

УДК 620.193.3

Коррозионное обследование водооборотной системы охлаждения термопластавтоматов

Н.Г. Ануфриев и Ю.А. Кузенков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д.31/4,
E-mail: anufrievng@mail.ru*

Аннотация

Системы охлаждения (СО) используются на предприятиях различных отраслей промышленности. Зачастую, они представляют собой конструкцию из разных металлов, которые подвергаются контактной коррозии, и по этой причине алюминиевые сплавы, применяемые в СО, могут потерять свою коррозионную стойкость. В связи с этим, важно проводить своевременное обследование СО. В данной работе была изучена система водооборотного охлаждения термопластавтоматов швейцарской компании Netstal Maschinen AG PetLine. Проводилось определение причин, характера и скорости коррозии СО путём визуального обследования, ознакомления с историей эксплуатации СО, рекомендациями сервисных организаций, проведенными противокоррозионными мероприятиями и выявленными повреждениями. Определялась эффективность использовавшегося ингибитора по отношению к алюминию, меди и стали, из которых состоит конструкция СО, с использованием методов поляризационного сопротивления и микроскопии. Показано, что основной причиной повышенных скоростей коррозии деталей СО является высокое содержание кислорода и ионов меди в используемой воде. При этом кратковременное повышение температуры в системе может приводить к значительному ускорению скоростей коррозии алюминия и меди, тогда как используемый ингибитор коррозии, в первую очередь, предназначен для снижения скорости коррозии стальных деталей СО.

Ключевые слова: *коррозия, системы водяного охлаждения, алюминий, ингибиторы коррозии, метод линейного поляризационного сопротивления*

Поступила в редакцию 5.02.2024 г.; После доработки 07.02.2024 г.; Принята к публикации 7.02.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-75-86](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-75-86)

Введение

Системы охлаждения (СО) широко применяются на предприятиях чёрной и цветной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной промышленности, нефтепереработки и нефтехимии, тепловых и атомных электростанциях, компрессорных станциях [1], воздушном, морском и наземном транспорте,

компьютерных системах, в коммунальном хозяйстве и в быту. В качестве конструкционного материала СО часто используются алюминиевые сплавы, которые обладают рядом ценных свойств – высокими значениями удельной прочности и пластичности, тепло- и электропроводности, отражательной способностью, способностью подвергаться химической и электрохимической обработкам.

Относительно высокая коррозионная стойкость алюминия характерна только для чистого алюминия и его сплавов с небольшим содержанием легирующих элементов [2, 3]. Подавляющая же часть сплавов алюминия подвержена, преимущественно, питтинговой коррозии как в атмосферных условиях, так и в водных средах [3]. Наибольшее влияние на коррозию алюминия в воде оказывают такие факторы, как жёсткость воды (присутствие в воде комплексов солей карбонатов, сульфатов и хлоридов), рН, насыщение кислородом, скорость движения воды и температура [4–6]. Наиболее заметный эффект оказывает наличие в воде солей тяжелых металлов и особенно меди [2]. Содержания 0,10 мг/л меди в дистиллированной воде вполне достаточно, чтобы вызвать появление питтинга на алюминии. При совместном присутствии карбонатов и хлоридов коррозионные потери увеличиваются уже при содержании ионов меди 0,06 мг/л [3]. В связи с этим, проблема защиты от коррозии СО из алюминиевых сплавов и других конструкционных материалов весьма актуальна.

При длительном использовании СО на поверхности металлов образуются продукты коррозии и соли жесткости, что резко ухудшают теплообмен [7, 8]. Образование этих осадков инициирует возникновение локальных форм коррозии и ускоряет их дальнейшее развитие. Для обеспечения долгосрочной работоспособности СО необходимо проведение их коррозионного обследования, выявление причин возникновения разрушений и принятие решения о необходимости удаления отложений в системах путем химико-технологической или иной обработки металлических поверхностей оборудования СО, контактирующих с теплоносителями, эффективности ингибиторов коррозии, замене теплоносителя и других мероприятий.

Многообразии факторов, влияющих на развитие коррозии, не позволяет рассчитывать на существование какого-то единственного универсального метода, применяя который можно дать прогноз целостности трубопровода или оборудования и оценить эффективность проводимых мероприятий. Однако неразрушающие методы исследований, несомненно, всегда будут в приоритете для уже действующих СО на предприятиях. Среди них можно выделить методы измерения скорости коррозии и её изменений во времени с использованием датчиков, размещенных в среде, движущейся по трубопроводу: электрического сопротивления (ER-датчики), датчики линейного поляризационного сопротивления (LPR датчики) [9–11].

Целью данной работы были определение причин, характера и скорости коррозии основных конструкционных материалов системы охлаждения литейных машин швейцарской компании Netstal Maschinen AG PetLine, оценка

эффективности ингибиторной защиты в производственных условиях.

Методика эксперимента

Визуальный осмотр СО инжекционно-литьевых машин швейцарской компании Netstal Maschinen AG PetLine проводили при температуре воздуха +20°C в цеховых условиях, комбинированном (дневном и искусственном) освещении. В ходе осмотра осуществляли фотосъёмку с использованием фотоаппарата марки Olympus C-765Ultra Zoom. Анализировались история эксплуатации, рекомендации сервисных организаций, проведенные противокоррозионные мероприятия и выявленные повреждения.

Для высокочувствительного анализа водной среды, используемой в СО, применялся метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Пределы обнаружения элементов от 10^{-9} до 10^{-12} г/мл. Электропроводность водных сред определялась с помощью портативного кондуктометра «Эксперт-002».

Состав поверхности алюминиевых втулок СО изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (CAMEBAX SX50, France), энергия электронного пучка – 15 кВ, размер анализируемого пятна на образце – 50×50 мкм², глубина анализа поверхности 1 мкм. Также с помощью этого прибора проводили электронномикроскопическое исследование (кратность увеличения $\times 800$) поверхностей.

Определение величин показателя равномерной коррозии алюминия марки 6070, система Al–Mg–Si (основной материал СО), стали Ст20 (охлаждаемые пресс-формы, крепёж) и меди М0 (теплообменники) проводилось методом линейного поляризационного сопротивления (ЛПС) [12]. Подготовка датчиков ЛПС приведена в [9]. Датчики ДТФ-3 подключались к автоматическому универсальному коррозиметру «Эксперт-004» для измерений величин показателя равномерной коррозии с периодичностью 10–15 мин и полностью погружались в цеховых условиях в ёмкость из нержавеющей стали с оборотной водой объемом 20 м³ (ОЖ №1, температура $\pm 10^\circ\text{C}$), содержащей ингибитор, рекомендованный ранее предприятию. В эту же ёмкость погружались образцы для визуальной и микроскопической оценки характера коррозии, имеющие размеры $25 \times 50 \times 1$ мм (по 3 шт. из каждого материала). Удаление продуктов коррозии материалов по окончании испытаний проводили в соответствии с [13].

Результаты и их обсуждение

Результаты обследования системы охлаждения литьевых машин

Установка оборотного водяного охлаждения эксплуатировалась к моменту осмотра на данном предприятии около 10 лет. Она содержала теплоизолированную ёмкость из нержавеющей стали с неплотной крышкой, имеющей объем около 20 м³, температура воды в ней составляла 10°C, расход воды – около 70 м³/ч. Установка служит для охлаждения 4-х литьевых машин.

Оборудование деаэрации не установлено, система является открытой. Наибольшей коррозии в процессе эксплуатации подвергаются алюминиевые втулки, которые периодически заменялись ввиду сквозной коррозии. После 8 лет эксплуатации, была произведена промывка системы охлаждения щелочным составом “GROTANOL”, промывка водой и замена воды в СО с добавлением ингибитора на основе молибдата и нитрита/нитрата натрия в концентрации 9 г/л. Через 2 года после этого был произведен осмотр СО и анализ ингибитора в СО. Было обнаружено, что большая часть поверхности алюминиевых втулок (Рисунок 1) покрыта толстым слоем белых продуктов коррозии (местами – с зеленоватым оттенком).



Рисунок 1. Внешний вид алюминиевых втулок литейных машин после 2-х лет эксплуатации.

На рисунке 2а представлены микрофотографии поверхности алюминиевых втулок. На отдельных участках их поверхности обнаружены красноватые пятна размерами около 5–15 мм. Вероятно, они представляют собой осадок меди в виде тонкого покрытия, сформировавшегося путем её осаждения (цементации) из водного теплоносителя на участках алюминиевого сплава, корродирующих с наибольшей скоростью. В белом осадке продуктов коррозии, который представляет собой, вероятно, гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), видны мелкие темно-бурые пятна включений. После механического удаления слоя продуктов коррозии на данном участке обнаружено множество мелких питтингов (Рисунок 2б), на дне которых также виден красноватый и чёрный налёт, вероятно, соединений меди и железа вследствие протекания интенсивной коррозии алюминия в контакте с медью.

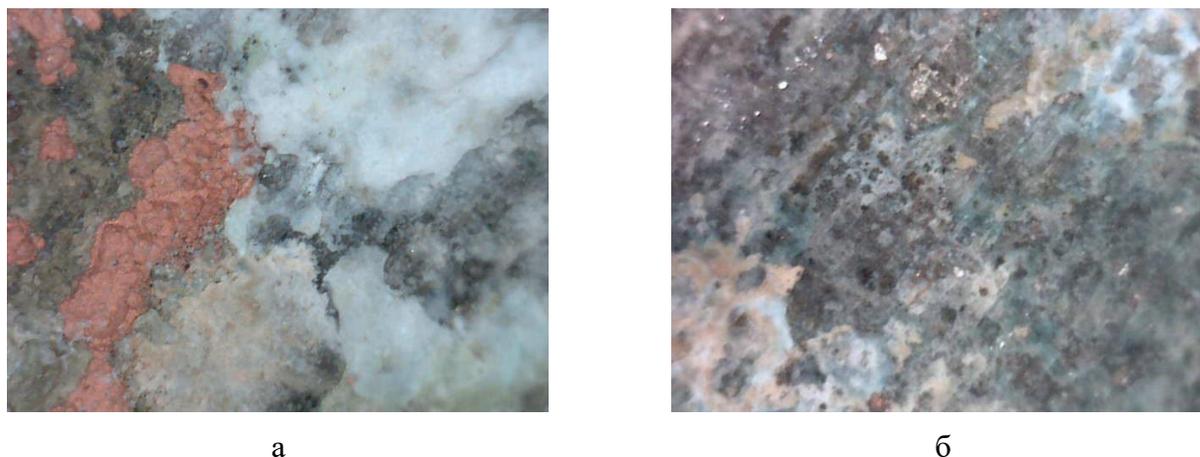
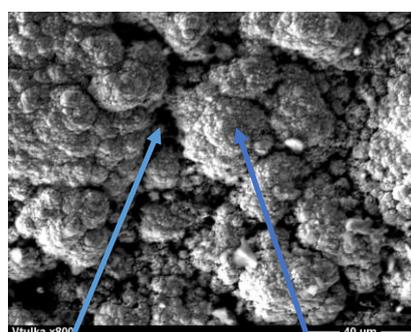


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности алюминиевой втулки литейных машин до (а) и после (б) удаления продуктов коррозии (x 20).

Анализ состава продуктов коррозии втулок СО.

Анализ красноватых пятен на поверхности алюминиевых втулок методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) показал, что они состоят практически из чистой металлической меди (на глубину до 1 мкм), образовавшейся путем контактного осаждения её ионов из водного теплоносителя. Осадок меди образуется в виде дендритов, что характерно для процесса цементации (Рисунок 3). В продуктах коррозии в порах медной пленки также содержатся соединения алюминия, кальция, магния, очевидно, в виде гидроксидов, сульфатов, карбонатов и фосфатов. Медь в водном теплоносителе накапливается в результате коррозии медных трубок теплообменников, а также растворения соединений меди, содержащихся в виде малорастворимых осадков на всей поверхности оборудования системы охлаждения. Анализ методом РСМ показал, что толстый слой белых продуктов коррозии, покрывающий большую часть поверхности втулок, состоит практически из чистого гидроксида алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также примесей (менее 0,1%) меди, магния, силикатов, фосфатов и сульфатов (анионы соосаждаются с продуктами коррозии из охлаждающей воды).



Участок анализа поры

Участок анализа медного пятна

Рисунок 3. Электронные микрофотографии медных отложений на поверхности алюминиевых втулок (x800)

Физико-химический анализ водных сред СО литевых машин

По результатам анализа, общая жесткость оборотной воды ОЖ №1 – 1,3 мг-экв, подпиточной воды ОЖ №2 – 0,36 мг-экв, рН – 7,6 и 6,9 соответственно, что удовлетворяет требованиям производителя оборудования (1,43 ÷ 3,03 мг-экв), оба типа воды относятся к мягкой. Удельная электропроводность (УЭП) подпиточной воды ОЖ №2 составляла 572 мкСм/см. Это значение более чем в 100 раз выше, чем у дистиллированной воды, вследствие большего содержания. УЭП оборотной воды ОЖ №1, в свою очередь, была примерно в 2 раза больше, чем УЭП ОЖ №2, вследствие добавления ингибитора, содержащего большие концентрации молибдата и нитрита/нитрата натрия. Повышение концентрации растворимых солей в оборотной воде приводит к увеличению электропроводности воды и активизации коррозионных процессов, причём в мягкой воде, содержащей растворенный кислород, коррозия стали и алюминия значительно выше, чем в жёсткой воде аналогичной минерализации, что вызвано меньшей буферной ёмкостью мягких вод. Показатель УЭП оборотной воды производителем литевых машин не установлен, однако, при периодической корректировке оборотной воды ингибитором в ней будут накапливаться соединения натрия, карбонаты из воздуха, нитраты, что будет повышать электропроводность и коррозионную агрессивность воды и снижать эффективность ингибитора.

Содержание растворенного кислорода в оборотной воде установлено производителем <0,1 мг/л, однако, в ОЖ №1 она составляет 7,7 мг/л, в ОЖ №2 – 5,5 мг/л, что практически соответствует нахождению в условиях постоянного контакта с воздухом. Содержание серы в ОЖ №1 и 2 в пересчете на сульфаты было менее 92 мг/л, что не превышает требования производителя – до 100 мг/л. Содержание хлоридов было сравнительно мало, и составляло 7,1 для ОЖ №1 и 2,7 мг/л для ОЖ №2.

Содержание меди в подпиточной воде ОЖ №2 было мало и составляло 0,0071 мг/л, что вполне удовлетворяет требованиям. В ОЖ №1 в результате коррозии медных теплообменников концентрация меди значительно выше и составляет 0,67 мг/л. Это в несколько раз превышает минимальные значения, при которых наблюдается питтинговая коррозия алюминиевых сплавов [3].

Определение характера и скорости коррозии конструкционных материалов СО литевых машин

Зависимости показателя равномерной коррозии (K_p) алюминия, стали и меди от времени выдержки в подпиточной воде ОЖ №2 (без ингибитора) при 20°C, полученные методом ЛПС, представлены на рисунке 4. Наиболее высока скорость коррозии стали Ст20, которая увеличивается от 15 мкм/год в начале испытаний до 250–450 мкм/год через 80–100 ч. При этом в воде накапливаются продукты коррозии железа, раствор приобретает желто-бурый цвет. С заметной скоростью протекает также коррозия меди (10–25 мкм/год). Алюминий в начале испытаний практически не корродирует, однако после 60 ч выдержки наблюдается значительное возрастание скорости его коррозии (до 60 мкм/год) в результате

накопления продуктов коррозии меди и железа в растворе и на поверхности алюминиевых образцов. Средние $K_{п}$ за 100 ч испытаний составили (в мкм/год): Ст20 – 102,2; меди – 7,2; алюминия – 9,2.

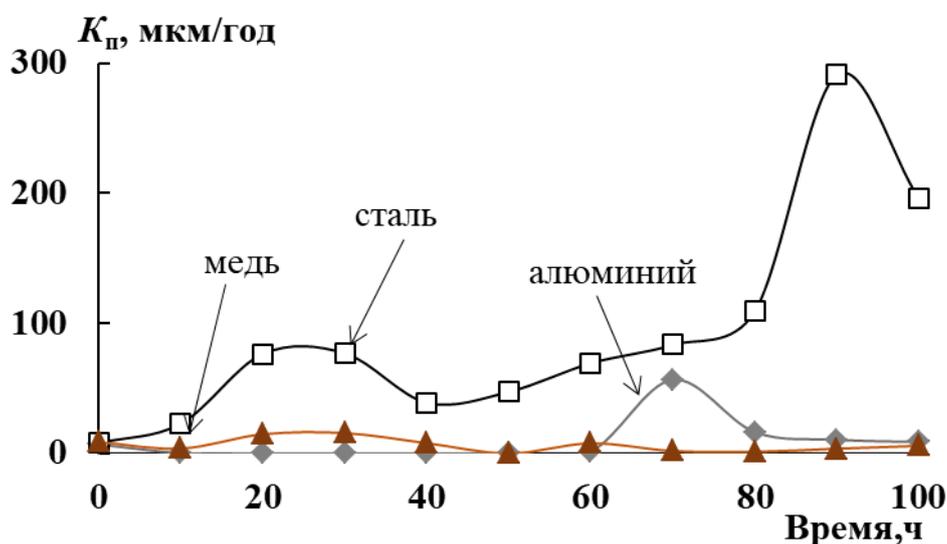


Рисунок 4. Зависимости $K_{п}$ алюминия, стали и меди от времени выдержки в подпиточной воде ОЖ №2 (без ингибитора) при 20°C

Зависимости скорости коррозии ($K_{п}$) материалов СО в ёмкости с оборотной водой ОЖ №1 (в присутствии ингибитора) при 10°C, полученные в цеховых условиях методом ЛПС, приведены на рисунке 5. В первые минуты $K_{п}$ алюминия и меди составляют более 100 мкм/год, поскольку коррозионные процессы протекают на свежеполированных поверхностях с тонкими оксидными пленками в условиях высокой скорости потока воды и интенсивной аэрации. По истечении 80 мин скорости коррозии существенно снижаются и стабилизируются. Сталь Ст20 находится в пассивном состоянии благодаря защите ингибитором, содержащем нитрит и молибдат. Её скорость коррозии составляет 2–3 мкм/год. Средние $K_{п}$ при кратковременных испытаниях методом ЛПС за 130 мин составили (мкм/год): алюминия – 34,3; Ст20 – 3,2; меди – 27,4.

В таблице 1 показан внешний вид и микрофотографии образцов-свидетелей после испытаний в течение 360 ч при 10°C в ёмкости с оборотной водой ОЖ №1 в цеховых условиях. На поверхности алюминия наблюдаются многочисленные мелкие питтинги (0,1–0,3 мм), видны белые хлопья продуктов коррозии алюминия, а также отдельные включения соединений светло-синего цвета и металлической меди красноватого оттенка. На стальных образцах – питтинги и пятна продуктов коррозии железа красно-бурого цвета. Медные образцы в результате коррозии потеряли блеск, также наблюдаются мелкие питтинги, коррозия пятнами.

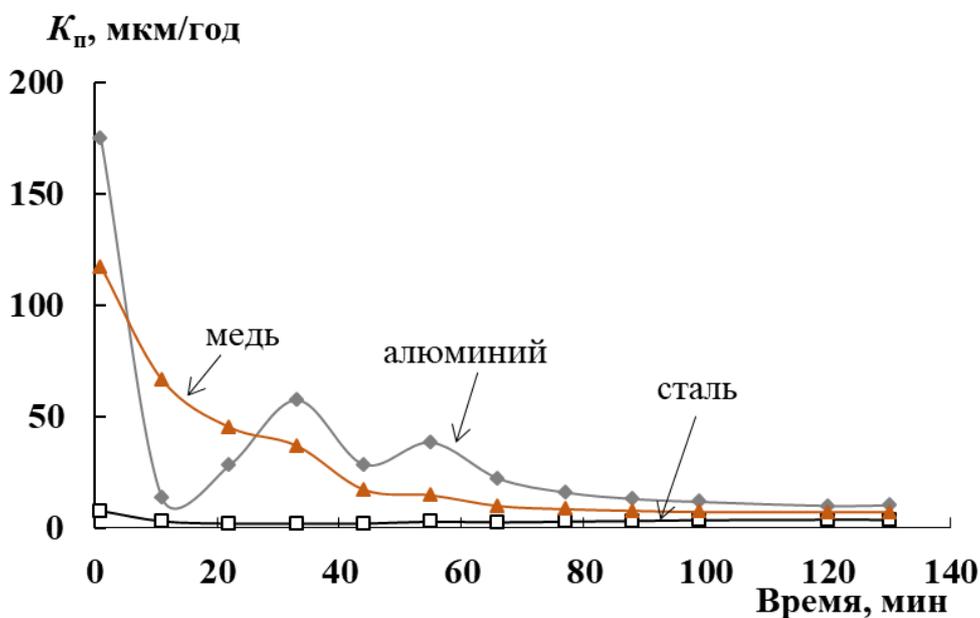
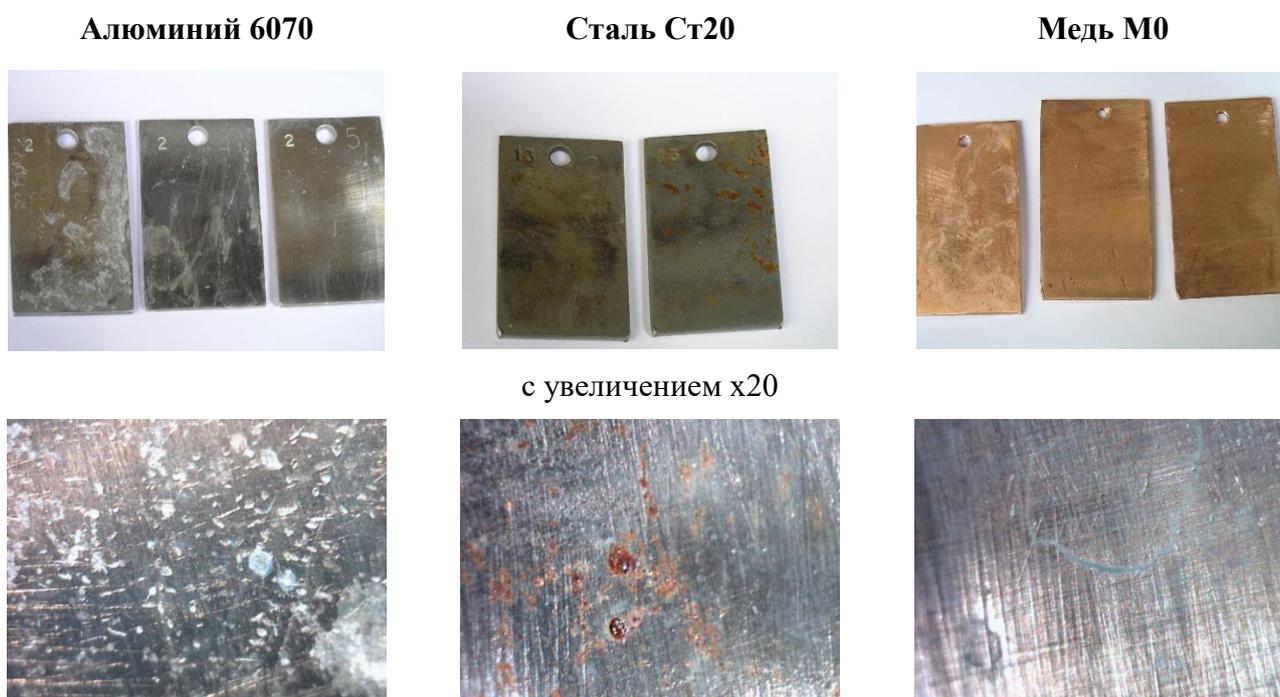


Рисунок 5. Зависимости K_p алюминия, стали и меди от времени выдержки в ОЖ №1 при 10°C в цеховых условиях.

Таблица 1. Внешний вид образцов-свидетелей после 360 ч цеховых испытаний в ОЖ №1.



Очевидно, результаты испытаний в ОЖ №1 в ёмкости с оборотной водой в цехе не полностью отражают коррозионное поведение конструкционных материалов в СО, поскольку в алюминиевых форсунках, трубопроводах и стальных пресс-формах могут наблюдаться повышенные скорости потока ОЖ и температуры до 60°C. Для выяснения влияния температуры на K_p материалов СО в ОЖ №1 были проведены измерения скорости коррозии методом ЛПС в

лабораторных условиях при $40 \div 60^\circ\text{C}$. Применялась непрерывная аэрация при расходе воздуха в каждой емкости 200 мл/л.

Как видно из рисунка 6, при повышении температуры ОЖ №1 до 40°C , в начале измерений $K_{\text{п}}$ алюминия достигает 100 мкм/год, далее после минимума (5–7 мкм/год) скорость коррозии плавно повышается до 40–50 мкм/год, что более чем в 2 раза выше, чем во время испытаний в ОЖ №1 при 10°C . При 60°C наблюдается более плавное увеличение $K_{\text{п}}$ алюминия в том же диапазоне. $K_{\text{п}}$ меди при 40°C изменяется в диапазоне 5–20 мкм/год, при 60°C значительно увеличивается – до 250 мкм/год через 10 мин; далее снижается и стабилизируется. $K_{\text{п}}$ стали при повышении температуры остается незначительным благодаря пассивирующему действию нитрита и молибдата в ингибиторе.

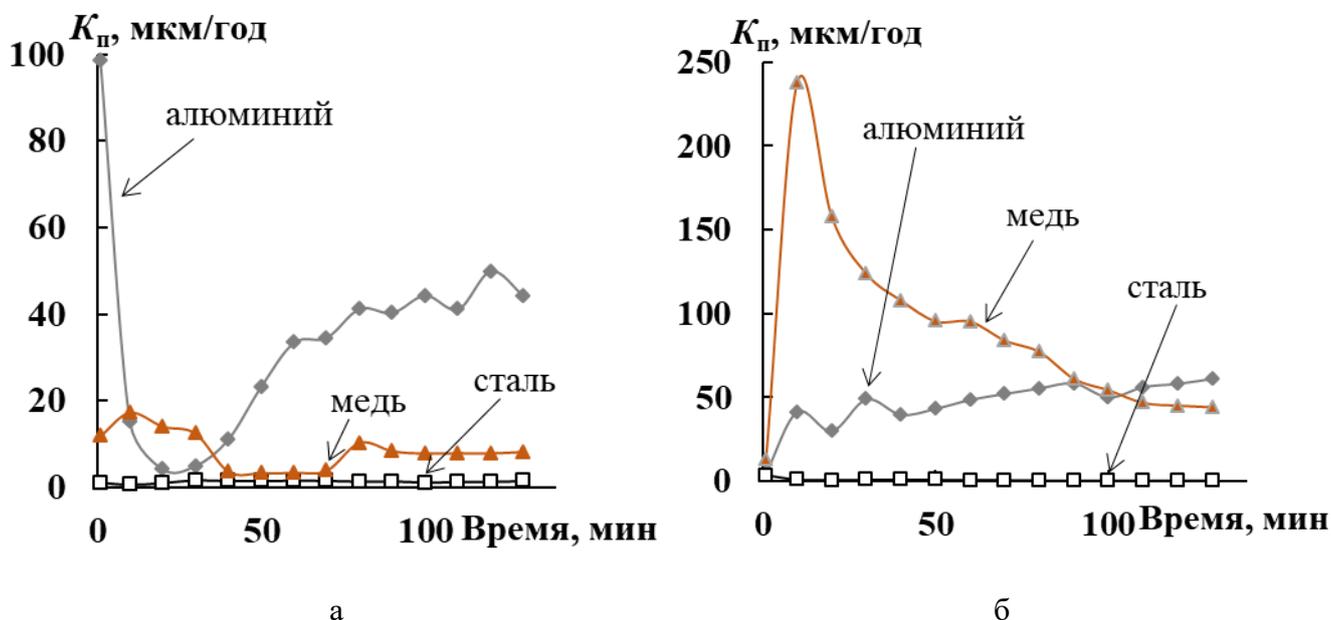


Рисунок 6. Зависимости $K_{\text{п}}$ алюминия, стали и меди от времени выдержки в ОЖ №1 при 40°C (а) и при 60°C (б).

Выводы

1. Установлено, что основными причинами коррозии материалов конструкций СО термопластавтоматов являются наличие в оборотной воде растворенного кислорода в равновесной концентрации при контакте с воздухом, повышенное содержание меди, недостаточная эффективность применявшегося на производстве ингибитора
2. Согласно проведённому обследованию, в условиях оборотной воды ОЖ №1 наблюдаются высокие начальные скорости общей коррозии алюминия и меди – свыше 100 мкм/год. Это может приводить к ускоренной коррозии при осыпании продуктов коррозии, их растрескиванию. Кратковременное повышение температуры оборотной воды также влияет на скорость коррозии алюминия и меди, повышая её от 5–20 мкм/год до 50–100 мкм/год.

3. Для снижения скоростей коррозии алюминиевых и медных деталей СО рекомендуется герметизация СО, использование деаэрации, а также замена использовавшегося ингибитора коррозии, который защищает, в основном, стальные детали СО.

Список литературы

1. ИТС 20-2016. Промышленные системы охлаждения. Москва, Бюро НДТ, 2016, 328 с.
2. П.Г. Шизби и Р. Пиннер, *Обработка поверхности и отделка алюминия*, Пер. с англ. По лицензии издательства Finishing Publications Ltd, М.: «Алюсил МВиТ», 2011, 1416 с.
3. В.С. Синявский, В.Д. Вальков и В.Д. Калинин, *Коррозия и защита алюминиевых сплавов*. М.: Металлургия, 1986, 368 с.
4. Т.И. Петрова и Е.А. Селиванов, Выбор водно-химического режима ТЭС при использовании “сухих” градирен в системах оборотного охлаждения, *Новое в Российской электроэнергетике*. 2020, 7, 15–22.
5. И.С. Томский, Р.К. Вагапов и Д.Н. Запечалов, Оценка агрессивности добываемых сред при ингибировании от коррозии промышленных трубопроводов, *Успехи в химии и химической технологии*. 2021, 35(5), 104–106.
6. L. Hao, J. Dai, Z. Huang, C. Lei, F. Zheng, J. Li, Y. Fan and S. Wang, Effect of Dissolved Oxygen on Aluminum Corrosion in Simulated Cooling Water for HVDC Systems at 50°C, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2021, 16(5), 210529. doi:[10.20964/2021.05.20](https://doi.org/10.20964/2021.05.20)
7. А.А. Кирьянко, Е.Г. Бутрина и А.М. Долженко, Защита от коррозии трубопроводов, изготовленных из алюминиевых сплавов, полимерными покрытиями, *Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике*, 2017, 8(4–2), 11–14.
8. Ю.И. Кузнецов, Г.В. Зинченко и А.А. Чиркунов, О возможности защиты систем оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов от коррозии и отложений ингибиторами, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, 6, 27–32.
9. Н.Г. Ануфриев, Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, 1, 36–43.
10. В.А. Рыженков, С.И. Погорелов, Н.А. Нарядкина, Н.Г. Ануфриев и Н.Ю. Кузнецова, Определение эффективности применения метода линейного поляризационного сопротивления для автоматизированного мониторинга коррозионной активности рабочих и технологических сред в теплоэнергетике, *Практика противокоррозионной защиты*, 2012, 2, 42–47.

-
11. Р.Р. Фазылов, Мониторинг коррозионного состояния промышленных трубопроводов в online режиме, *Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии, материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых*, том 1, Альметьевск, 14–17 ноября 2018 года
 12. ГОСТ 9.514-99. ЕСЗКС. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Электрохимический метод определения защитной способности.
 13. ГОСТ Р 9.907—2007. ЕСЗКС. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний.

Corrosion inspection of the water circulation cooling system of injection molding machines

N.G. Anufriev and Yu.A. Kuzenkov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

E-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract

Cooling systems (CO) are used in various industries. Often, they are a structure of different metals that are subject to contact corrosion. For this reason, aluminum alloys used in CO may lose their corrosion resistance. In this regard, it is important to conduct timely examination of CO. In this work, the water circulation cooling system of injection molding machines of the Swiss company Netstal Maschinen AG PetLine was studied. Determination of the causes, nature and rate of corrosion of CO through a visual examination, familiarization with the history of operation of CO, recommendations of service organizations, anti-corrosion measures and identified damage was carried out. The effectiveness of the inhibitor used in relation to the aluminum, copper and steel that makes up the CO parts was determined using linear polarization resistance and microscopy methods. It has been shown that the main reason for the increased corrosion rates of CO parts is the high content of oxygen and copper ions in the water used. In this case, a short-term increase in temperature in the system can lead to a significant acceleration of the corrosion rates of aluminum and copper, while the corrosion inhibitor used is primarily intended to reduce the corrosion rate of steel parts.

Keywords: *corrosion, water cooling systems, aluminum, corrosion inhibitors, linear polarization resistance*