

УДК 621.64:539.4

## ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПОШКОДЖЕНЬ ТРУБОПРОВОДІВ З ЕПОКСИДНИМ ПОКРИТТЯМ НА БУРЯКОЦУКРОВИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

Макаренко В.Д.<sup>1</sup>, Козаченко Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> д.т.н., професор, ВП НУБіП України «Ніжинський агротехнічний інститут», м. Ніжин, Україна

<sup>2</sup> асистент, ВП НУБіП України «Ніжинський агротехнічний інститут», м. Ніжин, Україна

**Анотація:** у статті досліджуються причини корозійних ушкоджень трубопроводів з внутрішнім епоксидним покриттям після довготривалої експлуатації на цукровому підприємстві.

**Ключові слова:** корозія, трубопроводи, епоксидні покриття, бурякоцукрове виробництво, антикорозійні захисні покриття.

**Постановка проблеми.** Відомо [6-8], що на бурякоцукрових виробництвах важливою проблемою являються корозійні пошкодження трубопроводів системи гарячого водопостачання, а також паропроводів, які довготривало експлуатуються у важких температурно-баричних умовах (перепад температури від 20 до 475 °С і тиску від 10 до 80 атм) при знакозмінному гідравлічному навантаженні. Як правило, на цукрових заводах використовують трубопроводи, виготовлені із вуглецевих конструкційних (марки 3, 5, 10, 20) і котельних (марки 10К, 20К, 25К) сталей, які піддаються корозії під впливом хімічно-активного перекачуючого середовища. Для підвищення корозійної стійкості на практиці широко використовуються антикорозійні захисні покриття поверхней труб, зокрема плазмове напилення, газополуменеві, склопластикові, полімерні, металополімерні та інші покриття [4,5,9-12].

В останні роки найбільше застосування знайшли термостійкі покриття, які надійно захищають від інтенсивних корозійних руйнувань обладнання харчових і переробних виробництв, зокрема збірники гарячого водопостачання і трубопроводи. Для таких покриттів використовують алкідні, епоксидні, поліуретанові, кремнійорганічні смоли, наповнені алюмінієм, цинком, діоксидом кремнію та інші [8,11,13-15]. Знаходять також використання склоемалеві покриття [12].

Як свідчить аналіз літератури, найбільш ефективними в економічному і технологічному сенсі являються епоксидні (емалеві) покриття, які мають високу корозійну стійкість у кислих і лужних розчинах в широких інтервалах коливань температур [1,11,12]. Звичайні епоксидні покриття захищають метал від корозії до температури 500-600<sup>0</sup>С, причому ними покривають переважно внутрішні поверхні труб із вуглецевої сталі з вмістом вуглецю до 0.12% [2,3,12].

Із літератури [12,14,15] і практики відомо, що в теперішній час недостатньо повно вивчені причини і механізми корозійних пошкоджень внутрішніх стінок труб, на які нанесені захисні епоксидні покриття, а тому проведення додаткових досліджень має актуальне значення, так як дозволить в майбутньому розробити організаційно-технологічні і технічні заходи стосовно удосконалення як технології нанесення покриття на поверхність труб, так і запропонувати запобіжні профілактичні заходи з контролю стану в процесі довготривалої експлуатації трубопроводних комунікацій на цукрових заводах.

**Мета дослідження** – вивчення причин корозійних ушкоджень трубопроводів з внутрішнім епоксидним покриттям після довготривалої експлуатації на цукровому підприємстві.

**Методика дослідження.** Об'єктом дослідження були наступні матеріали:

1) темплети труб діаметром 150x8.5 мм із сталі 20 з епоксидним покриттям після експлуатації протягом 8 років, вирізані із паропроводу ТЕЦ цукрового заводу з робочим режимом: тиск 20-25 атм, температура 450-475<sup>0</sup>С;

2) продукти корозії (осади) коричнево-чорного кольору, відібрані з поверхні епоксидного покриття труб.

Труби з внутрішнім антикорозійним (епоксидним) покриттям виготовлені відповідно вимог ДБН В.1.2-2.2006 [16] та СНіП ІІ-23-81\* [17]. Внутрішнє покриття складалося із ґрунтовочного шару у вигляді епоксидно-фенольного лаку ЕП-5186 товщиною 0.015-0.020мм і епоксидної порошкової фарби марки ЕП64-1-88 товщиною 0.3-0.5 мм.

Детальний металографічний аналіз структури і геометрії дефектів проводили на повздовжніх і поперечних шліфах. Фазовий рентгеноструктурний аналіз продуктів корозії проводився в Со<sub>α</sub>-випромінюванні. Режим зйомки: U=28кВ, I=10мА. Фазовий склад

визначали методом порівняння значень міжплощинних відстанів  $d$  з табличними значеннями міжплощинних відстаней елементів і сполук. Кількісне відношення між фазами визначали, порівнюючи інтегральні інтенсивності їх дифракційних ліній.

Якісний мікрорентгеноспектральний аналіз проводили по довжинам хвиль рентгенівського випромінювання по програмі QLAN[1]. Три спектрометра одночасно, по заданій програмі, визначали присутність всіх досліджуваних елементів в об'єкті. Кількість імпульсів пропорційно кількості елемента. Крім того, проводили якісний аналіз по енергії рентгенівського випромінювання з допомогою Si-Li детектора "Link" (Великобританія). Результат отримували у вигляді спектра у присутності елементів в досліджуваному об'ємі. Локальність аналізу, в залежності від поставленої задачі, коливається від 3 до 50 мкм.

**Результати досліджень.** Аналіз стану поверхні труб після покриття епоксидними смолами проводився з ціллю оцінки ступеню адгезійного зчеплення поверхні метала з епоксидним покриттям. Разом з тим необхідно відмітити, що у мікротріщині, яка виникає при дробеструйній чи піскоструйній обробках, смола не проникає. Тому при взаємодії з корозійним середовищем, вони можуть негативно вплинути на довговічність і працездатність труб.

Аналіз стану епоксидного покриття на паропроводних трубах після експлуатації протягом 8-ми років проводили на темплетях, вирізаних із нижньої частини труб. Встановлено, що на епоксидному покритті за час експлуатації утворився шар осадків чорного кольору. Із даних рентгеноструктурного аналізу видно, що основною фазою являється карбонат заліза ( $FeCO_3$ ) чи кальція ( $CaCO_3$ ). Ці результати підтверджуються даними мікрорентгеноспектрального аналізу як по довжинах хвиль, так і по енергії рентгенівського.

Після очистки поверхні від осадів було встановлено, що в цілому епоксидне покриття знаходиться у гарному стані. Однак в деяких ділянках темплета спостерігається утворення здуття. Як раз поблизу цих ділянок були виготовлені шліфи, орієнтовані перпендикулярно поверхні стінки труби і покриття. Ланцюжок мікротріщин, знайдений в приповерхневих об'ємах, після піско- чи дробеструйної обробки в процесі експлуатації протягом 8-ми років перетворився в суцільну тріщину, яка відділяє трубу від епоксидного покриття. Крім того, спостерігається утворення сітки нових, більш глибоких, тріщин, а також пор. При великих збільшеннях, з використанням растрової

електронної мікроскопії, видно, що в тріщинах утворилися продукти корозії. Результати хімічного мікрорентгеноспектрального аналізу різних ділянок показали, що в продуктах корозії утримується підвищена концентрація атомів вуглецю, кисню, сірки і кальцію. Наявність сірки в продуктах корозії свідчить про те, що в процесі експлуатації, не дивлячись на відносно низький вміст сірководню в середовищі під епоксидним покриттям, може протікати сульфідна корозія і виділятися атомарний водень. Молізація атомів водню в мікротріщинах, яка супроводжується різким збільшенням питомого об'єму, буде приводити до подальшого відслоювання епоксидного покриття від основного метала і навіть до його окрихчення. Розвинута система тріщин і несучільностей, виникаюча в процесі експлуатації в приповерхневих об'ємах метала труби, може бути результатом значної деформації метала, визваної молізацією атомарного водню.

Протікання корозійних процесів під епоксидним покриттям можна зв'язати також з тим, що епоксидні смоли володіють проникністю транспортуючих водяних парів, вміщуючих водень, сірку, вуглецевий газ, а також кальцій та інше. Внутрішнє капілярне випарування вологи на певному етапі експлуатації трубопровода може привести до утворення природних кальцитів, розклинюючих капіляри. В кінцевому результаті це приведе до утворення тріщин. Виникнення тріщин на всю товщину покриття буде інтенсифікувати локальну корозію, а також корозію вздовж тріщин в металі під покриттям, наводнювання деформованих приповерхневих об'ємів метала і, відповідно, утворення нових тріщин і відшарувань.

Таким чином, встановлено, що в процесі експлуатації трубопровода транспортує середовище проникає через епоксидне покриття і приводить до корозійного ураження контактуючих з покриттям об'ємів металу. Підвищена концентрація у флюїді іонів кальцію може сприяти пришвидшенню пошкодженості епоксидного покриття, утворенню в ньому тріщин. Наявність системи мікротріщин в приповерхневих об'ємах метала труби після піско- чи дробеструйної обробки, їх деформація інтенсифікують процес локальної корозії під покриттям. Причому присутність навіть незначної кількості сірки і водню в середовищі приводить до сульфідної корозії метала, об'єднанню дрібних тріщин і, відповідно, відшаруванню епоксидного покриття.

З урахуванням вищевикладеного, для того щоб епоксидне покриття змогло значно збільшити довговічність труб і ефективно

захистити їх від канавочної корозії, необхідно доопрацювати технологію дробеструйної очистки поверхні труб для запобігання значної деформації і розігріву приповерхневих об'ємів і, відповідно, усунення фазових напружень, які приводять до утворення системи підповерхневих тріщин. Крім того, для усунення можливої локальної корозії поверхневих об'ємів метала труб, контактуючих з покриттям, необхідно, на наш погляд, використовувати спеціальні сталі з підвищеною корозійною стійкістю, в тому числі проти вуглецевокислотної і сульфідної корозії, а також водневого окрихчення.

Результати фазового рентгеноструктурного і ікрорентгеноспектрального аналізу корозійного осаду з поверхні епоксидного покриття труб свідчать про те, що він складається переважно із  $\text{CaCO}_3$  і незначної кількості  $\text{FeS}$  і  $\text{FeCO}_3$ . Хімічний аналіз виявив наявність вуглецю, кальцію, сірки, заліза, кремнія, а також сліди цинку. Суттєвої різниці в складах осадів з труб трубопроводів гарячого водопостачання та паропроводів, працюючих в різних інженерно-технічних і експлуатаційних режимах, не виявлено.

### Висновки

1. На основі фазового рентгеноструктурного і хімічного рентгеноспектрального аналізу встановлено, що осади чорного кольору, які утворилися на поверхні епоксидного покриття після довготривалої експлуатації, крім карбонатів кальцію і заліза, вміщують сульфід  $\text{FeS}$ . Це свідчить про те, що транспортуюче середовище вміщує достатню для утворення сульфідів кількість сірки і водню, що слід враховувати при виборі марки сталі, призначеної для нанесення захисного покриття.

2. Спеціальними локальними методами мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що в процесі експлуатації транспортуюче корозійно-активне середовище проникає через епоксидне покриття, визиваючи корозійне враження приповерхневих об'ємів метала, контактуючих з покриттям.

3. Виявлено утворення одиничних здуттів покриття, які являються, мабуть, наслідком молізації атомарного водню, утвореного в результаті кислотної і сульфідної корозії метала труби під епоксидним покриттям.

4. Для запобігання утворенню мікротріщин в приповерхневих об'ємах метала труб і відповідно корозії під покриттям, необхідно

провести спеціальні дослідження з вивчення впливу дробеструйної обробки поверхні труб на структуру метала і його пошкодженість.

5. Враховуючи, що епоксидне покриття вміщує достатню кількість мікродефектів (типа капілярів), через які може проникати корозійно-активне середовище, необхідно використовувати труби підвищеної корозійної стійкості.

### Список літератури

1. Коррозия. Справочник/Под ред. Л.Л.Шрайера. –М.: Металлургия.- 1982.-632с.
- 2.Лубенский А.П. Влияние анионного состава растворов на охрупчивание углеродистой стали// Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1983. - №9. – С.1-2.
- 3.Крымчева Г.Г., Розенфельд И.М., Везирова В.Р. Влияние углеродов на коррозию и наводороживание конструкционной стали в сероводородсодержащих растворах хлористого натрия и уксусной кислоты// Коррозия и защита в нефтяной промышленности. – 1983. - №1. – С.11-14.
- 4..Василенко И.И., Мелехов О.Д. Коррозионное растрескивание стали. – Киев: Наукова думка. -1997. -265с.
- 5.Калачев Б.А. Водородная хрупкость металлов.–М.: Металлургия. -2009.-216с.
- 6.Литвин И.М. Технология и теххимический контроль свеклосахарного производства. –М.:Пищепромиздат.-1992.-448.
- 7.Гуревич М.С., Федоров П.Д. Теплосиловые свойства сахарных заводов. –Машиностроение. -1992. -379.
- 8.Ставников В.Н., Баранцев В.И. Процессы и аппараты пищевых производств. – М.:Пищевая промышленность. – 1984. – 327.
- 9.Макаренко В.Д., Палий Р.В., Мухин М.Ю. Технологические основы обеспечения эксплуатационной надежности трубопроводов. – М.:ООО”Недра-Бизнесцентр”.-2001.-191с.
- 10.Макаренко В.Д., Грачев С.И., Прохоров Н.Н. и др. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири.- Киев: Наукова думка .-1996.-549с.
- 11.Сухенко Ю.Г., Литвиненко О.А., Сухенко В.Ю. Надійність і довговічність устаткування харчових і перебних виробництв. Підручник. – Київ: НУХТ. -2010. – 547с.

12.Макаренко В.Д., Бутко М.П., Мурашко М.І. і інш. Екологічні аспекти руйнувань агропромислового обладнання. –Київ: Видавничий Центр НУБіП України. -2013.-426с.

13.Migel R., Ruge V. Hydrogen as alloy element//Schw. u schn. – 2011.-№7.-P.250-252.

14.Marvin C.W. Determining the strength of Corroded Pipe. – Materials protection and Performance. -2012.-VII.- №11.-p.38-40.

15.Vasilkovsky O., Rivard A. The effect of hydrogen sulfide in guide oil on fatigue crack growth in pipe line steel//Corrosion.-2013.-V.38.-№1. – P.19-22.

16.ДБН В.1.2-2.2006. Система забезпечення надійності та безпеки будівельних об'єктів.

17.СНиП II-23-81\*. Стальные конструкции. –М.:ФГУП ЦПП. – 90с.

**Аннотация:** в статье исследуются причины коррозионных повреждений трубопроводов с внутренним эпоксидным покрытием после длительной эксплуатации на сахарном предприятии .

**Abstract:** This article investigates the causes corrosion damage pipelines with internal epoxy coating after long-term operation of the sugar plant.

**Ключевые слова:** коррозия, трубопроводы, эпоксидные покрытия, свеклосахарное производство , антикоррозионные покрытия.

**Keywords:** corrosion, pipes , epoxy coating, sugar beet production, corrosion protective coatings

Макаренко В.Д.,

Козаченко Н.В.,

2016