

ПОЧЕРВЕНЯВАНЕ/ПОТЪМНЯВАНЕ НА НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА

Вие току що сте инсталирали нова, чиста и блестяща водна система от неръждаема стомана. Започнали сте процеса уверени, че проблемите със замърсяването са далеч. Но след няколко месеца проба от водата съдържа червено пихтиесто вещество. Вие отваряте системата и съдът има червеникави отлагания по цялата вътрешна повърхност. Отваряте помпата и перката е червена, кужухът е червен и оттокът също. Поглеждате в топлообменника и виждате още повече червено. Какво става? Защо неръждаемата стомана е почервеняла?



Какво е това?

Почервеняването на неръждаемата стомана е в резултат на образуване на железни оксиди, хидроксиди или карбонати от повърхностни източници или от разрушаване на пасивирания слой. Оцветяването варира от типа на оксидите, хидроксидите и карбонатите и типът на водата. То може да бъде от оранжево до червено и черно. Светлочервените линии върху повърхнината обикновено са в резултат на железни замърсявания от триене на обикновена стомана върху нея, от заваряване на обикновена стомана близо до неръждаема, от шлайфане със замърсени дискове или четки.

При нетретирана вода потъмняване може да се получи в резултат на оксидация на железен бикарбонат във вода формиращ кафявочервени отлагания. Тази оксидация може да стане и от прибавен хлор или разтворен кислород.

В системите с висока чистота почервеняването може да бъде три типа:

Клас I: Получено от повърхностни източници (обикновено от ерозия или кавитация)

Клас II: Получено от корозия причинена от хлориди

Клас III: Потъмняване в синьо или черно, срещащо се при високи температури в системите за пара

Къде се случва почервеняване?

Почервеняването може да се случи в системи за чиста и ултра чиста вода, пара, третирана вода, нетретирана вода.

Досега са идентифицирани пет механизма на образуване:

Желязно замърсяване

Триене на неръждаема стомана върху обикновена ще разпръсне върху повърхнината и желязо и ще се образува ръжда. Използване временно на скоби от обикновена стомана при заваряване, също така шлифоването върху заваръчните шевове довежда до намаление на хромовото съдържание, което ще предизвика при работа ръждясване. Използването на четки и шлифовъчни дискове замърсени с желязо ще предизвикат ръжда. Механизмът на образуване на червена ръжда е прост:

Желязо+Вода=Ръжда

Най-добрата защита срещу образуване на ръжда е:

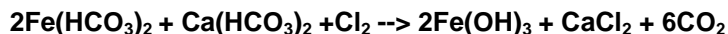
**Винаги покривайте обикновената стомана с дървени, пластмасови или картонени плоскости, за да предотвратите контакта с неръждаемата стомана.
Никога не заварявайте обикновена стомана до неръждаема.**

Винаги употребявайте четки от неръждаема стомана и шлифовъчни колела предназначени за нея. Винаги пасивирайте химически с азотна или лимонова киселина преди да използвате съоръженията.

Ръждата може да предизвика язвена или корозия в пукнатините под червените оксиди, ето защо тя трябва да се отстрани. Затова е необходима пасивацията, не само за да увеличи съотношението на хрома към желязото на повърхността, но и да отстрани всякакви железни замърсявания.

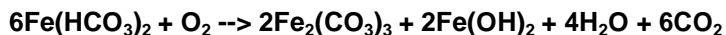
Третирана и нетретирана вода

Третираната и нетретирана вода могат да почервенеят, даже и омекотената. Причината преди всичко са железните бикарбонати във водата. Омекотяването не отстранява аниони, като карбонати, бикарбонати, сулфати, хлориди и т.н, а само обменя катиони, като калциеви и магнезиеви с натриеви или калиеви. За разлика от железните (с най-висока валенция) карбонати, железните (с двувалентно желязо) бикарбонати са напълно разтворими във вода, но лесно се оксидират до железни карбонати. Железните карбонати с най-висока валенция са неразтворими и червенокафяви на цвят. Те могат да се разтворят в силни киселини. Третираната или питейната вода нормално се пречиства за отстраняване на твърди частици, филтрира се за отстраняване на фините частици и се дезинфекцира с хлор или хлорен диоксид за унищожаване на повечето бактерии. Този процес има малък или никакъв ефект върху бикарбонатните йони докато процесът е в равновесие с тръбопроводите от стомана и съдържанието на кислород е ниско. Щом като са в инертна среда, например в неръждаема стомана или порцелан, бикарбонатите се окисляват:



Железният оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ е червен и когато се среща в природата се нарича хематит.

В нетретирана вода химическата реакция е подобна, само че не присъстват хлор и кислород, разтворени във вода.



Железните карбонати ще се утаят, а железните хидроксида оформят пихтиеста смес, която се утаява като железен оксид. Има малка разлика в цвета защото железните хидроксида са жълти. В големите съдове червеникавите утайки обикновено са в най-горната част и намаляват към дъното. Не е необичайно при големите съдове дъната да останат относително чисти.

Чиста и ултрачиста вода

Чистата и ултрачистата вода се използва типично в индустриите където замърсяванията могат да имат вреден ефект, например при фармацевтични или полупроводникови производства. Във фармацевтичната индустрия водата се нарича „вода за инжектиране(впръскване)” (WFI). Типичното третиране включва: филтриране, омекотяване, йонообмен, реверсивна осмоза, ултравиолетово третиране и понякога озонация. Дестилацията може да се прилага като крайно пречистване. В резултат водата става с извънредно ниска проводимост.

Стомана марка 316L се използва обикновено при тези конструкции. Някои от тези системи остават чисти, но някои започват да потъмняват. Дори елекрополирани съдове със степен на грапавост на повърхнините по-малко от 10 микроинча могат да потъмнеят. При наличие на ултрачиста пара системите могат да почернеят, понякога лъскаво черно, друг път като напръскано с прах черно.

При изследване на тръбопроводи на различни системи за чиста и ултра чиста вода са открити редица видове потъмняване.

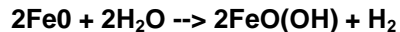
От резултатите на тези изследвания потъмняването в системите за чиста и ултрачиста вода се класифицира, като: клас I, клас II и клас III в зависимост от механизма на формирането му.

Потъмняване клас I

Потъмняването клас I се получава от външни източници. Тъмните частици и отлагания върху повърхнините на неръждаемата стомана в ранен стадий на натрупване могат лесно да бъдат почистени чрез избърсване. Пасивираният слой под потъмнелия слой не се е променил от инсталирането на системите.

Тъмните частици обикновено имат същия състав като материала, от който се отделят и не са от корозия на неръждаемата стомана. Концентрацията на почервяването е по-силна до първоизточника и намалява с увеличаване на разстоянието до него. Цветът на потъмнелия слой може да се променя от оранжев до червено-оранжев в зависимост от разстоянието до източника на потъмняване и да става пурпурен на някои места.

Цветът се получава от наличието на различни железни оксиди и хидроксиди. Оранжевите оксиди имат по-ниска валенция от железните хидроксиди и се образуват когато има наличие на вода и кислород.



Вътрешното потъмняване може да се получи от различни източници. Най-опасно е наличието на части от въглеродна стомана включени в системата, като: шпилки, болтове, гайки, скоби и др. Колкото повече такива детайли има, толкова по-голяма е вероятността да се случи потъмняването.

Помпите са другата причина за появяване на потъмняване. Два механизма са причина за това: кавитацията и ерозията от скоростта на перката. Кавитацията е в резултат на недостатъчното снабдяване с вода и неправилен подбор на помпата или прекомерна промяна на температурата на газовете (ефект на Джаул-Томпсън). Мехурчетата удрящи и спукващи се върху повърхността на помпата предизвикват ударна вълна и откъсват малки частици от неръждаема стомана. Когато частицата е свободна във водния поток, тя ще се закачи към тръбата чрез електростатично привличане. Поради това, че частицата не е пасивирана, тя незабавно започва да се оксидира и става червена.

Ерозията в работното колело е другият възможен механизъм. Всеки материал има критическа честота, над която ерозията се ускорява. За ниско легираните аустенитни неръждаеми стомани тази критична честота е приблизително 100.

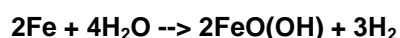
Степента на ерозия варира в зависимост от температурата. Стомана марка 304 има постоянна ерозия до температура 300°C, след което рязко се увеличава. Специфични данни при системите за чиста вода за различните марки стомани не са известни.

Металургичните характеристики на материала на работното колело имат влияние върху степента на откъсване на частици. Когато фамилията на аустенитните неръждаеми стомани кристализира има две металургически фази - аустенит и делта ферит. Формирането на делта ферита зависи от състава на сплавите и ако той е по-малко от 8%, той може да се разтвори със загряване. Летите работни колела на помпите обикновено имат висок делта ферит защото се добавя силиций за подобряване на течливостта на стоманата по време на леенето. Това означава, че термичното третиране може да не разтвори всички делта ферит. По тази причина делта феритът е проблем защото кородира по-лесно от аустенита и съдържа повече желязо.

Потъмняване клас II

Този клас потъмняване се случва когато съществуват хлориди или други халоидни съединения върху повърхнините на неръждаемите стомани, където пасивирания слой е нарушен. То се появява по-често върху непасивирани и механично полирани повърхнини и се характеризира с наличието на нарастъци. Неръждаема стомана с такива нарастъци ще бъде много износена и могат да се появят язви. Когато материал с такова потъмняване се анализира, хлориди и халоиди винаги съществуват. Почервяването не може да се отстрани механично, освен чрез шлайфане или полиране, но най-често за отстраняване се използват разтвори на киселини. Лимоновата киселина е добър почистващ агент и ще репасивира повърхнината, но ако съществуват хлориди повърхнината отново ще потъмнее.

Потъмняване клас II се образува на две стъпки, първата е свързана с разтварянето на пасивирания хромов оксиден слой, втората е оксидация на желязото в долния слой:



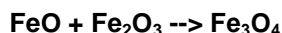
Тази реакция е непрекъсната от взаимодействието между хлоридите и хрома за образуване на хипохлоридни киселини, като вторични продукти. Хипохлорните киселини оксидират желязото и образуват повече хлориди.

Повишаване на съдържанието на молибден в неръждаемите стомани подобрява устойчивостта срещу хлоридните атаки. По същия начин смяната на желязото с никел подобрява корозионната устойчивост. Това е начинът за повишаване на устойчивостта срещу хлоридните атаки за неръждаемите стомани.

Всеки път когато неръждаема стомана влезе в контакт с хлориди има потенциално потъмняване. При $pH > 7$ на средата има по-малък потенциал за потъмняване, отколкото при $pH < 7$. Дори кратковременно излагане на киселинен разтвор с хлориди може да предизвика потъмняване, особено ако повърхнината е била потъмняла. Механично полирани повърхнини са по-податливи на потъмняване, отколкото електрополираните, защото имат повече микрогравини. Електрополирането премахва микрогравините и произвежда пасивиран слой с високо съотношение на съдържанието на Cr:Fe. Микрогравините имат повече клетки, където хлоридите могат да останат и да продължат да действат, дори повърхнините да бъдат измити с препарати с високо pH . Употребата на силни повърхностно активни вещества при измиване ще помогне на почистването на хлоридите.

Потъмняване клас III

Това потъмняване е черно(не червено) и се формира и съществува при пара с висока температура. При първоначалното му появяване то е синьо, след което почернява и нараства до определена дебелина, която предотвратява по-нататъшната дифузия на кислорода. То се среща при системите за пара с високи чистота и температура. При електрополирани повърхнини от неръждаема стомана потъмняването е лъскаво черно, а при пасивираните механично полирани повърхнини то може да бъде лъскаво черно или на точки, като напръскано. При анализ на това покритие се оказва, че филмът е железен сесквиоксид, обикновено наричан магнетит. Той не може да бъде отстранен с обикновено почистване, но може да бъде химически или механично(шлайфан) премахнат. Ако потъмняването е лъскаво черно то може да остане за дълго време защото е стабилно. Ако потъмняването е черно, като напръскано, то може да се лющи и трябва да се почисти. След химическо почистване, повърхнината трябва да се пасивира. След като системата веднъж е почерняла и почистена, тя ще почернее отново. Този тип почерняване е продукт на реакция при висока температура на парата с желязото, при което се образува магнетит. Реакцията става на две стъпки:



Някои от железните оксиди могат да се заменят от никелови оксиди, но железните определят цвета на покритието.

Отстраняване на почервяването

Ефективното отстраняване на почервяването може да се извърши само когато повърхнината на неръждаемата стомана е чиста от органични замърсявания. Почистването на органичните замърсявания със силни алкални чистители е критично. Тъй като почервяването е образуване на железни оксиди, всичко което може да разтвори тези оксиди ще го почисти. За целта широко се използват киселини и хелати. Различните киселини имат различна способност да отстраняват железните оксиди. Способността на всяка киселина да отстранява железните оксиди зависи от концентрацията и температурата. В зависимост от условията, видът и степента на почервяването варират много. Ето защо няма универсална „рецепта“ за успешно почистване на почервяването.

Пасивиране

Процесът на пасивиране възстановява наситеният на хромови оксиди повърхностен слой на неръждаемата стомана, за да повиши корозионната и устойчивост. Тъй като това се случва спонтанно при наличие на кислород, то трябва да се повиши с употребата на химикали. Най-употребяваните в индустрията киселини за тази цел са азотна и лимонова, но могат да се използват и други химикали (например: силни киселини и специални детергенти).

