

Морфология и фазовый состав защитных покрытий на углеродистой стали, обработанной в нитратных растворах

В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко, Л. Л. Лебедев, В. В. Прозоров

Изучены структуры, составы и морфологии оксидных фаз на поверхности образцов стали марки Ст20, запассивированных в нитратных растворах, содержащих и не содержащих ионы алюминия. Показано, что при пассивации углеродистой стали раствором, содержащим нитрат алюминия, на поверхности отсутствует язвенная коррозия и “залечиваются” ранее образовавшиеся очаги местных видов коррозии. Покрытия, образовавшиеся в растворах, содержащих нитрат алюминия, имеют наивысшие антикоррозионные свойства, по сравнению с полученными другими способами пассивации.

Ключевые слова: пассивация, коррозия стали, конденсатно-питательный тракт.

This paper studies the structure, composition and morphology of the oxide phases on the surface of the samples St20 steel, passivated in nitrate solutions containing and not containing aluminum ions. It is shown that the passivation of carbon steel with a solution containing aluminum nitrate, surface corrosion and there is no ulcer “healed” the previously formed centers of local corrosion. At the same coatings formed in solutions containing aluminum nitrate, have the highest corrosion resistance as compared with those obtained by other methods of passivation.

Keywords: passivation, corrosion of steel, condensate-nutrient tract.

Введение

В теплоэнергетике накоплен опыт применения различных способов пассивации технологического оборудования и трубопроводов из углеродистой стали, включая комплексонный, гидразин-аммиачный, ряд других методов. Однако для атомных энергетических установок, где требования к защитным свойствам формируемых оксидных покрытий повышены, технологии пассивации, разработанные для защиты от коррозии теплоэнергетического оборудования не пригодны.

В настоящее время на энергоблоках РБМК-1000 (реактор большой мощности канальный) используется технология пассивации конденсатно-питательного тракта (КПТ) с применением азотной или азотистой кислоты согласно РД ЭО 0236-00 “Типовая технология предремонтной пассивации внутренних поверхностей оборудования и трубопроводов КПТ атомных электростанций (АЭС) с РБМК-1000”.

Согласно накопленному опыту применения данной технологии, имеется необходимость ее совершенствования в части повышения эффективности коррозионной защиты КПТ для увеличения периода эксплуатации энергоблока между пассивациями более двух лет.

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные показали возможность повышения эффективности пассивации углеродистой стали. В качестве наиболее эффективного способа пассивации предлагается оксидирование поверхности стали в растворах, содержащих добавки нитрата алюминия. Образующиеся на поверхности стали защитные оксидные покрытия не только снижают общую коррозию, но и предотвращают развитие локальных видов коррозии. В отличие от известных способов пассивации защитные покрытия в алюминийсодержащих растворах можно получить при комнатной температуре.

Было установлено [1], что в алюминийсодержащих растворах происходит блокировка наиболее

активных (анодных) участков поверхности сталей смешанными соединениями алюминия с железом, являющимися центрами кристаллообразования для дальнейшего роста оксидов железа шпинельной структуры, обладающими защитными свойствами. Тем самым подавляются местные очаги коррозии. Другим фактором подавления очагов коррозии является то, что ионы алюминия нейтрализуют действия агрессивных ионов (Cl^- , SO_4^{2-} и др.) вследствие высокой химической связи ионов алюминия с кислородом. Разорвать такую связь ионы хлора не могут и доступ “опасных” ионов к поверхности металла затруднен. В результате оксидные покрытия в алюминийсодержащих растворах образуются в технической воде, вплоть до морской. Сформированные при комнатной температуре алюминийсодержащие покрытия также защищают металл от коррозии. Практическое значение их весьма велико. Например, становится возможным запассивировать оборудование и изделия на заводе-изготовителе, где есть дефицит обессоленной воды и нет условий для подогрева пассивирующих растворов и поддержания необходимой температуры в течение определенного времени. Необходимость постановки данной работы обусловлена тем, что в литературе практически отсутствуют сведения об изменении параметров оксидных покрытий на изделиях энергетического оборудования в процессе его эксплуатации.

Цель настоящей работы — изучение структуры, состава и морфологии оксидных фаз на поверхности образцов стали марки Ст20, запассивированных в нитратных растворах, содержащих и не содержащих ионы алюминия.

Методика эксперимента

Для исследования использовали метод дифракции электронов на отражение и сканирующую электронную микроскопию. Дифракционные исследования проводили с помощью специальной приставки к электронному микроскопу EM-301G фирмы “Филипс” при ускоряющем напряжении 80 кВ. Определяли межплоскостные расстояния по электронограммам и сравнивали их с известными параметрами кристаллической структуры того или иного оксида. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию поверхности образца. Вторичные электроны, принимающие участие в формировании изображения объекта, излучаются поверхностью образца с глубины 50 – 500 Å, поэтому контраст на электронно-микроскопических изображениях в основном обусловлен микрорельефом поверхности. Для микро-

анализа использовали электронный микроскоп-микроанализатор САМЕВАХ фирмы САМЕГА. Интенсивность излучения вторичных электронов при прочих равных условиях зависит от фазового состава поверхности объекта, таким образом изображение объекта несет информацию и о фазовом составе поверхности. Исследования проводили совместно с сотрудниками ИФХЭ РАН с использованием оборудования, принадлежащего данной организации.

Пассивацию образцов проводили тремя способами: 1 режим: 100 мг/л HNO_3 , 95 °C, 1,5 ч; 2 режим: 40 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20 °C, 1,5 ч; 3 режим: 4 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 95 °C, 1,5 ч.

Образцы выдерживали при 20 °C в течение 500 ч в обессоленной воде или в растворе ингибитора 10 мг/л NaNO_2 , затем изучали морфологию, фазовый состав, толщину покрытия и сравнивали их с первоначальным состоянием. Толщину оксидных покрытий определяли по методике [2] — весовым способом после снятия покрытия с образцов раствором 1% HCl в ацетоне. Толщину алюминийсодержащего покрытия определяли подобным способом, но только после обработки поверхности 5% раствором гидроксида натрия. При использовании первого метода происходит удаление с поверхности любых покрытий, не затрагивающее металла-основы. Второй метод обеспечивает удаление только алюминийсодержащих покрытий, не затрагивая магнетитовых покрытий и металла.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхностей образцов, обработанных по трем способам пассивации.

Визуальный осмотр образцов серии “1 режим” и оптическая микроскопия позволили определить, что поверхность образцов покрыта однородной пленкой черного цвета. При больших увеличениях на сканирующем электронном микроскопе проявляется тонкая структура поверхности образца. Оксидная пленка имеет неоднородную структуру с размером фракций менее 1 мкм (рис. 1). Толщина покрытий составляет ~2 мкм. В процессе формирования пленки наблюдается язвенная коррозия. Размеры язв достигают порядка 10 мкм. Как видно из таблицы, единственной фазой оксидного покрытия является магнетит.

Известно, что оксидирование — это процесс коррозии металла, где продуктом коррозии являются оксиды определенной структуры и фазового состава. На сталях перлитного класса (углеродистых и низколегированных) в результате оксидирования

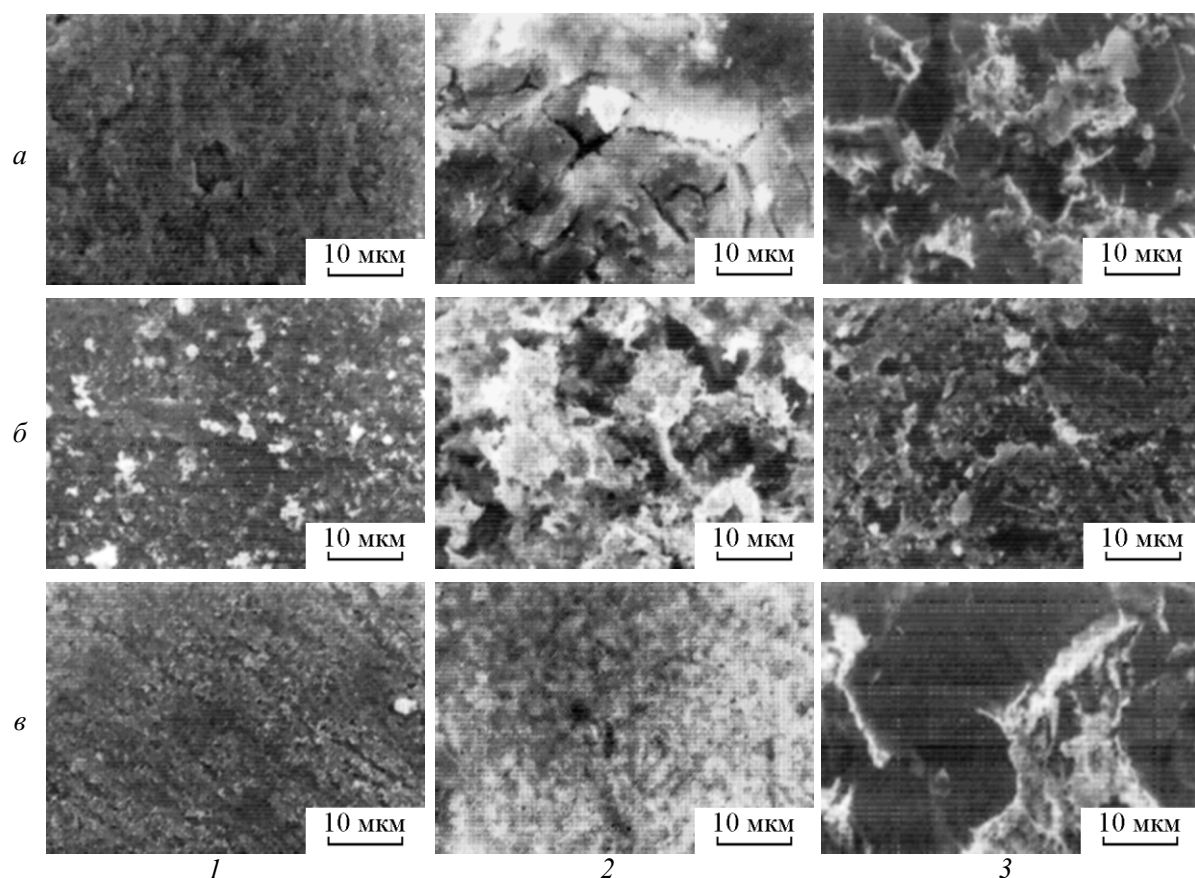


Рис. 1. Изображения поверхностей образцов стали марки Ст20, обработанных: 1 – 3 – по режимам 1 – 3, соответственно; а – после пассивации; б – после выдержки в обессоленной воде в течение 500 ч; в – после выдержки в растворе 10 мг/л NaNO_2 в течение 500 ч.

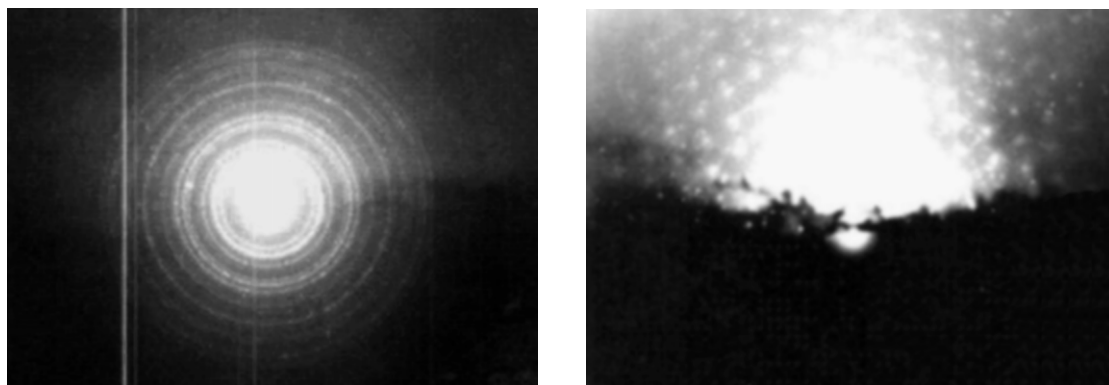


Рис. 2. Электронограммы участков поверхности образцов Ст20, обработанных по режиму 1.

образуется магнетитовая пленка Fe_3O_4 , обладающая защитными свойствами. Известно также, что на сталях перлитного класса в водных растворах коррозия носит язвенный характер. Несмотря на то, что в данном случае оксидная пленка обладает пассивирующими свойствами, тем не менее, при ее образовании общий характер коррозии сохраняется, за

исключением того, что в процессе обработки со временем дно язв покрывается магнетитовой пленкой, и дальнейшее развитие язвенной коррозии прекращается.

При выдержке образцов (оксидированных по режиму 1) в обессоленной воде происходит увеличение размеров кристаллов магнетита от 1 до 10 мкм,

Таблица

Межплоскостные расстояния (d , Å), участков поверхности образцов Ст20, обработанных по режиму 1

Экспериментальные данные, d , Å	Справочные данные для Fe_3O_4 , d , Å
4,82	4,85
2,96	2,96
2,52	2,53
2,09	2,096
1,71	1,712
1,61	1,614
1,48	1,483
1,28	1,279

а также образуется новая фракция соединений железа — аморфный гидроксид железа (ржавчина), отличная по цвету от магнетита и непосредственно находящаяся на металле. Следовательно, при выдержке в воде сформированное на поверхности магнетитовое покрытие не защищает металл от коррозии в достаточной степени. Структура пленки после выдержки в растворе ингибитора (10 мг/л NaNO_2) в течение 500 ч идентична исходной структуре пленки, что говорит о том, что в данном случае коррозионный процесс заторможен.

На рис. 1.2 представлены покрытия, полученные в растворе нитрата алюминия при температуре 20°C. На поверхности стали образуется аморфная пленка светлосерого цвета толщиной 3 – 4 мкм, имеющая сложный состав и состоящая из смешанных соединений алюминия с железом. Методом микроанализа установлено, что в пленке содержится до 5% Al. В растворе гидроксида натрия пленка полностью растворяется и оголившийся металл представляет собой “растворенную” поверхность металла светлого цвета. После травления углеродистой стали в кислотах поверхность приобретает грязносерый цвет.

Пленка обладает защитными свойствами и после выдержки в обессоленной воде в течение 500 ч растравливается не полностью. В отличие от магнетитового покрытия растворение алюминийсодержащей пленки наблюдается и в растворе 10 мг/л NaNO_2 .

При пассивации по режиму 3 пленка имеет упорядоченную кристаллическую двухфазную структуру. Непосредственно прилегающий к металлу слой состоит на 100% из магнетита толщиной 1 – 2 мкм. Второй слой толщиной 0,5 – 1 мкм, прочно сцепленный с магнетитом, в котором присутствует до 3% ионов алюминия, состоит из смешанных соединений алюминия, легко удаляемых раствором гидроксида натрия. После удаления верхнего слоя поверхность

приобретает черный цвет, характерный для магнетита. Язв на исследуемых образцах, после удаления наружного алюминийсодержащего слоя, не обнаружено.

Через 500 ч выдержки образцов с пленками в воде комнатной температуры происходит перестройка кристаллической структуры в аморфную, утрачивая свое кристаллическое строение. В структуре просматриваются гидратированные оксиды железа (ржавчина). После 500 ч выдержки в растворе ингибитора следов коррозионного разрушения не отмечено, пленка повторяет структуру покрытия в исходном состоянии.

Заключение

При пассивации углеродистой стали раствором, содержащим нитрат алюминия, при температуре около 100°C на поверхности отсутствует язвенная коррозия. Покрытия, образовавшиеся в растворах, содержащих нитрат алюминия, по сравнению с другими способами пассивации, имеют наивысшие антикоррозионные свойства, при этом “залечиваются” очаги местных видов коррозии. Покрытия могут образовываться даже в растворах, приготовленных на технической воде.

Обработка углеродистой стали раствором нитрата алюминия при комнатных температурах не обеспечивает полную защиту оборудования от стояночной коррозии даже в растворах ингибитора (10 мг/л NaNO_2), в то время как после “горячей” обработки нитратными растворами, когда на поверхности образуется магнетитовая пленка, окисленная сталь в растворе этого ингибитора не подвержена коррозии.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.B37.21.0298.

Литература

1. Прозоров В.В., Гальцева М.А., Давиденко Н.Н., Слепоконов Ю.И., Доильнищын В.А. О возможности применения алюминийсодержащих композиций для обработки основных контуров АЭС. Сб. научных трудов Международного ядерного форума. С.Пб. Государственный университет. С.Пб.: Издательство Государственного университета, 2007, с. 156 – 159.
2. Крутиков П.Г., Немиров Н.В., Папурич Н.М., Быкова Е.М. Пассивация стали алюминийсодержащими растворами. А.с. СССР №1075147. Бюллетень Изобретений, 1984, № 7, с. 140 – 142.

Статья поступила в редакцию 20.08.2012 г.

Павленко Вячеслав Иванович — Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности. Специалист в области радиационного материаловедения. E-mail: kafnx@mail.ru.

Бондаренко Геннадий Германович — Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” — МИЭМ НИУ ВШЭ (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики конденсированного состояния, космического и радиационного материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Лебедев Леонид Леонидович — Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (г. Белгород), соискатель кафедры Неорганической химии. Специалист в области металлообработки.

Прозоров Валерий Владимирович — Сосновоборский проектно-изыскательский институт “Всероссийский проектный и научно-исследовательский институт комплексной энергетической технологии” (г. Сосновый Бор Ленинградской области), кандидат химических наук, главный специалист по НИОКР. Специалист в области радиационного материаловедения.