

*Сергій НЕСТЕРЕНКО*

**КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ НОВИХ АУСТЕНИТНО-ФЕРИТНИХ СТАЛЕЙ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ КОКСОХІМІЧНИХ ЗАВОДІВ**

*Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова  
вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків, 61000, Україна.  
E-mail:nester.hnamg@gmail.com*

*Sergii NESTERENKO*

**CORROSION RESISTANCE OF NEW AUSTENITIC-FERRITIC STEELS IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS BY-PRODUCT COKE PLANTS**

*Kharkivsky National University of Municipal Economy named after A.N. Beketova  
17, Marshala Bazhanova St., Kharkiv, Ukraine.  
E-mail:nester.hnamg@gmail.com*

**ABSTRACT**

The corrosion resistance of DKS SAF 2507, 254 SMO duplex steels was studied in the most aggressive sulfuric acid environments of the recovery shops - mother liquors of sulfate compartments, aggressive environments of arsenic-soda desulfurization and coke shop environments (quenching car, quenching tower). Gravimetric tests were performed according to GOST 9.908-85. The studies were carried out both in coke plants and in laboratory conditions. Based on gravimetric tests, as well as studies of cyclic voltammetry, it has been shown that these materials are highly resistant to pitting and crevice corrosion in technological environments of sulfate compartments, aggressive environments of arsenic-soda desulfurization, and coke shop environments (quenching car, quenching tower), which are caused by the presence corrosion activators ( $H_2S$ , HCN, HCNS, Cl<sup>-</sup>). This statement is confirmed by the significant resistance of passive films of molybdenum-containing steels. Based on studies using the developed methodology, it was shown that duplex steels X25H7AM4 and Avesta 254SMO are highly resistant to pitting and crevice corrosion and are superior to conventional steels 0X23H28M3D3T, 10X17H13M2T, 12X18H10T used for the production of heat-exchange equipment.

**KEY WORDS:** *austenitic steels, corrosion resistance, sulphate mother liquors, pitting, free corrosion potential, high alloy steels, duplex steels, cyclic voltammetry.*

**ВСТУП**

У коксохімічній промисловості апарати та машини часто виготовляють з корозійнотривких сталей. Їх корозійна тривкість дає можливість експлуатувати обладнання тривалий час.

Однак корозія аустенітних сталей призводить до передчасного виходу обладнання з експлуатації, порушення технологічних режимів, втрати цінних продуктів, збільшення ремонтних витрат. Тому розробка і впровадження нових матеріалів з високими експлуатаційними властивостями, і зокрема з підвищеною корозійною тривкістю в агресивних хімічних середовищах коксохімічного виробництва, є актуальним завданням.

У роботі досліджено корозійну тривкість дуплексних сталей фірми Sandvik Materials Technology Deutschl and Gmb НДКС SAF 2507, 254 SMO, які використовують у виробництві обладнання, що працює в агресивних середовищах сульфатних відділень, в агресивних середовищах миш'яково-содового сіркоочищення, середовищах коксового цеху, коксохімічних заводів.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для моніторингу корозійної активності робочих розчинів будували вольтамперні криві. Корозійну активність визначали потенціометричним методом на потенціостаті EP-20 А, автоматично керованого комп'ютерною програмою. У складі приладу є блок живлення ( $\pm 5 \text{ V} + 3,3 \text{ V}$ ), плати з мікро контролером EFM8LB12F64 (Silicon Labs) з інтегрованим 14-разрядним аналого-цифровим перетворювачем (ADC), який забезпечує вимір напруги і струмів, 16-разрядний цифро аналоговий перетворювач (DAC8581), операційний підсилювач узгодження рівнів та адаптер COM-USB для обміну даними з комп'ютером.

Вимірювання проводили в скляній трьохелектродній комірці з розділеними електродами порожнинами. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорид срібного електрода  $E_0 = -0,222 \text{ V}$ . Допоміжним електродом була платинова пластинка, а робочим – зразок з досліджуваної сталі. Струм корозії визначали, аналізуючи поляризаційні криві, які показують взаємозв'язок між електродним потенціалом сталевого електрода та густиною струму при його поляризації від зовнішнього джерела. Хімічний склад досліджуваних матеріалів наведено в табл.1.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей  
Table 1. Chemical composition of the investigated steels

| Марка сталі<br>Steel type | C,<br>mass, % | S,<br>mass, % | P,<br>mass, % | Cr,<br>mass, % | Ni,<br>mass, % | Mo,<br>mass, % | N,<br>mass, % | PRE* |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|------|
| SAF-2507                  | 0.02          | 0.01          | 0.03          | 25             | 7              | 4              | 0.27          | 43   |
| 254 SMO                   | 0,01          | 0.01          | 0.03          | 20             | 18             | 6.2            | 0,2           | 43   |
| AISI 304                  | 0.08          | 0.03          | 0.045         | 19             | 9.3            | -              | -             | -    |
| AISI 316Ti                | 0.08          | 0.03          | 0.045         | 18.7           | 12             | 2.4            | -             | -    |
| AISI 316L                 | 0,03          | 0,012         | 0,02          | 16,5           | 15,3           | 2,7            | -             | -    |
| ЭИ-448                    | 0,1           | 0,02          | 0.035         | 16,3           | 13,2           | 2.4            | -             | -    |
| ЭИ-54                     | 0,08          | 0,025         | 0.035         | 21,3           | 6..2           | 2.2            | -             | -    |
| ЭИ-432                    | 0,1           | 0,02          | 0.035         | 17,2           | 13,4           | 3.5            | -             | -    |

PRE \* - показник стійкості до пітінгоутворення (an indicator of resistance to pitting)

Для визначення відносної корозійної тривкості сталей використовували метод циклічної вольтамперометрії.

Гравіметричні дослідження проводили на зразках  $30 \times 40 \times 2 \text{ mm}$ , які ретельно знежирювали, встановлювали в касети на тефлонові стержні. Після випробувань зразки промивали водою, висушували до постійної ваги та зважували на аналітичних терезах з точністю до  $0,0001 \text{ g}$ .

Агресивним середовищем сульфатних відділень є маточні розчини з сульфатною кислотою, сульфат амонієм, хлоридами,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ . У матковому розчині за кислотності 3-10 % є такі іони, g/l: сульфати - 400-450; хлориди - 0,2-2,8; цианіди - 0,065 - 0,16; роданіди - 0,1-1,2; загальне залізо - 0,002-0,05; піридинові основи - 10-20.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мінеральні солі в технологічних розчинах, а в коксовому газі за відсутності кисню ускладнюють утворення захисних пасивних плівок на поверхні хромонікелевих сталей. Це призводить до локальної корозії сталей. Водночас, підвищена температура розчинів та їх рух ініціюють локальну корозію.

У маткових розчинах сульфатних установок вуглецеві сталі піддаються інтенсивній нерівномірній, а хромисті – виразковій корозії. Сталі типу 18-10, та економно леговані сталі також схильні до локальної корозії. Тому вони непридатні для виготовлення обладнання сульфатних установок. Тривкість високолегованих сталей залежить від агресивності маткового розчину. При цьому домішки впливають на рівень агресивності середовища. Для досліджень використовували технологічний розчин сульфатного відділення (матковий розчин), яке працює за сатураторною схемою.

Склад маткового розчину: сульфатна кислота – 4 % mass.; сульфат амонію - 408 g/l; хлориди - 1,5 g/l; роданіди - 0,2 g/l; піридинові основи - 18 g/l.

У корозійно-тривких аустенитно-феритних (дуплексні корозійно-тривкі сталі ДКС) сталях є дві основні фази аустеніту та фериту. (по 50 % кожної). ДКС переважають аустенітні корозійнотривкі сталі (АКС) – за міцністю, чутливістю до корозійного розтріскування (КР) та тривкістю до міжкристалітної корозії (МКК) [1].

ДКС фірми Sandvik застосовують у середовищах, де АКС (AISI 316, AISI 316Ti) мають недостатню високу тривкість, наприклад, в хлорид-вмісних середовищах. Двофазна структура краще протидіє корозійному впливу, оскільки аустеніт та ферит гальванічно захищають один одного [2-4].

Металографічні дослідження – ДКС SAF 2507 проводили за загальною відомою методикою. Металографічним аналізом встановили, що ДКС типу 1.4462, має дрібнозернисті аустеніто-феритні зерна, зокрема ~ 60 % фериту та 40 % аустеніту. Сталь 254 SMO має дуже високий показник тривкості до пітінгової корозії – PRE- 43. При цьому сталь Avesta 254 SMO є аустенітною без домішок феритної фази.

Циклічні вольтамперограми досліджуваних сталей в технологічних маткових розчинах наведені на рис. 1. Аналіз циклічних вольтамперограм нових типів ДКС у виробничих маткових розчинах сульфатного відділення показав, що ці сталі знаходяться в пасивному стані, а швидкість розчинення за потенціалві вільної корозії становить 0,02 mm/year (30 °C) та 0,08 mm/year (60 °C).

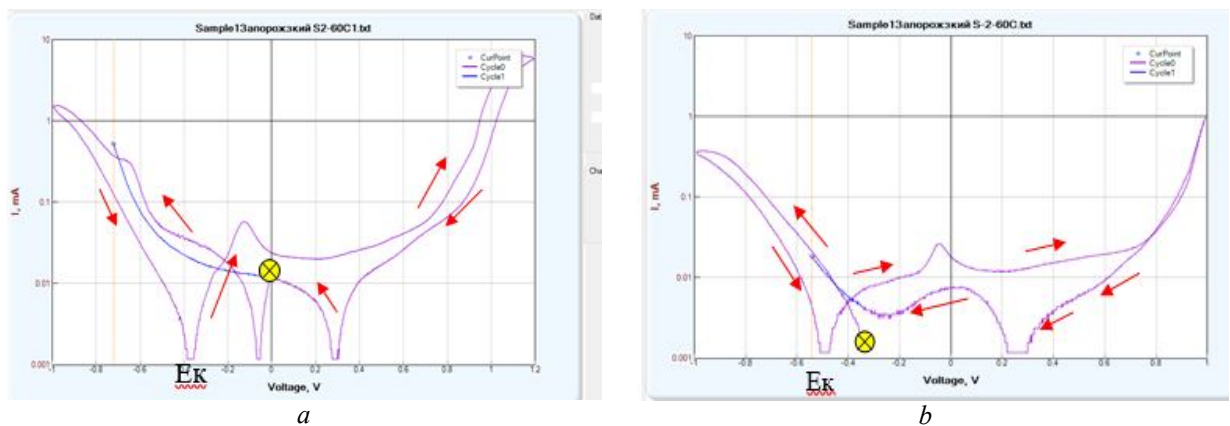


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми сталей а) ДКС SAF 2507 та б) Avesta 254 SMO в технологічному матковому розчині при температурі 60 °C. Ек- потенціал вільної корозії.

⊗ - початок поляризації. Стрілки – напрям поляризації.

Fig. 1. Cyclic voltammograms of steels a) SAF 2507 and b) Avesta 254 SMO in process mother liquor at 60 °C . Ек- potential of free corrosion.

⊗ - start polarization. arrow pointers – polarization direction.

Таким чином, за результатами досліджень встановлено, що ДКС SAF 2507 (X25H7AM4) фірми Sandvik, та сталь ЭИ - 432 російського виробництва є тривкими до локальної корозії в маткових розчинах сульфатного відділення за кислотності маточного розчину 3-6% та температури 60 °C.

Гравіметричні випробування досліджених сталей в агресивних середовищах миш'яково-содового сіркоочищення (нейтралізатор миш'яково-содового сіркоочищення) показали, що сталі AISI 316L, АКС 254 SMO, та 10X17H13M2T (ЭП-448), 10X17H13M3T (ЭП-432) [4,5], мають високу корозійну тривкість у цьому середовищі.

За результатами випробувань зразків у коксових цехах встановлено, що трубопроводи в вежі гасіння коксу можемо виробляти зі сталей SMO 254, SAF 2407. Водночас, сталі Ст.3, ЭП-54, AISI 304, AISI 316 [4], можуть піддаватись виразковій корозії.

Металоємність теплообмінників сучасних виробництв близько 50% щодо ваги всього устаткування, що експлуатується. Тому, в коксохімічній промисловості часто використовують пластинчасті теплообмінники. Їх металоємність та енергоємність в 2-3 рази нижче, ніж кожухотрубчастих. Корозійні дослідження показали, що при робочих температурах корозійна тривкість теплопередавальних пластин, виготовлених зі сталі AISI 304, AISI 316 часто визначається концентрацією іонів хлору у воді.

Аналіз зруйнованих пластин теплообмінників показав, що вони піддаються щільній та виразковій корозії. І.Л. Розенфельд і І.К. Маршаков (ІФХ РАН) вважають механізми корозії з активацією через пітінг, виразку або щілину ідентичні і визначаються роботою потужного гальванічного елемента - анод - дно пітінгу, катод - пасивна поверхня, яка не зазнала активації. Для оцінки корозійної тривкості, що працюють в таких умовах розроблено методику.

Її суть полягає в застосуванні циклічної вольтамперометрії для оцінки схильності корозійнотривких сталей до пітінгоутворення в стандартному середовищі хлориду заліза (6 % розчин трьохвалентного заліза при 50 °С. Середовище аналогічне ASTM G-48.).

Типові циклічні вольтамперограми досліджуваних сталей в 6 % розчині хлориду заліза при 50 °С наведено (рис. 2). Їх аналіз показав, що сталі російського виробництва 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 0Х23Н28М3Д3Т піддаються пітінговій корозії у розчині хлориду заліза (50 °С) при потенціалі вільної корозії, оскільки різниця між потенціалом репасації пітінга ( $\phi_{рп}$ ) та вільної корозії ( $\phi_{в.к.}$ ) менше 0,05 V ( $\Delta\phi = \phi_{рп} - \phi_{в.к.} < 0,05$  V). Сталь Х25Н7АМ4 не пітінгує за таких умов, тому, що показник  $\Delta\phi$  значно більше 0,05 V. Параметри активації досліджених сталей (табл. 2.) визначено з аналізу циклічних вольтамперограм (рис. 2). Слід відзначити, що після зняття циклічних вольтамперограм на зразках зі сталей виробництва РФ-0Х23Н28М3Д3Т, 10Х17Н13М2Т, 12Х18Н10Т виявлено пітінги. Разом з цим сталі Х25Н7АМ4 та Avesta 254СМО не піддалися пітінгуванню. Це підтверджує високу тривкість ДКС до локальних видів корозії (рис. 3).

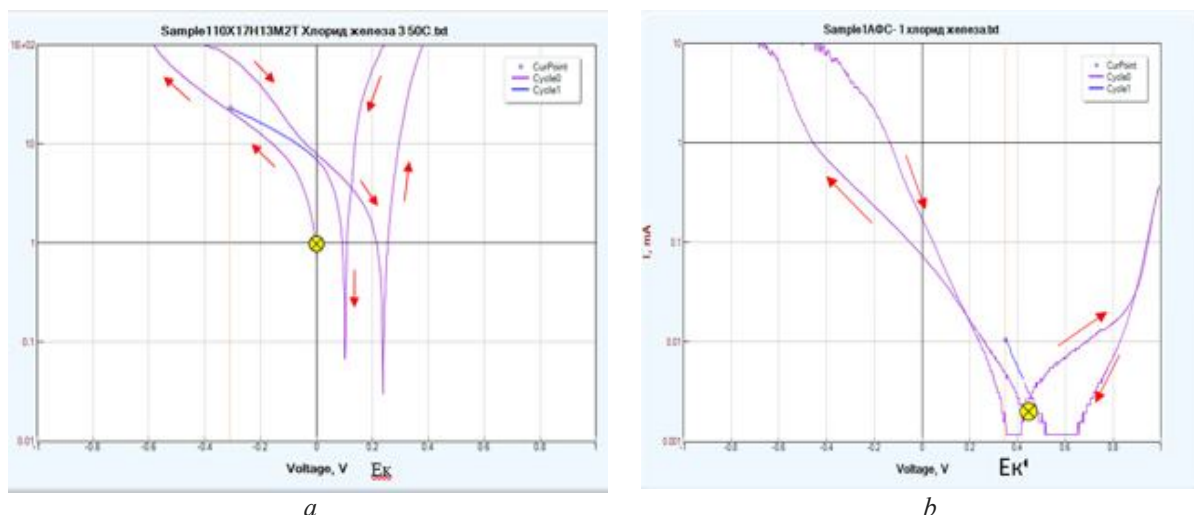


Рис.2. Циклічні вольтамперограми сталей в 6 % розчині хлориду заліза при 50 °С:  
а- 10Х17Н13М2Т, б- SAF-2507.

Fig. 2. Cyclic voltammograms of steel samples in 6 % solution of ferric chloride at 50 °С:  
а- 10Х17Н13М2Т, б- SAF-2507.

Таблиця 2. Параметри активації сталей в 6% розчині хлориду заліза при 50°С.  
Середовище аналогічне ASTM G-48

Table2. Activation parameters established in a 6% solution of ferric chloride at 50° C.  
Environment similar to ASTM G-48

| Марка сталі<br>Steel type | $\phi_{в.кор}$ (V) | $\phi_{рп.по}$ (V) | $\Delta\phi = \phi_{рп.по} - \phi_{св.кор}$ (V) |
|---------------------------|--------------------|--------------------|---|
| 10Х17Н13М2Т               | 0,23               | 0,09               | -0,14   |
| 12Х18Н10Т                 | 0,17               | 0,06               | -0,11   |
| 0Х23Н28М3Д3Т              | 0,26               | 0,16               | -0,10   |
| Х25Н7АМ4                  | 0,38               | 0,58               | 0,20  |

$\phi_{в.кор}$  – потенціал вільної корозії, (free corrosion potential)

$\phi_{рп.по}$  – потенціал репасації, (potential of repassivation)

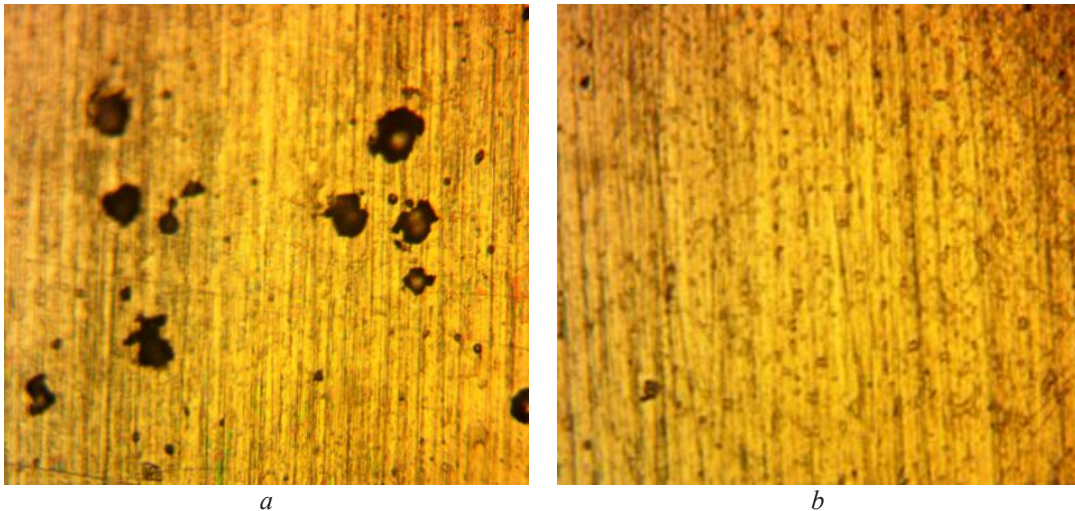


Рис.3. Мікрофотографії шліфів зразків сталі після тестування в 6% розчині хлориду заліза при 50 °С: *a*- 10X17H13M2T, *b*- SAF-2507×200.

Fig. 3. Microphotographs of thin sections of steel after testing in a 6% solution of iron chloride at 50 °С: *a*-10X17H13M2T, *b*- SAF-2507×200.

За результатами досліджень встановлено, що сталь Х25Н7АМ4 має високу тривкість до пітингової та щілинної корозії, яка вища, ніж у АКС 0Х23Н28М3Д3Т, 10Х17Н13М2Т, 12Х18Н10Т, які використовують у виробництві теплообмінного обладнання.

### ВИСНОВКИ

1. За результатами досліджень встановлено, що в середовищах сульфатного відділення АКС Avesta 254 SMO, 254 SMO (Х20Н18АМ6D), ДКС SAF 2507 (Х25Н7АМ4) фірми Sandvik, та ЭП- 432 російського виробництва, тривкі до локальних видів корозії при кислотності маточного розчину 3-6% та температури 60 °С. Це зумовлено високою корозійною тривкістю їх плівок.
2. За даними гравіметричних випробувань досліджуваних сталей в агресивних середовищах миш'яково-содового сіркоочищення виявлено, що ДКС мають високу корозійну тривкість.
3. Дуплексні сталі можуть широко використовуватися для виготовлення трубопроводів води в баштах гасіння коксу.
4. За результатами електрохімічних випробувань було показано, що ДКС Х25Н7АМ4 та Avesta 254SMO мають високу тривкість до пітингової та щілинної корозії, яка вище, ніж у 0Х23Н28М3Д3Т, 10Х17Н13М2Т, 12Х18Н10Т, які застосовують у виробництві теплообмінного обладнання.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Corrosion resistance of duplex stainless steels in thermal desalination plants / S. Jacques, J. Peultier, J. C. Gagnepain and P. Soullignac // Corrosion Nace conference. March 16-20. – 2008.
2. Korkhaus J. Application of corrosion-resistant steels in chemical industry // Mater. of the Conf. "Stainless Steel World 99". KCL Publishing BV. – 1999. – P. 27–41.
3. Audoard J.P., Verneau M., Groski J. Corrosion Performance And Field Experience With Super Duplex And Super Austenitic Stainless Steels In FGD Systems // 12th International Corrosion Congress, Houston, USA. – 1993.– P. 131–138.
4. Нестеренко С.В. Коррозионная стойкость новых аустенитно-ферритных сталей в коксохимической промышленности // Кокс и химия: Metallurgizdat. – 2020. – №2. – С.36–44.
5. Zelenskiy V.V., Nesterenko S.V, Bannikov L.P. Corrosion resistance of nickel steel and nickel alloys in aggressive media // Coke and Chemistry. – 2014. – Vol. 57. – P. 167–176.