

Кутычкин Б. К., соискатель,
Прозоров В. В., канд. хим. наук,
Павленко В. И., д-р техн. наук, проф.,
Слепоконь Ю. И., канд. техн. наук

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

kafnx@mail.ru

Приведены сравнительные характеристики оксидных покрытий, полученных по технологиям, используемым в тепловой и атомной энергетике для пассивации контурного оборудования.

Показано, что толщина оксидного покрытия не является единственным критерием, характеризующим защитные свойства покрытий. В большей мере защитные свойства оксидных покрытий зависят от пористости, а последняя - от способа оксидирования.

Ключевые слова: пассивация контурного оборудования, коррозия металлов, оксидные покрытия.

Из числа существующих способов пассивации стали по своей распространенности, экономичности и простоте технологического выполнения значительный интерес представляют способы, основанные на оксидировании металлов. Большой интерес представляют способы пассивации, позволяющие в считанные часы подготовить оборудование к эксплуатации в различных режимах (стояночных, переходных, стационарных). В атомной энергетике наибольшее распространение получили способы оксидирования контурного оборудования растворами азотной или азотистой кислотами; в теплоэнергетике широко используются гидразин-аммиачный и комплексонный способы пассивации. В настоя-

щей работе приведены сравнительные характеристики оксидных покрытий, полученных выше перечисленными способами оксидирования и сделана попытка проследить связь между толщиной покрытия и их защитными свойствами.

Проведенные эксперименты показали, что проследить связь между защитными свойствами оксидных пленок с их толщиной не всегда удается. В табл. 1 представлены характеристики покрытий, полученных в различных растворах (на 100% состоят из магнетита), а в табл. 2 пленки, полученные по способу 1 и дополнительно выдержанные в растворе нитрита натрия при 270°.

Таблица 1

Коррозионные характеристики образцов Ст20, оксидированных различными способами

Способ оксидирования	Скорость коррозии, г/м ² сут	Защитная концентрация NaNO ₂ , мг/кг	Толщина пленки, мкм	Пористость, %	
				Объемная	Сквозная
1	0,11±0,01	0,1±0,05	5,2±0,7	1,1±0,1	0,9±0,1
2	0,17±0,03	0,8±0,1	3,3±0,5	2,4±0,3	2,1±0,3
3	1,01±0,05	8,1±0,1	6,4±1,1	5,1±0,9	11,3±1,0
4	0,52±0,03	2,8±0,2	3,2±0,4	2,8±0,6	2,6±0,5

где: 1 – оксидированные в растворе 75мг/кг HNO₂ (95±3°С, 3 часа);

2 – в растворе 75мг/кг HNO₃ (95±3°С, 3 часа);

3 – в растворе натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон-Б) в два этапа: первый – 0,5г/кг при 150°С; второй – температуру повышали до 270°С и обработку продолжали в течение 24 часов;

4 – в растворе гидразингидрата 0,4г/кг при pH 10,5 (NH₄OH) и температуре 160°С в течение 24 часов.

В таблицах представлены следующие характеристики оксидных пленок: толщина, объемная и сквозная пористости а также коррозионные характеристики – скорость коррозии в обессоленной воде при 20°С в течение 10 суток, и по методике [1] находили минимальную защитную концентрацию нитрита натрия в обессоленной воде при которой прекращается коррозионный процесс.

Толщину пленок определяли по количеству железа, перешедшего при растворении оксидной пленки в растворе 0,5% HCl в ацетоне (при времени контакта оксидированного образца с раствором 15-60 с.), с соответствующими пересчетами [2];

- объемную пористость - по степени заполнения пор покрытия радиоактивным раствором цезия-137 с добавками нитрита натрия для предотвращения сорбции цезия на поверхностях оксидного покрытия и на металлической поверхности [3];

- сквозную пористость определяли по величине сорбции радиоактивного кобальта-60 из раствора с добавкой азотнокислого никеля, предотвращающего сорбцию кобальта на поверхности оксида и усиливающего сорбцию на незащищенных оксидом поверхностях металла, с соответствующими пересчетами согласно [4].

Качество воды (α~0,1-0,3мкСм/см) доводили на стенде «Гидродинамическая петля» с по-

мощью ионообменного фильтра ФСД, очистка проводилась по замкнутому контуру.

Предварительно удаляли углекислый газ барботажем азота через нагретую воду. Сосуд (стеклянная колба или автоклав) после добавки ингибитора плотно закрывали крышкой.

В работе [5] было отмечено, что в отличие от других оксидирующих композиций, растворы азотистокислых солей имеют свои особенности, заключающиеся в том, что процесс саморегулируется – при образовании оксидных пленок определенной защитной способности пассива-

тор превращается в ингибитор и дальнейший рост пленки прекращается. В зависимости от температуры обработки и концентрации NaNO_2 можно добиться образования на поверхностях сталей оксидных пленок в диапазоне от десятков ангстрем до нескольких мкм. В других оксидирующих растворах пленка растет неравномерно – островками. «Островки» разрастаются, смыкаются и образуют сплошную магнетитовую пленку.

Таблица 2

Коррозионные характеристики оксидированных образцов Ст20 после выдержки в растворе 60мг/кг NaNO_2 при 270°С

Время выдержки, ч	0	100	200	300	500
Толщина, мкм	5,2±0,7	6,8±0,9	7,6±1,0	9,0±1,1	9,5±1,1
Объемная пористость, %	1,1±0,1	0,9±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1
Сквозная пористость, %	0,9±0,1	0,6±0,07	0,5±0,06	0,4±0,05	0,3±0,05
Защитная концентрация NaNO_2 , мг/кг	0,5±0,05	0,3±0,05	0,2±0,05	0,2±0,05	0,1±0,05
Скорость коррозии в обессоленной воде ($\alpha=0,1-0,3\text{мкСм/см}$) за 10 сут. выдержки при 20°С, г/(м ² сут)	0,1 ±0,02	0,07±0,01	0,2±0,05	0,2±0,05	0,2±0,05

При этом, уже на «островках» пленка может достигать толщины нескольких мкм, в то время как рядом могут находиться неоксидированные участки поверхности металла. Поэтому при изучении связи толщины пленки с ее защитными свойствами оксидирование производили в том числе и в растворах NaNO_2 при температуре 270°С.

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что по мере увеличения выдержки оксидированных образцов в растворе нитрита натрия, повышается защитная способность оксидных пленок в обессоленной воде и водных растворах ингибитора, а также снижается объемная и, еще в большей степени, сквозная пористость покрытия.

Если по данным табл. 2 можно проследить связь между защитными свойствами оксидных пленок с их толщиной, то в данных, приведенных в табл. 1, такой связи не обнаруживается. По-видимому, это обусловлено специфическим механизмом образования оксидных покрытий в каждом конкретном случае. Например, при комплексоном способе (п. 3) магнетитовое покрытие в основном образуется за счет термолиза комплексонов железа из раствора, в то время как по остальным способам – в основном за счет непосредственного окисления металла и уже в дальнейшем за счет достройки кристаллов магнетита гидратированными ионами железа. Именно этим можно объяснить почему при обработке стали по способам п.п. 1, 2 и 4 сквозная пористость меньше, чем объемная, а при комплексоном способе, наоборот, она превышает объемную. Из данных табл.2 также следует, что корреляция между толщиной покрытия и его

защитными свойствами может прослеживается только при обработке стали в одном и том же оксидирующем растворе.

Таким образом, можно сделать вывод, что толщина покрытия не является единственным критерием, характеризующим защитные свойства покрытий. В большей мере защитные свойства оксидных покрытий зависят от пористости, а последняя - от способа оксидирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Прозоров, В.В.* К оценке защитной способности оксидных пленок на перлитных сталях / В.В. Прозоров, В.А. Шишкунов, А.Н. Кондратьев // Защита металлов. – 1984, т.20. – №5. – С.792-795.
2. *Матюхин, П.В.* Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами / П.В. Матюхин, Р.Н. Ястребинский // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. – № 4. – С. 140.
3. *Константинов, Е.А.* Способ оценки объемной пористости покрытий / Е.А. Константинов, Л.В. Кижнеров, В.В. Прозоров и др. АС СССР № 1473512 от 15.12.88.
4. *Гусаров, В.И.* Способ определения сквозной пористости оксидированных покрытий сталей / В.И. Гусаров, Ю.И. Слепоконь, В.В. Прозоров и др. Патент № 2196975. Бюл. № 2 от 20.01.05.
5. *Разыграев, В.П.* Влияние продуктов восстановления азотной кислоты на активное растворение и пассивацию никеля / В.П. Разыграев, М.В. Лебедева// Коррозия: материалы, защита. 2008. – № 10. – С. 1–6.