

**Костянтин ЧЕРКАС, Олексій ЛОПІН, Сергій КУЗЬМИН**

**ВІЛІВ ОЗОНУ НА ЛОКАЛЬНІ ВИДИ КОРОЗІЇ СТАЛІ  
12Х18Н10Т В КИСЛОТАХ**

ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот"

93400, м. Сєвєродонецьк Луганської обл., вул. Півоварова 5

**Konstantin CHERKAS, Aleksey LOPIN, Sergiy KUZMIN**

**INFLUENCING OF OZONE ON LOCAL TYPES OF CORROSION OF STEEL  
12Х18Н10Т IN ACIDS**

CJSC "Severodonetsk association Azot"

index 93400, town of Severodonetsk, Luganskaya region, Pivovarov street 5

**ABSTRACT**

In hardware design of modern chemical processes often will be used corrosion-proof, rather low-budget become such as 12Х18Н10Т and 08Х18Н10Т. Urgent questions of chemical technology are the ways of intensification of oxidative processes. One of ways is a replacement of oxygen by ozone. For today for an intrusion chemically of expedient technologies with application of ozone as a strongest oxidant is indispensable of guard ropes of structural materials rustproof in ozonized mediums, finding - out of influencing of ozone on local kinds of corrosion of the most widespread steels in mineral and organic acids.

Investigated of steel such as 12Х18Н10Т and close to them on an elemental composition. Conducted laboratory and industrial tests in conditions of synthesis of organic acids and approximated to them. Method of testings: visually - optical inspection, chemical analysis of metal, metallurgical survey of metal, change of a potential in dynamics of research, research of loss of weight.

The behavior of steel 12Х18Н10Т in solutions  $H_2SO_4$  by concentration up to 20 % is earlier investigated. In the given activity influencing process of ozonization on electrochemical and corrosion behavior of steel such as 12Х18Н10Т is investigated. Is determined, that with the introducing of ozone, as strongest oxidant in sulphate solutions the capability of passivation of steel should be prolonged up to concentration 40 %  $H_2SO_4$ . In ozonized 30% solutions  $H_2SO_4$  solves less Ni and Cr, than in the same solutions, but aerated. This ratio decreases in more strong solutions. That is on a surface of metal during dissolution in 30% solutions remains more Ni and Cr - metals more prone to passivation, as slows down process of corrosion, the surface of metal is as though nickel-plated and covers by a chromium. The metallurgical surveys demonstrate, as surface of metal in solutions with ozone smoother and equal, less pitted, than in same, but aerated solutions. All this indicates operating, slowing down corrosion, of ozone in solutions  $H_2SO_4$  by concentration up to 30 %, and also on a capability of decreasing of local kinds of corrosion at the introducing in solutions of ozone.

At often observation of local kinds of corrosion in conditions of organic synthesis it is necessary to know influencing of ozone. Outgoing from polarization and researches of loss of weight it is visible, that at 60°C the attachment BIA practically does not change a common picture, the corrosion process remains fast. But the introducing BTA in background solution very much hardly improves the corrosion characteristics of steel 12Х18Н10Т and makes the given metal nonperishable in the data conditions, degree of a braking coefficient  $\gamma > 5 \times 10^3$ . The attachment O<sub>3</sub> in solutions with BTA, as against solutions with BIA, reduces g up to  $2 \div 3 \times 10^3$ . The high scale of protection BTA is explained by a smaller dissociation constant and best coverability of a surface as contrasted to BIA. The metallurgical surveys demonstrate, that with the introducing of ozone the corrosion between chips on base metal is not found, loss of weight is model less in ozonized solutions.

Conclusions: the steel 12Х18Н10Т is completely nonresistant at 60°C in 30% background solutions  $H_2SO_4$  and solutions with attachment BIA, but the attachment BTA is significant, up to 5000 times, improves a corrosion stability of the given steel, transferring it in group of nonperishable metals. The introducing O<sub>3</sub> descends stability of steel 12Х18Н10Т in solutions with BTA, but she remains by a rack, descends probability of formation of corrosion between chips both in background, and in investigated organic solutions.

**KEY WORDS:** nickel, chrom, ozone, corrosion, sulfuric acid, potential, passivation.

В апаратурному оформленні сучасних хімічних процесів часто використовуються нержавіючі, порівняно недорогі сталі типу 12Х18Н10Т й 08Х18Н10Т. Застосування цих сталей обумовлено доброю зварюваністю, механічною міцністю і досить високою корозійною стійкістю, що сприяє їх використанню в багатьох окиснювально-відновних процесах [1, 2]. Актуальними питаннями хімічної технології є способи інтенсифікації окисних процесів. Один з таких способів є заміна кисню озоном. Озон, як сильніший та активніший окиснювач, використовується в процесах синтезу карбонових кислот, необхідних при виробництві мінеральних добрив, фармацевтичних препаратів [3]. Також процес озонування різних середовищ знайшов широке застосування в багатьох сферах народного господарства: водоочищенні та водопідготовці, синтезі напівпродуктів для одержання барвників тощо. На сьогодні для впровадження хімічно вигідних технологій із застосуванням озону, як найсильнішого окиснювача, необхідний підбір конструкційних матеріалів корозійно-тривких в озонованих середовищах і визначення впливу озону на локальні види корозії найбільш розповсюджених сталей у мінеральних й органічних кислотах.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували сталі типу 12Х18Н10Т й близькі до них за хімічним складом (таблиця 1). Проводили лабораторні й промислові випробування в умовах синтезу органічних кислот і наближених до них (таблиця 2). Методи дослідження: візуально-оптичний огляд, хімічний аналіз та металографічне дослідження металу, потенціодинамічні та потенціостатичні дослідження, гравіметричні випробування.

**Таблиця 1. Хімічний склад експлуатованих сталей**  
**Table 1. An elemental composition of exploited steels**

№ п/п	Найменування	Зміст елементів					
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti
1	Кільця Паля фірми "Norton"	0,05	0,40	1,53	17,5	8,8	0,003
2	Денце	0,11	0,65	1,51	18,4	9,84	0,46
3	Денце	0,07	0,48	1,33	17,7	11,0	0,38
4	Труба	0,05	0,64	1,13	18,6	10,9	0,54
5	Сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 5632-72	≤ 0,12	≤ 0,8	≤ 2,0	17,0-19,0	9,0-11,0	5*C-0,8
6	Сталь 08Х18Н10Т ГОСТ 5632-72	≤ 0,08	≤ 0,8	≤ 2,0	17,0-19,0	9,0-11,0	5*C-0,7

**Таблиця 2. Умови експлуатації й експерименту**  
**Table 2. The operation conditions and experiment**

№ п/п	Найменування	Умови експлуатації			
		T, С°	Тиск	Середовище	Час
1	Кільця Паля фірми "Norton"	86	Розрідженн я 200-230 мм вод. ст.	40%HNO <sub>3</sub> , 30%H <sub>2</sub> O, 20% адипінова, 7% глутаринова, 3% янтарна кислоти	3 роки
2	Денце	80	5 кгс/см <sup>2</sup>	50-60%HNO <sub>3</sub> , зал. H <sub>2</sub> O	Не встан.
3	Труба	80	5 кгс/см <sup>2</sup>	50-60%HNO <sub>3</sub> , зал. H <sub>2</sub> O	Не встан.
4	Зразок 12Х18Н10Т за ГОСТ5632-72	20-60	Атм.	30-70%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , зал. H <sub>2</sub> O	100 ч.
5	Зразок 12Х18Н10Т за ГОСТ5632-72	20-60	Атм.	30%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , зал. H <sub>2</sub> O, 1% БІА (чи 1%БТА)	100 ч.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що для хромо-нікелевих сталей властива пасивація в окисних середовищах, завдяки якій ці сталі мають високу корозійну стійкість. Раніше [4] визначено, що в 2%-ій H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> області активного розчинення сталі 12Х18Н10Т не спостерігається, у 5%-ій H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> виявляється область активного розчинення, але окисної дії іонів водню достатньо, щоб перевести сталь у

пасивний стан. Понад 5% і до концентрації 20%  $H_2SO_4$  ця область зникає тільки з інтенсифікацією перемішування розчину. Але в 30-40%-ій  $H_2SO_4$  концентрації й активності окиснювача (кисню) недостатньо, щоб компенсувати зменшувану з підвищеннем концентрації розчину активність іонів водню та кількість переносників заряду  $SO_4^{2-}$ , що збільшуються.

У цій роботі досліджені вплив процесу озонування на електрохімічну й корозійну поведінку сталі типу 12Х18Н10Т. Визначено, що із введенням озону, як найсильнішого окиснювача [5], у сірчанокислі розчини можливість пасивації сталі повинна продовжуватися до концентрації 40%  $H_2SO_4$  (рис.1). Однак, якщо в 30%-му розчині із введенням  $O_3$  ще забезпечується можливість усунення так званої "анодної петлі", у якій струми розчинення металу дуже великі, то вже в 40%-ому розчині ця петля не зникає, хоча можливість переведення сталі в пасивну область, у якій струми розчинення мінімальні, зберігається.

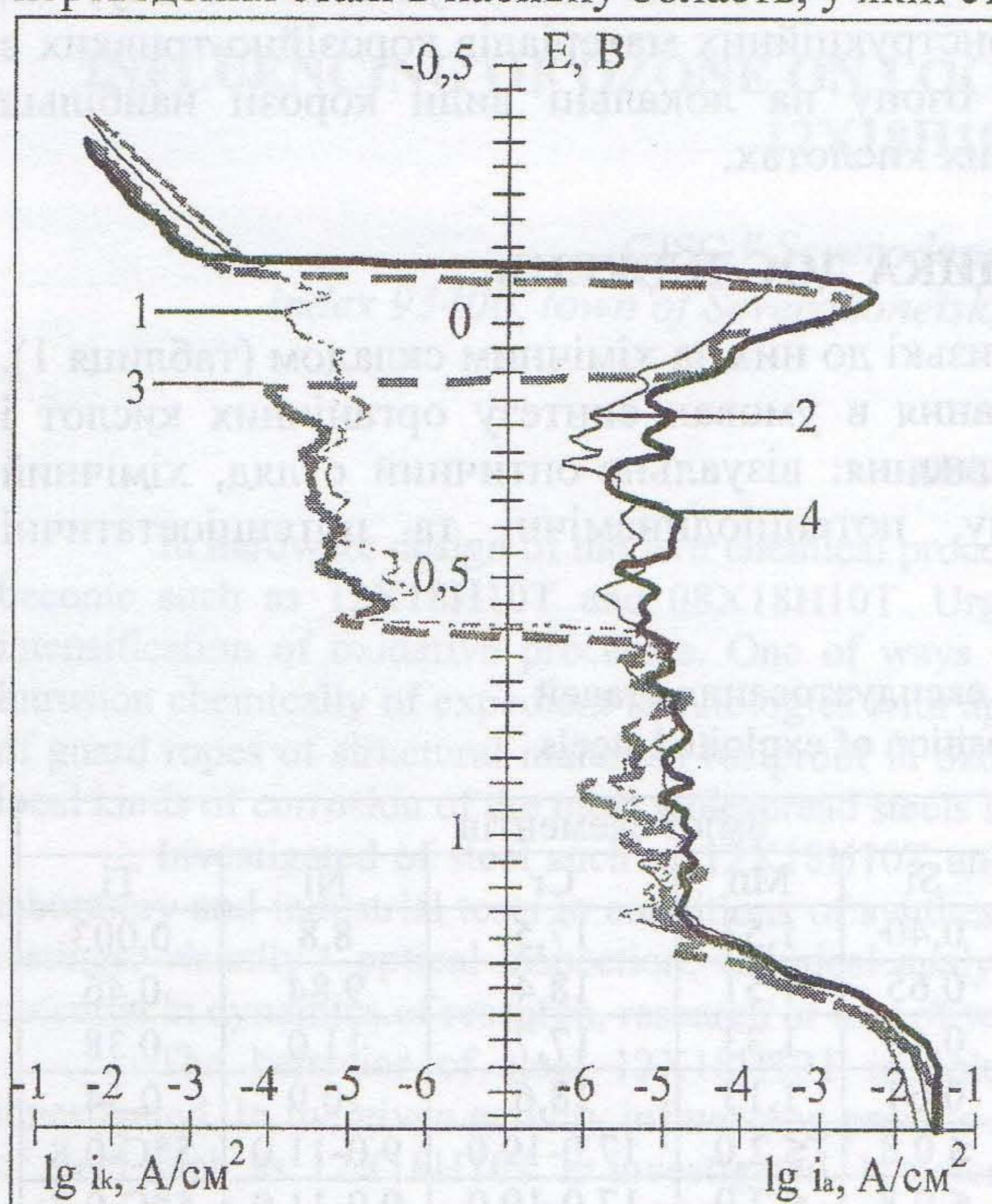


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 12Х18Н10Т у розчинах  $H_2SO_4$  концентрацією: 1, 2 – 30%  $H_2SO_4$ , 3, 4 – 40%  $H_2SO_4$ ; 1, 3 – озоновані, 2, 4 – аеровані розчини.

Fig. 1. The polarization curves of steel 12X18H10T in solutions  $H_2SO_4$  concentration: 1, 2 - 30 %  $H_2SO_4$ , 3, 4-40 %  $H_2SO_4$ ; 1,3 - ozonized, 2,4- aerated solutions.

Таблиця 3. Швидкість корозії сталі 12Х18Н10Т в розчинах  $H_2SO_4$

Table 3. A corrosion rate of steel 12X18H10T in solutions  $H_2SO_4$

Швидкість корозії $g/(m^2 \times \text{ч})$	Концентрація розчинів $H_2SO_4$ , %			
	20[5]	30	40	70
Аеровані розчини	6,210	8,541	10,641	1,497
Озоновані розчини	0,030	0,891	10,256	1,788

Таблиця 4. Селективність розчинення хімічних елементів сталі 12Х18Н10Т в розчинах  $H_2SO_4$

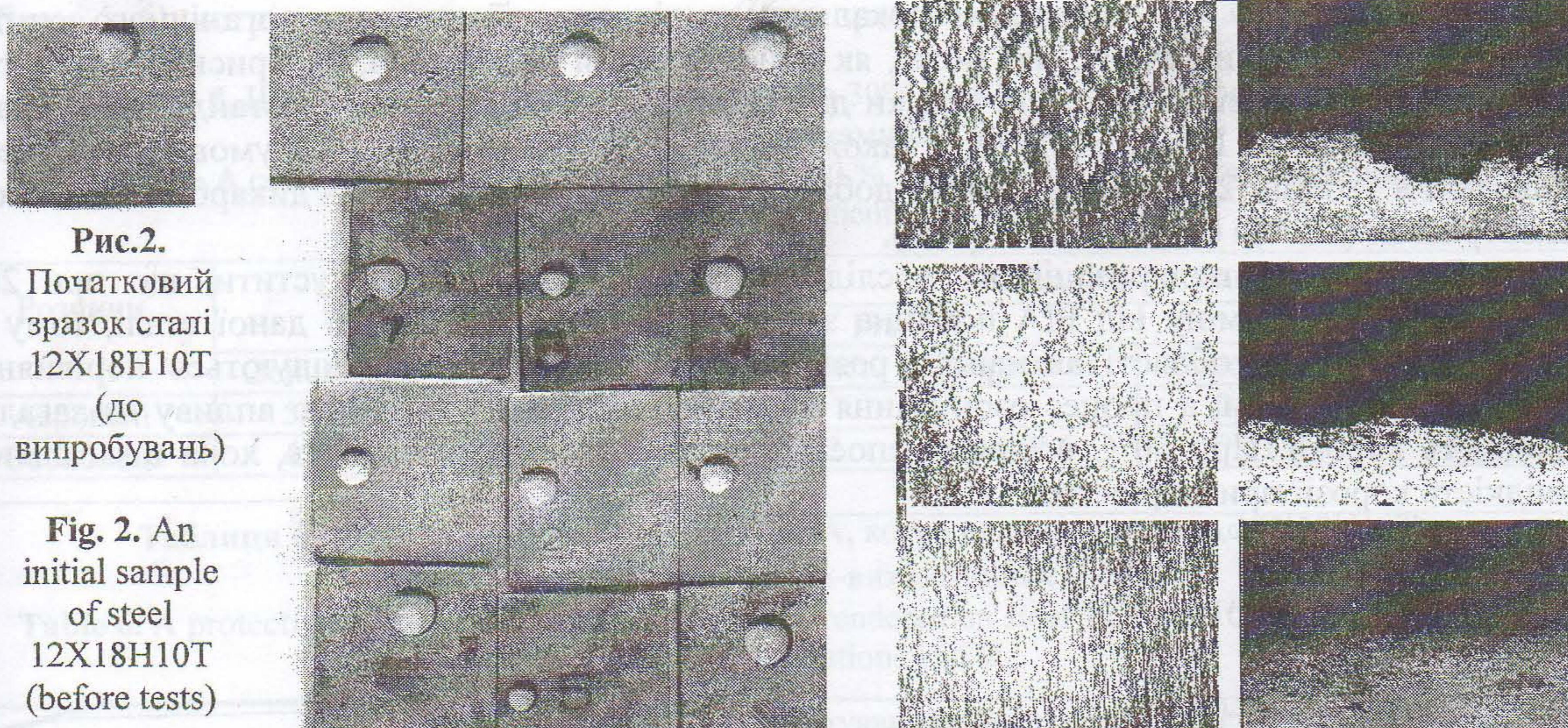
Table 4. Selectivity of dissolution of chemical members of steel 12X18H10T in solutions  $H_2SO_4$

Селективність розчинення елементів, $g/100\text{мл р-ну}^*$	Концентрація розчинів $H_2SO_4$ , %		
	30	40	70
Cr	3,69/2,41 (1,53)	4,06/3,70 (1,10)	0,87/1,35 (0,64)
Ni	1,09/0,63 (1,73)	1,01/1,02 (0,99)	0,14/0,25 (0,55)
Fe	47,19/31,5 (1,50)	46,59/48,5 (1 (0,96))	8,63/7,28 (1,19)

\* - чисельник - аеровані, знаменник - озоновані розчини, у дужках - відношення "аеровані/озоновані".

Проведені гравіметричні дослідження (таблиця 3) підтверджують висловлені припущення, що ґрунтуються на поляризаційних даних. З таблиці 3 видно, що в 30%-ій  $H_2SO_4$  швидкість корозії із введенням озону зменшується на порядок, а вже в 40%-ому розчині й більш концентрованому різниці у швидкостях корозії в аерованих й озонованих розчинах практично не існує. Хімічний аналіз розчинів після гравіметричних експериментів на селективність розчинення хімічних елементів сталі 12Х18Н10Т в досліджуваних середовищах (таблиця 4), погоджується з попередніми висновками і дає уявлення про вибірковості розчинення складових елементів і поверхневих плівок та пластів, що утворюються внаслідок корозійного впливу. Проаналізувавши табличні дані видно, що в озонованих 30%-их розчинах  $H_2SO_4$  розчиняється менше Ni і Cr, ніж у таких же розчинах, але аерованих. Це співвідношення зменшується в більш концентрованих розчинах (40% і більше). Тобто на поверхні металу в процесі розчинення в 30%-их розчинах залишається більше Ni і Cr – металів, більш схильних до пасивації [6, 7], що і сповільнює процес корозії, поверхня металу ніби ніkelюється і

хромується, що добре помітно на фотографіях при візуально-оптичному й металографічному дослідженнях (рис. 2-4). У 30%-их озонованих розчинах зразки набувають сріблистий відтінок, поверхня зразків світліша й чистіша, ніж в інших розчинах і навіть більш світла, ніж у початкового зразка (рис. 2). Металографічні дослідження показують, що і поверхня металу після гравіметричних досліджень у 30%-их озонованих розчинах більш гладка та рівна, менш виразна, ніж у таких самих, але аерованих або більш концентрованих розчинах. Усе це вказує на дію озону, що сповільнює корозію у розчинах  $H_2SO_4$  концентрацією до 30%, а також на можливість зменшення локальних видів корозії при введенні в розчини озону.



**Рис. 3.** Зразки сталі 12Х18Н10Т після гравіметричних досліджень у розчинах  $H_2SO_4$ : (ряди зверху вниз)  
1 – 70%; 2 – 40%; 3, 4 – 30%; 1, 2, 3 – озоновані розчини; 4 – аерований розчин.

**Рис. 4.** Фотографія сталі 12Х18Н10Т після гравіметричних досліджень у розчинах  $H_2SO_4$ : (ряди зверху вниз) 1, 2 – 30%; 3 – початковий зразок; 1 – аерований розчин; 2 – озонований розчин  
(1-ий стовпчик – збільшення  $\times 50$ , 2-ий стовпчик –  $\times 500$ ).

**Fig. 3.** Samples of steel 12X18H10T after gravimetric researches in solutions  $H_2SO_4$ : (numbers top-down)  
1 – 70 %; 2 – 40 %; 3, 4 – 30 %; 1, 2, 3 – ozonized solutions; 4 – aerated solution.

**Fig. 4.** A photo of steel 12X18H10T after gravimetric researches in solutions  $H_2SO_4$ : (numbers top-down)  
1, 2 – 30%; 3 – initial sample; 1 – aerated solution, 2 – ozonized solutions  
(1-st pillar- increase  $\times 50$ , 2 pillar- increase  $\times 500$ ).

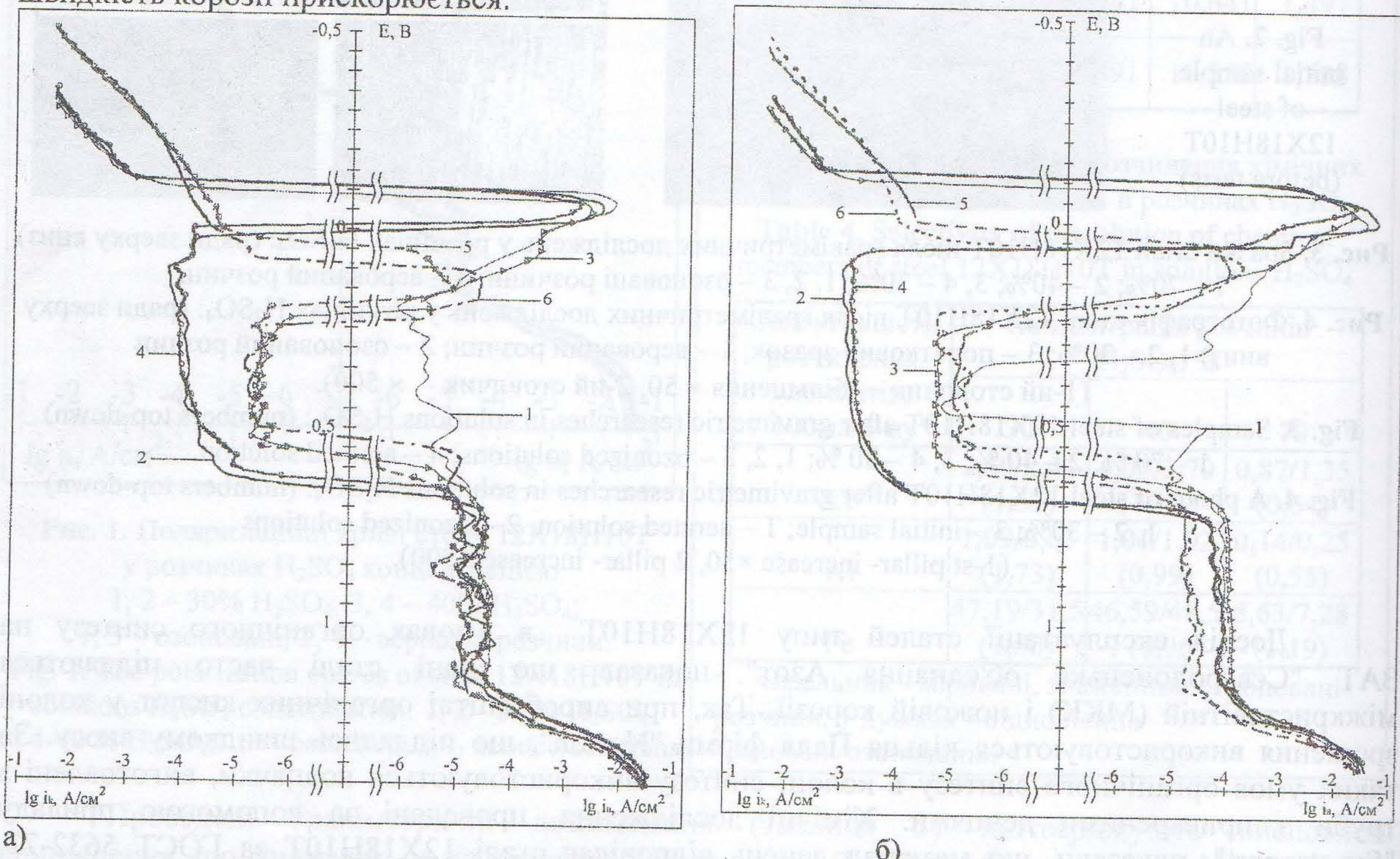
Досвід експлуатації сталей типу 12Х18Н10Т в умовах органічного синтезу на ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот" показав, що дані сталі часто піддаються міжкристалітній (МКК) і ножовій корозії. Так, при виробництві органічних кислот у колоні зрошення використовуються кільца Паля фірми "Norton", що піддалися швидкому зносу. За таких умов органічного синтезу в колоні синтезу використовуються ковпачки, виготовлені з труби з привареними денцями. Хімічні дослідження, проведені за допомогою приладу "Spectroport", показали, що матеріал денець відповідає сталі 12Х18Н10Т за ГОСТ 5632-72, труба (циліндрична частина) – сталі 08Х18Н10Т за ГОСТ 5632-72, а матеріал кілець – аналогові сталі 12Х18Н9 ГОСТ 5632-72 (таблиці 1, 2). Проведений візуальний огляд поверхні кілець Паля, денець і труби, металографічні дослідження зразків на мікроскопі "НЕОФОТ - 21" при збільшенннях  $\times 100$  і  $\times 400$  показали, що на поверхні металу після 3-х років експлуатації виявлене міжкристалітне руйнування, спостерігається випадіння окремих зерен і навіть блоків зерен з обох сторін зразка. Товщина прокородованого металу – 0,05-0,35мм. Причиною швидкого зносу матеріалу кілець Паля фірми "Norton" є вплив міжкристалітної корозії, спричиненої відсутністю стабілізуючих легуючих добавок Ti або Nb, а денець занижений вміст Ti, що сприяє розвиткові МКК. Також металографічні дослідження показали, що мікроструктура металу денця аустенітна, крупнозерниста, величина зерна відповідає 3 баламі за ГОСТ 5639-82. У металі денця спостерігається МКК із викришуванням зерен, котра призвела до руйнування денця. У зоні термічного впливу кільцевого шва приварки денця зерно дрібніше і МКК

виражене слабше, ніж в основному металі. По лінії сплавки звареного з'єднання циліндричної частини і денця спостерігається ножова корозія. Мікроструктура металу труби аустенітна дрібнозерниста, величина зерна відповідає 10 балу за ГОСТ 5639-82. На поверхні труби спостерігається незначна МКК глибиною до 0,03 мм.

Схильність основного металу денця ковпачка до МКК обумовлена грубою велико-зернистою мікроструктурою із суцільною сіткою карбідів хрому, що виділилися по границях зерен. Сітка карбідів хрому утворилася в результаті впливу критичних температур – порядку 600-650 °C, занижений вміст титану в металі денець сприяв її появі. В основному металі труби карбіди хрому дисперсні розподілені рівномірно.

При частому спостереженні локальних видів корозії за умов органічного синтезу необхідно знати вплив озону, що може, як найсильніший окиснювач, як прискорювати, так і сповільнювати корозійні процеси. Зразки для дослідження вибиралися зі стандартних плавок сталі 12Х18Н10Т за ГОСТ 5632-72, а також з металу денець (таблиця 1), умови дослідження приведені в таблиці 2, використовувані добавки органічного матеріалу – дикарбонові кислоти: бензотриазол (БТА) і бензимідазол (БІА).

Виходячи з поляризаційних досліджень (рис. 5) можна припустити, що при 20°C добавка БТА на відміну від БІА повинна знижувати швидкість корозії даної сталі, тому що струми корозії в області активного розчинення на 2 порядки зменшуються порівняно з фоновими розчинами, а процес озонування не повинний робити значного впливу на загальну швидкість корозії. При 60°C в цілому спостерігається подібна залежність, хоча в загальному



**Рис. 5.** Поляризаційні криві сталі 12Х18Н10Т в 30%-ій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 40°C: 1, 3, 5 – керовані; 2, 4, 6 – озоновані розчини; 3, 4 – 1% БІА; 5, 6 – 1% БТА. а) – 20°C; б) – 60°C.

**Fig. 5.** The polarization of steel become 12X18H10T in 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 40°C: 1, 3, 5 – aerated; 2, 4, 6 – ozonized solutions; 3, 4 – 1% BIA; 5, 6 – 1% BTA. a) – 20°C; б) – 60°C.

Проведені гравіметричні дослідження (таблиця 5) підтверджують висновки, зроблені на основі поляризаційних експериментів. Корозійна поведінка сталі 12Х18Н10Т при температурі 60°C у фонових і модельних розчинах виявляється мало залежною від процесу озонування, тобто дана сталь зовсім не стійка в 30%-их розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і озонування незначно знижує швидкість корозії (таблиця 5). Додавання БІА практично не змінює загальної картини. Але введення БТА у фоновий розчин дуже сильно покращує корозійні характеристики сталі 12Х18Н10Т і робить метал стійким за таких умов, ступінь коефіцієнта гальмування  $\gamma > 5 \times 10^3$  (таблиця 6). Додавання  $\text{O}_3$  у розчині з БТА, на відміну від розчинів з БІА, зменшує  $\gamma$  до

$2 \div 3 \times 10^3$ . Високий ступінь захисту БТА обумовлюється меншою константою дисоціації й крашою адсорбованістю порівняно з БІА, а зменшуваний ступінь захисту із введенням  $O_3$  у модельні розчини, котрі містять БТА, є наслідком конкуруючої адсорбції іонів  $OH^-$ , що утворяться при взаємодії  $O_3$  і  $H^+$ , і молекул БТА, чия рухливість внаслідок більшої гідратації нижча, ніж  $OH^-$ .

Металографічні дослідження показують, що із введенням озону МКК на основному металі не виявлено, хоча на зразках, виготовлених з денець, МКК наявна після 100 год. лабораторних випробувань. При цьому на зварних з'єднаннях МКК виявлено й в озонованих розчинах, хоча виражена слабше, ніж в керованих. Це підтверджують і гравіметричні випробування (таблиці 5, 6), котрі вказують на те, що втрата маси зразків менша в озонованих розчинах.

**Таблиця 5.** Швидкість корозії сталі 12Х18Н10Т в 30%  $H_2SO_4$  при 60°C у фонових розчинах і з органічними добавками БІА і БТА

**Table 5.** A corrosion rate of steel 12Х18Н10Т in 30 %  $H_2SO_4$  at 60°C in background solutions and with the organic components BIA and BTA

Розчини	Без добавки		Органічна добавка			
			1% БІА		1% БТА	
	Основ. мет.	Зварн. з'єд.	Основ. мет.	Зварн. з'єд.	Основ. мет.	Зварн. з'єд.
Аеровані	54,841	69,047	-	-	0,010	0,011
Озоновані	43,677	56,177	43,262	49,765	0,015	0,034

**Таблиця 6.** Захисна дія бензазолів БІА і БТА, котра впливає на сталь 12Х18Н10Т при температурі 60°C у 30%-вих розчинах  $H_2SO_4$

**Table 6.** A protective action benzazoles BIA and BTA, rendered on steel 12Х18Н10Т at the temperature of 60°C in 30% solutions  $H_2SO_4$

Метал	Коефіцієнт гальмування, $\gamma$			
	фон БІА	фон + $O_3$ БІА + $O_3$	фон БТА	фон + $O_3$ БТА + $O_3$
Основний	-	1,01	5354,15	2856,31
Зварне з'єднання	-	1,13	6171,85	1669,21

## ВИСНОВКИ

Таким чином, сталь 12Х18Н10Т зовсім не стійка при 60°C в 30%-их фонових розчинах  $H_2SO_4$  і розчинах з додаванням БІА. Додавання БТА значно, до 5000 разів, покращує корозійну стійкість цієї сталі, переводячи її в групу стійких металів. Введення  $O_3$  знижує стійкість сталі в розчинах з БТА, але вона залишається стійкою. Додавання  $O_3$  знижує ймовірність виникнення локальних видів корозії як у фонових, так і у досліджених органічних розчинах.

## ЛІТЕРАТУРА

- Ф. Тодт. Коррозия и защита от коррозии. Москва, изд. Химия. – 1966.
- Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. Изд. «Металлургия» - М. – 1967. – 780 с.
- Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Степанян А.А. Жидкостное окисление озоном конденсированных азолов // Укр. хим. журн. – 1977. – т. 43. – № 1 – С. 53-57.
- Тюпало Н.Ф., Татарченко Г.О., Гру Б.А., Кузуб В.С. Влияние озона на коррозионное поведение сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 06ХН28МДТ в процессах синтеза азолькарбоновых кислот // Журн. прикл. хим. – 1991. – № 5. – С. 1085-1087.
- Тюпало Н.Ф., Бернашевский Н.В., Степанян А.А. Растворимость озона в серной кислоте // Журн. прикл. хим. – 1978. – Т.52. – №3. – С. 700-702.
- Татарченко Г., Черкас К., Кузюков А. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в озонируемых растворах серной кислоты. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – №1. – С.98-100.
- Татарченко Г., Черкас К., Павлова М. О пассивации хрома в озонируемых растворах серной кислоты. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – Спец. випуск №2. – С.97-101.