

Ржавление нержавеющей стали.

Почему хорошая нержавеющая сталь становится покрытой ржавчиной.

Автор: Джон К. Тверберг. Перевод Владимира Воробьева.

Вы только что установили новую, полностью нержавеющую систему циркуляции воды – чистую, серебристую и красивую. Вы запустили свой технологический процесс, будучи уверенными, в том, что проблемы контаминации полностью решены. Но, по истечении нескольких месяцев, проба воды содержит бурую, желеобразную субстанцию в отобранной пробе. Вы открываете систему и обнаруживаете, что резервуар содержит внутри по всей поверхности бурые отложения. Вы открываете насос и обнаруживаете, что лопасти также с красным налетом, спиральная камера и выпускные отверстия также с красным налетом. Вы заглядываете в теплообменник и видите еще больше этого цвета. Золотники клапанов имеют все тот же буроватый налет у отверстий подачи. Что идет не так? Почему хорошая нержавеющая сталь поржавела?

Чтобы понять, что происходит, необходимо еще раз проанализировать основные сведения о нержавеющей стали и процессе коррозии.

Что такое нержавеющая сталь?

Нержавеющая сталь является железом с добавкой хрома, чтобы придать железу свойство сопротивления окислению. Другие вещества добавляются для придания особых свойств или свойств нержавеющей стали для особых сред использования. Главное помнить, что нержавеющая сталь в основе своей представляет железо (около 70% для типа 304L и 69% для типа 316L).

Как корродирует нержавеющая сталь?

Есть пять основных процессов, приводящих к коррозии нержавеющей стали: Однородная коррозия; Межкристаллитная коррозия; Гальваническая или обычная коррозия, включающая изъязвление и коррозию в трещинах; Коррозия в трещинах от механического воздействия; а также Коррозию, вызванную микробиологическими факторами (МИК). В дополнение, ряд механических процессов усиливает пять основных процессов образования ржавчины. Эти процессы включают эрозию, порообразование, истирание (отслаивание), образование коррозионных элементов, а также изменения поверхности под термическим или электрическим воздействием. Все эти процессы имеют одну общую черту: слой пассивации оксидом хрома нарушается, и незащищенная железная составляющая окисляется. Для понимания явления ржавления рассмотрим только два процесса: Однородная или обычная коррозия и Изъязвляющая коррозия вместе с эрозией, изъязвлением и образованием коррозионных элементов.

Где возникает коррозия

Коррозия может возникать в чистой воде, сверхчистой воде, паре, очищенной питьевой воде или неочищенной технической воде. На сегодняшний день выявлено пять процессов.

1. Контаминация железом

Соединение нержавеющей стали с углеродистой сталью приведет к вытяжке железа на поверхности, которые будут подвержены ржавчине при пуске в эксплуатацию. Приваривание временных крепежей из углеродистой стали к нержавеющей стали с последующей шлифовкой швов приводит к истиранию хромированного слоя, который будет корродировать при эксплуатации системы. Использование проволочных щеток из углеродистой стали или шлифовальных кругов, загрязненных углеродистой сталью, приведут к образованию ржавчины. Механизм образования ржавчины весьма прост: ЖЕЛЕЗО + ВОДА + РЖАВЧИНА,

Лучшее средство предупреждения образования ржавчины диктуется здравым смыслом: всегда покрывать все поверхности из углеродистого железа деревом, пластмассой или картоном во избежание контакта с нержавеющей сталью; никогда не приваривать углеродистую сталь к нержавеющей стали; всегда использовать щетки из исключительно нержавеющей стали и шлифовальные круги «предназначенные исключительно для нержавеющей стали»; всегда производить химическую пассивацию азотной или лимонной кислотой перед вводом в эксплуатацию.

Ржавчина может вызвать изъязвление или точечное образование ржавчины на нержавеющей стали под воздействием окислителя, поэтому она должна быть удалена. Поэтому необходима пассивация, которая не только увеличивает коэффициент наличия хрома (по отношению к железу на поверхности), но и предотвращает любую контаминацию железом. Используются два основных технических регламента для чистки и пассивации: «ASTM A 380 «Стандартные условия чистки,

удаления накипи и пассивации частей, оборудования и систем из нержавеющей стали» и «ASTM A 967 «Стандартные условия обработки химической пассивации частей из нержавеющей стали». Как обработанная, так и не обработанная вода могут приводить к ржавлению (даже умягченная вода). Причиной является содержание воды – в первую очередь, бикарбонаты железа. Умягчение не удаляет анионы, такие как карбонаты, бикарбонаты, сульфаты, хлориды и т.п., а только обеспечивает обмен с катионами, такими как кальций и магний с содой и калием. В отличие от карбоната железа, бикарбонат железа полностью растворим, но легко окисляется до карбоната железа. Карбонат железа нерастворим и имеет буро-коричневый цвет. Он растворяется в сильных кислотах.

Обработанная или питьевая (пригодная для питья) вода обычно очищается для удаления взвешенных твердых частиц, фильтруется для удаления мельчайших частиц и, уничтоженных хлором или диоксидом хлора, бактерий. Данный процесс имеет незначительные последствия или не имеет последствий для ионов бикарбоната постольку, поскольку он уравнивается низким содержанием углеродистого железа в трубопроводе и содержанием кислорода. При попадании воды во внутреннюю среду, такую как нержавеющая сталь или фарфор, бикарбонаты начинают окисляться: $2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Cl} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CaCl}_2 + 4\text{CO}_2$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Окись железа Fe_2O_3 становится бурой, и, когда это происходит, это называется появлением красного железняка. Сварной шов начинает корродировать, в связи с бурными отложениями, по причине образования коррозионных элементов под воздействием ржавчины и хлорида кальция.

В необработанной воде происходит подобная реакция, за исключением присутствия хлора, и кислорода, растворенного в воде, являющегося активным реагентом. $6\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ Карбонат железа начинает присутствовать и гидроксид железа образует желеобразную субстанцию, которая выявляется как окислы железа. Присутствует незначительное отклонение цвета, т.к. гидроксид железа желтого цвета. В больших резервуарах наиболее бурые отложения обычно сверху и уменьшаются ко дну. Весьма обычно наблюдать относительно чистое состояние большого резервуара.

2. Чистая и высоко очищенная вода

Чистая и высоко очищенная вода обычно используется в отраслях промышленности, где результат недостаточной очищенности может иметь существенные последствия: в таких как производство фармацевтической продукции или полупроводников. В фармацевтике она называется ВДИ или вода для инъекций. Типичная обработка предусматривает фильтрацию, умягчение, катионообмен и ионообмен, обратный осмос, обработку ультрафиолетом и, при необходимости, ионизацию. Процесс дистилляции может использоваться в качестве окончательной очистки. В результате получаем воду с чрезвычайно низкой проводимостью.

Нержавеющая сталь типа 316L - обычный материал конструкции оборудования. Некоторые из этих комплексов остаются чистыми, но некоторые другие – ржавеют. Даже системы, которые прошли электрополировку, имеющие шероховатость поверхности менее 10 микродюймов (<10 m-in Ra) могут корродировать. В работе с горячим высоко чистым паром такие системы могут становиться черными, иногда, - блестяще черными, иногда, - черными с эффектом порошкообразного покрытия. Мы получили отдельные участки нержавеющей трубы, пораженной ржавчиной, из многих различных систем подачи чистой воды и пара. Слои ржавчины были исследованы рентгеноскопией (XPS), энергораспыляющей спектроскопией (EDS) и растрово-электронной микроскопией (SEM). Растрово-электронная микроскопия позволила произвести визуальное исследование поверхности, энергораспыляющая спектроскопия позволила по очкам проанализировать аномалии поверхностей, а рентгеноскопия позволила произвести послойный анализ ржавчины и выявление особенностей молекулярного строения. Подробные отчеты исследований приводятся в ^{1,2}. Данное исследование позволило классифицировать процесс образования ржавчины в чистой и высоко чистой воде и паре по классам I, II и III.

3. Ржавчина класса I

Ржавчина класса I появляется от внешних источников. Частицы ржавчины откладываются на поверхности нержавеющей стали, и, на ранней стадии отложения, могут быть легко удалены промыванием. Пассивационный слой нержавеющей стали под ржавчиной остается неизменным с первоначально установленной системы. Частицы ржавчины обычно имеют тот же состав, что и материал, от которого происходят эти частицы (конечно же, не частицы, происходящие от корродирующей нержавеющей стали). Концентрация ржавчины наибольшая у источника водоснабжения и снижается в отдалении от него. Цвет ржавчины может изменяться, в зависимости от расстояния от источника, от оранжевого до красно-рыжего и ярко-красного на определенных участках. Коррозия, определяемая растрово-электронной микроскопией (SEM) класса 1, проявляется в качестве отдельных частиц. Цвет обуславливается наличием различных оксидов

железа и гидроксидов. Оранжевый окисл является низшей степенью гидроксида железа, который образуется, если присутствуют одновременно кислород и вода: $2\text{FeO} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2$
 $2\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Внешняя ржавчина может возникать от многих источников. Наиболее вероятны части из углеродистого железа, такие как стяжные шпильки, гайки, болты, струбины и т.п. Чем больше источник, тем больше ржавчины может образоваться.

Насосы под наибольшим подозрением в системе очистки. Наиболее очевидными причинами ржавления, вызванными насосами, являются: изъязвление и эрозия, вызванные неравномерным вращением всасывающего колеса (крыльчатки). Изъязвление обычно вызвано неправильной подачей воды в насос, неправильным подбором насоса или излишним дросселированием при перекачивании. Пузырьки воздуха воздействуют на рабочие поверхности насоса и приводят к резкому воздействию, вызывающему ударную волну, удаляющую малые частицы нержавеющей стали. При освобождении частицы в водяном потоке она скрепляется со трубопроводом из нержавеющей стали посредством электростатического притяжения. Так как поверхность частицы не пассивирована, она незамедлительно начинает окисляться и ржавеет.

Другим возможным процессом является эрозия крыльчатки. Любой материал имеет критическую величину вращения, сверх которой эрозия увеличивается³. Для низколегированного сплава нержавеющей стали такая величина вращения составляет около 100 футов в секунду. Степень эрозии изменяется в зависимости от температуры. Нержавеющая сталь типа 304 имеет постоянную степень эрозии до температуры 300°C, а затем она стремительно возрастает. Не имеется специальных данных для воды высокой очистки для различных сплавов.

Металлургические свойства крыльчатки, как представляется, влияют на степень удаления металла водой. При кристаллизации нержавеющей стали 18-8 происходит две металлургические фазы: аустенита и дельта-феррита. Дельта-ферритовое образование зависит от состава сплава и, если он составляет менее 8%, оно может легко растворяться под воздействием нагрева. Отлитые лопасти насоса обычно имеют большее содержание дельта-феррита, так как во время отливки добавляется больше кремния для обеспечения текучести стали при литье. Это означает, что тепловое воздействие не приведет к растворению всего дельта-феррита. Причина, по которой дельта-феррит приносит больше проблем, состоит в том, что он подвержен большей эрозии, нежели аустенит и содержит больше железа.

4. Ржавчина класса II

Данный класс ржавчины возникает при присутствии хлоридов или других галогенидов. Это коррозия образующаяся и формирующаяся на поверхности нержавеющей стали в местах нарушения пассивирующего слоя. Данный тип ржавчины является неотъемлемой частью данной поверхности. Он наиболее часто появляется на непассивированных или механически полированных поверхностях и может свидетельствовать о точечной коррозии. Нержавеющая сталь под этими оспинами обычно очень потеряна и может быть изъязвлена. При анализе состава этой ржавчины обычно обнаруживается присутствие хлоридов или других галогенидов. Ржавчину нельзя удалить иным механическим воздействием, нежели шлифовкой и полировкой, но чаще всего используется вытравливание кислотой. Лимонная кислота является хорошим чистящим средством пассивирует нержавеющую сталь, но при присутствии хлоридов поверхность будет вновь ржаветь.

Ржавчина класса II образуется в результате реакции из двух стадий: первая представляет собой растворение пассивационного слоя оксида хрома, а вторая состоит в окислении железа в материале: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 10\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 4\text{HClO}_2 + 2\text{Fe} + 3\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}^-$. Данная реакция самоподдерживающаяся посредством взаимодействия хлора с хромом для образования гипохлористой кислоты в качестве побочного продукта, а гипохлористая кислота окисляет железо и образует еще больше хлорида.

Увеличение содержания молибдена в нержавеющей стали увеличивает ее стойкость к воздействию хлорида. Подобным образом, замена железа в нержавеющей стали никелем улучшает ее стойкость к коррозии. Прогрессия сплавов с увеличивающейся стойкостью к воздействию хлорида: тип 304L (наименьшая), тип 316L, тип 317L, тип 304LM, Сплав 625, Сплавы С-276 и С 22 (наивысшая). При любом контакте нержавеющей стали с хлорангидридом возникает опасность образования ржавчины. Жесткость pH >7 имеет обеспечивает меньшую возможность образования ржавчины, нежели жесткость pH < 7. Даже кратковременное воздействие хлорангидрида может стать отправной стадией ржавления, в особенности, если поверхность нержавеющей стали шероховатая. Механически полированные поверхности хуже, нежели электрополированные поверхности, так как при полировальных операциях остаются микроскопические изъязвления. Электрополировка удаляет эти изъязвления и производит пассивирующий слой с более высоким соотношением Cr: Fe. Изъязвления образуют элементы коррозии, где могут концентрироваться растворы хлорангидрида и продолжать реагировать, даже если система в целом оснащена промывкой с высокой жесткостью

воды. Использование сильнодействующих ПАВ в растворе промывки будет способствовать удалению хлорида.

5. Ржавчина класса III

Данная ржавчина черная, а не бурая и образуется в присутствии пара высокой температуры. При первоначальном образовании она синяя, а затем становится черной, поскольку она нарастает до предельной толщины, предупреждающей дальнейшее проникание кислорода. Она может обнаруживаться в паровых системах высокой чистоты, работающих при высоких температурах. На электрополированных поверхностях нержавеющей стали такая ржавчина блестяще черная, а на непассивированных механически полированных поверхностях она может быть матово черной. Ржавчина данного класса на электрополированной поверхности, образует октаэдрические кристаллы, полностью покрывающие поверхность. Анализ с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывает, что данный слой является полупрозрачной окисью железа, обычно именуемой магнитным железняком. Он не удалится обычной чисткой, но может быть удален химическими средствами или шлифованием. Если ржавчина является блестяще черной, то ее можно оставить, так как она достаточно стабильна. Матовое покрытие слоем ржавчины может быть удалено и может потребовать чистки. После химической чистки, обычно с использованием горячей щавелевой кислоты, поверхность должна быть химически пассивирована. При последующем пуске системы в эксплуатацию она вновь может почернеть, но, хотелось бы надеяться, без образования матового ржавого покрытия.

Данный тип ржавчины является продуктом реакции пара при высокой температуре с железом в нержавеющей стали, которая приводит к образованию магнитного железняка. Реакция происходит в два этапа: $3\text{FeO} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2$ $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ Часть оксида железа может замещаться оксидом никеля, но полупрозрачная окись железа будет определять цвет покрытия.

Выводы

Ржавление нержавеющей стали является результатом образования оксида, гидроксида или карбоната железа от воздействия внешних источников или разрушения пассивирующего слоя. Варианты цвета зависят от типа оксида, гидроксида или карбоната и особенностей воды, участвующей в образовании молекул. Цвет варьируется от оранжевого до бурого и черного.

Ярко бурые образования на поверхности нержавеющей стали обычно свидетельствуют о контаминации поверхности соприкасающейся углеродистой сталью, сваркой углеродистой стали с нержавеющей, воздействием с насыщенными железом шлифовальными кругами или металлическими щетками.

В неподготовленной воде изменение цвета может быть результатом окисления бикарбоната железа в воде, образующего неупорядоченные бурые отложения. Такое окисление может быть результатом добавления хлора или растворенного кислорода.

В системах воды высокой очистки ржавчина может быть трех типов: Класса I бурого цвета - от внешних источников (обычно – от эрозии или изъязвления поверхностей насосов); Класса II бурого цвета – от хлорида, вызывающего коррозию поверхностей из нержавеющей стали; Класса III бурого, синего или черного цвета – обнаруживается в системах с паром высокой температуры.

Ссылки

1. Дж.К.Тревберг «Исследование ржавчины в системе высоко чистой воды из материала типа 316L: описание исследования» «Сборник «Все о воде»'98 Источник данных о фармацевтической отрасли, 2-3 июня 1998, Атлантик Сити, Нью Джерси
2. Дж.К.Тревберг и Дж. А.Ледден «Ржавление систем высоко чистой воды из нержавеющей стали», Институт международных исследований, Подготовка смены парадигм в подходах к высоко чистой воде, 27-29 октября 1999, Сан Франциско, калифорния
3. Алан В. Леви «Эрозия твердых частиц и эрозия-коррозия материалов», 1995, АСМ Интернешнл