

УДК 620.193

В. С. Францкевич¹, В. И. Романовский², В. И. Козловский¹, Р. А. Силипицкий³¹Белорусский государственный технологический университет²ГНУ «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»³Транспортно-экспедиционная компания «Белспецагротранс» (B.S.A.T.)**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИИ
ЕМКОСТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ ЖИДКИХ СРЕД**

Коррозия емкостного оборудования для транспортировки агрессивных жидкостей является очень серьезной проблемой для транспортных компаний. Очень важно учитывать не только состав перевозимых жидкостей и материал емкостей, но и состав жидкостей, используемых для их промывки. Нами исследована коррозия стали 316L при обработке в соответствующих условиях некоторыми транспортируемыми и моющими жидкостями. По результатам электрохимических методов исследований, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа образцов стали и продуктов коррозии, а также анализа состава некоторых транспортируемых и моющих жидкостей нами обнаружены причины коррозии нержавеющей стали 316L в одном конкретном случае. Установлено, что даже непродолжительное использование нелегальной жидкости для мойки внутренней поверхности емкости может запустить самоподдерживающийся механизм образования точечной коррозии и после прекращения прямого контакта ее с поверхностью стали.

Ключевые слова: коррозия емкостного оборудования, коррозия питтинговая, коррозия ножевая, микроскопия электронная, исследования электрохимические.

V. S. Frantskevich¹, V. I. Romanovski, V. I. Kazlouski¹, R. A. Silipitski³¹Belarusian State Technological University²SSI “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy
of Sciences of Belarus”

Limited Liability Company “Belspezagrotans” (B.S.A.T.)

**DETERMINATION OF THE SOURCE AND MECHANISM OF FORMATION
OF CORROSION OF CAPACITIVE EQUIPMENT FOR THE CARRIAGE
OF LIQUID MEDIA**

Corrosion of capacitive equipment for transporting aggressive liquids is a very expensive problem for transport companies. It is very important to consider not only the composition of the transported liquids and the material of the containers, but also the composition of the liquids used to flush them. We have investigated the corrosion of 316L steel during processing under certain conditions of certain transported and washing liquids. According to the results of electrochemical research methods, scanning electron microscopy, elemental analysis of steel samples and corrosion products, as well as analysis of the composition of some transported and washing liquids, we found the causes of corrosion of 316 L stainless steel in one particular case. It was found that even the short-term use of unlicensed liquid for washing the inner surface of the tank can trigger a self-sustaining mechanism of pitting corrosion even after the termination of its direct contact with the steel surface.

Key words: corrosion of capacitive equipment, pitting corrosion, knife corrosion, electron microscopy, electrochemical studies.

Введение. Транспортировка жидких материалов на определенные расстояния посредством их помещения в специально созданные для этого автомобильные цистерны занимает значительную часть от общего количества грузоперевозок автотранспортом. Каждый вид вещества имеет свои особенности для перевозки и хранения. Именно поэтому каждый вид наливного груза требует особого вида транспортных средств с особым образом созданными под это условия. В связи с этим стоимость автомобильных цистерн весьма высока и выход их из строя весьма серьезная проблема.

Одна из причин снижения надежности и долговечности автомобильных цистерн – коррозия металла, из которого они изготовлены. Поэтому в случае наличия коррозии необходимо понимать конкретные причины возникновения и немедленно предпринять эффективные шаги для ее предотвращения. В противном случае данная цистерна весьма быстро выйдет из строя.

С проблемой коррозии автомобильных цистерн столкнулась одна из крупнейших транспортно-экспедиционных компаний «Белспецагротранс» (B.S.A.T.). Согласно паспорту емкости,

представленной для исследования, она изготовлена из стали 316L (согласно Евронормам DIN 1.4404-EN10028-7, по ГОСТ 000X17H13M2, 03X17H14M3).

Сталь 316L содержит в качестве легирующих компонентов хром, никель, молибден и характеризуется низким содержанием углерода. Низкое содержание углерода снижает вероятность коррозии аустенитных сталей при воздействии сварочного термического цикла. Молибден способствует связыванию углерода и азота в виде соединений, нерастворимых в γ - и α -железе, что повышает сопротивление коррозионному растрескиванию малоуглеродистых сталей. Хром значительно повышает коррозионную стойкость стали. Он относится к самопассивирующимся материалам. Вследствие пассивации хрома, который входит в состав сплава, на поверхности последнего образуется пассивная пленка, как защитный слой оксидов или адсорбированного кислорода. Этот слой значительно повышает коррозионную стойкость сплава. Известно, что для получения нержавеющей стали минимальное содержание хрома (по весу) должно быть не ниже 13%. С увеличением содержания никеля сопротивление стали коррозионному растрескиванию понижается.

В целом, более высокое содержание хрома (Cr), молибдена (Mo) и азота (N) повышает стойкость аустенитных нержавеющей сталей к точечной и (или) щелевой коррозии в присутствии хлоридных или галогенидных ионов.

Для исследуемой стали 316L также характерна питтинговая и межкристаллитная коррозия, особенно в местах срезов и сварки.

Чаще всего межкристаллитная коррозия наблюдается в сплавах с большим содержанием хрома. Данная коррозия обуславливается тем, что насыщенные фазы растворяются по избирательному принципу. В ситуациях, когда в фазах есть легирующие добавки (в нашем случае молибден), процесс растворения ускоряется.

Основные факторы межкристаллитной коррозии следующие:

- высокая температура среды и период выдержки металла в ней;
- наличие в сплаве легирующих добавок, которые склонны к перепассивации;
- агрессивность эксплуатационной среды.

Часто встречающейся разновидностью межкристаллитной коррозии является ножевая коррозия. Она отмечается на сварных соединениях. Ножевое разрушение считается локальным, оно протекает между швом и основным металлом. В большинстве случаев такому разрушению подвергаются сварные соединения: сплавов с высоким содержанием молибдена; хромонике-

левых высокоуглеродистых сталей и др. При сварке таких сплавов происходит взаимодействие холодного и нагретого до 1300°C металла. Карбиды хрома при этом растворяются в расплаве. Когда последний охлаждается, новые карбиды не образуются. В твердой фазе остается углерод и наблюдается выпадение карбидов хрома в очень большом количестве. Если среда, в которой происходят подобные процессы, является агрессивной, то на узком участке сварного соединения на межкристаллитном уровне отмечается постепенное растворение элементов, входящих в сплав.

Ножевая коррозия с большой скоростью распространяется вглубь металла и существенным образом зависит от технологии сварки. Особенно интенсивно она протекает в элементах оборудования, подвергнутых пластической деформации: эллиптических и сферических днищах, отводах, коленах, сварных соединениях и т. д. Межкристаллитная коррозия опасна тем, что при наличии остаточных сварочных напряжений и термических циклов пуска-останова происходит ее перерастание в коррозионное растрескивание под напряжением. В некоторых высокопрочных и нержавеющей сталях можно наблюдать существенное изменение структуры металла в зоне термического влияния на расстоянии примерно 10–15 мм от сварного шва.

Причину межкристаллитной коррозии аустенитных нержавеющей сталей связывают с образованием зернограничных выделений карбидов, обогащенных хромом. При традиционной обработке в стали после закалки содержится в пересыщенном твердом растворе значительное количество углерода и азота. В результате последующего термического воздействия при 450–700°C на границе зерен из-за диффузии углерода из общего объема зерна, а хрома – только с приграничных областей образуются обогащенные хромом карбиды. В этих условиях участки зерен, примыкающие к зернограничным выделениям, оказываются обедненными хромом и в определенных водных растворах склонны к растворению. Межкристаллитная коррозия в основном распространяется вглубь металла по границам зерен и почти незаметна с поверхности.

Скорость окисления на обнаженной поверхности металла может быть на несколько порядков больше, чем на поверхности, покрытой защитной пассивирующей пленкой. При некоторых условиях содержание кислорода в растворе внутри ямки сильно понижено под действием катодной реакции. Из-за этого увеличение концентрации металлических ионов в растворе не балансируется увеличением концентрации OH^- .

Особенно интенсивно влияют на склонность к избирательному коррозионному воздействию с образованием питтинга хлоридные ионы. Хлориды металла гидролизуют воду, приводя к уменьшению рН раствора.

Научные исследования стали 316L представлены достаточно широко, включая описание свойств оксидов на поверхности [1] и их влияние на коррозию, исследования межкристаллитной коррозии [1, 2].

Основная часть. Соответствие регламентированному составу исследуемой стали определялось методом рентгено-флюоресцентной спектроскопии. Результаты анализа указывают на то, что он соответствует стандарту (Еврономм DIN 1.4404-EN10028-7, ГОСТ 000X17H13M2, ГОСТ 03X17H14M3). При этом содержание легирующих элементов (хром, никель, молибден) находится на нижнем уровне нормированного диапазона.

Далее был проведен анализ коррозионных дефектов стали. На рис. 1 представлены фрагменты емкости, подверженные коррозии.

Анализируя их, можно сделать заключение, что большинство коррозионных дефектов можно отнести к питтинговой коррозии. Часть кор-

розионных дефектов лежит вдоль сварных и отрезных швов.

На рис. 2 представлена микрофотография поверхности стали без видимых вооруженным глазом дефектов. На микрофотографии (рис. 2) видны равномерно распределенные дефекты (поры) размером 5–30 мкм.

Известно, что при обработке исследуемой марки аустенитной стали (сварке, резке) должны строго соблюдаться в первую очередь температурные условия. Их несоблюдение может приводить к межкристаллитной коррозии, разновидностью которой является ножевая. По внешнему виду контуры межкристаллитного разрушения напоминают надрез острым ножом. Из рис. 2, в видно, что характер видимых артефактов на представленном образце стали схожи по виду с ножевой коррозией.

Показанные на рис. 2, в «трещины» имеют длину до нескольких сантиметров на протяжении торца стальной пластины, представленной для исследований. В качестве основных причин возникновения данных типов коррозий можно выделить: перевозимое сырье, качество металла, из которого изготовлена цистерна, используемые моющие средства при мойке цистерн.

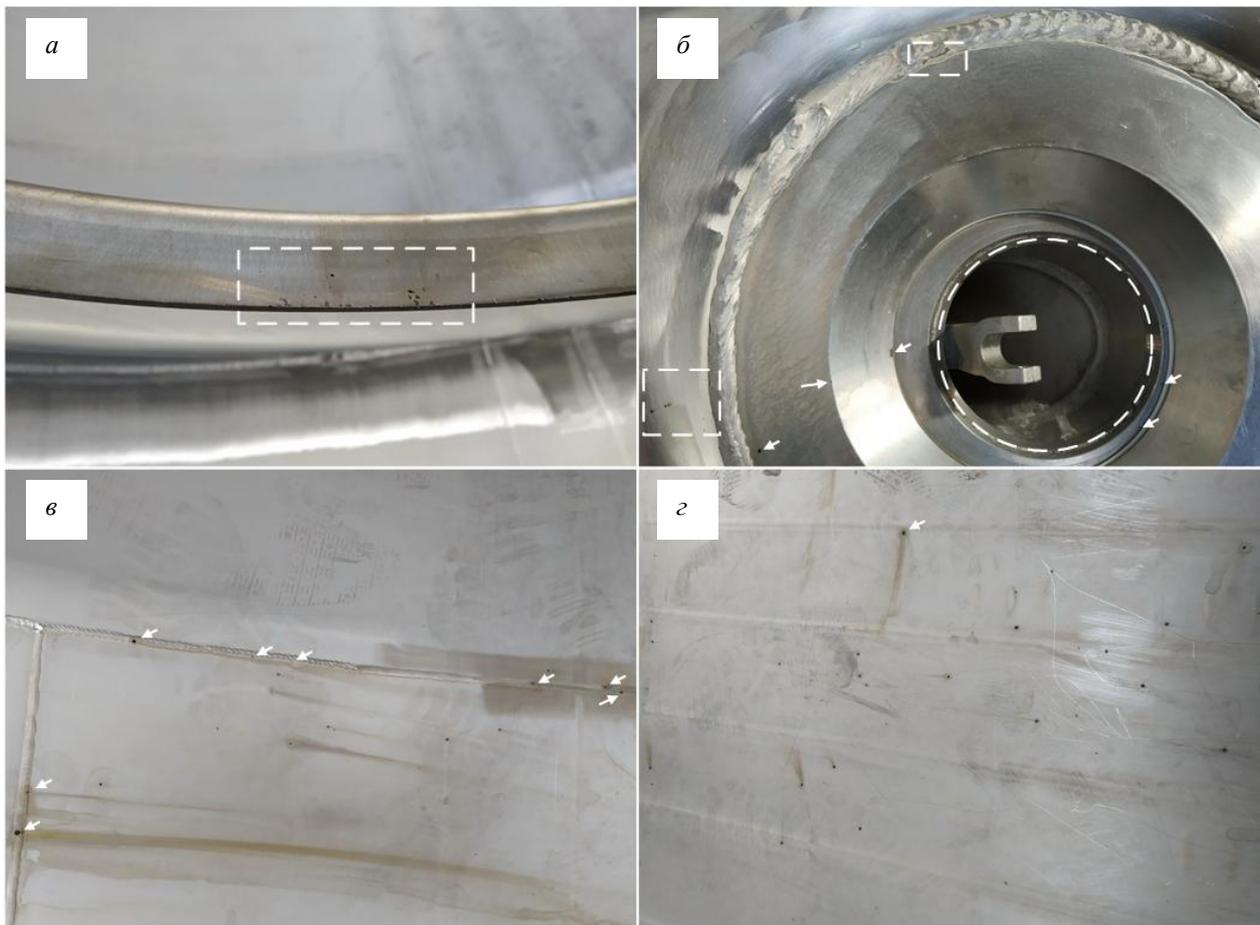


Рис. 1. Коррозионные дефекты емкости

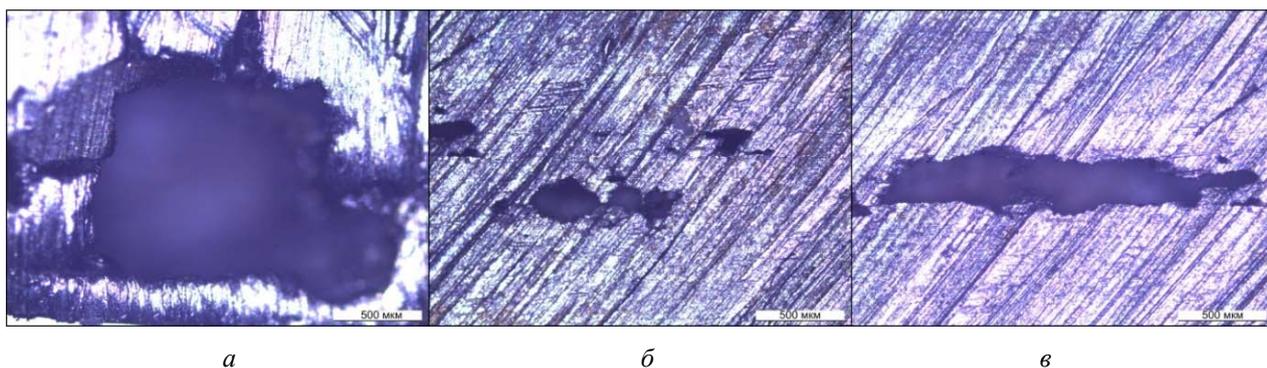


Рис. 2. Коррозионные дефекты на поверхности исследуемого образца стали 316L

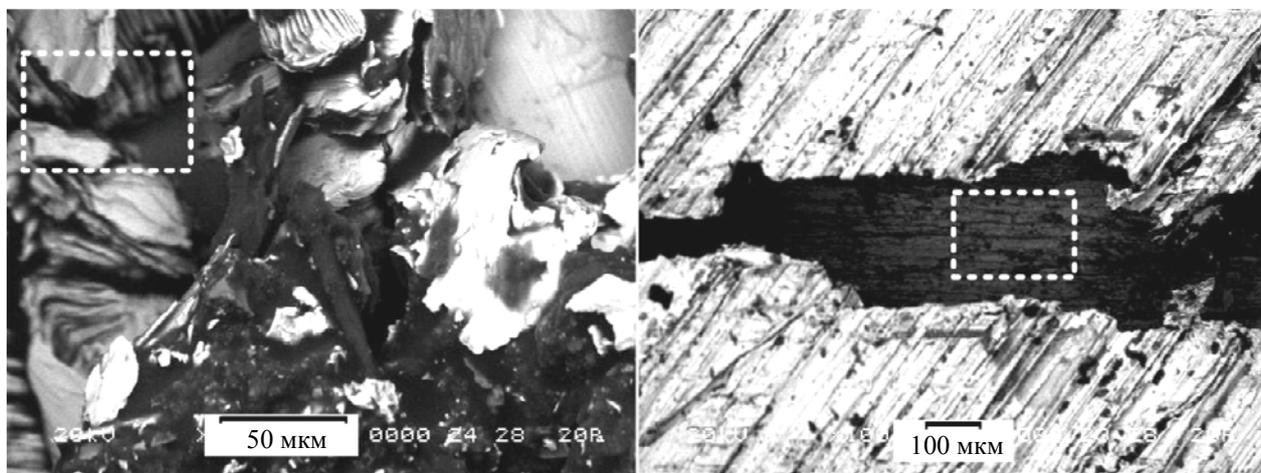


Рис. 3. Анализ продуктов коррозии

Анализ перечня жидких сред, перевозимых внутри цистерны, показал, что во всех представленных для анализа растворах сталь 316L устойчива к коррозии.

Результаты электронной микроскопии (рис. 3) поверхности изучаемых образцов показали наличие хлора и азота в составе продуктов коррозии. Поэтому для проверки источника коррозии были также проанализированы моющие средства, используемые при мойке цистерн.

Для электрохимических исследований были выбраны жидкие среды, представленные заказчиком. Также дополнительно в перечень для исследований был включен 0,1M раствор азот-

ной кислоты. Результаты исследований отражены в таблице.

Из представленных данных следует, что наибольшие токи коррозии наблюдаются для образцов 1 и 3 – раствора M3140 и уксусной кислоты соответственно. Чем больше токи коррозии, тем большей коррозии подвержена сталь в той или иной среде. В образцах 5–7 происходит пассивация поверхности, о чем свидетельствуют низкие токи коррозии. Параллельно электрохимическим исследованиям пластинки стали были помещены в растворы на 6 дней (144 ч). Результаты электронной микроскопии образцов после обработки представлены на рис. 4.

Растворы для электрохимических исследований

№	Образцы моющих средств	pH	Среднее значение тока коррозии, 10^7 А/см ²
1	M3140	1,7	$5,07 \pm 0,54$
2	Active From ECO	12,83	$3,14 \pm 0,29$
3	Уксусная кислота	1,61	$5,24 \pm 0,57$
4	Щелочь (8-й класс)	11,26	$2,87 \pm 0,37$
5	Растворитель 646	–	$0,02 \pm 0,00$
6	Щелочь 25%-ная URP Soft	8,0	$0,362 \pm 0,02$
7	Азотная кислота 0,1 М	1,8	$0,272 \pm 0,011$

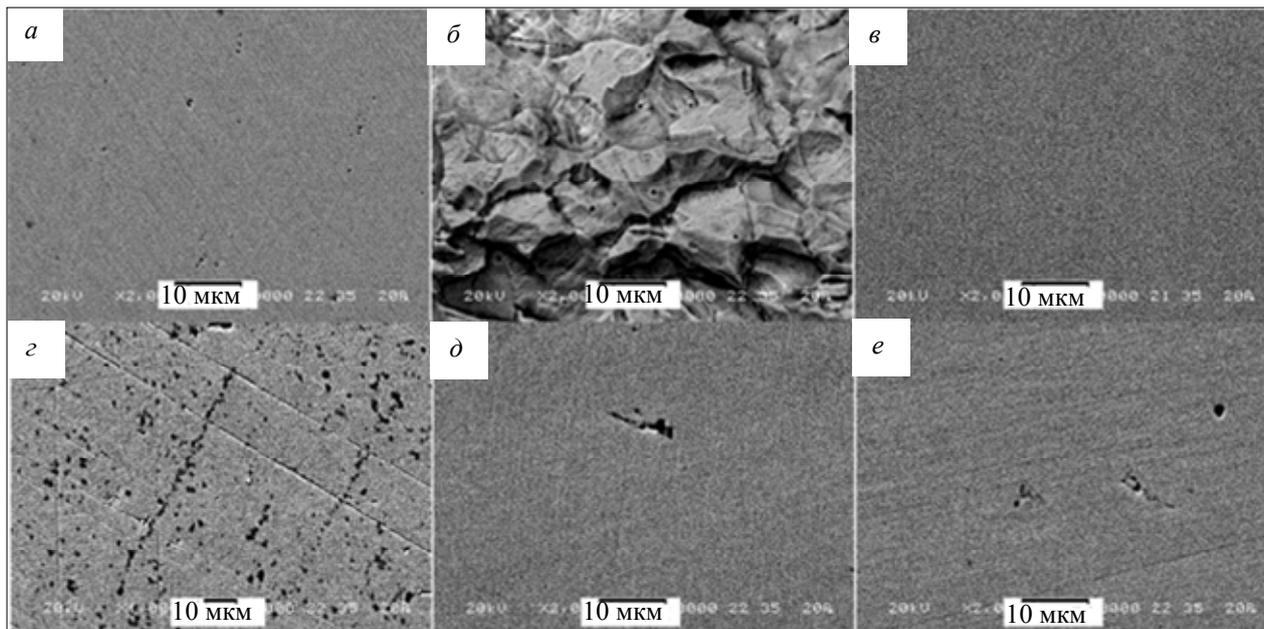


Рис. 4. Поверхность исследуемых сталей после 144 ч нахождения в исследуемых растворах:
a – исходная сталь; *б* – М3140; *в* – Active From ECO; *г* – уксусная кислота;
д – щелочь (8-й класс); *е* – щелочь 25% URP Soft

Проанализировав представленные на рис. 5 микрофотографии обработанных поверхностей, можно сделать следующие выводы:

– в растворах образцов 2, 4, 6 не наблюдается каких-либо изменений, т. е. сталь пассивируется в них;

– на поверхности стали, находившейся в среде образца 1 (М3140), обнаружена сильная коррозия (в процессе нахождения стали в растворе наблюдалось активное окисление с выделением газообразных продуктов);

– на поверхности стали, находившейся в уксусной кислоте, появилось значительное количество точечных очагов коррозии.

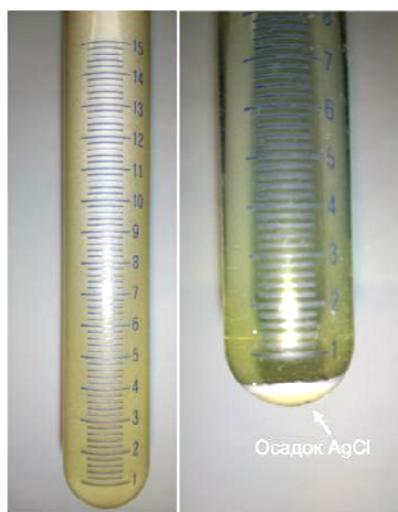
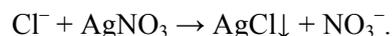


Рис. 5. Качественная реакция на хлориды в растворе М3140

Таким образом, было сделано предположение о наличии в растворе М3140 хлоридов. Для подтверждения этого была проведена качественная реакция на хлорид-ион с использованием нитрата серебра по реакции



В результате реакции в растворе М3140 при добавлении нитрата серебра выпали характерные белые хлопья хлорида серебра (рис. 5), которые после осаждения сформировали белый осадок.

Таким образом, из исследуемых растворов наибольшим коррозионным воздействием на сталь 316L обладает раствор М3140. Использование растворов, содержащих хлориды, является недопустимым для стали 316L.

Заключение. В случае перевозки различных органических жидкостей, включающих растворители, исключается возможность использования барьерных покрытий в виде лакокрасочных или других материалов. В литературе представлены исследования таких защитных покрытий для стали 316L, как SiO_2 [3], Al_2O_3 [4], силан-парилен [5]. Однако это относится больше к поисковым исследованиям. Добавление пассивирующих ингибиторов окислителей или органических соединений [6] также не подходит, так как это приведет к загрязнению перевозимых сред. Можно предложить использовать добавку ингибиторов коррозии в промышленные растворы, например гексаметилентетрамин. В качестве электрохимической защиты от коррозии нержавеющей стали широко

используется анодная и катодная поляризация изделий. Данный способ защиты высокоэффективен. Идеальный вариант снижения риска возникновения питтинговой коррозии стали 316L – правильная эксплуатация оборудования и анализ моющих растворов на предмет возможного коррозионного воздействия на конструкционный материал.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что поскольку жидкость М3140 используется для промывки, т. е. короткое время воздействия и в разбавленном виде, то после обработки возможно локальное разрушение защитного слоя на поверхности стали с запуском механизма питтинговой коррозии [1]. В образовавшихся порах хлорсодержащие растворы могут не вымываться другими средами и продолжать реагировать. С точки зрения электрохимии поврежденное место за-

щитного слоя становится анодом, а пассивированная часть металла – катодом. В результате анод начинает быстрее растворяться, вызывая питтинговую коррозию. Развитие питтинга начинается с небольшого поверхностного дефекта: царапины, местного изменения состава или повреждения защитного покрытия. Что касается коррозии по сварным швам и отрезным линиям, то ее значительное проявление в этих местах может быть связано с остаточными дефектами в кристаллической структуре после обработки, а контакт с хлорсодержащими средами активизирует коррозию в этих местах.

В Республике Беларусь цистерны для перевозки агрессивных сред зачастую покупаются уже бывшими в эксплуатации, а использование доступных растворителей, не предназначенных для промывки нержавеющей стали, еще значительно сокращают срок их службы.

Литература

1. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications / C. C. Shih [et al.] // *Corrosion Science*. 2004. Vol. 46, no. 2. P. 427–441.
2. Aydogdu G. H., Aydinol M. K. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48, no. 11. P. 3565–3583.
3. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings / M. Atik [et al.] // *Journal of Materials Science Letters*. 1994. Vol. 13, no. 15. P. 1081–1085.
4. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method / J. Masalski [et al.] // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 349, no. 1–2. P. 186–190.
5. Silane – parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material / M. Cieřlik [et al.] // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, no. 1. P. 296–301.
6. Refaey S. A. M., Taha F., El-Malak A. M. A. Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2006. Vol. 1. P. 80–91.

References

1. Shih C. C., Shih C. M., Su Y. Y., Su L. H. J., Chang M. S., Lin S. J. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. *Corrosion Science*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 427–441.
2. Aydogdu G. H., Aydinol M. K. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, no. 11, pp. 3565–3583.
3. Atik M., de Lima Neto P., Avaca L. A., Aegerter M. A., Zarzycki J. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, vol. 13, no. 15, pp. 1081–1085.
4. Masalski J., Głuszek J., Zabrzęski J., Nitsch K., Gluszek P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 349, no. 1–2, pp. 186–190.
5. Cieřlik M., Kot M., Reczyński W., Engvall K., Rakowski W., Kotarba A. Silane – parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 296–301.
6. Refaey S. A. M., Taha F., El-Malak A. M. A. Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2006, vol. 1, pp. 80–91.

Информация об авторах

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный

технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: v.romanovski@yandex.ru

Козловский Виталий Игоревич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Силипицкий Руслан Анатольевич – заместитель директора транспортно-экспедиционной компании «Белспецагротранс» (B.S.A.T.) (223021, п/о Озерцо, Меньковский тракт, 23, Минский район, Республика Беларусь). E-mail: info@bsatrans.com

Information about the authors

Frantskevich Vitali Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fvs2@tut.by

Romanovski Valentin Ivanovich – PhD (Engineering), Senior Researcher SSI “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.romanovski@yandex.ru

Kazlouski Vital Igorevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Silipitski Ruslan Anatol'yevich – Deputy Director Limited Liability Company “Belspezagrotrans” (B.S.A.T.) (Menkovsky tract, 23, Ozertso Postal Office, 223021, Minsk district, Republic of Belarus). E-mail: info@bsatrans.com

Поступила 04.11.2019