

## КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ ЗВАРНИХ ШВІВ У ЗРІДЖЕНОМУ ВУГЛЕКИСЛОМУ ГАЗІ

Наведені результати дослідження корозійної стійкості зварних швів, сформованих на товстолистовій сталі марки 09Г2С, при дії на них конденсату вторинного пару, який у деякій кількості може знаходитися у зрідженому діоксиді вуглецю. Названі причини корозійного руйнування внутрішньої поверхні резервуара-накопичувача, контактуючої з зазначеним середовищем, визначені величини швидкості корозії і вплив на цей параметр деяких антикорозійних речовин.

*There have been stated the exploration results of the solder junction corrosion-resistance, formed on the thick-sheet steel of the trademark 09G2S, by they are acted with the secondary steam condensate, which may be in the liquefied carbon dioxide. Named the causes of the corrosive ruining of the inner surface of the reservoir-accumulator, that contacts with the said environment, determined the values of the corrosion speed and this parameter influence from some anticorrosive substances.*

При виконанні зварювальних робіт за технологіями *MAG* і *MIG/MAG* використовується вуглекислий газ (діоксид вуглецю). Його отримання ведеться різними способами, у тому числі й абсорбційно-десорбційним, який ґрунтується на виділенні вуглекислого газу з димових газів котельних установок за допомогою абсорбенту – моноетаноламіну  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHNH}_2$  (далі МЕА). Вказаний спосіб передбачає отримання вуглекислого газу спочатку у газоподібному стані, а потім його зрідження і накопичення в спеціалізованих ізотермічних резервуарах для довготермінового зберігання [1 – 3]. Загальний вигляд одної з конструкцій резервуарів-накопичувачів представлений на рис. 1.

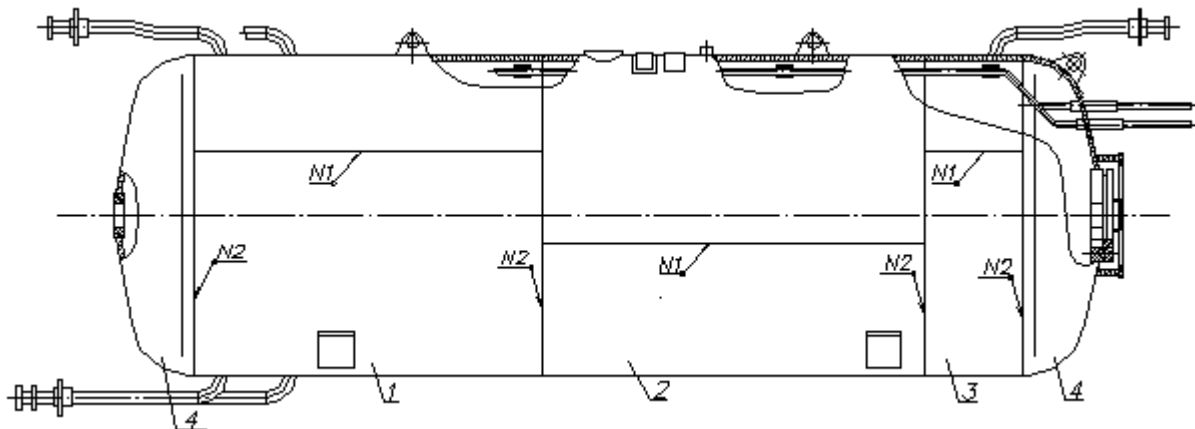


Рис. 1. Конструкція резервуару для зберігання зрідженого вуглекислого газу

Резервуар представляє собою циліндричну ємність, яка складається з трьох обичайок 1 – 3 і двох сферичних днищ 4, з'єднаних між собою зварними стиковими швами № 1 (лінійними) і № 2 (кільцевими). Їх виконання здійснюється, найчастіше, або автоматичним дуговим зварюванням під флюсом, або механізованим дуговим зварюванням з захистом  $\text{CO}_2$ , або з захистом сумішей газів, що складається, наприклад, з аргону та вуглекислого газу. Матеріалом для виготовлення резервуару звичайно служить низьколегована сталь марки 09Г2С товщиною 10 – 12 мм, яка надійно працює в інтервалі температур від – 60 до +475 °С.

В одному з сферичних днищ (на рис. 1 праворуч) є лаз з люком для обстеження внутрішньої частини резервуару і проведення в ньому ремонтних робіт.

Термін служби стаціонарних резервуарів-накопичувачів для зберігання зрідженого вуглекислого газу з зазначеної сталі складає 10 років [4], після чого рішення про продовження його подальшої експлуатації приймаються за результатами проведення технічного огляду та іспитів.

Зупинка експлуатації резервуару здійснюється у випадках, коли [4]:

- має місце витік газу через роз'єдні з'єднання, арматуру, зварні конструкції і т.п.;
- виявляються несправними запобіжні клапани чи виникає розрив мембрани;
- виходить з ладу поплавковий рівнемір вуглекислоти або його показники перевищують 100 %;
- утворюється сухий лід;
- прострочено чергове освідчення;
- є ознаки корозії, з якими неможлива подальша експлуатація.

На жаль, у складі зрідженого вуглекислого газу, як ретельно би його не очищували у вуглекислотній установці від домішок, до резервуару може потрапляти деяка кількість води (води) у складі конденсату

вторинного пару (паро-газової суміші) – звичайно від 0,2 і більше літрів на 1 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> [1, 2]. Ця суміш представляє собою агресивне середовище, тому що поряд з розчиненими у воді газоподібним вуглекислим газом та слабкою вугільною кислотою вона містить 0,3 – 0,5 % розчиненого МЕА [1, 2]. Крім того, при взаємодії вуглекислого газу з моноетаноламіном можливе утворення поліамінів и на їх основі – комплексів хелатного типу із залізом, що збільшує швидкість корозії [5]. У випадку контакту МЕА з киснем (загальна кількість кисню і азоту у складі діоксиду вуглецю до 1,5 %) виникає оксалатна, мурашина і оцтова кислоти, в наслідок чого швидкість корозії особливо вуглецевих сталей значно підвищується [2, 5]. Вони перебувають в розчині у вигляді сильно дисоційованих солей з моноетаноламіном [5]. Крім того, МЕА реагує з CO<sub>2</sub> зі створенням N- (оксипетил) етилендіаміну [5]. При вмісті останньої речовини у розчині МЕА у кількості 4 % корозійна активність МЕА зростає у 3 рази [2].

За цієї причини через деякий час експлуатації резервуару на його внутрішній поверхні створюються ділянки корозійного руйнування. Проведеним візуальним оглядом внутрішньої поверхні резервуару для зберігання зрідженого вуглекислого газу та відповідними інструментальними вимірюваннями (проводилися на Хмельницькому ВАТ «Укрелектроапарат») виявлені корозійні руйнування у вигляді кратерів діаметром до 5 – 7 мм і глибиною до 3 – 5 мм (рис. 2, а).

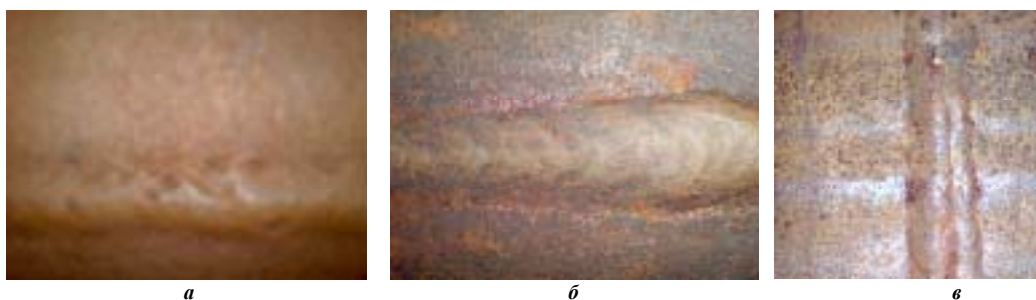


Рис. 2. Ураження зварних швів на внутрішній поверхні резервуара:  
а, б – шви у нижньої частині резервуару; в – шов на боковій стінці резервуару

Огляд показав також, що найбільше корозії піддаються зварні шви та розташовані біля них зони термічного впливу (далі ЗТВ). При цьому, у деяких місцях ширина верхньої частини зварних швів (опуклості) зменшується (рис. 2, б). Основний метал, хоч і менше, але також кородує зі створенням кратерів та інших локальних зон корозії. (рис. 2 б, в). Практично вся поверхня швів і ЗТВ була покрита іржею червоно-коричневого кольору.

Відомо, що захист металу від корозії проводиться різними методами [2, 5-7]. Автори цих та багатьох інших робіт підкреслюють, що найбільш раціональним і надійним шляхом боротьби з корозією є виготовлення апаратів та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів, наприклад, сталі 12Х18Н10Т і титанового сплаву ВТ1-0. Але цей шлях не завжди може бути використаний в силу технічних, технологічних та економічних умов. Тому промислові вироби відповідного призначення часто виготовляють з більш дешевих і доступних матеріалів, які мають достатньо високі технологічні і механічні властивості, з подальшим їх захистом від корозії.

Захист металевих конструкцій може бути досягнутий методами нанесення на їх поверхню різноманітних антикорозійних покриттів та інгібіторів корозії, механічною обробкою поверхні, наприклад, накатуванням роликми, модифікуванням іржі, застосуванням комплексних методів захисту. Але вибір методу і засобу захисту здійснюється, як правило, на основі попереднього визначення впливу середовища на корозійну стійкість матеріалу, конструкції, деталі і т. п.

У даній роботі досліджено корозійну стійкість зварних швів і ЗТВ в середовищах:

- конденсату вторинного пару, відібраного з баку для його збирання (дослідження проведені в ємності на повітрі);
- конденсату, якій у деякій кількості присутній в різних ємностях, призначених для зберігання і транспортування зрідженого та газоподібного вуглекислого газу (у даному випадку в нижній частині 40-літрового стандартного балону, заповненого 25-а кілограмами зрідженого вуглекислого газу);
- газоподібного вуглекислого газу, якій знаходиться у верхній частині того ж балону (для порівняння з іншими варіантами).

Випробування проводили на зразках, виготовлених з листової сталі марки 09Г2С з використанням наступної технології: з листа товщиною 12 мм на установці мікроплазмового різання вирізалися 32 заготовки розміром 80x9x12 мм. Всі заготовки після вирізання відпалювалися для формування рівноважної структури і потім зварювалися між собою попарно з отриманням 16 зразків з кінцевими розмірами 80x18x12.

Зазначені розміри зразків, у тому числі їх ширина (18 мм), були вибрані виходячи з того, щоб вони могли бути завантажені у балон через його горловину.

Зварювання заготовок проводилося стиковим швом дуговим механізованим зварюванням у суміші газів Ar (80 %) і CO<sub>2</sub> (20 %) сталевим обмінним електродним дротом марки Св-08Г2С діаметром 1,2 мм.

Шви формувалися з одного боку заготовок без розроблення крайок після встановлення між ними зазору

у 1,5 мм.

У нижче наведеній табл. 1 наведено хімічний склад зазначеної сталі і зварювального дроту.

Таблиця 1

**Хімічний склад сталі марки 09Г2С і зварювального дроту марки Св-08Г2С**

Матеріал	Компоненти сталі, %							
	С	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P
				Не більше				
Сталь 09Г2С	≤0,12	0,50-0,80	1,30-1,70	0,30	0,30	0,30	0,030	0,035
Дріт Св-08Г2С	≤0,11	0,70-0,95	1,80-2,10	0,20	0,25	0,30	0,025	0,030

Таким чином, готові випробувальні зразки мали практично такий же хімічний склад і товщину, що і метал корпусу вищезазначеного резервуару. Температура навколишнього середовища під час досліджень складала біля 290 К.

Після зварювання поверхні всіх зразків були ретельно очищені металевою щіткою і потім знежирені етиловим спиртом з метою усунення жирових, оксидних та інших забруднень.

Дослідження зразків на корозійну стійкість проводили з використанням 2-х методів:

- випробуваннями з метою визначення часу до появи ознак дії корозії і площі, зайнятої корозійними ураженнями (табл. 2, варіанти 1 – 4);
- більш довготривалими випробуваннями в умовах, наближених до умов експлуатації матеріалу резервуару (табл. 2, варіанти 5 – 8).

Таблиця 2

**Результати випробувань зразків на корозійну стійкість**

Варіант випробування	Спосіб обробки поверхні зразків перед випробуванням	Випробувальне середовище	Ураженість площі поверхні зразків корозією в % при часі їх випробування, год / діб*			
			72 / 3	120 / 5	1128 / 47	1968 / 82
1	Механічне очищення, знежирення	Газ CO <sub>2</sub> у верхній частині балону	10 %	15 %	–	–
2		Конденсат у контакті з повітрям	35 %	90 %	–	–
3	Механічне очищення, знежирення, обробка ПРІ	Газ CO <sub>2</sub> у верхній частині балону	Слідів корозії немає	Слідів корозії немає	–	–
4		Конденсат у контакті з повітрям	Слідів корозії немає	10 %	–	–
5	Механічне очищення, знежирення	Конденсат у нижній частині балону з рідким CO <sub>2</sub>	–	–	90 %	100 %
6	Механічне очищення, знежирення, обробка ПРІ	Конденсат у нижній частині балону з рідким CO <sub>2</sub>	–	–	50 %	75 %
7	Механічне очищення, знежирення, обробка ПРІ, змащення літолом – 24	Конденсат у нижній частині балону з рідким CO <sub>2</sub>	–	–	35 %	65 %
8	Механічне очищення, знежирення, обробка аерозолем Loctite 7800	Конденсат у нижній частині балону з рідким CO <sub>2</sub>	–	–	Слідів корозії немає	Слідів корозії немає

Примітка\* площа контрольованої поверхні кожного зразка з боку зварного шва складає 1440 мм<sup>2</sup>.

На всі випробування за варіантами 1 – 4 використані 4 зразки (по одному на кожний варіант). На поверхню 2-х зразків зволоженням було нанесено тонкий шар перетворювача іржі (далі ПРІ), у склад якого входять (в г/л водного розчину) наступні речовини [8]: ортофосфорна кислота густиною 1,56 г/см<sup>3</sup> – 340; тринатрійфосфат – 7; оксид цинку – 8; біхромат калію – 12; гліцерин – 25; ацетон – 50; вода – 700.

Відповідно до інструкції [8] склад розчину забезпечує ефективне очищення поверхні металу від іржі шляхом її перетворення в первинний, вторинний і третинний фосфат заліза з наступним утворенням на цій поверхні шару (плівки) щільного фосфату цинку. Сушка сформованого шару на зразках проводилася на повітрі протягом 2-х годин до придбання ним темно-сірого коліру.

Два дослідних зразки без покриття (варіанти 1 і 2) і два зразки, покритих шаром ПРІ (варіанти 3 і 4), розташували на 24 години з продовженням терміну їх знаходження до 72 і 120 годин у двох середовищах: перше – газоподібний вуглекислий газ, який є у верхній частині балону зі зрідженим вуглекислим газом (як

підкреслювалося вище для порівняння з результатами випробувань за іншими варіантами), друге – конденсат, відібраний з баку для його збирання.

Після заглиблення зразків у конденсат його для підвищення агресивності розташували на повітрі у контакті з атмосферою, а значить і з киснем, з метою прискореного створення в ньому деякої кількості оксалатної кислоти.

За умовну межу початку дії корозії на зразки нами вибрана поява слідів іржі на 10 % площі їх поверхні. Така кількість іржі нами виявлена:

- через 24 години (під час 1-го огляду) на поверхні зразка, якій знаходився у середовищі конденсату і пройшов до цього лише механічну обробку і знежирення;
- через 72 години (під час 2-го огляду) на поверхні зразка, якій знаходився у середовищі газоподібного CO<sub>2</sub> і пройшов до цього ту ж обробку і знежирення;
- через 120 годин (під час 3-го огляду) на поверхні зразка, якій знаходився у середовищі конденсату і пройшов після механічного очищення і знежирення додаткову обробку ПРІ.

На зразку, якій знаходився у середовищі газоподібного CO<sub>2</sub> і був до того підданий механічному очищенню, знежиренню і додатковій обробці ПРІ, слідів корозії і після 120 годин випробування не виявлено.

Особливості випробування зразків і результати візуального огляду їх поверхні після 72-х, 120-и, 1128-и і 1968-и годин приведені у табл. 2.

Після знаходження у середовищі вуглекислого газу протягом 120 годин зразок, не оброблений ПРІ, кородував на 15 % своєї поверхні. У той же час поверхня такого ж зразка в конденсаті уразилася корозією майже на 90 %. Що до оброблених зразків ПРІ, то вони протягом цього часу показали більш високу корозійну стійкість: при випробуванні у вуглекислому газі сліди корозії на поверхні зразка, як вказано вище, не виявлені, а при випробуванні в конденсаті – сліди корозії були присутні всього на 10 % поверхні зразка (табл. 2).

Випробування зразків, оброблених за варіантами 5 – 8, проводилося більш довгий час у конденсаті, що був присутній у нижній частині балону зі зрідженим вуглекислим газом. Для цього дослідні зразки були промарковані і опущені на дроті через горловину балону на його дно, у балон залили 500 г конденсату, а потім 25 кг зрідженого вуглекислого газу. Цей балон відставили на довгий термін для визначення дії корозії і ефективності використання антикорозійних засобів на поверхню зварних швів і ЗТВ на зразках з сталі марки 09Г2С.

Перед завантаженням у балон зразки, які до того були очищені механічним методом і знежиренням (крім зразків варіанта № 5), піддавалися додатково:

- обробці ПРІ (варіант № 6);
- обробці ПРІ зі змащенням літолом 24 (варіант № 7);
- обробці аерозолем Loctite 7800 (варіант № 8).

Аерозоль Loctite 7800 [9] представляє собою антикорозійну речовину на основі цинку в смолі. Використовується цей аерозоль звичайно для створення тонкої захисної плівки на поверхні сформованих зварних швів, а також біля шовних зон на металевих конструкціях та інших виробках. Рекомендований інтервал робочих температур цього антикорозійного засобу від – 50 до +550 °С, що цілком задовольняє умовам експлуатування резервуара, призначеного для зберігання зрідженого вуглекислого газу.

Як і очікувалося, при довготривалих випробуваннях найбільш високу корозійну стійкість у конденсаті показали зразки (фактично зварні шви і ЗТВ на них), які після очищення були додатково оброблені антикорозійним аерозолем Loctite 7800. За час випробування протягом 1128, а потім і 1968 годин на поверхні всіх 3-х таких зразків слідів корозії не виявлено (табл. 2, рис. 3 а, д).

Результати випробувань свідчать також, що нанесення на зразки перетворювача іржі ПРІ, а також спільно ПРІ та літолу позитивно впливає на їх корозійну стійкість (табл. 2, рис. 3 б, в, та е, ж).

Одночасно випробуваннями встановлено, що площа поверхні зразків, очищених тільки механічним способом і знежиренням, під час знаходження їх у балоні протягом 1128 годин, кородувала (у середньому по всіх зразках) на 90 %, протягом 1968 годин – на 100 % (табл. 2, рис. 3 д, з).

На наш погляд, хімізм процесу утворення іржі на поверхні з вуглецевих сталей у розчинах паро-газової суміші, яка складається з диоксиду вуглецю, води, кислот та деяких інших компонентів, можна представити наступними схематичними рівняннями (де НА – одна з кислот одно- або двохосновних, зазначених вище):

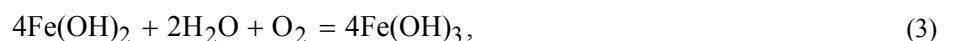




Рис. 3. Видля зразків після їх знаходження у конденсаті зрідженого вуглекислого газу протягом 1228 (а – д) і 1968 (е – з) годин

При утворенні солей кислот (1) можуть утворюватися нерозчинні або комплексні сполуки. В цьому випадку стадія гідролізу (2) не відбувається, а одразу утворюються нерозчинні продукти корозії. Утворення гідроксидів (3) та частково гідратованих оксидів (4) заліза підтверджується візуальними спостереженнями резервуарів для зберігання  $\text{CO}_2$ .

Одним з важливих параметрів оцінки здатності будь-якого матеріалу протидіяти дії корозії є швидкість корозії, яку можливо визначати через відношення площі, ураженої корозією, до часу випробування. Розрахунки цього параметра, виконані за даними табл. 2, показали, що найбільш агресивним середовищем для досліджуваних зразків є конденсат вторинного пару і, особливо тоді, коли він має можливість контактувати з киснем (рис. 4).

Дійсно, середня швидкість корозії площі поверхні кожного зразка з сталі 09Г2С в названому середовищі (випробування за варіантом № 2), складає  $10,8 \text{ мм}^2$  в годину, що складає 0,75 % площі його поверхні, у той час як її значення для зразків у всіх інших середовищах значно нижче (колювання швидкості від 0 до  $1,8 \text{ мм}^2$  в годину – від 0 до 0,12 % площі поверхні зразка). Тому при отриманні вуглекислого газу необхідно передбачати заходи, які виключають (або зменшують до мінімуму) попадання конденсату вторинного пару, а значить моноетаноламіну, у склад цього газу.

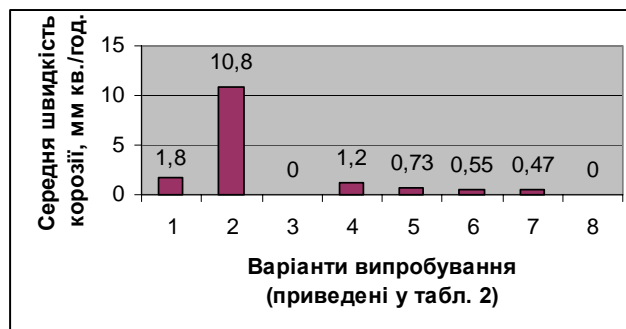


Рис. 4. Швидкість корозії поверхні досліджуваних зразків у середовищі вуглекислого газу

## Висновки

1. Визначено швидкість корозії поверхні зварених виробів з сталі 09Г2С у зрідженому вуглекислому газі і присутньому в ньому у вигляді домішки конденсаті вторинного пару.
2. Обробка зварних швів перетворювачем іржі ПРІ та аерозолем Loctite 7800 підвищує корозійну стійкість зварних швів у ємностях, які використовуються для зберігання зрідженого вуглекислого газу.

## Література

1. Герман С.И., Кулакова Г.Н. Сварка в среде углекислого газа. Харьков, Харьковское книжное изд-во, 1963. – 136 с.
2. Пименова Т.Ф. Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. – М.: Легк. и пищев. пром-сть, 1987. – 208 с.
3. Потапьевский А.Г. Сварка в углекислом газе. – М.: Машиностроение, 1984. – 81 с.
4. Робоча інструкція оператора по виготовленню зрідженого вуглекислого газу на ВАТ «Укрелектроапарат».
5. Широкова Г.С. Современные способы очистки углеводородных газов. Проблемы перехода на новые типы поглотителей // <http://www.gazsertec.ru/articles/article6/>
6. Борьба с коррозией в аминовых системах / С.Н. Широков («Газсертэк»), В.А. Емелькина, М.С. Алимова, Е.А. Мировская («ВНИИНЕФТЕМАШ»), В.И. Гераськин («ГСЗП») // <http://www.gazsertec.ru/articles/article7/>
7. Коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных материалов и их сварных соединений в средах моноэтаноломиновой очистки в производстве аммиака / Качанов В., Данилов Ю., Шепиль Т., Гвоздикова В., Кабашный А., Козин В., Ивануна С // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Львів, 2008, № 7, С. 882-887.
8. Інструкція з використання перетворювача іржі ПРІ.

9. Інструкція з використання аерозолю Loctite 7800.

Надійшла 16.1.2009 р.