КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ У ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗЧИНАХ

О. О. СМИРНОВ¹, Т. Е. ШЕПІЛЬ¹, В. Ю. КОЗІН¹, А. О. БЄЖЕНКО¹, К. С. РУТКОВСЬКА², О. І. ПИЛИПЕНКО²

¹ Публічне акціонерне товариство "Український інститут з проектування нафтопереробних і нафтохімічних підприємств "УКРНАФТОХІМПРОЕКТ", Харків; ² Національний технічний університет "Харківській політехнічний інститут"

Встановлено, що корозійну активність вольфраматних розчинів обумовлюють фторид-йони і загальна лужність. Визначено оптимальний режим зварювання вуглецевих, хромистих та хромонікелевих сталей. У вихідному вольфраматному розчині максимальну швидкість корозії зафіксовано для зразків вуглецевої сталі ВСтЗсп зі зварними швами. Електрохімічними дослідженнями виявлено, що у вихідному розчині ця сталь за кімнатної температури кородує у пасивному стані, а з підвищенням температури або концентрації компонентів до значень, які відповідають упареному розчину, – в активному. Хромисті та хромонікелеві сталі марок 08Х13, 08Х22Н6Т і 12Х18Н10Т зберігають пасивний стан як у вихідному, так і в упареному розчинах. Пароніти марок ПОН-А, ПОН-Б, ПОН-В і гума ТМКЩ хімічно тривкі, тому придатні для виготовлення прокладок у вихідному розчині Na₂WO₄.

Ключові слова: вольфрамовий концентрат, випарна установка, хромисті та хромонікелеві сталі, корозійна тривкість, поляризаційна залежність.

Вступ. Під час високотемпературної автоклавно-содової переробки вольфрамових концентратів вдається вилучити не менш ніж 10% вольфраму порівняно з технологією спікання шеєліту з карбонатом натрію [1-3]. Вихідною сировиною тут є водна суспензія чорнового вольфрамового концентрату, що надходить зі збагачувального відділення комбінату, і сухого карбонату натрію. Основними хімічними реакціями під час переробки концентрату є взаємодія шеєліту і молібденіту з утворенням відповідно вольфрамату і молібдату натрію. Після розкладання розчин очищають від домішок і упарюють, щоб отримати товарний розчин вольфрамату натрію. Тут його корозійну агресивність визначають йони фтору та загальна лужність. Відомо, що йони фтору, як і інші галогенід-йони [4, 5], є сильними активаторами, які викликають локальне корозійне руйнування металів, схильних до пасивації [6-12]. Небезпечною є також лужність розчину, яка спричиняє корозійне руйнування вуглецевих, низьколегованих, аустенітних нержавких сталей, а також високоміцних мартенситної і феритної структур [13-19]. Найчастіше корозійне розтріскування виникає у зварних з'єднаннях і елементах, які піддаються деформації. Вважають, що вуглецеві і низьколеговані сталі розтріскуються у розчинах з вмістом > 5% NaOH [20-22], причому з підвищенням температури і pH ця схильність зростає [20, 21]. Лужне розтріскування особливо небажане для металів, тривкість яких залежить від збереження пасивного стану. Сталі у таких розчинах розтріскуються у певному інтервалі потенціалів, який відповідає області активно-пасивного стану металу [22]. На поляризаційних залежностях більшості вуглецевих сталей присутні області активно-пасивного і стійкого

Контактна особа: О. І. ПИЛИПЕНКО, e-mail: opilipenko1984@gmail.com

пасивного стану. Тому зварні з'єднання зі сталей, стаціонарні потенціали яких лежать в області активно-пасивного стану, корозійно розтріскуються вже в перші роки експлуатації, а сталей, що кородують у пасивному стані, не розтріскуються впродовж тривалої експлуатації.

Неметалеві матеріали у випарних установках використовують для виготовлення нагрівальних камер, захисних покривів сепараторів, циркуляційних труб, а також прокладних матеріалів. Висока лужність вольфраматних розчинів і фторйони унеможливлюють застосування кислототривких і вуглеграфітових матеріалів, а також емалей [23]. Тому виготовляти прокладки доцільно з м'якої гуми, пароніту і надто дорогого фторопласту. Таким чином, як конструкційні матеріали для випарних установок, які працюють з лужними розчинами, слід вживати вуглецеві, феритні хромисті, аустенітно-феритно леговані і аустенітні сталі, а також пароніт і м'яку гуму.

Мета випроб – дослідити корозійну тривкість металевих і неметалевих матеріалів у вихідних і упарених вольфраматних розчинах, одержаних шляхом автоклавно-содового розкладання шеєлітового концентрату.

Методика випробувань. Досліджували як у промислових, так і штучно приготовлених розчинах (табл. 1).

Вид дооділжони	Хімічний склад середовища, g/l						Τ,	
Вид досліджень	WO4 ²⁻	Mo ²⁺	SiO ₃ ²⁻	F^{-}	CO3 ²⁻	Na ₂ O	°C	
Гравіметричні (вихідний розчин)	18,0	1,3	0,6	0,9	19,4	9,0	145 i 95	
Електрохімічні (упарений)	100,0	7,2	3,2	4,9	109,0	50,0	95 і кімн.	

Таблиця 1. Склад розчинів

Зразки виготовляли з пластин зі сталей ВСтЗсп, 08Х13, 08Х17Т, 15Х25Т, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т. Для дослідження схильності до загальної корозії використовували зразки зварних швів розміром 20×80 mm. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом. Обробляли зразки за стандартною методикою. Для поляризаційних випроб застосовували потенціостат ІРС-РгО з коміркою з розділеним анодним і катодним просторами. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Допоміжним електродом слугував графіт. Поляризаційні залежності одержували, зміщуючи потенціал електрода від стаціонарного у бік позитивних значень. За кожного заданого потенціалу електрод витримували 15 min, після чого реєстрували струм.

Таблиця	2. I	Режим	зварювання	сталей
---------	------	-------	------------	--------

Сталь	Режим
ВСт3сп	Електроди марки УОНИ/13/45, <i>I</i> = 95100 А
08X17T	Електроди марки ЦЛ-9, <i>I</i> = 95100 А
08X22H6T	Електроди марки ЦЛ-11, <i>I</i> = 98103 А
12X18H10T	Неплавкі вольфрамові електроди у захисному середовищі аргону. Присадковий дріт Св-07Х19Н10Б, <i>I</i> = 122…126 А

Для металографічних досліджень використовували мікроскоп МИМ-7 за таких збільшень: у 100 разів – для виявлення мікродефектів, неметалевих включень і визначення розміру зерна; у 270 – щоб встановити структурні складники металу у різних зонах зварного шва. Структуру сталей визначали електролітичним травленням у 10%-му розчині оксалатної кислоти за густини струму 0,1 A·cm⁻² і тривалості електролізу 45 s, а вуглецевих – хімічним травленням у спиртовому розчині нітратної кислоти (табл. 2).

Хімічну тривкість паронітів і гуми оцінювали гравіметричним методом зі збереженням еластичних властивостей, які визначали шляхом згинання зразків.

Експериментальні результати. За результатами аналізу розчинів, одержаними після розкладання вольфрамового концентрату, встановили таке. Агресивність упареного розчину визначають фтор-йони і загальна лужність. Під час упарювання концентрація фторид-йонів, які представлені фторидом натрію, збільшується від 0,9 до 7,7 g/l. Загальна лужність розчину, обумовлена продуктами розкладу концентрату (Na₂WO₄, Na₂MoO₄, Na₂SiO₃) і надлишком карбонату натрію, зростає від 10,1 до \approx 87,2 g/l. Алюмінат-йон у розчині практично відсутній, що пояснюють його майже повним осадженням у вигляді гідроалюмосилікату натрію Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O.

Металографічними дослідженнями зварних швів на сталях ВСт3сп, 08ХІ7Т, 15Х25Т, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т мікро- і макродефектів не виявили. Відсутні різкі переходи від шва до основного металу, підрізи і кратери. Шви мають рівномірну ширину по всій довжині. До травлення в металі шва і в основному (вуглецевій сталі) присутні сульфідні і оксидні включення (бал 1а, ГОСТ 1778-70), а в металі шва і в основному (в легованих сталях) – дисперсні карбідні фази. Середній бал наявності карбідної фази в сталях 08ХІ7Т, 15Х25Т, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т складав 1–2 (ГОСТ 8233-56). У металі шва сталей 08ХІ7Т, 15Х25Т, 08Х22Н6Т, 12Х18Н10Т карбідів менше, ніж в основному металі, і вони невеликі за розміром.

Мікроструктура вуглецевої сталі феритно-перлітна, сталей 08Х17Т і 15Х25Т феритна, 08Х22Н6Т – аустенітно-феритна, 12Х18Н10Т – аустенітна. Вміст фериту у сталі 08Х22Н6Т – до 60%, у сталі 12Х18Н10Т – до 1%. Твердість сталей ВСт3сп – 68 HRB, 15Х25Т – 85 HRB, 08Х22Н6Т – 94 HRB і 12Х18Н10Т – 82 HRB відповідно.

Мікроструктура металу зварного шва сталі ВСт3сп крупнодендритна феритно-перлітна, твердість 78 HRB; сталей 08Х17Т і 15Х25Т – дендритна феритноаустенітна; сталі 08Х22Н6Т – дрібнодендритна аустенітно-феритна. Вміст фериту становив до 20 і 60% відповідно. Твердість металу шва сталі 08Х22Н6Т на три одиниці нижча, ніж основного. Мікроструктура металу зварного шва сталі 12Х18Н10Т дрібнодендритна аустенітна. Вміст фериту до 6%. Межі дендритів вільні від виділень. Твердість металу шва на дві одиниці нижча, ніж основного.

Мікроструктура зони термічного впливу зварних швів сталі ВСт3сп відманштетова, сталей 08Х17Т і 15Х25Т феритна, сталі 08Х22Н6Т феритно-аустенітна, сталі 12Х18Н10Т аустенітна. Тут, крім сталі 12Х18Н10Т, виявили ріст зерна. Вміст фериту в зоні термічного впливу сталі 08Х22Н6Т становив до 60%, 12Х18Н10Т – до 2%. Межі зерен в основному чисті.

Виявили (табл. 3), що у вихідному розчині всі досліджені зразки досить корозійнотривкі. За температури 95°С після 400 h випробувань швидкість корозії становила не більше $3,6\cdot10^{-3}$ mm/year. Зі збільшенням тривалості випробувань до 800 h корозійна тривкість сталей дещо зростала ($\approx 2,1\cdot10^{-3}$ mm/year). З підвищенням температури розчину до 145°С швидкість корозії сталі ВСт3сп помітно (на порядок) збільшується, а сталей 08Х22Н6Т і 08Х17Т майже не змінюється. Корозія всіх використовуваних зразків рівномірна.

51

Сталь	Склад розчину, g/l	<i>T</i> , °C	Глибинний показник корозії $k_h \cdot 10^3$, mm/year, через години					
			100	200	400	800		
ВСт3сп	18 WO ₄ ²⁻ , 1,3 Mo ²⁺ , 0,6 SiO ₃ ²⁻ , 0,9 F ⁻ , 19,4 CO ₃ ²⁻ , 9 Na ₂ O	95	_	_	1,5	1,0		
08X17T		95	_	_	1,6	1,4		
15X25T		95	_	_	0,9	0,7		
08X22H6T		95	—	_	2,2	1,7		
12X18H10T		95	_	_	3,6	2,1		
ВСт3сп		145	17,0	13,0	13,0	-		
08X17T		145	1,7	1,5	1,6	_		
08X22H6T		145	1,9	2,1	2,1	_		

Таблиця 3. Результати корозійних випробувань зразків зварних швів

Результати електрохімічних досліджень ілюструють рис. 1 і 2. Встановили, що вуглецева сталь ВСт3сп у вихідному розчині при кімнатній температурі кородує в пасивному стані (рис. 1*a*, крива *1*). З її підвищенням до 95°С потенціал корозії зміщується на 0,05 V до негативних значень і вона кородує в активному стані (рис. 1*b*, крива *1*). Сталі 08Х13, 08Х22Н6Т і 12Х18Н10Т в цих умовах кородують у пасивному стані як при кімнатній температурі, так і при 95 °С (рис. 1*a* і *b*, криві 2–4).

В упареному розчині потенціал корозії сталі ВСтЗсп зміщується у негативну область до E = -0,55 V і вона кородує в активному стані (рис. 1*c*, крива *I*), а сталі 08X13, 08X22H6T і 12X18H10T – в пасивному (рис. 1*c*, криві 2–4).





Рис. 1. Поляризаційні залежності, отримані у вихідному розчині за кімнатної температури (*a*) та при 95°С (*b*), а також в упареному при 95°С (*c*): *1* – сталь ВСт3сп; 2 – 08Х13; *3* – 08Х22H6T; *4* – 12Х18H10T.



Виявили (рис. 2), що лужність розчину суттєвіше впливає на корозійну тривкість сталі ВСт3сп, ніж йони фтору. Зі збільшенням загальної лужності від 52,5 (яка відповідає упареному розчину) до 87,2 g/l (яка відповідає товарному вольфраматно-содовому розчину) вона зменшується. При цьому потенціал корозії зсувається у негативний бік, протяжність області пасивного стану зменшується, а струм анодного розчинення збільшується приблизно в 5 разів.



Випробувані неметалеві матеріали достатньо тривкі до дії дослідженого середовища (табл. 4). Упарений розчин вольфрамату натрію вже при 95°С агресивніше діє на пароніти. Всі матеріали у заданих умовах випробувань схильні до набухання. При цьому зовнішній вигляд зразків, їх еластичність і колір, а також колір розчину практично не змінилися. Всі використані пароніти у вихідному розчині вольфрамату натрію при 145°С тривкі до корозії, в упареному при 95°С стійка гума ТМКЩ, а пароніти ПОН-А, -Б, -В є обмежено стійкими.

Матеріал	Хімічний склад розчину (див. табл. 1)	<i>T</i> , °C	Середній приріст маси зразків (%) за тривалості випробувань, h				
			24	100	200	300	400
Пароніт ПОН-А		145	-	0,75	-	0,68	1,20
Пароніт ПОН-Б	Вихідний		-	0,99	-	1,43	2,09
Пароніт ПОН-В			-	0,80	-	1,02	1,53
Гума ТМКЩ	Упарений	95	0,82	1,14	1,45	0,55	_
Пароніт ПОН-А			0,47	4,45	5,79	4,95	-
Пароніт ПОН-Б			1,37	3,35	4,35	6,17	-
Пароніт ПОН-В			0,64	3,07	4,09	4,09	_

Таблиця 4. Результати випробувань зразків неметалевих матеріалів

ВИСНОВКИ

Виявлено, що у вихідному розчині найбільше кородують зварні шви з вуглецевої сталі, причому з підвищенням його температури швидкість корозії інтенсивно зростає (1,5·10⁻³ mm/year при 95°C, 13·10⁻³ mm/year при 145°C), а з хромистих і легованої 08X22H6T – однакова як при 95°C, так і при 145°C. Характер корозії всіх досліджених металів рівномірний. Як зварювальні матеріали рекомендовано використовувати: для сталі Вст3сп – електроди марки УОНИ 13/45/18, для 08X17T і 15X25T – марки ЦЛ-9, для сталі 08X22H6T – марки ЦЛ-11. Поляризаційними дослідженнями виявили, що у вихідному розчині вуглецева сталь ВСт3сп за кімнатної температури кородує у пасивному стані. З її підвищенням до

95°С потенціал її корозії зміщується у бік негативних значень і вона кородує в активному стані, як і в упареному розчині. Хромисті і леговані сталі 08Х13, 08Х22Н6Т і 12Х18Н10Т зберігають пасивний стан як у вихідному, так і в упареному розчинах. З підвищенням лужності розчину інтервал потенціалів, які відповідають області пасивного стану сталі ВСт3сп, зменшується, що сприяє зростанню швидкості її корозії. Як прокладний матеріал у вихідному розчині вольфрамату натрію з температурою до 145°С доцільно використовувати пароніт ПОН-А, а у розчинах з температурою до 95°С – гуму ТМКЩ.

РЕЗЮМЕ. Показано, что коррозионную активность упаренных вольфраматных растворов обусловливают фторид-ионы и общая щелочность. Установлен оптимальный режим сварки углеродистых, хромистых и хромоникелевых сталей. В исходном вольфраматном растворе максимальную скорость коррозии зафиксировано для образцов со сварным швом из углеродистой стали ВСт3сп. Электрохимическими исследованиями выявлено, что в исходном растворе эта сталь при комнатной температуре корродирует в пассивном состоянии, а с повышением температуры раствора или концентрации компонентов до значений, соответствующих упаренному раствору, – в активном. Хромистые и хромоникелевые стали 08X13, 08X22H6T и 12X18H10T сохраняют пассивное состояние как в исходном, так и в упаренном растворах. Парониты марок ПОН-А, ПОН-Б, ПОН-В и резину ТМКЩ можно использовать для изготовления прокладок в исходном растворе Na₂WO₄, так как они обладают химической стойкостью.

Ключевые слова: вольфрамовый концентрат, упаривающая установка, хромистые и хромоникелевые стали, коррозионная стойкость, поляризационная зависимость.

SUMMARY. It is established that the corrosion activity of tungsten solutions is conditioned by availability of fluoride ions and by total alkalinity. Metallographic study of welded joints allows us to establish the optimal mode for the carbon, chromium and nickel-chromium steels welding. Corrosion tests of steel specimens with the welded joints show that carbon steel BCT3cn demonstrates a maximum corrosion rate in the initial solution. Electrochemical studies show that the BCT3cn steel immersed into the initial solution corrodes at room temperature in its passive state. A rise in the solution temperature or an increase in the components concentration to the values corresponding to those of evaporated solution cause the steel corrosion in the active state. Chromium and nickel-chromium steels 08X13, 08X22H6T and 12X18H10T maintain their passive state both in the initial and in the evaporated solution. Due to its chemical stability PON-A, PON-B, PON-V paronite and the TMKS rubber can be used for the gaskets manufacture intended for the work in the initial Na₂WO₄ solution.

Keywords: *tungsten concentrate, evaporation plant, chromium and nickel-chromium steels, corrosion resistance, polarization dependence.*

- 1. *Premchand*. Processing of low grade tungsten ore concentrates by hydrometallurgical route with particular reference to India // Bulletin of Mater. Sci. 1996. **19**, № 2. P. 295–312.
- 2. *Martins J. I.* Leaching systems of wolframite and scheelite: a thermodynamic approach // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev. – 2014. – **35**, № 1. – P. 23–43.
- 3. *Martins J. P. and Martins F.* Soda ash leaching of scheelite concentrates: the effect of high concentration of sodium carbonate // Hydrometallurgy. 1997. **46**, № 1–2. P. 191–203.
- The study of inhibiting structural material corrosion in water recycling systems by sodium hydroxide / A. Pilipenko, H. Pancheva, G. Reznichenko, O. Mirgorod, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul // Eastern-Europ. J. of Enterprise Technol. – 2017. – 2, № 1. – P. 21–28.
- Study into the influence of concentration of ions of chlorine and temperature of circulated water on the corrosion carbon steel and cast iron / H. Pancheva, G. Reznichenko, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, A. Pilipenko, V. Loboichenko // Eastern-Europ. J. of Enterprise Technol. – 2017. – 4, № 6. – P. 59–64.
- Zatkalíková V., Markovičová L., and Oravcová M. The effect of fluoride on corrosion behavior of austenitic stainless steel // XIII Int. Scientific Congress Machines. Techologies (Varna, Bulgaria, September, 14–17, 2016). P. 56–59.
- 7. *Dwivedi D., Lepková K., and Becker T.* Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods // RSC Adv. 2017. 7, № 8. P. 4580–4610.

- Singh D. D. N., Ghosh R., and Singh B. K. Fluoride induced corrosion of steel rebars in contact with alkaline solutions, cement slurry and concrete mortars // Corr. Sci. 2002. 44, № 8. P. 1713–1735.
- Macías A. and Escudero M. L. The effect of fluoride on corrosion of reinforcing steel in alkaline solutions // Corr. Sci. – 1994. – 36, № 12. – P. 2169–2180.
- 10. Lot R. T. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media // J. Mater. Environ. Sci. 2013. 4, № 4. P. 448–459.
- Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels
 / H. Li, Z. Jiang, Y. Yang, Y. Cao, Z. Zhang // Int. J. of Minerals Metallurgy and Materials.
 – 2009. 16, № 5. P. 517–524.
- Design of the modified oxide-nickel electrode with improved electrical characteristics
 / A. Sincheskul, H. Pancheva, V. Loboichenko, S. Avina, O. Khrystych, A. Pilipenko //
 Eastern-Europ. J. of Enterprise Technol. 2017. 5, № 6. P. 23–28.
- Pitting corrosion and stress corrosion cracking study in high strength steels in alkaline media / E. Mazario, R. Venegas, P. Herrasti, M. C. Alonso, F. J. Recio // J. of Solid State Electrochemistry. – 2016. – 20, № 4. – P. 1223–1227.
- Effect of temperature on the stress corrosion cracking of 304L austenitic stainless steels in alkaline solution / G. Zhao, L. Chen, Y. Tang, L. He, B. Long, Z. Nie, H. Chen // Mater. Sci. Forum. – 2015. – 809–810. – P. 354–357.
- 15. *Stress* corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution / P. Liang, X. Li, C. Du, X. Chen // Materials & Design. 2009. **30**, № 5. P. 1712–1717.
- 16. *Chen W.* An overview of near-neutral pH stress corrosion cracking in pipelines and mitigation strategies for its initiation and growth // Corrosion. 2016. **72**, № 7. P. 962–977.
- 17. Parkins R. N., Blanchard W. K., and Delanty B. S. Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH // Corrosion. 1994. **50**, № 5. P. 394–408.
- Prawoto Y., Sumeru K., and Wan Nik W. B. Stress corrosion cracking of steel and aluminum in sodium hydroxide: field failure and laboratory test // Adv. in Mater. Sci. and Engng. - 2012. - 2012, Article ID 235028.
- 19. *Rihan R. O. and Nesi[×] S.* Erosion-corrosion of mild steel in hot caustic. Part I: NaOH solution // Corr. Sci. 2006. **48**, № 9. P. 2633–2659.
- 20. Zou J. Y. and Chin D. T. Mechanism of steel corrosion in concentrated NaOH solutions // Electrochimica Acta. – 1987. – **32**, № 12. – P. 1751–1756.
- You Y., Zhang Z., and Ma L. Cracking analysis of 316L stainless steel lining plates in alkaline environments // Engng. Failure Analysis. – 2014. – 39. – P. 34–40.
- 22. Hoar T. P. and Scully J. C. Mechanochemical anodic dissolution of austenitic stainless steel in hot chloride solution at controlled electrode potential // J. of Electrochem. Soc. – 1964. – 111, № 3. – P. 348–352.
- Munger C. G. Corrosion prevention by protective coatings. Natl Assn of Corrosion Engineers, 1999. 520 p.

Одержано 20.03.2019