



ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ

П.С. Орлов (фото)

д.т.н., доцент, заведующий кафедрой электрификации
И.М. Соцкая

к.т.н., доцент, заведующая кафедрой технического сервиса
ФГБОУ ВПО «Ярославская ГСХА»

*Термоциклирование,
фазовый перенос,
цементация,
коррозионная стойкость
стальных конструкций*

*Thermocycling, phase
transfer, carburizing,
corrosion durability of steel
constructions*

Даже незначительная авария на трубопроводе приводит к утечке больших количеств транспортируемого продукта. Вода заливают коммуникации, транспортируемая нефть загрязняет окружающую среду и пожароопасна, природный газ пожаро- взрывоопасен. Особенно опасен разрыв трубопровода, транспортирующего легковоспламеняющийся метан, так как от момента разрыва трубопровода до момента прекращения поступления газа к месту разрыва, в самом благоприятном случае, проходит несколько часов, пока будет отсечен аварийный участок запорными устройствами по обе стороны от места разрыва. Разрыв распределительного газопровода диаметром 1000 мм при рабочем давлении 12 кгс/см² 10.05.2009 г. в г. Москве привел к возгоранию газа. Большую опасность подземные газопроводы представляют для сельского населения, проживающего и повседневно осуществляющего свою хозяйственную деятельность вблизи трасс газопроводов. Аварии в лесных массивах и сельскохозяйственных угодьях приводит к выгоранию леса и посевов не менее чем на 25 га. 03.11.2012 в Щелковском районе Московской области произошел разрыв газопровода высокого давления протяженностью 23 км со взрывом газа и его возгоранием. Пламя 10 метрового факела перекинулось на садовое товарищество «Алмаз-1». Пожарные боролись с огнем в радиусе 200 метров от эпицентра взрыва [1]. Опасны пересечения магистрального трубопровода с транспортными коммуникациями – автомобильными и железными (особенно электрифицированными) дорогами.

Расширение городов и населенных пунктов нередко приводит к тому, что трасса магистральных трубопроводов, построенных несколько десятилетий назад, оказывается в черте жилой застройки, что приводит к невозможности соблюдения требований СНиП 2.05.06 – 85 «Магистральные трубопроводы» и не способствует условиям безопасной эксплуатации трубопроводного транспорта, несмотря на то, что, согласно статистическим данным, аварии на трубопроводном транспорте происходят гораздо реже, чем при транспортировке нефти другими видами транспорта [2]. По данным Ростехнадзора, среднестатистическая аварийность на магистральных нефтепроводах за 2005 – 2009 гг. составила 0,27 аварии в год на 1000 км трубопроводов [3].

Основными причинами возникновения аварий на магистральных нефтепроводах являются: внешние антропогенные воздействия (63%,

в том числе от несанкционированных врезок), коррозионное разрушение металла труб (6%), брак строительно-монтажных работ (7%), заводской брак (12%) и ошибочные действия персонала (12%) [4]. Наибольшее количество аварий на распределительных газопроводах также происходит по причине механических повреждений, составляющих для подземных газопроводов 46% и 10% для надземных. В 10% случаев разрыв газопроводов происходит вследствие коррозионных процессов [5] и 5% – в результате разрыва сварных швов из-за межкристаллитной коррозии. В большинстве случаев брак строительно-монтажных работ и заводской брак в итоге приводят к коррозии (чаще всего межкристаллитной). Это фактически означает, что по причине различных видов коррозионного разрушения происходит от 15 до 25% аварийных ситуаций на магистральных трубопроводах.

Трубопроводный транспорт чаще всего использует сталь 20 или ее зарубежные аналоги. Этот современный, сравнительно дешевый и качественный материал, к сожалению, обладает, как и многие другие (и даже более качественные и дорогие стали), серьезным недостатком – он подвержен коррозии. От воздействия коррозионных процессов (химических, электрохимических, биохимических), а также от действия блуждающих токов и стресс – коррозионных повреждений, продолжает происходить подавляющее большинство аварий на газопроводах. Чаще всего межкристаллитная коррозия наблюдается в зоне термического влияния сварных швов и в наплавленном металле сварного шва (в тех местах конструкции, где шел интенсивный рост кристаллов) по нижней образующей трубы (между четырьмя и восемью часами) [6]. Если в эту зону попадает продольный сварной шов или зоны технологическогогиба и догиба, то разрыв происходит на расстоянии 10–15 см от шва – в зоне догиба кромок стального листа или в вершине зоны технологическогогиба.

Коррозия – бич не только газовиков. Конструкционные запасы на коррозию – это косвенные потери металла от нее. Борьба с коррозией – это ежегодное сохранение до 25 млн тонн черных металлов. В Российской Федерации ежегодные прямые потери металла из-за коррозии составляют до 12% от общей массы металлофонда, что равнозначно 30% ежегодно производимого металла. Имеются и косвенные потери, в 3–4 раза превышающие прямые.

Металлофонд сельского хозяйства составляет 10–12% от общего металлофонда страны

(1600 млн т). При этом срок службы техники и оборудования в сельском хозяйстве в 2,5–3 раза короче, чем в промышленности и на транспорте. Из-за коррозионного разрушения происходит до 33% отказов сельскохозяйственных машин, на 40–55% снижается прочность углеродистых сталей и серого чугуна, в 2–4 раза увеличивается износ сопряженных деталей. На устранение ущерба, возникшего из-за потери агрегатами и деталями своих функциональных свойств, ежегодно тратится до 30% средств от общих затрат, расходуемых на восстановление их работоспособности [7].

В целях предупреждения коррозии металла трубопроводов авторами разработан способ ускоренного насыщения поверхностного слоя стального трубопровода углеродом с получением высокопрочного к агрессивным средам и к коррозии цементита [8]. При исследованиях механизма образования молекулярных связей высказана гипотеза, что в процессе фазовых переходов, когда рвутся одни связи и возникают другие, сталь находится в псевдожидком состоянии. Поэтому предлагается ускоренную цементацию стальных деталей осуществлять энергосберегающим процессом термоциклирования, при котором скорость проникновения углерода в сталь достигает 0,1 мм/с (вместо 0,1 мм/час при традиционной цементации в твердом карбюризаторе). Верхняя температурная граница цементации при термоциклировании определяется ломаной кривой GSE диаграммы состояния железо – углерод, а нижняя – прямой, проходящей через точки PS, соответствующие границам фазовых переходов в стали по диаграмме железо – углерод.

Каждый цикл состоит из нагрева поверхности стали до температуры 1220 ± 10 К со скоростью 1 К/с и охлаждения до температуры 950 ± 10 К со скоростью 1 К/с. Продолжительность выдержки при нагреве и охлаждении определяется необходимой толщиной цементитного слоя и равномерностью распределения углерода в нем.

При нагреве доэвтектоидной стали выше температуры 1000 К (выше прямой PS), после превращения перлита в аустенит образуется двухфазная система, содержащая одновременно аустенит и феррит. При дальнейшем нагреве в интервале температур от 1000 К до температуры, определяемой ломаной кривой GSE, перлит постепенно превращается в аустенит. Выше кривой, в интервале температур от 1000 К до температуры 1240 К, феррит полностью превращается в аустенит. Образование аустенита в результате полиморфного превращения протекает быстрее,

чем растворение цементита, поэтому после превращения феррита в аустенит в структуре стали сохраняется некоторое количество цементита и для его растворения в аустените необходимо некоторое время.

Переохлаждение доэвтектоидной стали с температуры выше кривой GSE до температуры ниже прямой PS переводит аустенит в метастабильное состояние и сталь претерпевает перлитное превращение, заканчивающееся в течение нескольких минут при температуре порядка 960 К.

Длительность процесса фазового превращения прямо пропорциональна линейным размерам нагреваемого тела, его массе и теплоемкости, и обратно пропорциональна мощности нагревателя, содержанию углерода (для доэвтектоидных сталей), а также величине перегрева выше кривой GSE и переохлаждения стали ниже прямой PS.

Так как в процессе фазовых переходов происходит обрыв диагональных связей, определяющих пространственную жесткость кристаллической решетки, то элементарные объемы решетки находятся в это время в псевдожидком состоянии, и образуемая на поверхности стали псевдожидкая волна фазового перехода перемещается вглубь объема металла. Находящийся к моменту начала фазового перехода на поверхности железа и в межкристаллитных, межблочных и межфрагментарных полостях адсорбированный атомарный углерод подхватывается псевдожидкой волной фазового превращения и перемещается вглубь металла, как перемещаются примеси в слитке при зонной плавке. Проведение более трех циклов «нагрев-охлаждение» позволяет за короткое время переместить значительное количество атомарного углерода в объем цементируемого металла на заданную глубину.

Проникновение атомарного углерода в сталь из-за разности концентраций и давлений фазы внедрения по межкристаллитным, межблочным и межфрагментарным пространствам, где сохраняется глубокий вакуум, становится возможным только в том случае, если цементируемый металл нагрет до температур, при которых поперечные сечения входов в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные объемы становятся соизмеримыми с размерами атома углерода. Транспорту углерода в сталь способствуют электрическое и магнитное поля и вакансии в структуре металла.

Известное выражение [9] для скорости массопереноса одномерного потока частиц, диф-

фундирующих в толщу металла через площадку поперечным сечением S , в соответствии с предложенной моделью науглероживания стали имеет вид:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} + A \frac{\partial P}{\partial x} + B \frac{\partial T}{\partial x} + X \frac{\partial^2 T}{\partial x \cdot \partial t} + Y \frac{\partial V_M}{\partial x} + C \frac{\partial \phi}{\partial x} + C \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \cdot \partial t} \right) \cdot S \cdot M,$$

где: $\partial^2 T / (\partial x \cdot \partial t)$, $\partial^2 \Phi / (\partial x \cdot \partial t)$ – скорость изменения градиентов температуры и магнитного потока – члены уравнения, описывающие фазовый и электромагнитный переносы.

Атомы углерода, внедрившегося в твердое тело перемещаются в стали под действием градиентов концентрации $\partial c / \partial x$, описывающего собственно диффузионный процесс или массоперенос в соответствии с первым законом Фика, а также градиентов потенциала $\partial \phi / \partial x$ (электроперенос, описываемый уравнением Фика – Нернста) и температуры $\partial T / \partial x$ (теплоперенос или энергоперенос), по Гебхарду и Фромму. Предлагаемая физическая модель проникновения атома внедрения в металл учитывает влияние на транспорт металлоида внедрения из внешней среды в сталь градиента давления $\partial P / \partial x$, описывающего барический перенос (или перенос импульса) [10], и градиента вакансионного переноса $\partial V_M / \partial x$ (по Мечеву).

Транспорт углерода в сталь по предложенному способу цементации осуществляется со скоростью 0,1...1 мм/с, против 0,1 мм/час при традиционных способах цементации партии деталей в контейнере с твердым карбюризатором. Ускоренный транспорт углерода в металл облегчается тем, что угольная дуга является мощным генератором атомарного углерода. При температуре 1230 К входные сечения в межкристаллитные, межблочные и межфрагментарные полости увеличиваются, что облегчает проникновение в них углерода и транспорт его в металл.

Для получения заданной толщины цементитного слоя определяют время выдержки цементируемых деталей при экстремальных температурах по L – диаграмме образования аустенита при нагреве и диаграмме изотермического превращения переохлажденного аустенита.

Температура при термоциклической цементации не должна превышать 1215 К. Высокая температура обеспечивает высокую скорость диффузии углерода в сталь и образование мелко-

дисперсных частиц карбидов размерами 1,5...2,5 мкм, что очень важно для повышения однородности строения карбидной фазы, повышающей эксплуатационные свойства цементированных изделий. При достижении температуры 1025 К попавший в сталь атомарный углерод заканчивает перемещение в волне псевдожидкого металла с поверхности детали к его сердцевине на толщину прогрева.

Уменьшение количества карбида железа в аустените достигают 3–5 минутной выдержкой при температуре 1200 К. В этом случае преобразование феррита в аустенит закончится полностью по всему разогретому сечению образца. При необходимости транспортировать углерод только в тонкий поверхностный слой сечения детали временная выдержка при температуре 1200 К не осуществляется. Для получения защитного слоя из карбида железа на поверхности стали, последнюю после нагрева интенсивно охлаждают.

Предложенный авторами энергосберегающий способ получения защитного слоя из высоко-

костойкого к агрессивным средам и к коррозии карбида железа (цементита) на поверхности стали в процессе термоциклирования позволит эффективно защищать как сельскохозяйственную, так и любую другую технику от коррозии.

Выводы

Наличие у железоуглеродистых сплавов двух фаз и фазовых переходов первого рода, обеспечивающих (при создании оптимальных температурных условий) энергичный ускоренный фазовый массоперенос атомов внедрения при термоциклировании, позволяет использовать возможность насыщения поверхностных слоев стали различными легирующими компонентами, резко изменяющими физико-химические (и потребительские) свойства сталей [11], если высокодисперсные легирующие компоненты, находящиеся в атомарном состоянии, отвечают условиям температурного коридора термоциклирования, резко снижая энергопотребление процесса.

Литература

1. Рябов, А.А. Подмосковье: в заложниках у газопровода [Текст] / А.А. Рябов // Безопасность труда в промышленности. – 2013. – № 2. – С. 48 – 52.
2. Стадникова, М.А. Влияние компенсирующих мероприятий на риск возникновения аварий на магистральных нефтепроводах [Текст] / М.А. Стадникова, Е.В. Глебова // Безопасность в техносфере. – 2011. – № 3. – С. 30 – 34.
3. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору [Текст] // Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. – М., 2005. – 2009 с.
4. Методическое руководство по оценке степени риска аварий на магистральных нефтепроводах. – Серия 27. Выпуск 1. – М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 2005 – 118 с.
5. Волохина, А.Т. Анализ аварийности и травматизма на объектах систем газораспределения [Текст] / А.Т. Волохина, В.В. Карпова, В.Ф. Мартынюк, Б.Е. Прусенко, В.В. Суворова, А.А. Феоктистов // Безопасность труда в промышленности. – 2006. – № 6. – С. 18 – 23.
6. Структура и коррозия металлов и сплавов [Текст]: учебное пособие / под ред. Е. А. Ульянина. – М.: Металлургия, 1989. – 429 с.
7. Гайдар, С. М. Теория и практика создания средств защиты сельскохозяйственной техники от коррозии [Текст]: монография / С. М. Гайдар. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2011. – 310 с.
8. Голдобина, Л.А. Способ повышения стойкости стальных трубопроводов к коррозии цементацией [Текст] / Л.А. Голдобина, В.П. Гусев, П.С. Орлов, В.С. Шкрабак // Патент РФ № 2488649, С23F 13/16, опубл. 27.07.2013. Бюл. № 21.
9. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах [Текст] / Е. Фромм, Е. Гебхарт. М.: – Металлургия, 1980. – 711 с.
10. Орлов, П.С. Математическая модель динамических процессов энергосберегающих технологий восстановления деталей сельскохозяйственной техники [Текст] / П.С. Орлов // Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве: труды 3-й международной научно-технической конференции 14–15 мая 2003 г. Часть 2. Энергосберегающие технологии в растениеводстве и мобильной энергетике. – М.: ВИЭСХ, 2003. – С. 301-309.
11. Соцкая, И.М. Совершенствование технологии получения алитированных стальных конструкций [Текст] / И.М. Соцкая, П.С. Орлов // Авиамашиностроение и транспорт Сибири. Сб. статей II Всероссийской научно-практической конференции ко Дню Космонавтики. – Иркутск: Иркутский государственный технический университет, 2012. – С. 182–186.