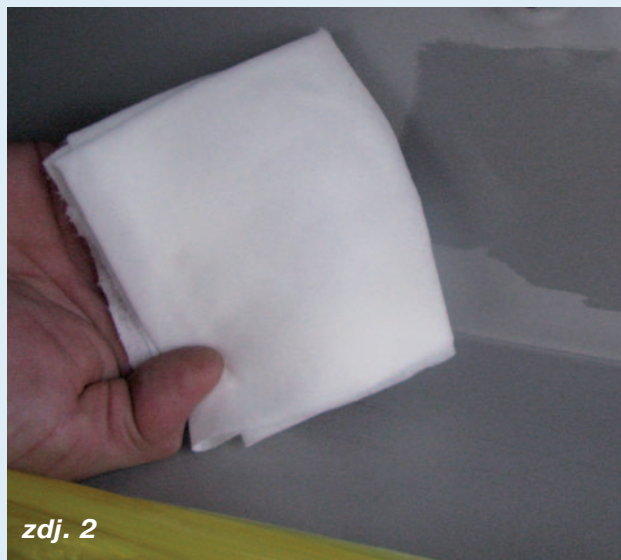
Z tego wynika że zabrudzenie stanowi 0,0001% objętości zbiornika.

Metody chemicznej obróbki powierzchniowej zastosowane do usunięcia czarnego osadu z powierzchni szlifowanej stali nierdzewnej (Tablica 2)

Metoda	Skład chemiczny	Wynik testu białej szmatki
Procap Inox (trawienie)	HF 5%, HNO ₃ 25%	BDB
Prosolv 605 (odtlenianie)	HNO ₃ 30%, HPO ₄ 20%	DOST.
Prosolv HP (detergent)		NDST
Woda utleniona	H ₂ O ₂	NDST
Kwas nadoctowy	CH ₃ COOOH	NDST
Ręczne wycieranie		NDST

natu o niskiej jakości ścierniwa

W celu eliminacji z powierzchni stali nierdzewnej cząstek zanieczyszczeń, zastosowano różne procesy chemicznej obróbki powierzchniowej zestawione w tablicy 2. Spośród zastosowanych metod jedynie proces wytrawiania połączony z pasywacją umożliwił trwałe usunięcie obecnych na powierzchni zanieczyszczeń i pozytywny wynik testu białej szmatki. Wytrawianie usuwa cienką warstwę metalu z powierzchni stali nierdzewnej i jednocześnie rozpuszcza obecne w strukturze wtrącenia oraz znajdujące się na po-



zdj. 2

czyszczenia powierzchni, ale często jej zastosowanie będzie jedynym sposobem na eliminację uporczywych osadów. Ostatecznie może okazać

wierzchni stali nierdzewnej. Wytrawianie w połączeniu z pasywacją zagwarantuje bowiem trwałą i odporną na korozję powierzchnię stali

Literatura:

[1]. Z. Brytan, *Vademecum Stali Nierdzewnej*, Stowarzyszenie Stal Nierdzewna SSN, Katowice 2014.

[2]. Z. Brytan, *Czyszczenie stali nierdzewnych a ich odporność korozyjna*, Nowa Stal, nr 5, Październik 2015

[3]. Garnet, *Geology and Earth Science News and Information*, geology.com

[4] Black residue on IPA cloth wipes following passivation, letter 35937, www.finishing.com