

*Вивчено корозійну поведінку зварних з'єднань сталей, які використовують в якості конструкційних для виготовлення реакторів озонного синтезу. Для зварних з'єднань в озоніруємих середовищах виявлено: збільшення анодних струмів розчинення, за рахунок зниження числа активних центрів, на яких може відновлюватися озон; утворення на поляризаційних кривих «катодної петлі», що вказує на схильність до міжкристалітної корозії*

*Ключові слова: озон, корозія, зварене з'єднання, сталь, кислота, катодна петля, реактор, синтез*

*Изучено коррозионное поведение сварных соединений сталей, используемых в качестве конструкционных для изготовления реакторов озонного синтеза. Для сварных соединений в озонируемых средах выявлено: увеличение анодных токов растворения, за счет снижения числа активных центров, на которых может восстанавливаться озон; образование на поляризационных кривых «катодной петли», что указывает на склонность к межкристаллитной коррозии*

*Ключевые слова: озон, коррозия, сварное соединение, сталь, кислота, катодная петля, реактор, синтез*

# КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОЗОНИРУЕМЫХ КИСЛЫХ СРЕДАХ

**Г. О. Татарченко**

Доктор технических наук, доцент  
Кафедра высшей и прикладной математики  
Технологического института Восточно-украинского национального университета им. Владимира Даля (г. Северодонецк).  
пр. Советский, 59 А, г. Северодонецк,  
Луганская обл., Украина, 93400  
E-mail: tgo2003@mail.ru

## 1. Введение

В настоящее время разработаны свыше сотни селективных контролируемых технологических процессов получения кислородсодержащих соединений с участием озона, в частности, N-оксидов, никотиновой, изоникотиновой, азолдикарбоновых, пипридиндикарбоновых кислот [1 – 2] однако, задача их аппаратного оформления не решена из-за отсутствия достаточных сведений о коррозионном поведении конструкционных металлов в присутствии озона. Основными факторами разрушения конструкций, работающих в условиях химически активной среды, являются технологические дефекты сварных соединений и чаще всего по механизму локальной коррозии [3]. При сварке хромистых сталей часто наблюдается межкристаллическая коррозия, при которой окисление металла идет по границам зерен в глубине металла, а на поверхности повреждения незначительны или незаметны [4]. Сварные соединения из углеродистых, легированных и высоколегированных сталей, подвержены коррозии в большей степени, чем основной металл, поэтому возникает необходимость их исследования.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В работах [5 – 7] проведено изучение коррозионно-электрохимического поведения металлов, сталей и сплавов в озонируемых кислых средах и установлено, что действие озона за счет деполяризации может быть

как защитным, пассивирующим, так и активирующим коррозионные процессы. Определено также, что его действие основано не только на деполяризации катодного процесса, но и на специфическом влиянии на кинетику анодного растворения металлов [7]. Процесс озонирования можно использовать как способ защиты ряда нержавеющей сталей, титана и его сплавов от коррозии, а в случае применения дополнительно анодной защиты расширять диапазон концентраций агрессивных сред и используемых конструкционных материалов. Например, нержавеющая сталь 12X18H10T, как известно [8], в кислых средах средних концентраций является абсолютно нестойкой, ее можно использовать в кислоте концентрацией не более 5 %. В тоже время в присутствии озона коррозионная стойкость стали возрастает и ее можно применять в растворах концентрацией до 20 %.

Цель работы – изучить коррозионно-электрохимическое поведение сварных соединений сталей и сплавов, используемых в качестве аппаратурной для процессов органического синтеза в присутствии озона.

## 3. Методика проведения экспериментов по определению скорости коррозии

Проводились потенциодинамические и потенциостатические, исследования с помощью потенциостата с высокой разрешающей способностью и совместимого с компьютером и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала, скорость изменения потенциала составляла 0,4 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребря-

ный, все потенциалы пересчитаны относительно водородной шкалы (н.в.э.).

В качестве объектов исследования были выбраны конструкционные металлы, которые были рекомендованы для аппаратурного оформления процессов озонного синтеза - аустенитного класса 12X18H10T, ферритного - 08X17T, высоколегированный сплав - 06XH28MДТ. Сварные соединения получали с использованием соответствующих электродов или присадок, при помощи аргоно-дуговой сварки по стандартным методикам. Агрессивной средой являлись водные растворы серной, уксусной кислот разных концентраций и температур  $(3,0 \div 60,0)^0 \pm 0,5$  °С и среды модельных и реальных технологических процессов органического синтеза. Озоно-воздушную смесь барботировали через рабочий объем ячейки со скоростью  $0,07 \text{ м}^3/\text{ч}$ , концентрация озона в газовой фазе составляла  $0,1 \text{ моль}/\text{м}^3$ .

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом по 4-5 образцам в модельных растворах с выдержкой 250 ч. и в реальных реакционных массах - 100 ч.

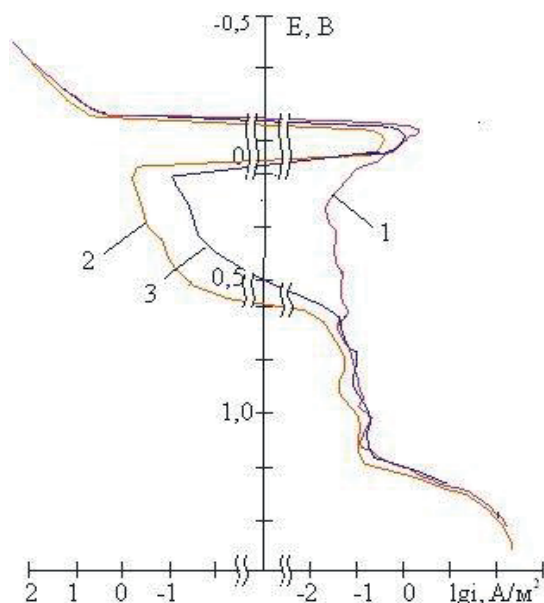


Рис. 1. Поляризационные кривые стали 12X18H10T в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20°C: 1, 3 - сварное соединение; 2 - основной металл. Кривая 1 - аэрированные; кривые 2, 3 - озонируемые растворы

#### 4. Экспериментальная часть и обсуждение

Полученные поляризационные кривые сварного соединения стали 12X18H10T в растворе 30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1, кривая 1) выявили, что активности ионов водорода недостаточно, чтобы достичь предельных пассивации токов ( $i_{\text{кр}} = 1,85 \cdot \text{А}/\text{м}^2$ ) и перевести сталь в пассивное состояние. Потенциал коррозии  $E_{\text{кор}} = -010$  В находится в области высоких анодных токов, поэтому процесс коррозии протекает интенсивно. Электрод после анодной поляризации покрывается тонким серым окислом, который прочно сцеплен с металлом,

при этом раствор окрашен в желтый цвет выпавшим осадком. Все это свидетельствует о процессе образования оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и переходе его в раствор, при этом на поверхности электрода остаются  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  и  $\text{NiO}$ , которые прочно сцеплены с металлом и не могут сильно замедлить процесс коррозии. Согласно гравиметрическим данным скорость коррозии сварных соединений составляет  $8,70 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , что практически на 15 % выше, чем для основного металла. На микрофотографиях структуры шва (рис. 2, б) хорошо видны коррозионные язвы и повреждения зоны термического влияния по сравнению с основным металлом (рис. 2, а).



Рис. 2. Микроструктура сварного соединения стали 12X18H10T после пребывания в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : а - аэрированные (x 200); б - озонируемые (x 100) растворы

Введение озона в коррозионную систему изменяет ход поляризационной кривой в 30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1, кривая 2,3) - образуется «катодная петля»,  $E_{\text{кор}}$  незначительно сдвигается в положительном направлении по сравнению с аэрированными растворами. Для образцов сварного соединения характерна меньшая площадь «катодной петли», за счет снижения катодных центров восстановления окислителя благодаря которым формируется защитная оксидная пленка. Скорость коррозии сварного соединения стали 12X18H10T в присутствии озона снижается на порядок  $0,89 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и она такая же как и у основного металла, однако использование ее в таких условиях возможно только с применением анодной защиты.

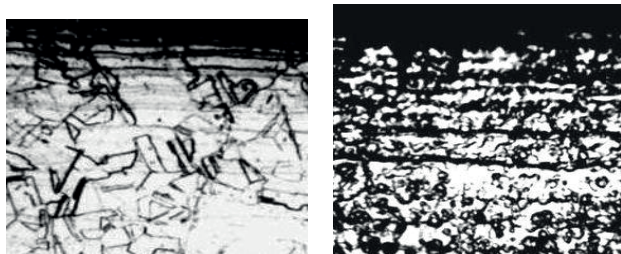
Образование «катодной петли» свидетельствует о том, что в данной среде сталь имеет три потенциала коррозии - в области активного растворения, пассивации и пассивной области. Такое состояние соответствует неустойчивой пассивности и склонности стали к межкристаллитной коррозии (МКК). Однако исследования на предварительно сенсibilizированных образцах сталей в озонируемых средах МКК не выявили, а в случае сварных соединений, где шло развитие МКК в присутствии озона проходило снижение ее или полное прекращение.

В растворах средних и высоких концентраций серной кислоты сварные соединения сплава 06XH28MДТ показали хорошую коррозионную стойкость. Скорости коррозии их в озонируемой 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t=20$  °С составляли  $0,03 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , как и основного металла.

Результаты проведенных коррозионных исследований в реальных условиях синтеза никотиновых кислот также свидетельствует о высокой коррозионной стойкости сплава 06XH28MДТ - при  $t=20$  °С скорость его коррозии составляла  $0,012 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а при  $t=60$  °С -  $0,034 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Снижению скоростей растворе-

ния сплава в реальных условиях способствует присутствию окисляемых органических веществ, многие из которых являются хорошими ингибиторами, например, пиридины или бензазолы.

Результаты металлографических исследований образцов сплава 06ХН28МДТ и сварного шва после 100 ч коррозионных испытаний в реальной реакционной массе синтеза никотиновой кислоты показали, что они практически не подвержены МКК (рис. 3).



а б

Рис. 3. Микроструктура сплава 06ХН28МДТ после коррозионных испытаний в реальной массе синтеза никотиновой кислоты: а – основной металл ( $\times 150$ ); б – сварное соединение ( $\times 300$ )

Потенциал коррозии сплава 06ХН28МДТ в реальных условиях синтеза никотиновых кислот через час после начала процесса, когда марганец переходит в трехвалентное состояние, устанавливается  $\approx 1,2$ В, т. е. в области транспассивного перехода и здесь высока вероятность питтинговой коррозии. И хотя на образцах питтингов выявлено не было следует отметить, что озоновые синтезы – это периодические процессы и при повторной загрузке ингредиентов потенциал коррозии снова смещается до значений  $-0,1$  В, в результате возможна репассивация питтингов, поэтому этот факт требует дополнительных исследований.

Одним из главных недостатков ферритных нержавеющих сталей является их склонность к охрупчиванию и МКК после охлаждения от температур  $1000\div 1300$  °С, что ограничивает возможности их применения в машиностроении для изготовления сварной аппаратуры [9]. Коррозия металлов после сварки происходит на участках, примыкающих к шву, однако интерес к ферритным сталям высок, поскольку они на  $40\% \div 50\%$  дешевле аустенитных.

Согласно поляризационным кривым стали 08Х17Н в 5 % АсОН (рис. 4) анодные токи образцов сварных соединений выше, чем основного металла,  $E_{кор}$  в не озонируемой среде не изменяется, а в озонируемой смещается в сторону отрицательных потенциалов.

Скорость коррозии сварных образцов в не озонируемой уксусной кислоте также невысокая  $0,008$  г/( $m^2 \cdot ч$ ), озонирование растворов приводит к увеличению ее до  $0,012$  г/( $m^2 \cdot ч$ ). Металлографические исследования основного металла (рис. 5, а) и сварных соединений стали 08Х17Т (рис. 5, б) показали, что микроструктура сварного шва – ферритно-карбидная с ферритными полями зоны термического влияния. На образце видны характерные участки крупного и рекристаллизованного зерна, коррозионные повреждения незначительные.

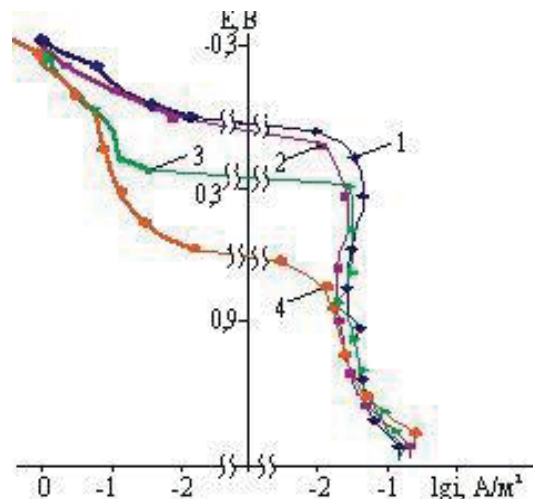
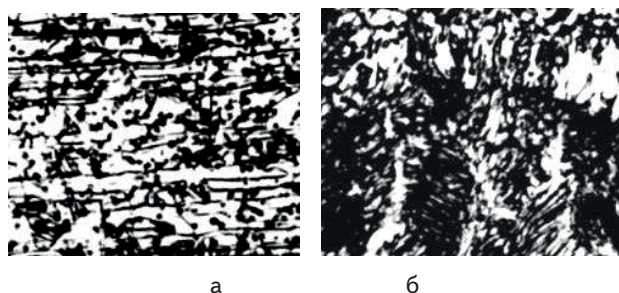


Рис. 4. Поляризационные кривые стали 08Х17Т при  $t=200$  С в 5 % АсОН: 1,3 – сварные соединения; 2, 4 – основной металл. Кривые 1, 2 – аэрируемый; 3, 4 – озонируемый растворы



а б

Рис. 5. Микроструктура стали 08Х17Т после коррозионных испытаний в реакционной массе синтеза 4-метилпиридин-N-оксида в ( $\times 150$ ): а – основной металл; б – сварное соединение

Вместе с тем следует отметить, что при недоброкачественной сварке хромистых сталей, аустенитными электродами в зоне термического влияния наблюдается рост зерна и в этом случае ударная вязкость зоны термического влияния уменьшается. Во избежание этого авторы [10] рекомендуют применять сталь 08Х17Т легированную небольшим содержанием молибдена и ниобия, так как в этом случае ударная вязкость растет. Однако нами определено [5], что легирование сталей молибденом приводит к росту скорости коррозии в озонируемых кислых средах, а поскольку в реальных условиях синтеза N-оксидов аппарат не подвергается ударным нагрузкам, то представляется целесообразной защита сварного соединения, например, напылением расплавленным фторпластом, адгезия которого к металлическим материалам достаточно высокая.

## 5. Выводы

На основании проведенных исследований определено, что для сварных соединений в озонируемых средах характерно увеличение плотностей анодных токов во всем диапазоне потенциалов и смещение  $E_{кор}$

отрицательнее по сравнению с основным металлом, что связано с уменьшением активных центров, на которых может восстанавливаться озон.

В условиях озонного синтеза можно рекомендовать сплав 06ХН28НДТ как конструкционный материал для изготовления реакторов. В процессах окисления озоном необходимо обращать внимание на сварные соединения, особенно, для нержавеющей сталей типа «18-10», поскольку образование широкой

«катодной петли» на поляризационных кривых указывает на склонность к МКК. Под действием озона коррозия также может протекать в опасных областях питтингообразования и перепассивации сталей. Сварные соединения ферритных нержавеющей сталей типа 08Х17Т проявляют склонность к МКК в периодических озонных синтезах, что исключает возможность применения сварных аппаратов или требует защиты шва.

---

#### Литература

1. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовский, Заиков – М.: Наука, 1974. – 322 с.
2. Тюпало, Н.Ф. Жидкостное окисление озоном конденсированных азолов [Текст] / Н. Ф.Тюпало, В. А. Якоби, А. А. Степанян // Украинский химический журнал. – 1977. – Т. 43, № 1. – С. 53-57.
3. Поляков, С. Г. Оценка коррозионной стойкости сварных соединений сплавов титана методом поляризационного сопротивления [Текст] / С. Г. Поляков, Г. М. Григоренко, Г. Е. Боева [и др] // Защита металлов. –1993. – Т.29, №1. –С. 55-63.
4. Рябов, В. Р. Сварка разнородных металлов и сплавов [Текст] / В. Р. Рябов, Д. М. Рабкин, Р. С. Курочко, [и др]. – М.: Машиностроение, 1984. – 239 с.
5. Татарченко, Г. О. Влияние озона на электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых средах [Текст] / Г. О. Татарченко, А. Н. Кузюков // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 106-108.
6. Татарченко, Г. О. Подбор коррозионностойких конструкционных материалов в озонируемых растворах уксусной кислоты [Текст] / Г. О. Татарченко, И. Н. Шаповалова, Н. Ф. Тюпало // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Спец. выпуск № 3. – С. 143–147.
7. Татарченко, Г. О. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в озонируемых растворах серной кислоты [Текст] / Г. О. Татарченко, К. В. Черкас, А. Н. Кузюков // Физ.-хим. механика материалов. – 2002. – Т.38, №1. –С.98-100.
8. Туфанов, Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов [Текст] / Туфанов Д. Г. – М.: Металлургия. – 1973. – 351 с.
9. Сокол, И. Я. Структура и коррозия металлов и сплавов [Текст] / И. Я. Сокол, Е. А. Ульянин, Э. Г. Фельдгандлер [и др]. – М.: Металлургия, 1989. – 316 с.
10. Лукьяненко, Н. А. Влияние легирующих элементов и термической обработки на коррозионные и механические свойства ферритных нержавеющей сталей типа 03Х18: дис. канд. техн. наук: 05.17.14. / Н. А. Лукьяненко. – Москва. – 1987. – 248 с.