

В.В. Банник, Н.Г. Банник, О.С. Кабат

Український державний університет науки і технологій

ВПЛИВ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ОБЛАДНАННЯ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Метою даної роботи є дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів (Ст3, 08X13, 12X18H10T) у модельних розчинах (3% NaCl, 3% лимонної кислоти, дистильована вода), визначення впливу складу конструкційного матеріалу на швидкість корозії.

На основі проведеного експерименту можна рекомендувати використання неіржавіючих сталей (08X13, 12X18H10T) для виготовлення обладнання, що контактує з харчовими середовищами.

Ключові слова: корозія неіржавіючих сталей, корозійна стійкість, агресивне середовище, швидкість корозії.

V.V. Bannyk, N.G. Bannyk, O.S. Kabat

RESEARCH ON THE CORROSION RESISTANCE OF STRUCTURAL STEELS IN FOOD ENVIRONMENTS

The purpose of this work is to study the corrosion resistance of structural materials (St3, 08X13, 12X18H10T) in model solutions (3% NaCl, 3% citric acid, distilled water), to determine the effect of the composition of the structural material on the corrosion rate. It is shown that the presence of d-metals (Ni, Cr, etc.) in the composition of steel significantly reduces the amount of corrosion products formed during long-term (7 days) contact of samples with 3% NaCl. In a solution of citric acid and distilled water, samples 08X13, 12X18H10T showed an insignificant rate of corrosion, which characterizes these materials as highly resistant. Corrosion products formed when structural materials come into contact with solutions can dissolve in citric acid solution (clear solutions). In a solution of 3% NaCl and distilled water, insoluble corrosion products are formed.

Based on the experiment, it is possible to recommend the use of stainless steels (08X13, 12X18H10T) for the manufacture of equipment in contact with food environments.

Key words: corrosion of stainless steels, corrosion resistance, aggressive environment, corrosion rate.

Постановка проблеми. Боротьба з корозією – одне з важливих завдань сучасної техніки. Корозія металів – складний процес, який призводить до значних збитків у всіх галузях виробництва і завдає шкоди навколишньому середовищу. При виборі конструкційного матеріалу важливо враховувати всі можливі види корозійних руйнувань: загальну або рівномірну корозію, локальну корозію, корозію під напругою, міжкристалічну корозію, гальванічну корозію, корозійну ерозію та біологічну корозію. Обираючи конструкційний матеріал необхідно знайти баланс між економічною складовою та оптимальною стійкістю до корозії. Обов'язково слід враховувати специфіку агресивного середовища, що контактуватиме з обладнанням при його експлуатації [1].

Особливо гостро постає питання надійного вибору конструкційних матеріалів для обладнання в харчовій і фармацевтичній промисловості [2, 3]. Корозійна стійкість матеріалів для цих промисловостей є вирішальною, оскільки харчові продукти та ліки повинні відповідати високим стандартам чистоти та якості [4].

Неіржавіючі сталі вважаються найкращим конструкційним матеріалом для виготовлення обладнання харчових виробництв. Ці сталі були створені щоб подолати явище корозії. Вони зазвичай містять від 9 до 30 відсотків хрому та різні кількості нікелю, молібдену, міді, сірки, титан, ніобій тощо можуть бути додані для отримання бажаних механічних властивостей і терміну служби [5]. Нержавіючі сталі є стійкими до корозії, але за певних умов матеріали можуть проявляти схильність до різних видів корозійних руйнувань, тому дослідження їх поведінки в контакт з компонентами харчових середовищ є актуальним. Корозія харчового обладнання є критичним фактором при виборі конструкційного матеріалу, а також впливає на довговічність обладнання. Тому розуміння факторів, що впливають на корозію важливо ще на стадії проектування обладнання. Без врахування хімічного складу харчових середовищ, неможливо правильно обрати конструкційний матеріал. В результаті корозійного руйнування таке обладнання вийде з ладу, а харчова продукція буде непридатною для споживання [6].

Сталі марок Ст. 3 та Сталь 20 знайшли широке застосування для виготовлення трубопроводів аміачних та фреонових холодильних машин великої і середньої продуктивності, однак термін служби обладнання до появи наскрізних руйнувань під дією холодильної ропи коливається в межах 0,5–3 роки. Застосування у харчовій промисловості нержавіючих сталей типу 12X18H9T часто не дає нам бажаних результатів, тому що вони піддаються корозійному розтріскуванню [7].

Авторами [8] встановлена підвищена корозійна стійкість неіржавіючої сталі у порівнянні з оцинкованою сталлю. Використання оцинкованої сталі для обладнання для обробки харчових

© В.В. Банник, Н.Г. Банник, О.С. Кабат

продуктів не є вигідним з корозійної та економічної точки зору. Було встановлено, що найагресивнішим середовищем була м'якоть бобів та м'якоть томатів.

Незважаючи на те, що неіржавіючі сталі широко використовуються у якості конструкційного матеріалу обладнання харчових виробництв, за певних умов, в результаті взаємодії з компонентами харчових середовищ, на її поверхні можуть утворюватися продукти корозії.

Постановка завдань. Метою роботи було дослідження швидкості корозії конструкційних сталей (Ст3, 08Х13, 12Х18Н10Т) у модельних розчинах (3% NaCl, 3% лимонної кислоти, дистильована вода), визначення впливу складу конструкційного матеріалу на швидкість корозії.

Наукова частина включає встановлення закономірностей взаємодії харчових середовищ з конструкційними сталями та виявлення можливих обмежень застосування конструкційних матеріалів. Це дасть змогу ще на етапі проектування обладнання, обираючи конструкційний матеріал, знайти баланс між економічною складовою та оптимальною стійкістю до корозії.

Викладення основного матеріалу. Об'єктом дослідження є зразки сталей для випробування: Ст3, 08Х13, 12Х18Н10Т. Зразки розміром 10x10 мм поперед корозійними випробуваннями механічно очищували та знежирювали.

Хімічний склад досліджуваних сталей наведено в таблиці 1.

Табл. 1

Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	Хімічний склад, %							Fe	ДСТУ
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr		
Ст3	0,14– 0,22	–	0,30– 0,60	–	не більше ніж 0,05	–	–	Решта	ДСТУ 2651:2005
08Х13	≤0.08	≤0.8	≤0.8	≤0.6	≤ 0.025	≤0.03	12-14	Решта	ГОСТ 5632-72
12Х18Н10Т	≤0.12	≤0.8	≤2.0	9.00- 11.00	≤0.02	≤0.04	17.0- 19.0	Решта	ГОСТ 5632-72

Основним середовищем більшості харчових виробництв є вода. Для визначення швидкості корозії були вибрані наступні розчини: 3% NaCl, 3% лимонної кислоти, дистильована вода. Зразки витримували у середовищах протягом 7 діб при кімнатній температурі 20°C.

Швидкість корозії металів визначали гравіметричним методом.

Масовий (ваговий) показник корозії, що характеризує втрати металу визначали за формулою, г/(м²·год) [9]:

$$K_M = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau},$$

де m_0 і m_1 – маса зразку, що кородує, відповідно до та після корозії, г;

S – площа поверхні зразку, м²;

τ – тривалість дослідження, години.

Глибинний показник корозії, характеризує зміну товщини зразку δ за одиницю часу при суцільній корозії, мм/рік:

$$П = \frac{\delta}{\tau};$$

Між показниками K_M і $П$ є співвідношення

$$П = \frac{24 \cdot 365 \cdot K_M}{1000 \cdot \rho} = 8.76 \frac{K_M}{\rho},$$

де ρ – густина металу, г/см³.

Бал стійкості визначали по величині глибинного показника корозії.

Корозія – процес фізико-хімічної взаємодії між металом і середовищем, який відбувається мимовільно та призводить до зміни властивостей металу та середовища. Тому зміна зовнішнього вигляду середовища дозволяє оцінити масштаби корозійних руйнувань конструкційного матеріалу.

На рисунку 1 зображено фото пробірок з розчинами 3% NaCl в які занурені зразки. Розчини прозорі та незабарвлені.

Найбільше продуктів корозії накопичилось у розчині, що контактував з Ст3 (Рис.2А). Зміни кольору розчину зі зразком сталі 12Х18Н10Т не відбулось (Рис.2В).

Зразки сталей, які витримані в контакт з 3% NaCl наведені на рис.3. Кількість продуктів корозії, що утворились на поверхні зразка Ст3 є найбільшою (Рис 3А). Незначна кількість продуктів

корозії, що утворилась на поверхні зразка 08X13 дещо змістилась вниз під дією сили тяжіння (Рис.3Б).

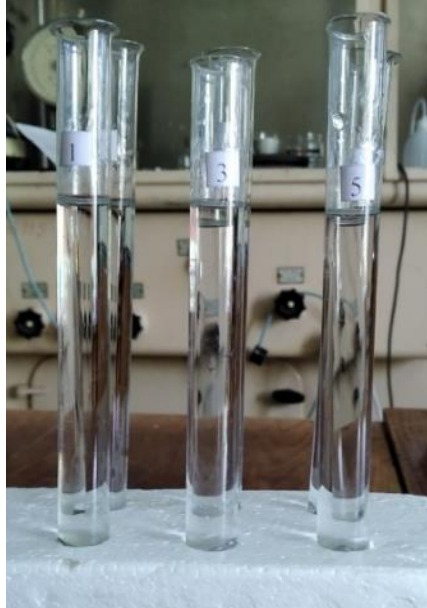


Рис. 1. Вихідний розчин 3% NaCl одразу після занурення в нього зразків сталей.

Через 7 днів (Рис.2) спостерігались значні зміни кольору розчину.

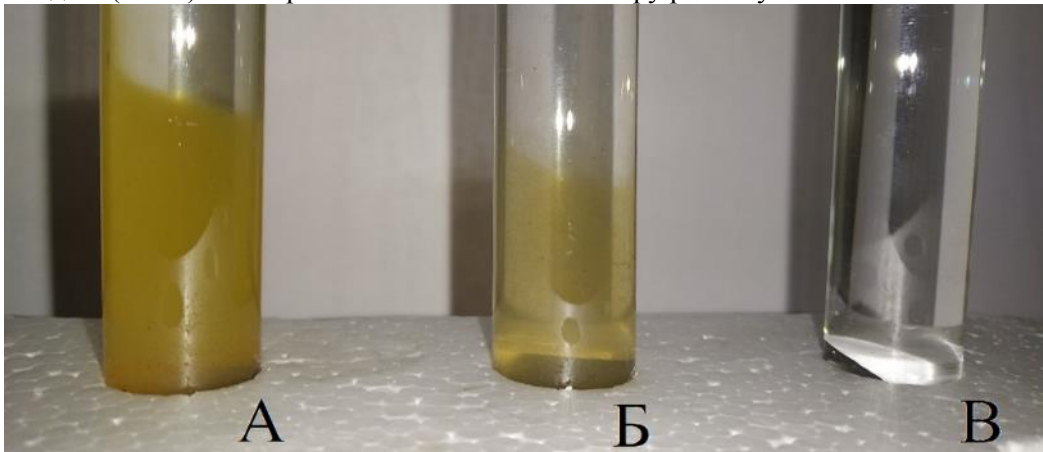


Рис. 2. Зміна розчину 3% NaCl після 7 діб контакту з сталями. А – Ст3, Б – 08X13, В – 12X18Н10Т.

Практично не відбулось утворення продуктів корозії на зразках 12X18Н10Т (рис.3В).

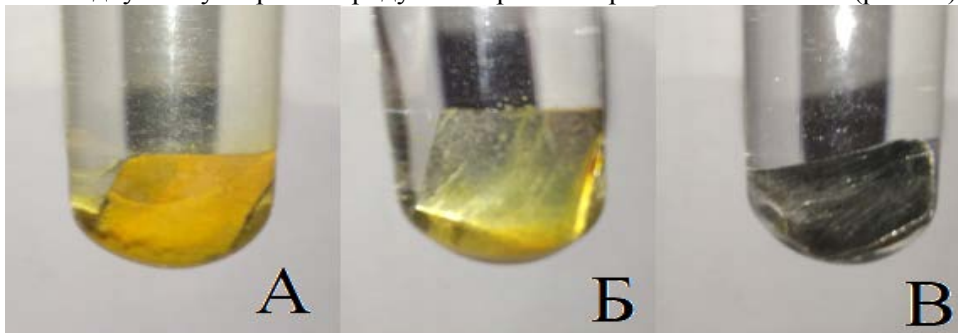


Рис. 3. Зразки сталей після витримки 7 діб у 3% NaCl. А – Ст3, Б – 08X13, В – 12X18Н10Т

Результати розрахунків показників корозії досліджуваних статей в 3% розчині NaCl методом гравіметричного аналізу наведено в таблиці 2.

Як видно з таблиці, швидкість корозії Ст3 найбільша. Майже в 2 рази нижче глибинний показник корозії для 08X13. Практично відсутня корозія для зразка 12X18Н10Т.

Найкращі результати показала неіржавіюча сталь 12X18Н10Т, яка в 3% NaCl кородувала зі швидкістю менше 0,001 мм/рік, що відповідає I групі корозійної стійкості (бал корозійної стійкості

© В.В. Банник, Н.Г. Банник, О.С. Кабат

1) – повністю стійкий. Зразки Ст3 та 08Х13 показали швидкість корозії в діапазоні 0,01-0,05, що відповідає 4 балу стійкості та характеристики стійкості – стійкий. Незважаючи на однаковий бал стійкості, зразки 08Х13 мали у 2 рази менший глибинний показник швидкості корозії.

Табл. 2

Визначення швидкості корозії сталей в 3% NaCl

Матеріал	Km, г/м ² ·год	П, мм/рік	Бал стійкості	Характеристика стійкості
Ст3	0,02691	0,02983	4	Стійкий
08Х13	0,01214	0,01347	4	Стійкий
12Х18Н10Т	0,00066	0,00073	1	Повністю стійкий

Пояснити вищу стійкість 12Х18Н10Т до корозії в 3% NaCl можна тим, що її пасивність обумовлена наявністю міцної пасивної плівки на поверхні металу через наявність у при поверхневому шарі іонів d-металів (Ni, Cr, та ін.). При цьому хлорид-аніони мало впливають на її стабільність, у той час, коли іони жорсткості сприяють її зміцненню [10].

Лимонна кислота часто використовується в харчовій, фармацевтичній та хімічній промисловості. Її розчини можуть бути агресивними до сталей, особливо якщо концентрація кислоти та температура середовища підвищені. Корозія сталей у розчинах лимонної кислоти залежить від типу сталі, умов експлуатації, а також характеристик самого розчину, таких як рН, температура та наявність домішок.

Дослід було проведено і в 3% розчині лимонної кислоти. В результаті експерименту зміна кольору спостерігалась в розчині зі зразком Ст3 (рис.4А). Сталі марок 08Х13 та 12Х18Н10Т не викликали суттєвих змін розчину лимонної кислоти (рис.4Б та 4В відповідно).

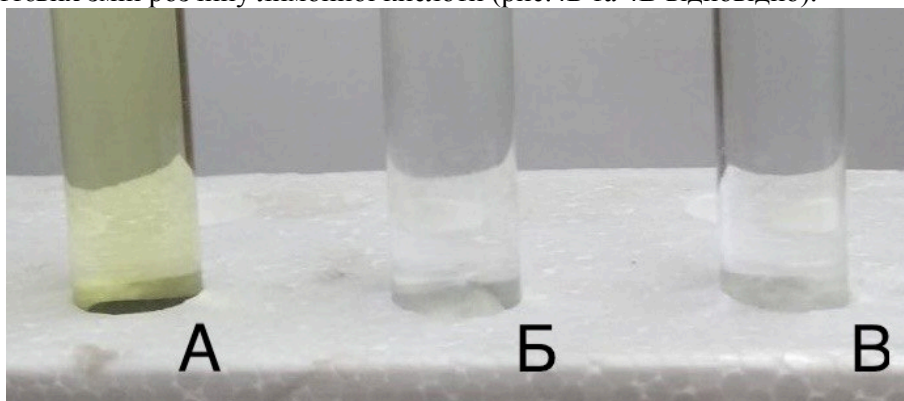


Рис. 4. Зміна розчину 3% лимонної кислоти після 7 діб контакту з сталями. А – Ст3, Б – 08Х13, В – 12Х18Н10Т

Як видно з рисунку 5, найбільше корозії піддається Ст3, за рахунок чого й змінюється колір розчину. При цьому зразки сталей 08Х13 та 12Х18Н10Т не втратили металевого блиску після контакту з розчином лимонної кислоти протягом 7 діб (Рис.5Б та 5В). Для зразка Ст3 характерна втрата металевого блиску.

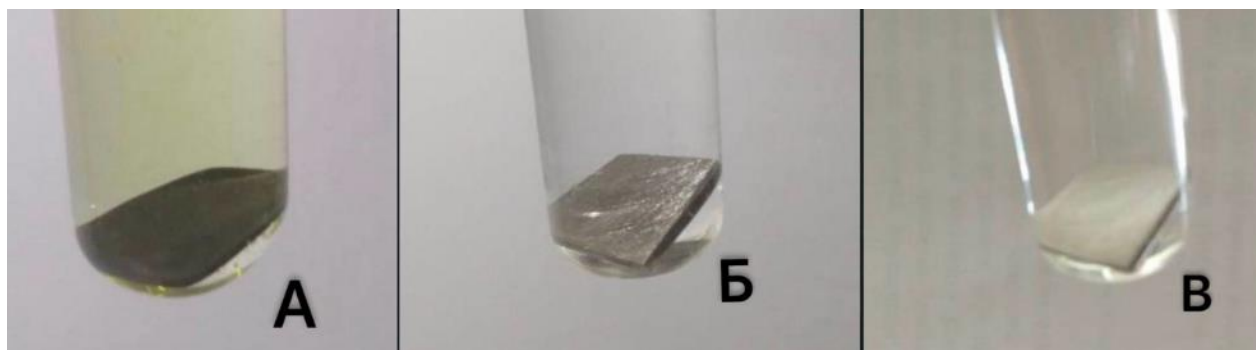


Рис. 5. Зразки сталей після витримки 7 діб у 3% лимонної кислоти. А – Ст3, Б – 08Х13, В – 12Х18Н10Т

Результати розрахунків показників корозії досліджуваних статей в 3% розчині 3% лимонної кислоти методом гравіметричного аналізу наведено в таблиці 2.

Визначення швидкості корозії сталей в 3% розчині лимонної кислоти

Матеріал	Km, г/м ² ·год	П, мм/рік	Бал стійкості	Характеристика стійкості
Ст3	0,87519	0,97046	7	Понижено стійкий
08X13	0,00295	0,00327	2	Підвищено стійкий
12X18H10T	0,00715	0,00792	4	Стійкий

Як видно з таблиці, швидкість корозії Ст3 найбільша. Неіржавіюча сталь 08X13 володіє підвищеною стійкістю в розчині лимонної кислоти, бал стійкості дорівнює 2. Сталь марки 12X18H10T в даному середовищі є стійкою. Бал стійкості 4. Підвищена стійкість зразків неіржавіючих сталей в 3% розчині лимонної кислоти може бути пов'язана утворенням пасивної плівки на поверхні сталі. Встановлено [11], що в присутності розчину лимонної кислоти на поверхні утворюється більш якісна пасивна плівка на поверхні аустенітної нержавіючої сталі. Зазначається можливість використання лимонної кислоти як інгібітора корозії алюмінію [12], що також характеризується можливістю переходу до пасивного стану за рахунок формування на поверхні пасивної захисної плівки.

При контакті дистильованої води з конструкційними сталями зафіксовано зміни агресивного середовища – найбільше продуктів корозії утворилось при котакті зі зразками Ст3 (рис. 6А). На що вказує зміна забарвлення розчину. Менш насичена продуктами корозії дистильована вода після контакту зі зразками 08X13 (Рис. 6Б). Зміни кольору дистильованої води не відбувалось при контакті зі зразками марки 12X18H10T (Рис.6В).

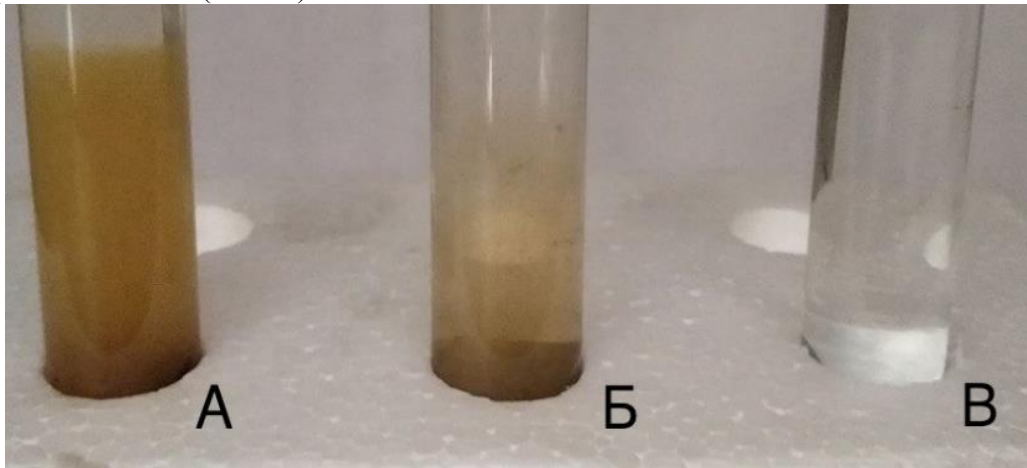


Рис. 6. Зміна розчину дистильованої води після 7 діб контакту з сталями. А – Ст3, Б – 08X13, В – 12X18H10T

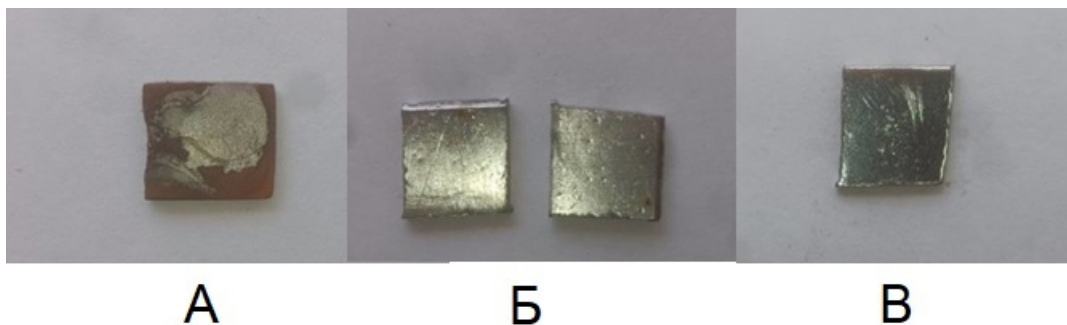


Рис. 7. Зразки сталей після витримки 7 діб у Н₂O. А – Ст3, Б – 08X13, В – 12X18H10T

На поверхні зразків сталі Ст3 після контакту з дистильованою водою спостерігались продукти корозії (Рис. 7А). Зі зразками сталей марок 08X13 та 12X18H10T суттєвих змін не відбувалось (Рис.7Б та 7В). Отримані результати добре узгоджується з результатами гравіметричного методу дослідження швидкості корозії (Табл.3).

Як видно з таблиці 3 зразки марок 08X13 та 12X18H10T характеризуються підвищеною стійкістю та мають бал стійкості 2. Зразки Ст3 мають значно вищий глибинний показник швидкості корозії та є стійкими в дистильованій воді.

Визначення швидкості корозії сталей в дистильованій воді

Матеріал	Km, г/м ² ·год	П, мм/рік	Бал стійкості	Характеристика стійкості
Ст3	0,03901	0,04326	4	Стійкий
08X13	0,00244	0,002707	2	Підвищена стійкість
12X18H10T	0,00444	0,00493	2	Підвищена стійкість

Висновки

В роботі досліджено швидкості корозії конструкційних сталей (Ст3, 08X13, 12X18H10T) у модельних розчинах (3% NaCl, 3% лимонної кислоти, дистильована вода). Встановлено масовий та глибинний показники швидкості корозії даних матеріалів, а також бал стійкості. Встановлено, що корозійна активність агресивного середовища залежить від складу конструкційного матеріалу.

Встановлення закономірностей взаємодії харчових середовищ з конструкційними сталями дозволяє виявити можливі обмеження застосування конструкційних матеріалів.

Об'єктом дослідження є корозійні процеси, що відбуваються під час взаємодії конструкційних матеріалів з агресивними середовищами харчових виробництв. Метою даної роботи є дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів (Ст3, 08X13, 12X18H10T) у модельних розчинах (3% NaCl, 3% лимонної кислоти, дистильована вода), визначення впливу складу конструкційного матеріалу на швидкість корозії.

Встановлено, що наявність d-металів (Ni, Cr, та ін.) у складі сталі значно зменшують кількість продуктів корозії, що утворюються при тривалому (7 діб) контакті зразків з 3% NaCl. В розчині лимонної кислоти та дистильованій воді зразки 08X13, 12X18H10T проявили незначну швидкість корозії, що характеризує ці матеріали як підвищено стійкі. Продукти корозії, що утворюються при контакті конструкційних матеріалів з розчинами, можуть розчинятись в розчині лимонної кислоти (прозорі розчини). В розчині 3% NaCl та дистильованій воді утворюють нерозчинні продукти корозії (в розчині та на поверхні зразка спостерігався осад).

На основі проведеного експерименту можна рекомендувати використання неіржавіючих сталей (08X13, 12X18H10T) для виготовлення обладнання, що контактує з харчовими середовищами.

Список використаних джерел:

1. Jeffrey Ken B. Balangao. Corrosion of Metals: Factors, Types and Prevention Strategies // Journal of Chemical Health Risks. – 2024. – 14(1). – С. 79-87.
2. Сиза, О.І., Савченко О.М., Квашук, Ю.В., Корольов О.О. Вплив продуктів перероблення рослинної сировини на корозійно-електрохімічну поведінку сталі в харчових виробництвах // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4(2). – С. 179-182.
3. Stefano Rossi, Sergio Maria Leso and Massimo Calovi. (2024). Study of the corrosion behavior of stainless steel in food industry // Materials. 2024. – 17(7). – 1617. <https://doi.org/10.3390/ma17071617>
4. Янь Лі Лі, Сон Сян, Хун Тао Цзен, Цзян Пін Ван, Куан Дін Ван. Корозійна поведінка нержавіючої сталі 304L і 316L у розчинах харчової фосфорної кислоти // Прикладна механіка та матеріалознавство. – 2011. – Т.109. – С. 28-31. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.109.28>
5. Dewangan AK, Patel AD, Bhadania AG. Stainless Steel for Dairy and Food Industry: A Review // Journal of Material Sciences & Engineering. – 2015. – 4. – 191. DOI: 10.4172/2169-0022.1000191
6. Ronald H. Schmidt, Daniel J. Erickson, Steven Sims, Philip Wolff. Characteristics of Food Contact Surface Materials: Stainless Steel // Food Protection Trends. – 2012. – Vol. 32, No. 10. – P. 574–584.
7. Сухенко В., Авдєєва Л., Осипенкова І., Куриленко Ю. Захист розсільних систем харчових підприємств із застосуванням екологічних інгібіторів корозії // Інновації та технології в сфері послуг і харчування. – 2022. – № 2 (6). – С. 44-50. : [https://doi.org/10.32782/2708-4949.2\(6\).2022.8](https://doi.org/10.32782/2708-4949.2(6).2022.8)
8. Stanley Udochukwu Ofoegbu; Pearl Ugochi Ofoegbu; Simeon I. Neife; Boniface A, Okorie (2011) Corrosion behaviour of steels in nigerian food processing environments // J. Appl. Sci. Environ. Manage. March. – 2011. – Vol. 15 (1). – 135 – 139.
9. Гречанюк І.М., Гречанюк В.Г. Корозійна та ерозійна стійкість конденсованих з парової фази композиційних матеріалів на основі міді й молібдену // Сучасна електрометалургія. – 2020. – № 1. – С.32-38. <https://doi.org/10.37434/sem2020.01.04>

10. Тамазашвілі А.Т., Мазна Ю. І., Малихіна К.А., Гомеля М. Д. (2013) Оцінка впливу фізико-хімічних факторів на корозійну активність води. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №5/6(65). – С. 15-19.

11. Suwarno* and Handi Muhtadi (2020) The Effect of Citric Acid Concentration on Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel 316 L // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 867. – P.224-228.

12. Дорошенко Т. Ф., Скрипник Ю. Г., Горбань О. О. Перспективність створення ефективних інгібіторів корозії на основі рослинної сировини // Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин: збірник наукових праць / за заг. ред. А. Ф. Попова. – Київ:КНУТД, 2021. –Вип. 3. – С. 45-57.

Рецензент: Алієв Ельчин Бахтияр огли, професор кафедри інжинірингу технічних систем Дніпровського державного аграрно-економічного університету, доктор технічних наук, старший дослідник.