

КОРОЗИЙНИЙ ЗАХИСТ СТАЛЕВИХ ЦИСТЕРН ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ПЛАВУЧИХ СПОРУДАХ

Казимиренко Юлія Олексіївна

кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства і технології металів Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова

Експериментально досліджено механізми корозійного руйнування металоскляних електродугових покриттів на основі Св-08Г2С і Св-АМг5 в умовах хімічно активних середовищ; показано доцільність їх застосування для захисту сталевих цистерн, призначених для зберігання радіоактивних речовин.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, плавучі споруди, сталеві цистерни, металоскляні електродугові покриття, корозійний захист.

CORROSION PROTECTION OF STEEL TANKS FOR LIQUID RADIOACTIVE SUBSTANCES STORAGE ON FLOATING FACILITIES

Kazymyrenko Y.O.

Associate Professor Department of Materials Science and Technology of Metals Dept Admiral Makarov National University of Shipbuilding

There have been experimentally investigated mechanisms of corrosive destruction of metal-glass electric-arc coatings based on Sv-08G2S and Sv-AMg5 in conditions of chemically active environment; shown the expediency of their application for protection of steel tanks for the radioactive substances storage.

Keywords: liquid radioactive wastes, floating facilities, steel tanks, metal-glass electric-arc coating, corrosion protection.

Постановка проблеми. Сучасний досвід перевезення радіоактивних речовин водним транспортом, виконання підводних робіт, пов'язаних з підйомом радіоактивних відходів з морського дна передбачає експлуатацію спеціалізованих суден та плавучих споруд як пунктів перевантаження та тимчасового зберігання. До рідких радіоактивних відходів (РРВ) відносяться реакторні та стічні води, мастила, емульсії, які накопичуються на атомних електростанціях, оборонних, хімічних та горно-хімічних комбінатах, об'єктах підводної техніки, в медичних та науково-дослідницьких закладах, відходи радіохімічних та біофізичних лабораторій, продукти забруднення (миючі засоби, морська вода, корозійні осадки апаратури вантажних систем). Більшість з них мають складний радіонуклідний та хімічний склад [1, 2]. В основному це радіонукліди ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co ; нерадіоактивні солі з концентрацією до 32 г/л; технологічні розчини, які містять суміші радіоактивних ізотопів солей, різних елементів та кислот; нафтопродукти з концентрацією 70...90 мг/м³. Транспортування РРВ в цистернах супроводжується корозійними пошкодженнями, які в поєднанні з радіоактивністю вантажів, що перевозяться, можуть призвести до утворення крихких тріщин; руйнівної дії надають й дезактиваційні розчини, які містять розчини кислот [3, 4]. Тому забезпечення корозійного захисту є важливим технологічним завданням, вирішення якого пов'язане з визначенням методу захисту, вибором матеріалів, дослідженнями їх пошкоджуваності, розробкою профілактичних заходів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для зберігання РРВ на плавучих спорудах застосовують вкладні циліндричні сталеві цистерни, виготовлені з легованих нержавіючих сталей аустенітного класу (12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т, 12Х18Н12Т) або низьколегованих сталей (зокрема 09Г2С). Для створення радіоактивного захисту вкладні сталеві цистерни оточують бетонною заливкою та зовнішнім корпусом із плакованої сталі (рис. 1) [5]. Під час експлуатації корпус цистерн підлягає активним корозійним процесам та стає джерелом вторинного рентгенівського випромінювання [6]. Сучасний досвід захисту від хімічної корозії суднових цистерн, виготовлених з вуглецевих та легованих сталей, включає застосування технологій гумування, нанесення лакофарбових та епоксидних покриттів, електродугової металізації [7-9]. В роботі [10] показані перспективи застосування металоскляних електродугових покриттів для захисту конструкцій в умовах іонізуючих випромінювань. Це композиції на основі зварювальних цільнотягнутих дротів марок Св-08Г2С та Св-АМг5, наповнених порожніми скляними мікросферами, порошками кришталевого (натрійсилікатного), свинцевомісткого скла; спосіб та режими нанесення покриттів наведені в роботі [11]. У порівнянні з лакофарбовими покриттями, напілені покриття мають більш високу адгезію до поверхні, що захищається, міцність та стійкість до механічних пошкоджень, відсутність процесів старіння, які характерні для полімерів. Однак корозійна стійкість металоскляних електродугових покриттів залишається недослідженою.

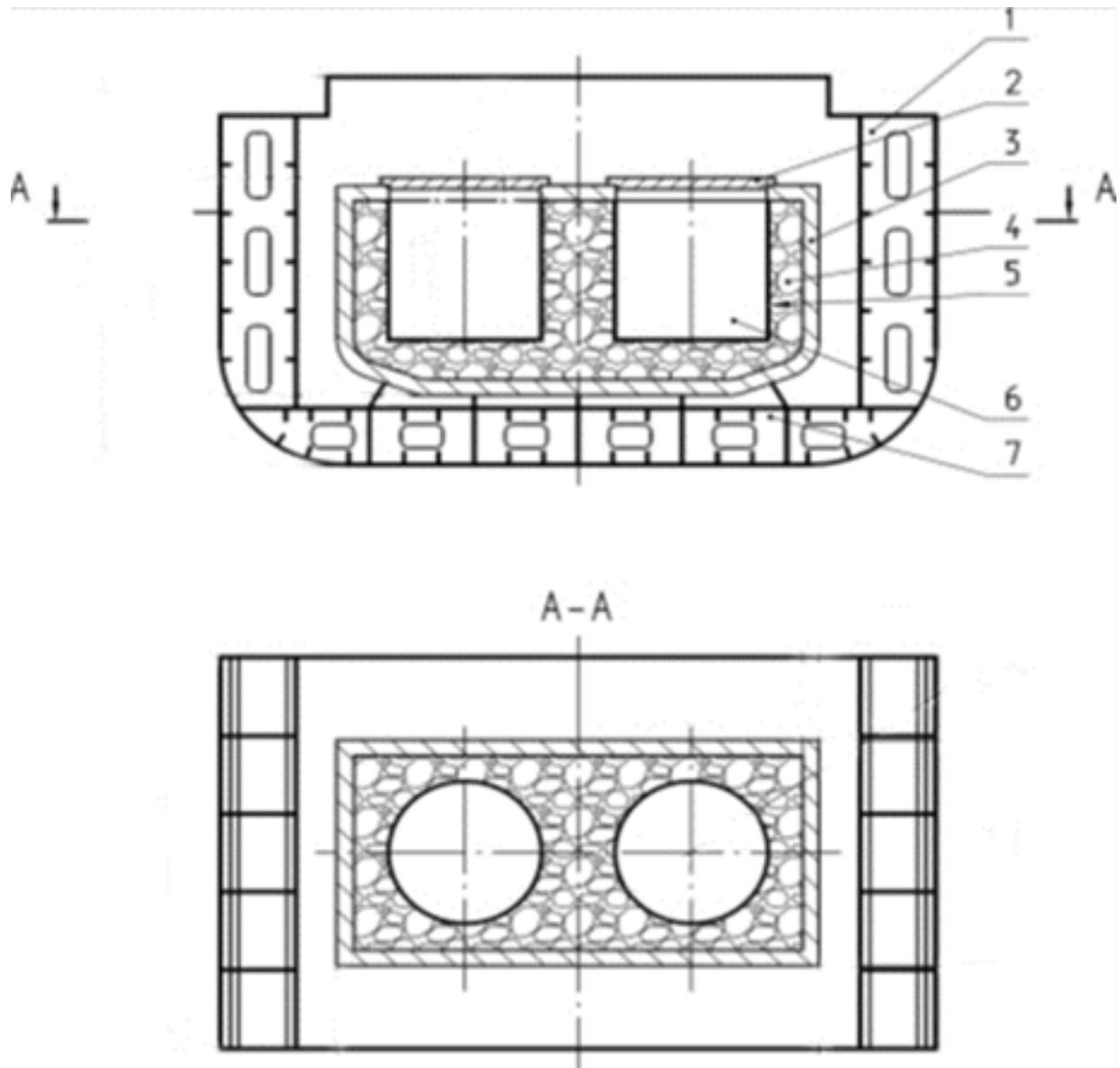


Рис. 1. Конструкція біологічного захисту на плавучій споруді: 1 – подвійний борт; 2 – кришка; 3 – зовнішній корпус конструкції (із плакованої сталі); 4 – бетонна заливка; 5 – сталева цистерна; 6 – РРВ; 7 – подвійне дно

Мета роботи – встановити механізми руйнування металоскляних електродугових покриттів на основі Св-08Г2С і Св-АМг5 в умовах хімічно активних середовищ та визначити перспективи їх застосування для захисту сталевих цистерн, призначених для зберігання рідких радіоактивних відходів.

Виклад основного матеріалу. Досягнення поставленої мети пов'язано з експериментальними дослідженнями корозійної стійкості, для проведення яких обрано зразки металоскляних електродугових покриттів на основі Св-08Г2С і Св-АМг5, наповнених порожніми скляними мікросферами натрійборсилікатного складу, порошками кришталевого (натрійсилікатного), свинцевомісткого скла, отриманих механічним здрібненням побутових відходів; об'ємний вміст скла у складі композицій – $35 \pm 7\%$. Металоскляні покриття товщиною 2 мм з одного боку нанесені на сталеву підкладку із Ст3 розміром $140 \times 100 \times 1,5$ мм. Для досліджень використані попередньо опромінені γ -променями Со60 зразки [10]. В якості хімічно активних середовищ обрані 20% водні розчини соляної (HCl), сірчаної (H₂SO₄) та азотної (HNO₃) кислот, які найчастіше входять до складу розчинів для де-

активації; час витримки при температурі $18 \pm 2^\circ\text{C}$ склав 72, 240 та 840 годин (відповідно 3, 10 та 35 діб). Відмічено, що ознаки корозійних пошкоджень з'явилися протягом перших десяти діб з моменту їх повного занурення в рідке агресивне середовище. В якості критерію обрано структурні зміни та швидкість поширення корозії за формулою (1) [12], для визначення якої застосовано результати вимірювання маси, яку визначали на аналітичних вагах GR 200.

$$K_m = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}, \text{ [г/м}^2\cdot\text{ч]} \quad (1)$$

де m_0 – маса зразка до випробування, г; m – маса зразка після витримки в корозійному середовищі та видалення продуктів корозії, г; S – площа зразка, м², τ – час, ч.

Дослідження структурних змін здійснювалися за допомогою методів оптичної металографії та рентгеноструктурного аналізу, які виконані відповідно за допомогою оптичного мікроскопу БІОЛАМ-И та рентгеновського дифрактометра ДРОН-3.

Динаміка пошкоджуваності опромінених зразків характеризується позитивною зміною маси на першому етапі (протягом 10 діб), що пов'язано з розпадом продуктів ко-

розії на пошкоджених ділянках. За результатами рентгено-структурного аналізу встановлено, що пухкі продукти корозії мають явну структуру, яка була успадкована від шару покриття. Протягом останнього терміну відбувається втрата маси: у середньому протягом 840 годин зразки втратили в масі 30...40%. Найбільш активне руйнування для покриттів

на основі Св-08Г2С спостерігалось в середовищі 20% HNO_3 , максимальна втрата маси склала близько 85%. При тривалій витримці в агресивних середовищах зразки електродугових покриттів характеризуються від'ємною зміною маси (табл. 1) з кожного міліметра площі $K'_m = (m_0 - m)/S$ [г/мм²].

Таблиця 1

Зміна маси зразків при витримці в різних агресивних середовищах

Вид захисного шару	$K_m \times 10^4$ за 72 години, г/мм ²			$K_m \times 10^4$ за 240 годин, г/мм ²			$K_m \times 10^4$ за 840 годин, г/мм ²		
	HCl	H_2SO_4	HNO_3	HCl	H_2SO_4	HNO_3	HCl	H_2SO_4	HNO_3
Св08Г2С	-2,7	-3,6	-2,7	+0,2	-11,4	+0,89	-13,0	-22,0	-22,3
Св08Г2С–скло	-3,3	-4,9	-3,5	+0,4	-7,8	+0,76	-18,0	-27,8	-24,5
СвАМг5	-1,2	-1,9	-1,1	-0,74	-6,5	+2,6	-7,7	-14,3	-14,3
СвАМг5–скло	-0,8	-0,9	-0,5	-0,6	+0,04	+0,07	-8,8	-2,8	-8,6

Обробка статистичних даних експерименту довела, що хімічний склад скляних включень не впливає на корозійну пошкоджуваність зразків. До випробувань структура металоскляних електродугових покриттів являла собою відповідно сталеву або алюмінієву матрицю з рівномірно розташованими скляними включеннями. Проникненню агресивних середовищ вглиб товщини покриттів до основного металу сприяє пориста структура: пористість зразків після опромінення становить майже 25 %. Таким чином, в

результаті експериментальних досліджень встановлено наступний механізм пошкоджуваності покриттів: проникаючи в пористий шар електродугового покриття, розчини кислот викликають хімічну корозію матеріалу матриці; хімічної деструкції скляних включень не спостерігається, руйнування металеві матриці призводить до викришування на окремих локальних ділянках (рис.2). Встановлено, що швидкість розповсюдження корозійних процесів на основі Св-АМг5 на 35...40 % нижче, ніж в покриттях на основі Св-08Г2С.

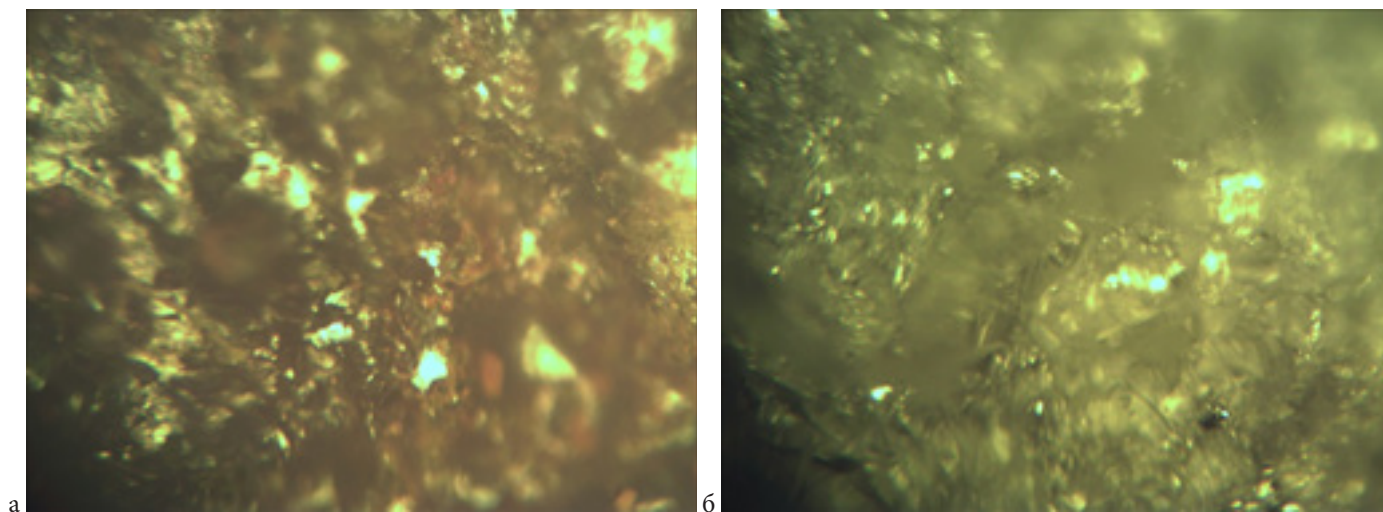


Рис. 2. Топографія поверхні опромінених металоскляних електродугових покриттів (x150) після витримки в агресивних середовищах: а – покриття композиції Св-08Г2С-скло (20% HNO_3 , витримка 840 год, поверхнева швидкість розповсюдження корозії 2,9 г/м²·ч); б – покриття композиції Св-АМг5-скло (20% H_2SO_4 , витримка 840 год, поверхнева швидкість розповсюдження корозії 3,3 г/м²·ч)

Вплив скляних включень на механізм корозійного пошкодження металоскляних електродугових покриттів визначено за результатами порівняльних випробувань не-

наповнених покриттів із Св-08Г2С і Св-АМг5 (табл. 2). Встановлено, що скляні включення перешкоджають руйнуванню матеріалу матриці.

Таблиця 2

Поверхнева швидкість розповсюдження корозії у ненаповнених електродугових покриттях

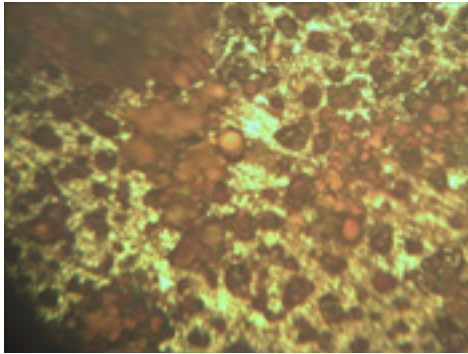
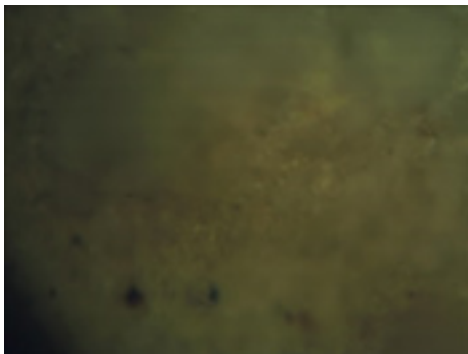
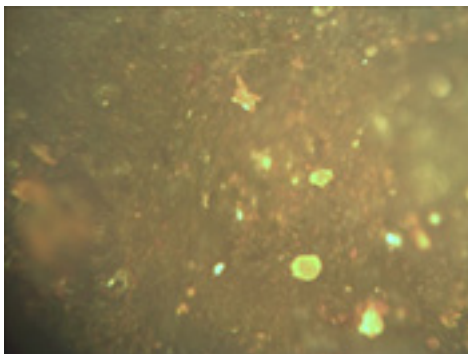
Покриття	Поверхнева швидкість розповсюдження корозії, K_m , г/м ² ·год		
	20% HCl	20% H_2SO_4	20% HNO_3
Св-08Г2С	1,5	2,62	2,65
Св-АМг5	0,91	1,7	1,7

Ефективність застосування металоскляних покриттів для захисту сталевих поверхонь підтверджується результа-

тами корозійних випробувань (табл. 3) опромінених зразків Ст3, умови опромінення наведено в роботі [10].

Таблиця 3

Корозійна пошкоджувальність опромінених пластин Ст3

Середовище	Топографія поверхні	Характеристика корозійного руйнування
20% HCl	 x 150 (840 годин)	Піттингова корозія з явно вираженими виразками сферичної форми розміром 50...150 мкм
20% H ₂ SO ₄	 x 150 (840 годин)	Пошкоджувальність відбувається з утворенням на поверхні пухкого осаду сіро-зеленого кольору. Глибина пошкодження становить 30...40 мкм.
20% HNO ₃	 x 150 (840 годин)	Характерні локальні ділянки пошкоджень у вигляді плям розміром 0,3...0,5 мм, в окремих місцях спостерігається відшарування плям разом з продуктами корозії. Поверхня має буро-зелений відтінок без металевого блиску.

Нанесення металоскляних покриттів на поверхню Ст3 захищає її від корозійного руйнування у розчинах кислот: проведені мікроструктурні дослідження довели, що після зчищення корозійного осаду сталева поверхня залишається непошкодженою. Оцінювання хімічної стійкості металів за десятибальною шкалою (ГОСТ 5272-90) дозволяє віднести металоскляні електродугові покриття на основі Св-08Г2С і Св-АМг5 до нестійких. Однак з іншого боку вони виконують роль дифузійного бар'єру: продукт корозії утримується на поверхні Ст3, перешкоджаючи доступу корозійному середовищу та гальмує процес руйнування основного металу. В процесі дезактивації зруйнований шар покриття може бути зчищений та при ремонтно-відновлювальних роботах нанесений знов.

Зниження ймовірності корозійних пошкоджень покриттів можливе шляхом додаткового просочення рідким склом (ГОСТ 13078-81), що являє собою водний розчин силікатів натрію Na₂O(SiO₂)_n або калію K₂O(SiO₂)_n. Застосування рідкого скла у хімічному виробництві пояснюється його високою лужністю і колоїдно-хімічними властивостями [13]. Одним з найважливіших властивостей рідкого скла є в'язка консистенція та здатність до самозастигання на повітрі; в'язкість становить 1 Пз та регулюється шляхом змішування силікатного розчину з водою. Покриття з рідкого скла можуть наноситися щіткою, краскопульту або просоченням. Проникаючи, рідке скло заповнює пори в приповерхневому шарі металоскляних електродугових покриттів (рис. 3), блокуючи подальше проникнення агресивних середовищ.

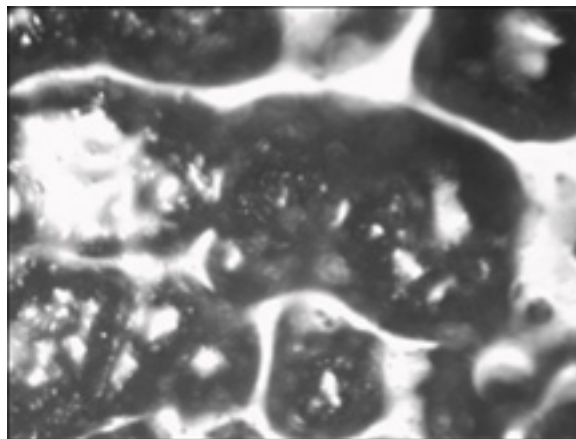


Рис. 3. Топографія поверхні (х 350) електродугового покриття композиції Св-08Г2С –порожні скляні мікросфери, додатково оброблені рідким склом

Таким чином, шар металоскляного покриття на основі Св-08Г2С і Св-АМг5 товщиною 2 мм не тільки на 28...56 % послаблює дію γ -випромінювань Co^{60} [10], але й захищає внутрішню поверхню суднової цистерни (рис.1) від корозійного руйнування. Перевагами електродугового напilenня в умовах суднобудівного виробництва є простота, технологічність, відсутність обмежень щодо вимог, які пред'являються до габаритів та конфігурацій конструкцій, висока продуктивність та можливість виконувати роботи на відкритих ділянках [9]. Отримані в роботі результати слід використовувати для розробки практичних рекомендацій та враховувати при оцінюванні технічного стану ще на стадії проектування плавучих споруд, для чого мікроструктури зразків металоскляних покриттів та конструкційних сталей до та після витримки у агресивних середовищах заносяться до інформаційно-пошукової системи «PROTECTIVE COATINGS DATA», основним елементом якої є інформаційно-пошуковий масив документально-фактографічного типу [14]. До бази даних також заносяться умови проведення експериментів, технологічні режими напilenня та підготовки поверхні. Електронна форма подання даних дозволяє порівнювати властивості одних й тих самих матеріалів до та після випробувань, інформація про які вводиться адміністратором

до таблиць. Накладання мікроструктур дозволяє зробити висновки щодо появи та розповсюдження дефектів, встановити тип корозійного пошкодження та надасть можливість прогнозувати властивості конструкцій.

Висновки та пропозиції.

1. Встановлено механізми корозійних руйнувань опромінених γ -променями Co^{60} металоскляних електродугових покриттів в умовах витримки (до 840 годин) у 20% розчинах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; проникаючи у пористий шар електродугового покриття, розчини кислот викликають хімічну корозію матеріалу матриці, швидкість поширення якої становить 0,9...3,3 г/м²·м. Продукти корозії утримуються на поверхні Ст3, перешкоджаючи доступу корозійному середовищу, і гальмують процес руйнування основного металу.

2. Додатковим способом захисту поверхні металоскляних електродугових покриттів є просочення рідким склом, що заповнює пори в поверхневому шарі, і тим самим блокує подальше проникнення агресивних середовищ.

Результати досліджень далі використовуються для розробки практичних рекомендацій щодо захисту цистерн, призначених для перевезення та зберігання радіоактивних речовин, та проектування конструкцій біологічного захисту спеціалізованих суден.

Список літератури:

1. Ерофеев, В. А. Дезактивация жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности с повышенной концентрацией нефтепродуктов и солесодержанием: [монография] / В. А. Ерофеев, Н. И. Черкашина // Збірник наук. праць СХУАЕ та П. – 2009. – Вып. 1 (29). – С. 69 -74.
2. Иваненко, В. И. Сорбционная технология дезактивации радиоактивных отходов с повышенным солесодержанием и перспективы ее использования для реабилитации загрязненных территорий / В. И. Иваненко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14. – № 2. – С. 133 – 139.
3. Мясоедова, Г. В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов / Г. В. Мясоедова // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2005. – т. XLIX. – № 2. – С. 72 – 75.
4. Полуэктов, П. П. Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами / П. П. Полуэктов, Л. П. Суханов, Ю. И. Матюнин // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX. – № 4. – С. 29 – 41.
5. Стратегические подходы к решению экологических проблем, связанных с выводением из эксплуатации объектов атомного флота на северо-западе России: [монография] / [С. В. Антипов, Р. В. Арутюнян, Л. А. Большов и др.] – Ин-т проблем безопасного развития атомной энергетики РАН : – М. :Наука, 2010. – 346 с.
6. Was, G. Fundamentals of radiation materials science / G. Was. Berlin: Springer. 2007. – 546 p.
7. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии [для студентов вузов: 2-е изд.] / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
8. Стальниченко, О. И. Материаловедение и технология металлов: [учебник для вузов] / О. И. Стальниченко. – К. : Вища школа, Головное изд-во, 1986. – 285 с.

9. Горбонос, В. А. Защита от коррозии корпуса судов, балластных танков и систем / В. А. Горбонос // Вологодские чтения. – 2010. – Вып. 78. – С. 141 – 148.
10. Kazimirenko, Y. A. Radiation resistance of metal-glass coatings for floating composite structures / Y. A. Kazimirenko, V. V. Schlapatskaya // Shipbuilding & marine infrastructure. 2015 № 1(3). – P. 111 – 121.
11. Формирование ультрадисперсной структуры в композиционных электродуговых покрытиях, наполненных полиыми стеклянными микросферами [Электронный ресурс] / Ю. А. Казимиренко, А. А. Карпеченко, А. А. Жданов [и др.] // «Вісник Національного університету кораблебудування». – Миколаїв: НУК, 2012, № 3. – Режим доступа до журналу: <http://ev.nuos.edu.ua>
12. Воробьева, Г. А. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах [3 изд.] / Г. А. Воробьева. – М. : Химия, 1975. – 816 с.
13. Гришина, А. Н. Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло – хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов / А. Н. Гришина, Е. В. Королев // Научный вестник Воронежского ГАСУ «Строительство и архитектура». – 2009. – № 4 (16). – С. 70 –77.
14. Казимиренко, Ю. А. Информационная поддержка оценки технического состояния конструкций судов и плавучих сооружений / Ю. А. Казимиренко, Т. А. Фарионова // Управління розвитком складних систем. Збірник наукових праць. – Київ: КНУБА. – 2015. – № 12. – С. 111 – 117

MEASURING SYSTEMS APPLICATION ANALYSIS IN RAILWAY INDUSTRY

A.P. Baiduk, M.I. Kovalev, J.S. Ermakova

Measurement System Analysis in the sector of railway engineering is performed using the following methods: variance analysis; ranges; average and range method. A number of experiments for measuring systems are carried out with coordinate measuring machines ACCURA MASS 16/24/14 and a digital caliper. The results obtained are of universal character; and the methodology described can be applied to other measuring systems.

Keywords: measuring piston; measurement process; coordinate measurement machine; average and range method; repeatability; reproducibility; analysis of variance (ANOVA); range method.

Improving the quality and competitiveness of products and satisfaction of customers are an important and urgent task for the industrial enterprises in the conditions of contemporary market economy. MSA (Measurement System Analysis) is widespread in the quality management systems (QMS) of the railway industry and is one of the basic techniques required when introducing ISO 9001-2015 standard requirements: "Quality Management System. Requirements" par. 8.2 "Monitoring and measurement"; Russian National Standard ISO / TS 16949-2009 "Quality Management Systems. Particular requirements for the application" par. 7.6.1 "Analysis of measuring systems" and the IRIS "International Railway Industry Standard" par. 8.2 "Measurement and analysis of the data". IRIS is the international standard for the railway industry based on the universal standard for the ISO 9001 quality management system. The importance of MSA application in the industry is forced by the necessity to increase customer satisfaction by improving the product quality.

One of the ISO 9000 methods is the fact-based decision-making. To make a decision, first you must gather facts (accurate information). Monitoring, measurement and analysis are used for this purpose. However, information derived from these processes is not always objective and accurate for various reasons, and the use of inaccurate information leads to wrong decisions. Thus, the normal functioning of the QMS, within the framework of ISO/TS 16949, is possible only provided data repeatability. Modern measurement processes are based on complex measuring technology. Traditional approach to assess its validity and creditability is inapplicable to it. New measuring equipment purchasing and its introduction to manufacturing must be accompanied by specific measurement processes surveys. That is when MSA is of use. MSA is a collection of experiments and statistical methods applied for measurement results validity assessment. [1].

Measurement System Analysis is a method designed to prove validity and applicability of measuring systems using quantification of their characteristics. Measurement System (MS) is a set of instruments or tools, standards, operations, methods, fixtures, software, personnel, environment and assumptions used to quantify a measurement unit or fix assessment to the feature characteristic being measured; it is also the complete process used to obtain measurements [2].

The analyzes of the measuring systems carried out in this article uses coordinate measuring machines (CMMs) of ACCURA MASS 16/24/14 and a digital caliper. This CMM has robust design due to the granite table and rigid structure of portal made of a heat-stable composite material. All axes are equipped with 4-sided air bearings; and the X and Y-axis guides are completely closed from the drive side. Caliper is a universal tool designed for high-precision measurements of external and internal dimensions, as well as of hole depths. Caliper is one of the most common tools of measurement due to its simple design, ease and speed of use [3].

The present study is conducted at an industrial enterprise of railway locomotive production. The enterprise is a manufacturing complex with significant technical and scientific potential, qualified personnel, extensive experience in effective cooperation of industry with science. It also provides a unique opportunity to create a completely new locomotive from design development to high-quality high-end certified mass production.

Measuring systems analysis begins with its purpose and measurement process understanding. All sources of chaotic information and unacceptable errors should be eliminated. The study follows Deming concepts:

- to determine the major error sources and to eliminate them;
- to allow one or more factors to change;
- to measure several times;
- to analyze actions results.