

МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТЯГИВАЮЩИХ И СЖИМАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ В МЕТАЛЛЕ ВОКРУГ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Г.И. Котельников¹, к.т.н., доцент

Д.А. Мовенко¹, аспирант

А.В. Павлов¹, д.т.н., профессор

С.А. Мотренко², технический директор

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Москва, Россия)

² ООО «РегионПАК»

Аннотация. Исследован и развит механизм формирования очага взаимодействия коррозионно-активных включений с металлом в водной среде, заключающийся в увеличении объема включений в результате их гидратации и образовании соответствующих зон растяжения и сжатия. На основе механизма разработана модель распределения механических напряжений вокруг гидратирующихся включений.

Ключевые слова: КАНВ, водные растворы, коррозия металла, математическая модель.

E-MAIL: gikotelnikov@yandex.ru

Качество низколегированной трубной стали может быть повышено за счет снижения содержания неметаллических включений и управления их составом. Исследованиями последних лет [1 – 5] установлено, что отдельные типы включений могут в несколько раз ускорять коррозионное разрушение промысловых труб. Они получили название коррозионноактивных неметаллических включений (КАНВ). Феномен КАНВ известен достаточно давно, однако мнения о природе этих включений, механизме их влияния на процессы коррозии стали, методах снижения их количества за счет оптимизации внепечной обработки, способах предотвращения образования этих включений остаются весьма противоречивыми. В то же время без решения этих во-

просов невозможно обеспечить необходимый уровень качества стали для труб ответственного назначения.

Механизм активации КАНВ подразумевает их взаимодействие с водой с последующим образованием продуктов реакции – гидратов [6]. Кальций входит в состав всех типов КАНВ и именно его соединения, зачастую, гидратируют. Объем включения при этом увеличивается и создается давление на металлическую матрицу.

На рис. 1 представлена схема очага КАНВ с обозначением его элементов, где «темная зона» отвечает растягивающим напряжениям в металле вокруг КАНВ. Расчетами по формулам (4), (5) показано, что на внешней границе «темной зоны» величина напряжения отвечает примерно 100 МПа, что соответствует пределу

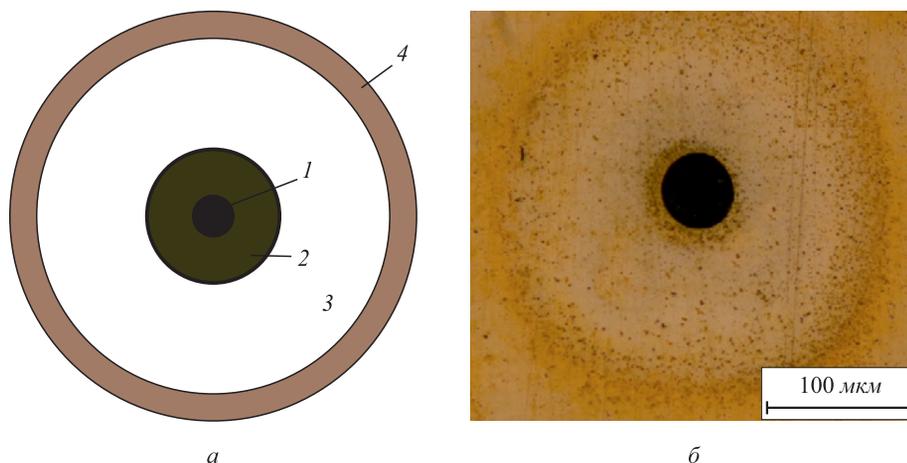


Рис. 1. Схема очага КАНВ на шлифе после травления (а): 1 – КАНВ; 2 – «темная зона»; 3 – область сжатия металла; 4 – ореол КАНВ. Снимок КАНВ, полученный на оптическом микроскопе в светлом поле (б)

текучести отожженного металла [7]. Граница очага КАНВ (ореол) характеризует равновесие между растягивающими напряжениями от КАНВ и сопротивлением металла этим воздействиям. По расчетам, величина начального напряжения, необходимого для начала сдвиговой деформации, τ металла на границе очага КАНВ, равна 1 – 2 МПа [8]. Металл между «темной зоной» и границей очага КАНВ находится в сжатом состоянии и поэтому подвержен коррозии в меньшей степени [9], что и видно на оптическом микроскопе.

КАНВ – сложная многофазная структура, содержащая некоторую долю оксида кальция. Термодинамическими расчетами показано, что при взаимодействии СаО с водой образуются гидраты:



В модели принято допущение, что в составе КАНВ именно СаО взаимодействует с водой и, таким образом, вызывает увеличение объема всего включения, создавая растягивающие напряжения в окружающем металле.

Получим выражение для оценки величины растягивающих напряжений в металле вокруг КАНВ в процессе их гидратации. В первом приближении примем, что КАНВ состоит только из СаО. Молярная масса СаО составляет 56, молярная масса Са(ОН)₂ – 74. Плотность СаО равна 3,35 г/см³, плотность Са(ОН)₂ – 2,21 г/см³. Выразим массу КАНВ, m_n , до взаимодействия с водой:

$$m_n = \rho_n \frac{4}{3} \pi R_n^3,$$

где ρ_n – начальная плотность КАНВ, т.е. плотность СаО; R_n – начальный радиус КАНВ (до взаимодействия с водой).

После взаимодействия с водой масса КАНВ, m_k , составит:

$$m_k = \rho_k \frac{4}{3} \pi R_k^3,$$

где ρ_k – конечная плотность КАНВ после гидратации, т.е. плотность Са(ОН)₂; R_k – конечный радиус КАНВ (после взаимодействия с водой).

Массы КАНВ до и после гидратации связаны соотношением:

$$m_k = m_n \frac{74}{56}$$

$$\text{или } \rho_k \frac{4}{3} \pi R_k^3 = \rho_n \frac{4}{3} \pi R_n^3 \frac{74}{56}.$$

Выразим радиус КАНВ до взаимодействия с водой:

$$R_n^3 = \frac{\rho_k}{\rho_n} R_k^3 \frac{56}{74}.$$

Получим изменение объема КАНВ ΔV в результате его гидратации:

$$\Delta V = V_k - V_n = \frac{4}{3} \pi R_k^3 - \frac{4}{3} \pi R_n^3$$

или

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi R_k^3 \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_n} \frac{56}{74} \right), \quad (2)$$

где V_n и V_k – начальный и конечный объем КАНВ.

Если задать расстояние r_0 от центра КАНВ до произвольной точки металла перед гидратацией включения, то можно определить, на каком расстоянии r_1 эта точка окажется после гидратации:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3; \quad V_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 + \Delta V \alpha, \quad (3)$$

где V_0 и V_1 – начальный и конечный объем металла; α – степень гидратации КАНВ.

Величина α может меняться от 0 до 1; α зависит от доли СаО в КАНВ и учитывает присутствие в составе КАНВ других соединений, не относящихся к коррозионноактивным (например, Al₂O₃, SiO₂).

Тогда из выражений (2) и (3) получим:

$$r_1 = \sqrt[3]{r_0^3 + \alpha R_k^3 \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_n} \frac{56}{74} \right)}. \quad (4)$$

Величину напряжений σ можно оценить по закону Гука:

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l},$$

где E – модуль Юнга (для стали $E = 2,06 \cdot 10^5$ МПа); $\Delta l/l$ – относительная деформация плоских слоев металла вокруг КАНВ.

Выразим σ через r_0 и r_1 :

$$\sigma = E \frac{l_1 - l_0}{l_0} = E \frac{2\pi r_1 - 2\pi r_0}{2\pi r_0} = E \left(\frac{r_1}{r_0} - 1 \right).$$

Отсюда получим выражение для r_0 :

$$r_0 = \frac{r_1}{\sigma/E + 1}. \quad (5)$$

Таким образом, зная диаметр КАНВ после гидратации, можно рассчитать диаметры «темной зоны» и ореола КАНВ. Подставим (5) в (4) и получим соответствующее выражение для расчета этих диаметров:

$$d = D_k \left(\frac{\alpha \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_n} \frac{M_n}{M_k} \right)}{1 - \frac{1}{\left(\frac{\sigma}{E_{ст}} + 1 \right)^3}} \right)^{0,33}, \quad (6)$$

где d – диаметр «темной зоны» (или ореола) КАНВ в зависимости от принимаемой величины σ , характерной для внешней границы указанных зон: 100 МПа для «темной зоны», 1 – 2 МПа для ореола; D_k – диаметр кратера, образующегося на месте КАНВ в результате его гидратации.

В работе [10] приводятся уравнения, по которым можно рассчитать упругие напряжения σ_R в матрице вокруг неметаллических включений, возникающие вследствие различия коэффициентов термического расширения металла α_2 и неметаллического включения α_1 :

$$\sigma_R = \frac{p}{(1-d^3)} \left[\frac{R_1^3}{R^3} - d^3 \right]; \quad (7)$$

$$p = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)T}{\left\{ \frac{0,5(1+v_2) + (1-2v_2)d^3}{E_2(1-d^3)} + \frac{(1-2v_1)}{E_1} \right\}}, \quad (8)$$

где p – давление вокруг включения; v_1 и v_2 – коэффициенты Пуассона включения и матрицы, соответственно; T – изменение температуры при охлаждении металла; R_1 – радиус включения; R_2 – расстояние от центра включения до границы рассматриваемого диапазона; $d^3 = \frac{R_1^3}{R_2^3}$ – объемная доля включений; R – расстояние от центра включения; E_1 и E_2 – модуль Юнга для включения и стали, соответственно.

Данный механизм действует в том случае, если коэффициент термического расширения включения меньше, чем у стали. К таким включениям относят алюминаты кальция, глинозем, шпинели, нитриды и силикаты [10].

На рис. 2 приведены результаты расчета напряжения металла σ , вызываемого разницей коэффициентов термического расширения [10] и гидратацией КАНВ ($\alpha = 0,1 - 1,0$) в некоторой точке матрицы, удаленной на расстояние r от включения. Расчет по модели [10] проводили для алюминатов кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и использовали следующие данные: $\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$; $\alpha_2 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$; $v_1 = 0,234$; $v_2 = 0,290$; $T = 1505 \text{ }^\circ\text{C}$; $E_1 = 1,13 \cdot 10^{11} \text{ Па}$; $E_2 = 2,08 \cdot 10^{11} \text{ Па}$. Изменение температуры рассчитано от температуры солидус $1525 \text{ }^\circ\text{C}$ до $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 видно, что механизм гидратации может в значительной степени увеличивать напряжение в металле вокруг кальцийсодержащих включений.

В рамках экспериментального исследования проведены плавки технически чистого железа (см. таблицу) в лабораторной вакуумной печи сопротивления. Металл расплавляли в атмосфере аргона, вакуумировали и раскисляли алюминием и кальцием. После расплавления кратковременно откачивали давление для дегазации образца. Всплывающие при этом пузыри азота интенсивно перемешивали расплав, приводя к его усреднению по составу. Использовали тигли из BeO , обладающие высокой термодинамической устойчивостью. Полученный слиток охлаждали с печью в атмосфере аргона. В процессе подготовки шлифов для охлаждения металла использовали ацетон с тем, чтобы избежать преждевременной гидратации КАНВ. Гидратацию КАНВ изучали на оптическом микроскопе. На поверхность шлифа наносили различные травители: 0,9 %-ный водный раствор NaCl ; 0,3 %-ный водный раствор KCl ; деионизированная вода (чистота – 99,99999 %). Проведены измерения диаметров КАНВ до и после гидратации. Полученные экспериментальные данные использованы для проверки

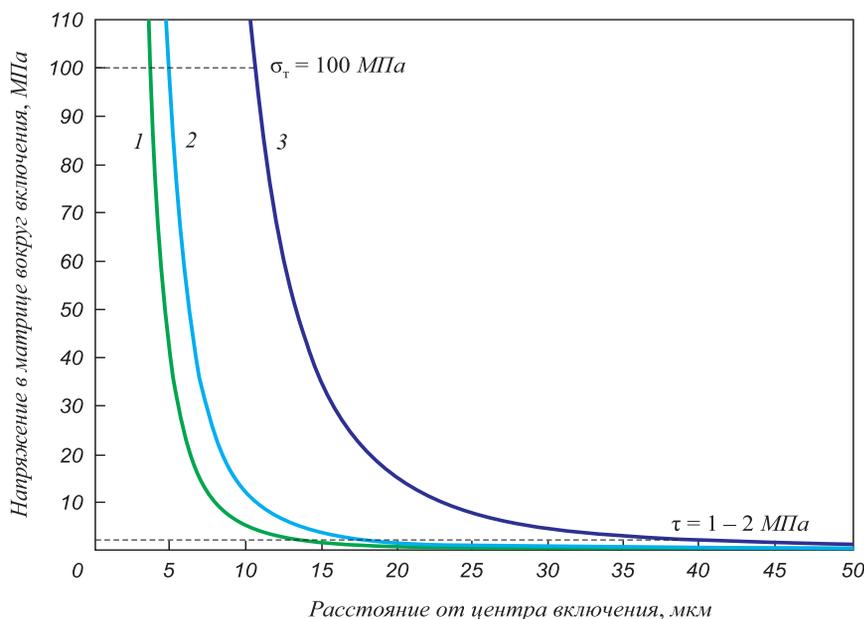


Рис. 2. Расчетная оценка величины напряжения в некоторой точке в литом отожженном металле в зависимости от расстояния от центра КАНВ до этой точки:

1 – расчет по данным работы [10]; 2 – расчет по модели гидратации КАНВ ($\alpha = 0,1$); 3 – расчет по модели гидратации КАНВ ($\alpha = 1$); σ_τ – предел текучести; τ – напряжение, необходимое для начала сдвиговой деформации

**Химический состав технически чистого железа,
использованного в экспериментальных плавках, %**

C	Si	Mn	Al	S	P	N	Fe
0,045	0,43	0,34	≤ 0,0004	0,003	0,004	0,026	остальное

адекватности разработанной модели очага взаимодействия КАНВ с металлом (рис. 3 – 5).

Из рис. 3 видно, что величины диаметра темной зоны и ореола КАНВ, измеренные по результатам металлографического исследования, достаточно хорошо согласуются с расчетными.

На рис. 4 приведена расчетная зависимость диаметров «темной зоны» и ореола КАНВ от диаметра кратера КАНВ. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчета.

Представляется весьма затруднительным определение диаметра КАНВ до взаимодействия с водой. Визуально можно только примерно оценить его по снимку кратера

КАНВ, полученному на сканирующем микроскопе. В расчетах учитывается степень гидратации КАНВ α, которую можно оценить по доле оксида кальция. Для расчета величину α приняли равной 0,1. Это отвечает средней массовой доле CaO в КАНВ полученного в эксперименте металла. На рис. 5 показана зависимость диаметра КАНВ до гидратации, D_H , от диаметра КАНВ после взаимодействия с водой (диаметр кратера). Расчет выполнен по уравнению, полученному из выражения (4):

$$D_H = D_K \left(1 - \alpha \left(1 - \frac{\rho_K M_H}{\rho_H M_K} \right) \right)^{1/3} \quad (9)$$

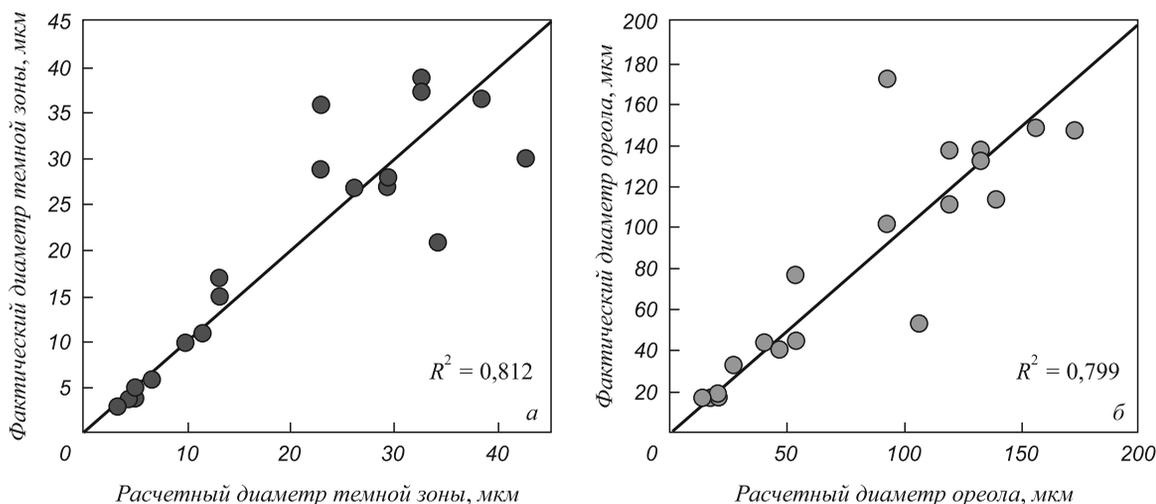


Рис. 3. Проверка адекватности модели по расчетным и фактическим значениям диаметра «темной зоны» (а) и диаметра ореола КАНВ (б): прямая – расчет по уравнению (6); точки – эксперимент

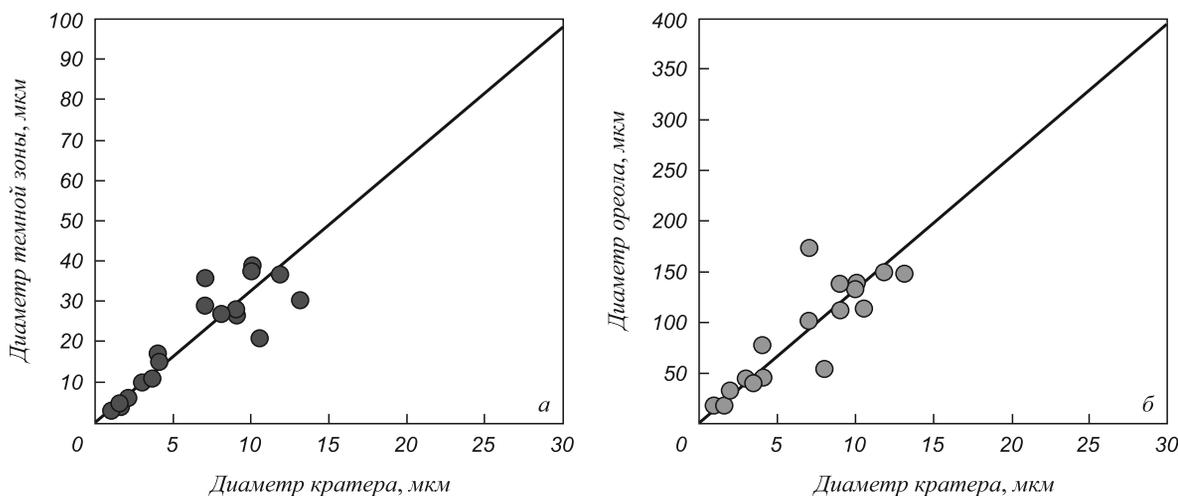


Рис. 4. Зависимость диаметров «темной зоны» (а) и ореола КАНВ (б) от диаметра кратера, образующегося на месте КАНВ в результате его гидратации: прямая – расчет по уравнению (6); точки – эксперимент

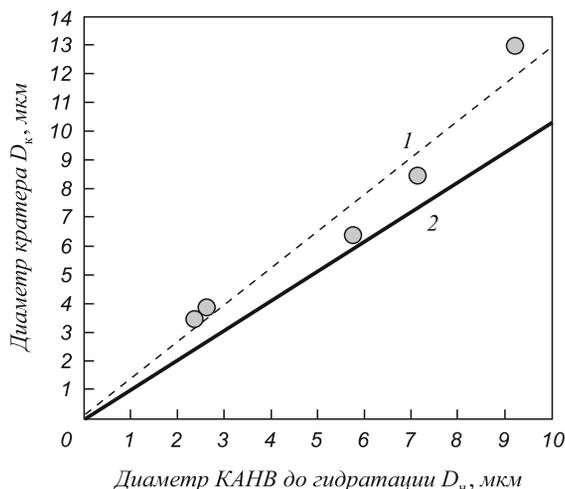


Рис. 5. Зависимость диаметра кратера КАНВ после гидратации от диаметра включения до взаимодействия с водой:
 1 – статистическая обработка экспериментальных данных;
 2 – расчет; точки – эксперимент

Ввиду того, что точность экспериментального определения диаметра КАНВ до гидратации невысока, можно заключить, что расчет в целом отвечает экспериментальным данным.

На рис. 6 представлены изображения КАНВ после гидратации, а также структура «темной зоны» при раз-

личном увеличении, полученные на сканирующем микроскопе SEM Quanta 650. Видно, что в этой области металл подвержен существенному механическому разрушению, вызванному давлением гидратирующего КАНВ. На рис. 2 показано, что расчетное напряжение металла в «темной зоне» превышает предел текучести стали.

При металлографическом исследовании шлифа на предмет загрязненности КАНВ могут возникать противоречивые явления. Так, одни неметаллические включения после травления в водосодержащем растворе имеют характерный вид («темная зона» и ореол), другие, такого же состава при тех же условиях, не определяются визуально как КАНВ. Причиной этому может быть глубина погружения неметаллического включения в металл. Если КАНВ погружено в металл на незначительную глубину, то при взаимодействии с водой включение увеличится в объеме и может беспрепятственно покинуть металл. В этом случае поле напряжений вокруг КАНВ не образуется, и, соответственно, ни «темной зоны», ни ореола не наблюдается. Если КАНВ погружено в металл на значительную глубину, оно также увеличивается в объеме в процессе гидратации, но вследствие отсутствия возможности покинуть металл будет создавать растягивающие напряжения на окружающую матрицу и на шлифе проявится характерный вид КАНВ. Схема описанного явления представлена на рис. 7.

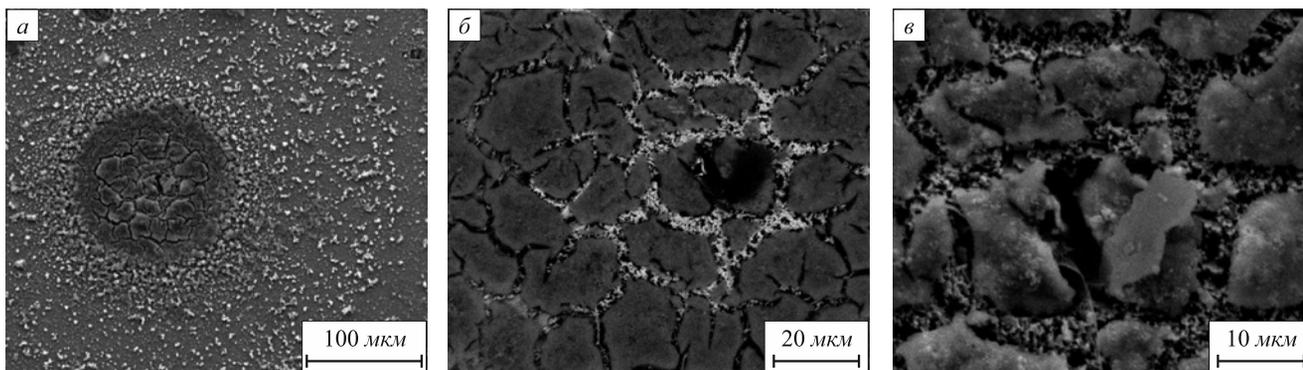


Рис. 6. Изображения внешнего вида КАНВ после взаимодействия с водным раствором при различном увеличении, полученные на сканирующем микроскопе SEM Quanta 650

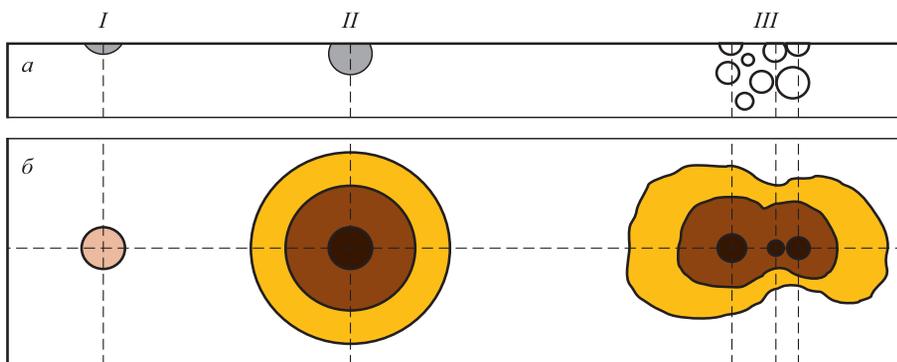


Рис. 7. Схема КАНВ после гидратации («темная зона», ореол) в зависимости от глубины его погружения в металле:
 I – глубина небольшая, КАНВ визуально не определяется; II – глубина значительная, КАНВ визуально определяется; III – скопление включений, КАНВ визуально определяется; а – разрез шлифа; б – вид шлифа сверху на оптическом микроскопе

На рис. 8 представлены снимки шлифа после травления КАНВ различными водными растворами, полученные на оптическом и сканирующем микроскопах, которые подтверждают представленную выше схему.

С целью уточнения механизма взаимодействия в системе «КАНВ–травитель–металл» произведена видеосъемка травления шлифов лабораторных плавок различными водными растворами (0,3 %-ный водный раствор KCl, 0,9 %-ный водный раствор NaCl и деио-

низированная вода) на оптическом микроскопе NIKON Eclipse LV100. На рис. 9 приведена кинограмма взаимодействия алюминатов кальция с 0,3 %-ным водным раствором KCl. Кадры 1–12 сняты с интервалом 30 с. Начало съемки – через 20 с после нанесения капли раствора на поверхность шлифа. Отмечено, что КАНВ проявлялись при использовании всех вышеперечисленных травителей, что подтверждает механизм воздействия КАНВ на металл, заключающийся в гидратации

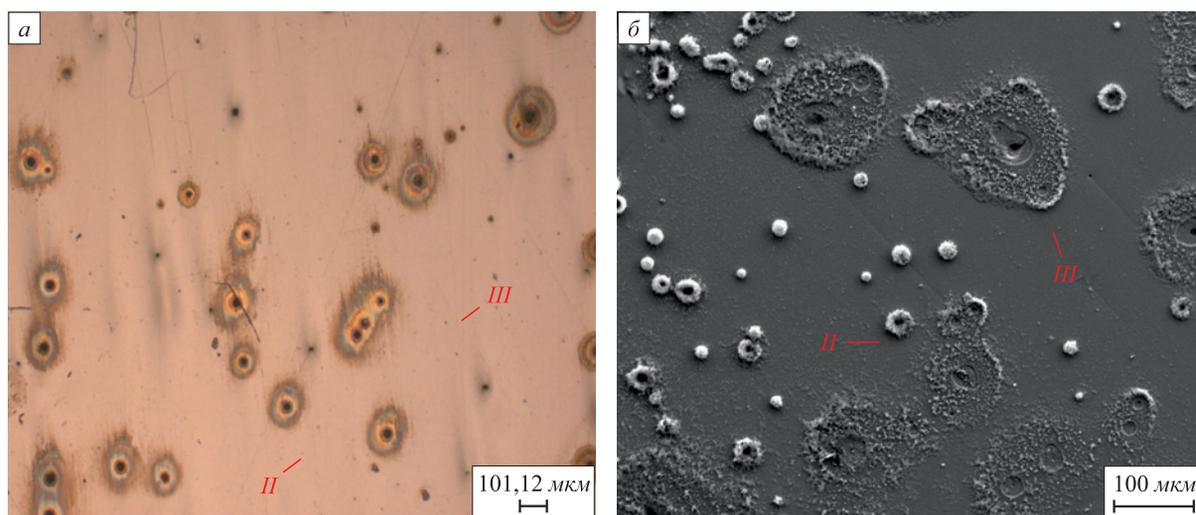


Рис. 8. Внешний вид поверхности металла после травления КАНВ водным раствором, полученный на оптическом (а) и сканирующем (б) микроскопе в режиме вторичных электронов. Варианты II, III отвечают схеме на рис. 6. Вариант I металлографически не фиксируется

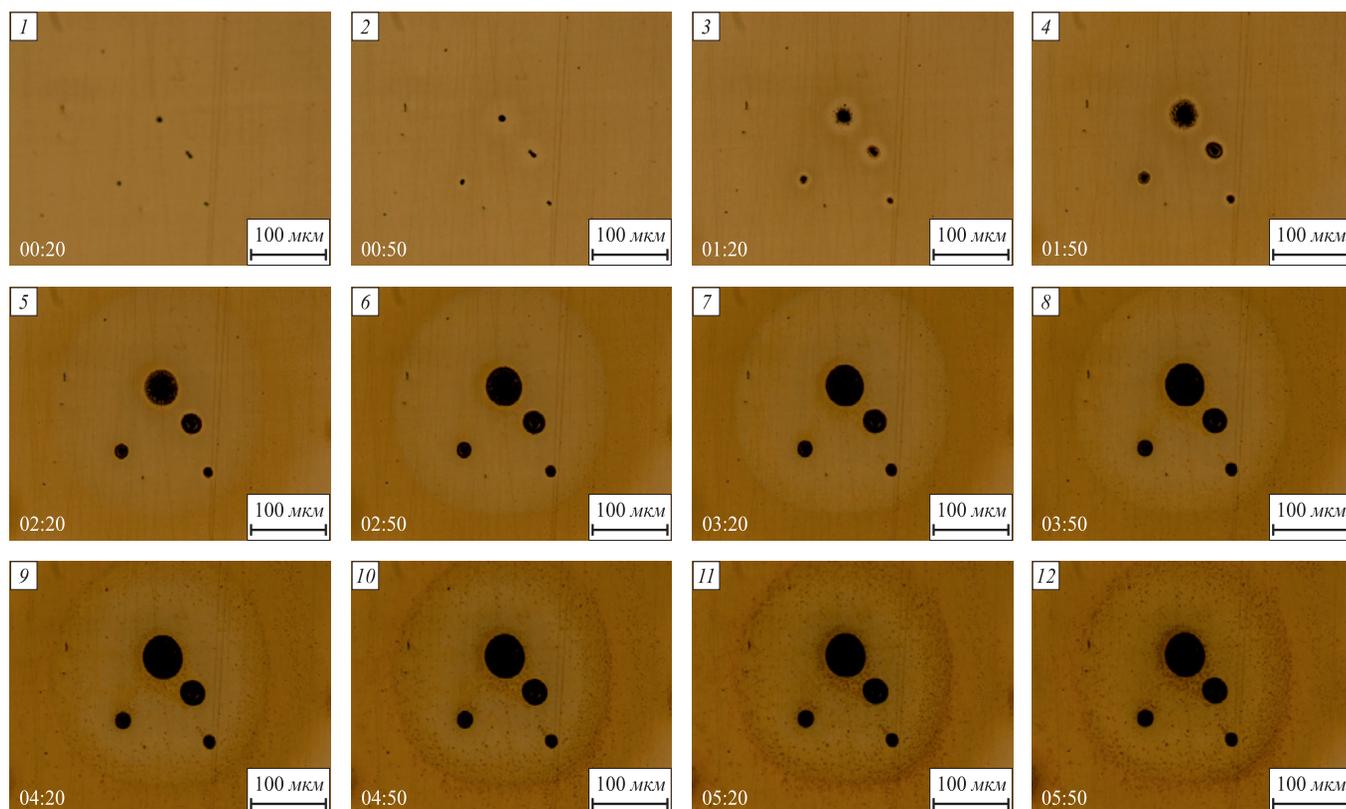


Рис. 9. Кинограмма взаимодействия включений алюминатов кальция с 0,3 %-ным водным раствором KCl. В нижнем левом углу указано время съемки в формате мин:с

включений. Из рис. 9 видно стремительное увеличение размера «темной зоны» и постепенное проявление ореола вокруг каждого КАНВ. В то же время все четыре КАНВ формируют общий ореол. Видно, что ведущую роль в этом процессе играет наиболее крупное КАНВ.

Выводы. Развита механизм формирования очага взаимодействия КАНВ с металлом в водной среде, заключающийся в увеличении объема КАНВ в результате их гидратации и образовании соответствующих зон растяжения и сжатия металла. Уточнены понятия «темной зоны» и ореола КАНВ, отражающие сложную картину распределения напряжений вокруг них. Разработана математическая модель, позволяющая оценить размеры «темной зоны» и ореола КАНВ в зависимости от диаметра включения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 498 – 503.
2. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Филиппов Г.А. и др. / Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях: Сб. тр. научно-практич. семинара. – М.: Metallurgizdat, 2005. С. 7 – 14.
3. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 352 с.
4. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Семернин Г.В. и др. // Металлург. № 2. 2011. С. 50 – 55.
5. Григорович К.В., Шибяева Т.В., Арсенкин А.М. // Металлы. 2011. № 5. С. 164 – 170.
6. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Мальцев В.В. и др. / Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях: Сб. тр. научно-практич. семинара. – М.: Metallurgizdat, 2005. С. 37 – 51.
7. Гуляев А.П. Металловедение: Учеб. для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
8. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация: Учеб. для вузов. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с.
9. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
10. Brooksbank D., Andrews K.W. // Journal of the Iron and Steel Institute. 1972. April. P. 246 – 255.

© 2014 г. Г.И. Котельников, Д.А. Мовенко,
А.В. Павлов, С.А. Мотренко
Поступила 14 января 2014 г.

THE MODEL OF DISTRIBUTION OF TENSILE AND COMPRESSIVE STRESSES IN METAL AROUND CALCIUM-CONTAINING NON-METALLIC INCLUSIONS IN WATER MEDIA

G.I. Kotelnikov¹, Cand. Eng., Assist. Professor
D.A. Movenko¹, Postgraduate
A.V. Pavlov¹, Dr.Eng., Professor
S.A. Motrenko², Technical Director

¹ National University of Science and Technology “MISiS” (Moscow, Russia)

² “RegionPAK” Ltd.

E-MAIL: gikotelnikov@yandex.ru

Abstract. The mechanism of interaction between corrosion-active non-metallic inclusions (CANI) and metal in water media was developed. This mechanism consists in CANI volume increase, as a result of hydration, and tension and compression areas formation. On the basis of this mechanism the model of distribution of mechanical stresses around hydrating inclusions was developed.

Keywords: CANI, water solutions, corrosion of metal, mathematical model.

REFERENCES

1. Reformatskaja I.I., Rodionova I.G., Bejlin Ju.A. etc. *Zashhita metallov*. 2004. Vol. 40. № 5. pp. 498 – 503.
2. Rodionova I.G., Baklanova O.N., Phillipov G.A. etc. *Rol' nemetallicheskih vkljuchenij v uskorenii processov lokal'noj korrozii neftepromyslovjyh truboprovodov i drugih vidov metalloprodukcii i oborudovanija iz uglerodistyh i nizkolegированных stalej* (Role of nonmetallic inclusions in accelerating the processes of localized corrosion of oilfield pipelines and other metal products and equipment from carbon and low-alloy steels). Moscow: Metallurgizdat. 2005. pp. 7 – 14.
3. Zajcev A.I., Mogutnov B.M., Shahpazov E.H. *Fizicheskaja himija metallurgicheskikh shlakov* (Physical chemistry of metallurgical slags). Moscow: Interkontakt Nauka. 2008. 352 p.
4. Zajcev A.I., Rodionova I.G., Semernin G.V. etc. *Metallografiya*. 2011. № 2. pp. 50 – 55.
5. Grigorovich K.V., Shibaeva T.V., Arsenkin A.M. *Metallografiya*. 2011. № 5. pp. 164 – 170.
6. Zajcev A.I., Rodionova I.G., Mal'cev V.V. etc. *Priroda i mehanizmy obrazovanija v stali korrozionno-aktivnyh nemetallicheskih vkljuchenij. Puti obespechenija chistoty stali po jetim vkljuchenijam. Korrozionno-aktivnye nemetallicheskie vkljuchenija v uglerodistyh i nizkolegированных staljah*. (The nature and mechanisms of formation of the steel corrosion-active nonmetallic inclusions. Ways to ensure the purity of steel on these inclusions. Corrosive non-metallic inclusions in carbon and low alloy steels). Moscow: Metallurgizdat. 2005. pp. 37 – 51.
7. Guljaev A.P. *Metallovedenie. Uchebnik dlja vuzov* (Metallography. Textbook for high schools). Moscow: Metallurgija. 1986. 544 p.
8. Shtremel' M.A. *Prochnost' splavov. Chast' II. Deformacija. Uchebnik dlja vuzov* (Strength alloys. Part II. Deformation. Textbook for high schools). Moscow: MISiS. 1997. 527 p.
9. Zhuk N.P. *Kurs teorii korrozii i zashhity metallov* (Course in the theory of corrosion and protection of metals). Moscow: Metallurgija. 1976. 472 p.
10. Brooksbank D. and Andrews K.W. Stress fields around inclusions and their relation to mechanical properties. *Journal of the Iron and Steel Institute*. April 1972. pp. 246 – 255.

Received 14 January 2014