

УДК 620.197

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 12Х18Н10Т  
В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА АЗОЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ****Татарченко Г.О., Шаповалова И.Н., Бродский А.Л.****ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF STEEL CORROSION 12Х18Н10Т  
IN THE SYNTHESIS PROCESS OF AZOLE-DECARBOXYLIC ACID****Tatarchenko G., Shapovalova I, Brodsky A.**

*Изучено электрохимическое поведение нержавеющей стали 12Х18Н10Т в изменяющейся реакционной массе синтеза азолдикарбонновых кислот с участием озона. Выявлено, что окисленные формы азолов – карбоновые кислоты, являясь дополнительными восстановителями, также способствуют ускорению растворения сталей и сплавов. Использование нержавеющей сталей типа 18-10 возможно только в реакциях окисления бензотриазола для изготовления неосновного химического производства.*

**Ключевые слова:** озон, ингибитор, электрохимические характеристики, коррозия сталей.

**Введение.** Азолдикарбонновых кислоты широко используют в производстве продуктов тонкого органического синтеза - полимерных материалов, фармацевтических препаратов [1-2]. Современные методы их получения базируются на использовании сильных окислителей, в частности, озона. В технологических процессах синтеза с применением озона необходим коррозионный контроль используемого оборудования (чаще всего это нержавеющие стали) [3]. В связи с этим важными являются исследования влияния коррозионного и электрохимического поведения сталей не только под действием озона и других реагентов, но и в средах реальных реакционных массах. Особенно важными такие исследования представляются для периодических технологических процессов, в которых состав реакционных масс в ходе синтезов изменяется и, соответственно, изменяется коррозионная активность материалов. Оценивать такую активность удобно с помощью электрохимических параметров, таких как потенциал коррозии, критические токи и потенциалы пассивации, потенциал перепассивации, которые определяются из поляризационных кривых.

**Цель.** Основной целью данной работы является определение коррозионной стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т на основе анализа основных электрохимических характеристик на

различных стадиях технологического процесса.

**Методика эксперимента.**

Потенциодинамические и потенциостатические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с помощью потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью развертки потенциала 1,44В/ч, что позволяет рассматривать протекающие на электроде электрохимические процессы как квазистационарные (значения потенциалов пересчитаны относительно н.в.э).

В качестве рабочего электрода использовали образцы стали 12Х18Н10Т, перед снятием поляризационных кривых их катодно активировали током плотностью  $10^3 \text{ А/м}^2$  в течение 3 мин. Рабочие растворы 30%-ный раствор серной кислоты, с добавками 1% бензимидазола или бензотриазола, а также 0,2%-тов катализаторов  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{MnSO}_4$ . Исследования проводились при температурах 20 °С, 60 °С которая поддерживалась при помощи термостата с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Озонировали среды путем, пропускания через рабочий объем ячейки озono-воздушной смеси со скоростью 1л/мин. Концентрацию озона изменяли от нулевого значения до максимального  $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом по пяти образцам свидетелям в фоновом (кислота) растворе, с добавками органики и реальных реакционных массах.

**Результаты и обсуждение.** Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, как известно [3], в кислых средах средних концентраций при  $t=20^{\circ}\text{C}$  является абсолютно нестойкой. Введение бензимидазола (БИА) или бензотриазола (БТА) в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  аэрируемые растворы при  $t=20^{\circ}\text{C}$  снижает критические плотности тока пассивации  $i_{кр}$  и тока растворения стали 12Х18Н10Т в пассивном состоянии  $i_{п}$ , т.е. органические добавки выступают

в качестве ингибиторов кислотной коррозии [4]. Присутствие БИА незначительно влияет на  $E_{кор}$ , а наличие БТА приводит к смене коррозии с водородной деполяризацией на кислородную, что существенно сказывается на скорости коррозии; с БТА она значительно снижается и составляет  $0,01 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Ингибирующее действие БТА связано в основном с  $\pi$ - $d$ - взаимодействием, которое приводит к снижению критической плотности тока, необходимой для пассивации стали 12X18H10T в растворах серной кислоты. БТА, действующий по блокировочному механизму, повышает долю кислородной деполяризации при не слишком больших заполнениях поверхности. За счет экранирования ингибитором наиболее активных центров корродирующей поверхности, увеличивается анодная поляризация, и сталь переходит в пассивное состояние.

С ростом температуры до  $60^\circ\text{C}$  в присутствии БИА  $i_{кр}$ ,  $i_p$  (табл.) становятся практически одинаковыми и различаются только величиной «катодной петли». Потенциалы коррозии в 30÷40%-ных растворах серной кислоты с повышением температуры среды смещаются в положительную сторону (табл. 1). Таким образом, высокое защитное действие БТА позволяет использовать его как ингибитор кислотной коррозии стали 12X18H10T в агрессивной среде до 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах до  $60^\circ\text{C}$ .

Коррозионное поведение стали 12X18H10T при температуре  $60^\circ\text{C}$  в фоновых и модельных растворах, согласно электрохимическим характеристикам (табл.1), слабо зависит от процесса озонирования и сталь совершенно нестойка в 30% растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хотя в присутствии озона скорость коррозии немного снижается. Полученные выводы хорошо согласуются с результатами гравиметрических

исследований значений скоростей коррозии  $K_m$  стали (рис.1).

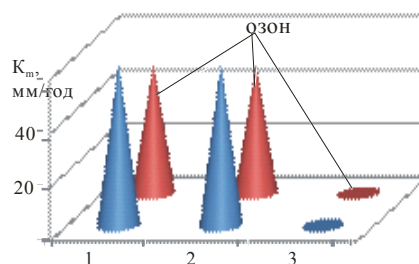


Рис. 1. Скорости коррозии  $K_m$  стали 12X18H10T,  $t=60^\circ\text{C}$ :  
1 – 30% $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в реакционных массах синтеза кислот:  
2 – бензимидазолдикарбоновой;  
3 – бензотриазалдикарбоновой

При введении БИА в озонируемый раствор скорость растворения стали остается очень высокой, поэтому использование стали 12X18H10T в таких условиях невозможно. В то же время, озонирование растворов с БТА, хоть и снижает ингибирующее действие добавки в 2-3 раза, но сталь остается коррозионно-стойкой и может быть использована как конструкционная. Снижение ингибирующего действия БТА при озонировании связано, прежде всего, со снижением концентрации добавки в результате ее окисления. На это указывает смещение потенциала коррозии на  $\approx 0,05 \text{ В}$  отрицательнее в начальные 3÷5 мин синтеза (затем он устанавливался на значении  $0,05 \text{ В}$ ), тогда как в среде без озона такого снижения не наблюдалось. Кроме того, окисление озона БИА и БТА приводит к образованию азолдикарбоновых кислот, которые обладают слабым ингибирующим действием, а чаще всего, являются стимуляторами коррозии.

Т а б л и ц а

Электрохимические параметры, характеризующие склонность стали 12X18H10T к пассивации в разных реакционных средах при  $60^\circ\text{C}$

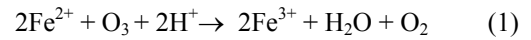
Среда	Критический потенциал пассивации $E_{п.кр.}, \text{В}$		Плотность тока пассивации $i_{кр.} \times 10^2, \text{А}/\text{м}^2$		Скорость растворения в пассивном состоянии $i_{п.}, \text{А}/\text{м}^2$		Потенциал перехода в область перепассивации, $E_{п.п.}, \text{В}$		Потенциал коррозии, $E_{кор.}, \text{В}$	
	аэрир	озонир	аэрир	озонир	аэрир	озонир	аэрир	озонир	аэрир	озонир
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,05	-0,03	30	50	11,5	9,3	1,15	1,15	-0,01	-0,08
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1%БИА	0,00	0,05	9	10	10,0	0,5	1,15	1,15	-0,09	0,05
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1%БТА	0,12	0,12	0,1	0,12	0,5	0,1	1,15	1,15	0,02	0,05
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1%БИА+0,2% $\text{Fe}_2\text{SO}_4$	-0,12	-	0,13	-	0,1	11,0	1,05	1,15	-0,10	0,75
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1%БТА+0,2% $\text{Fe}_2\text{SO}_4$	-0,10	-	1,1	-	0,2	0,9	1,00	1,20	-0,11	0,62
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1%БИА+0,2% $\text{Mn}_2\text{SO}_4$	-	-	-	-	1,2	5,3	1,20	1,30	0,15	1,05
30% $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1%БТА+0,2% $\text{Mn}_2\text{SO}_4$	0,01	-	0,12	-	0,5	0,9	1,25	1,25	0,02	1,25

Чем ближе – COOH – группы к азоту, тем сильнее они отталкивают электроны от положительного заряженного азота, увеличивая π - дефицитность, тем меньше способность последнего присоединять ионы водорода и слабее их ингибирующий эффект.

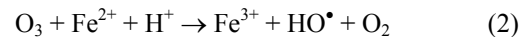
В реакциях с озоном реакционная способность ионизированных форм азолов существенно ниже, чем свободных оснований, за счет их протонирования и увеличения π - дефицитности, что приводит к росту скорости коррозии.

В условиях синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии катализаторов FeSO<sub>4</sub> (рис. 2а) или MnSO<sub>4</sub> (рис.2б) усиливаются катодные процессы. Окисляясь в растворе под действием озона, металлы переменной валентности (МПВ) железо и марганец восстанавливаются на поверхности электрода, ускоряя его растворение. Более активно эти процессы проходят в присутствии MnSO<sub>4</sub>, при этом E<sub>корр</sub> положительнее на ~ 0,4 В, чем с участием FeSO<sub>4</sub> (табл.1) и устанавливается он вблизи области перепассивации стали 12Х18Н10Т, что приводит к росту коррозии и питтингообразованию. Кроме того, E<sub>корр</sub> в реакционной массе синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии MnSO<sub>4</sub> зависит от температуры среды, при изменении ее до 60<sup>0</sup>С потенциал коррозии смещается до 1,25 В (табл.1), тогда как с участием FeSO<sub>4</sub> он остается постоянным. Такое различие можно объяснить, прежде всего, различием на порядок в константах k<sub>298</sub> скорости реакций металлов с озоном. Для Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> в 40%Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - k<sub>298</sub>=4,2·10<sup>4</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [5], тогда как для Mn<sup>2+</sup> → Mn<sup>3+</sup> в 20%Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> k<sub>298</sub>=1,8·10<sup>3</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. В реакциях окисления ионов МПВ озон обычно

участвует одним атомом кислорода [6], поэтому окисление Fe<sup>2+</sup> должно протекать по стехиометрическому уравнению:



Однако, при сопоставимых концентрациях озона и железа (II) в 0,1М растворе серной кислоты стехиометрический коэффициент озона не соответствует уравнению (1) и увеличивается при снижении концентрации Fe<sup>2+</sup> и повышении концентрации озона [6]. В кислых средах окисление МПВ озоном сопровождается образованием гидроксильных радикалов:



что подтверждается следующими экспериментальными данными - увеличением стехиометрии озона при повышении кислотности среды; влиянием ингибиторов на стехиометрию озона.

В процессе окисления концентрация азолов снижается, а недостаточное количество ингибитора приводит к отсутствию непрерывного защитного слоя на поверхности металла, что может провоцировать коррозию и наиболее опасную – локальную, такие как питтинговая и межкристаллитная.

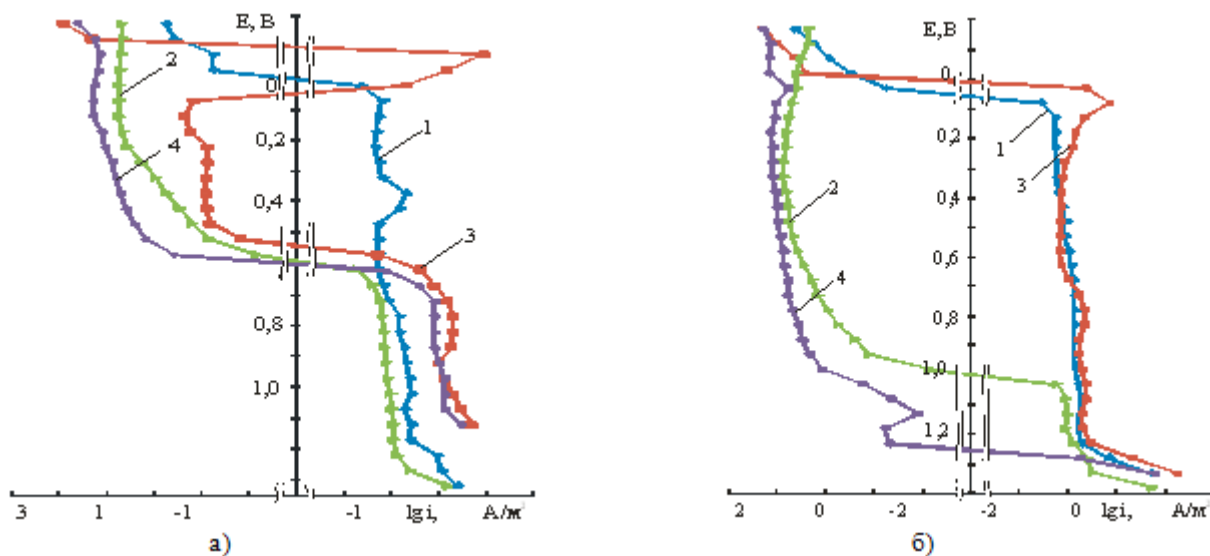


Рис. 2. Поляризационные кривые стали 12Х18Н10Т в реакционных массах синтеза бензотриазол-дикарбоновой кислоты при температурах: 1,2 – 20<sup>0</sup> С; 3,4 - 60<sup>0</sup> С; в присутствии катализаторов а) 0,2% FeSO<sub>4</sub>; б) 0,2% MnSO<sub>4</sub>. 1,3 –аэрированный, 2,4 – озонируемый растворы

В большинстве агрессивных сред межкристаллитная коррозия (МКК) нержавеющей стали протекает при потенциалах их активно-пассивного перехода и наличие «катодной петли» указывает на состояние неустойчивой пассивности стали и склонности ее к МКК. На поляризационных кривых стали 12X18H10T практически на всех этапах процесса окисления, а также при повышении температуры наблюдалось присутствие «катодной петли». Исследования образцов сварных соединений и сенсibilизированных стали 12X18H10T показали, что практически в четыре раза снижается защитное действие БТА по сравнению с основным металлом. Металлографический анализ образцов выявил, что поверхность подвержена коррозии, и она в большей степени сосредоточена на границах зерен и может провоцировать МКК. На данный факт следует обратить внимание при проектировании реакторов озонного синтеза, желательно использовать цельнолитые узлы аппаратов с возможностью их быстрой замены.

Исходя из полученных электрохимических характеристик (табл.1), для снижения риска усиления коррозии в аппарат-окислитель необходимо в воду сначала вводить БТА, потом необходимое количество серной кислоты (до 30%), увеличить температуру до 60°C, ввести катализатор, а затем начать озонирование.

**Выводы.** На основании проведенных исследований установлено, что в реакциях с озоном реакционная способность ионизированных форм азолов существенно ниже, чем свободных оснований, за счет их протонирования и увеличения  $\pi$ -дефицитности, что приводит к росту скорости коррозии. В процессе озонирования, за счет окисления бензозолов снижается их концентрация и концентрация озона, что ослабляет их ингибирующее влияние на коррозионные процессы. Окисленные формы азолов – карбоновые кислоты, являясь дополнительными восстановителями, также способствуют ускорению растворения сталей и сплавов.

В условиях синтеза азолдикарбоновых кислот в присутствии озона можно рекомендовать нержавеющие стали типа 18-10 и в, частности, сталь 12X18H10T для изготовления заменяемых узлов только в реакциях окисления бензотриазола в средах до 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах до t=60°C, где сталь и ее сварные соединения остается стойкими, присутствие «катодной петли» также свидетельствует о склонности к МКК.

#### Л и т е р а т у р а

1. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало // Луганськ: вид. Вісник Східноукраїнського Державного університету.- 2000. – 144 с.

2. Тюпало Н.Ф. Исследование реакций озона с бензозолами / Н.Ф. Тюпало // Докл. АН УССР. – сер. Б. – 1980. - №1. – С. 58-61.
3. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. - М.: Металлургия – 1967. – 780с.
4. Татарченко Г. О. Ингибирующее действие бензимидазола и бензотриазола на коррозию стали 12X18H10T в серной кислоте / Г. О. Татарченко, Н. Ф. Тюпало, В. С.Кузуб, [и др] // Защита металлов – 1992, Т.28. - № 5. – С. 842—845 .
5. Тюпало Н.Ф. Реакции гетаренов с озоном: дисс. докт. хим. наук: 05.17.05 / Тюпало Николай Федорович. – М., 1987. – 212 с.
6. Тюпало Н.Ф. О механизме реакций озона с соединениями металлов переменной валентности / Н.Ф.Тюпало, О.И. Колбасина // Вісник Східноукраїнського Державного університету, Луганськ. -1999. - №4(20). -С.31-35.

#### References

1. Razymovsky S. D. Ozon ta yogo reakcij z alifaticnimi spolukami / S. D. Razymovsky, G. A. Galstjan , N. F. Tjuhalo // Lugansk: izd. Visnik Shidnoukrainskogo Dergavnogo universiteta. - 2000. – 144 s.
2. Tjuhalo N. F. Issledovanie reakcij ozona s benzolami / N. F. Tjuhalo // Dokl. AN USSR. – ser. B. – 1980. - №1. – S. 58-61.
3. Himyshin F.F. Nergaveucshie stali. - M.: Metallurgiya – 1967. – 780s.
4. Tatarchenko G. O. Ingibirujcshee dejstvie benzimidazola i benzotriazola na korroziju stali 12X18H10T v sernoj kislotte / G. O. Tatarchenko, N. F. Tjuhalo, V. S. Kuzub, [I dr] // Zacshita metallov– 1992, V.28. - № 5. – S. 842—845.
5. Tjuhalo N. F. Reakcij getarenov s ozonom: diss. dokt. him. nauk: 05.17.05 / Tjuhalo Nikolaj Fedorovich. – M., 1987. – 212 s.
6. Tjuhalo N. F. O mehanizme reakcij ozona s soedinenijami metallov peremennoj valentnosti / N. F. Tjuhalo, O.I. Kolbasina // Visnik Shidnoukrainskogo Dergavnogo universiteta, Lugaysk. -1999. - №4(20). -S.31-35.

#### Татарченко Г. О., Шаповалова І. М., Бродський О. Л. Електрохімічні характеристики корозії сталі 12X18H10T в процесі синтезу азолдикарбонових кислот

*Вивчена електрохімічна поведінка нержавіючої сталі 12X18H10T в середовищі реакційної маси синтезу азолдикарбонових кислот за участю озону, що змінюється. Виявлене, що окиснені форми азолов – карбонові кислоти, будучи додатковими окиснювачем, також сприяють прискоренню розчинення сталей і сплавів. Використання нержавіючих сталей типу 18-10 можливо тільки в реакціях окиснення бензотриазолу для виготовлення замічних вузлів.*

**Ключові слова:** озон, інгібітор, електрохімічні характеристики, корозія сталей.

#### Tatarchenko G., Shapovalova I, Brodsky A. Electrochemical characteristics of steel corrosion 12X18H10T in the synthesis process of azole-decarboxylic acid

*Electrochemical behavior of stainless steel 12X18H10T was studied in the varying synthesis reaction mass azole-decarboxylic acid with ozone. Revealed that the oxidized forms of azoles (carboxylic acids) are further reducing and*

*also accelerate the dissolution of steels and alloys. Using stainless steel type 18-10 is only possible in oxidation reactions of benzotriazole for additional equipment of chemical production.*

**Keywords:** *ozone, inhibitor, electrochemical characteristics, corrosion of steel.*

**Татарченко Галина Олегівна** – д.т.н., професор, професор кафедри математики, інформатики та фізики, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [tatarchenkogalina@gmail.com](mailto:tatarchenkogalina@gmail.com)

**Шаповалова Ірина Миколаєвна** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин та палива Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [shapovalova\\_in@rambler.ru](mailto:shapovalova_in@rambler.ru)

**Бродський Олександр Львович** – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри математики, інформатики та фізики Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [Brodskyol@i.ua](mailto:Brodskyol@i.ua)

*Рецензент:* **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 01.12.2014