

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.774.04

Мокрицкий М.И., Великоцкий Р.Е., Сумец А.В., Шабрацкий С.В.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ КОНСТАНТЫ ДЛЯ РЕАЛЬНОГО И НУЛЕВОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ТРУБНОЙ СТАЛИ ФЕРРИТО-БЕЙНИТО-ПЕРЛИТНОГО КЛАССА

Аннотация. В работе представлен металлургический анализ причин образования питтинговой коррозии на поверхности горячекатаного проката трубных сталей феррито-перлитно-бейнитного класса категории прочности от K56 до K60, с элементами математического и физического моделирования питтингообразования в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки металла. Получил дальнейшее развитие математический аппарат прогнозирования питтинговой коррозии трубной стали классов прочности K56-K60. Результаты математического и физического моделирования позволили расширить представления по определению коррозионной константы в температурном интервале 900-1300°C для реального и нулевого содержания углерода. Рассмотрены морфологические особенности коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ). Установлено, что КАНВ состоят из сульфидной и окисульфидной частей. Присутствие в твёрдом металле алюмокальциевых включений $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, не удалённых в процессе выплавки и разлива, оказывает наиболее отрицательное воздействие не только на питтинговую коррозию, но и на вязкость и пластичность стали, по сравнению с алюмокальциевыми включениями другого состава. Наиболее предпочтительным видом включения для трубной стали категории прочности K52-K60 является КАНВ, состоящее из $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, так как такой состав имеет максимальную сульфидную ёмкость, достаточно высокую температуру плавления и сравнительно хороший коэффициент термического расширения. Чистота стали по КАНВ обеспечивается оптимизацией технологических параметров внепечной обработки Ca-содержащими материалами, комплексом производственных мероприятий, направленных на снижение содержания кислорода и водорода в жидкой стали, а также минимизацию образования неметаллических включений. Предварительно обработанный металл (дробеструйная обработка + грунтовка поверхности) предотвращает развитие питтингообразования. Глубина питтингов зависит от двух основных факторов: величины гетерогенности поверхности (минимизация КАНВ), и температуры нагрева, причём первый фактор оказывает решающее значение.

Ключевые слова: питтингообразование, коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ), питтинговая коррозия, математическое моделирование питтингообразования, неметаллические включения, глубины питтингообразования, стойкость против питтинговой коррозии

Проблема высокотемпературной коррозии малоуглеродистой низколегированной стали является одной из малоизученных в современном материаловедении. Особый акцент делается на общеизвестной и наиболее распространённой проблеме – питтингообразования на поверхности горячекатаного проката трубных марок стали феррито-перлитного, феррито-бейнитного и феррито-бейнито-перлитного классов категории прочности K56 и выше (до X70 включительно). Основное внимание уделяется представлениям о механизме высокотемпературного окисления или так называемой «горячей» коррозии в аспекте их термодинамики и кинетики развития, согласно классической теории окисления Вагнера.

Согласно классическим представлениям [1], возникновение питтинга связано с нарушением пассивного состояния на отдельных участках поверхности низколегированной стали в результате воздействия анионов-активаторов. На этих участках происходит ускоренное разрушение оксидных плёнок, что вызывает местное активирование, связанное с адсорбционным вытеснением кислорода анионами-активаторами на участках, где прочность связи кислорода с металлом меньше, чем с анионами. Нарушение пассивного

состояния на отдельных участках поверхности горячекатаного проката приводит к увеличению скорости коррозии и возникновению питтинга.

Как правило, такими участками являются неметаллические включения, особенно сульфиды [1]. Центром питтинговой коррозии является граница «металл – неметаллическое включение». В этих местах из-за низких защитных свойств пассивных плёнок облегчается адсорбция анионов-активаторов. Рост питтинга связан с работой коррозионного гальванического элемента, в котором анодом является питтинг, а катодом – остальная поверхность металла, находящегося в пассивном состоянии [1]. Эффективной работе такого коррозионного элемента благоприятствует достаточное количество деполяризатора (O_2 , катионов Fe^{3+} и др.), а также нахождение питтингов в активном состоянии, чему способствует понижение pH раствора в нём вследствие гидролиза катионов корродирующей поверхности листа стали. В процессе роста питтингов их число практически не увеличивается, так как возникшие питтинги, работающие анодами, играют роль протекторов и тем самым резко снижают вероятность возникновения новых питтингов.

Механизм изотермического питтингообразования низколегированной стали предметно изучен Н.Г. Бирксом в работе [2]. Исходя из представленного в работе [2] механизма, химическая реакция между

атомами железа, углерода и кислорода выражается формулой $\text{FeO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ и решается по уравнению второго закона Фика для случая полубесконечного литого сляба: $dC/dt = Dd^2C/dx^2$, для $x > X$, где x – расстояние от исходной поверхности стали, X – положение границы раздела «окалина-металл».

Согласно [3], при питтинговой коррозии стали размеры областей внутри зёрен, занятых перлитом, уменьшаются, расширяя оболочку феррита. Также акцентируется внимание на образование непередельных углеводородов типа СН, молекулы которых имеют малые размеры, что и позволяет им свободно перемещаться по субграницам.

В работе [4] делается акцент на том, что основной причиной коррозии трубных марок стали является загрязнённость металла неметаллическими включениями особого типа – коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ), вносимыми в сталь в процессе ковшевой обработки при неоптимальных технологических параметрах, и, как следствие, получение электрохимической гетерогенности металла. Установлено [4], что КАНВ являются двухфазными и состоят отдельно из сульфидной и оксидной частей, плотно прилегающих друг к другу. Сульфидная часть представляет собой сульфид кальция с марганцем, а в оксиде алюминия с магнием (магнезиальная шпинель – $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) в некоторых случаях наблюдаются отдельные частицы сульфида кальция.

Как отмечает С. В. Беликов с коллегами [4], при понижении температуры расплавленной стали ниже ликвидуса начинают выделяться сульфидные включения, при этом их образование происходит на включениях оксидов, формирующихся в жидкой стали уже в твёрдом состоянии. Сульфиды выделяются в процессе кристаллизации. Сульфиды марганца образуются также в жидкой стали, но ниже температуры начала кристаллизации. Марганцево-кальциевый сульфид образуется при дальнейшем понижении температуры расплавленной стали либо уже в твёрдом состоянии. Формирующиеся оксиды в виде магнезиальной шпинели являются подложкой для образования на них сульфидов марганца. При дальнейшем охлаждении стали в оксидной и сульфидной части КАНВ происходит растворение сульфида кальция.

Исходя из этого [4], включения сульфидов и сульфоксидов марганца в низколегированной стали служат предпочтительными центрами образования питтингов. Провоцирующее действие включений MnS обусловлено тем, что при контакте с водными средами они легко растворяются с образованием ионов S^{2-} , которые, подобно ионам Cl^- , способны вытеснять с поверхности металла пассивирующий кислород, инициируя тем самым вторичные явления, приводящие к формированию устойчивого питтинга. В итоге исследователи [4] делают вывод, что механизм локальной питтинговой коррозии запускается на термодинамически неустойчивых сульфидах.

Тем не менее А.С. Тюсенковым [5] акцентируется внимание на том, что в качестве центров питтинго-

образования могут выступать неметаллические включения разной природы – КАНВ, вносимые в процессе ковшевой обработки при неоптимальных технологических параметрах. Данный исследователь обращает особое внимание на то, что параметры кристаллических решёток оксидов и сульфидов железа и марганца разнятся, способствуют к разрыхлению продуктов коррозии и их отслаиванию, а также провоцируют растворение кристаллов карбоната и образование вследствие этого полостей и отверстий, через которые в металл проникают коррозионно-активные компоненты.

Таким образом, А. С. Тюсенков [5] делает вывод, что при питтинговой коррозии на поверхности листов низколегированной стали наблюдается образование гальванической пары вследствие неоднородности её поверхности, а также на возможность образования в поверхностных слоях прокатанного листа труднорастворимых соединений, сопровождающихся падением анодного тока.

В работе [6] обращается внимание на два направления по повышению коррозионной стойкости. Первое – ограничение содержания марганца, формирование карбидов зернистой формы, минимизация полосчатости и контроль неметаллических включений. Второе – жёсткое ограничение КАНВ, так как именно КАНВ, состоящие из алюмината кальция или из $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, окружённого оболочкой CaS, являются очагами питтинговой коррозии. Как отмечает А. И. Степанов с коллегами [6], чистота стали по КАНВ обеспечивается оптимизацией технологических параметров внепечной обработки Ca-содержащими материалами.

Установлено [6], что на месте частиц, классифицируемых как КАНВ1, обнаруживается оксид, состоящий из алюминия, магния и кислорода (шпинель), со следами серы, реже – серы и кальция. Следы серы в КАНВ1 свидетельствуют, что изначально включения состояли из оксидной и сульфидной частей. Выявленные КАНВ2 состоят из сульфида и оксида типа шпинели, содержащего алюминий, магний и кислород, иногда со следами кремния. Области вокруг включений содержат кислород, серу, алюминий и кремний. Детальный анализ показал [6], что КАНВ состоит из сульфидной и оксисульфидной частей, то есть включение двухфазной и состоит из сульфида кальция с марганцем и оксида типа магнезиальной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ со следами кальция и серы. Исследование [6] поперечного сечения показало, что в оксиде присутствуют частицы CaS. Во включении, состоящем из трёх частей (в центре $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, с двух сторон к ней примыкают сульфидные части CaS), фазы включения были идентифицированы по кристаллографическим параметрам: магнезиальная шпинель имеет пространственную группу Fd3m с параметром решётки 0,808 нм, сульфид кальция обладает пространственной группой Fm3m с параметром решётки 0,522 нм.

В работе [7] установлено, что наиболее предпочтительным видом включения для трубной стали категории прочности K52-K60 является КАНВ, состоя-

щее из $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, так как такой состав имеет максимальную сульфидную ёмкость, достаточно высокую температуру плавления и сравнительно хороший коэффициент термического расширения. Использование специальных режимов раскисления, продувки и защиты металла при разливке позволяет снизить загрязнённость стали неметаллическими включениями. Применённые производственно-технологические мероприятия [7] позволили существенно снизить долю алюмината кальция состава $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, являющегося нежелательным и получить включения с меньшими размерами (менее 12 мкм) и более благоприятной морфологией.

В своих исследованиях Т. В. Морозовой [8] достигнуто увеличение стойкости трубных марок стали к питтинговой коррозии $1,5\text{--}2,0 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, что на $0,8 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ (или на 40%) выше по отношению к трубам в обычном исполнении. Для обеспечения данного уровня питтинговой коррозии металл должен соответствовать следующим требованиям: полосчатость структуры – не более 2 баллов, микроструктурная неоднородность – не более 2 баллов, макроструктурная неоднородность – не более 2 баллов, оксидные неметаллические включения – не более 2 баллов, сульфидные включения – не более 0 баллов.

Микрорентгеноспектральный анализ [8] включений позволил установить, что основным типом неметаллических включений вне зависимости от общего балла загрязнённости являются относительно мелкие (не более 15 мкм) недеформированные алюминаты кальция с переменным соотношением в своём составе алюминия и кальция, соответствовавшим $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, в некоторых случаях с CaS в оболочках включений. Крупные включения в металле, загрязнённости которого оценивали 4 баллами и выше, содержали алюминаты кальция с соотношением алюминия и кальция, аналогичным составу $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде строчечных неметаллических включений и в составе глобулярных недеформируемых включений. В некоторых крупных недеформируемых гетерогенных включениях обнаружены шпинельные структуры состава, близкого к $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, присутствие магния в которых свидетельствует об их экзогенном происхождении.

Технологические мероприятия [8], связанные со снижением содержания кислорода в металле и предотвращением разрушения футеровки сталеразливочных ковшей, позволили избежать образования крупных неметаллических включений состава, близкого к $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и/или содержащих MgO , являющихся причиной повышения загрязнённости металла включениями 4-5 баллов, а также снизить общее количество неметаллических включений примерно в три раза, с 0,14 до 0,05%.

С технологической точки зрения [8] в жидкой стали предпочтительно образование включений состава, близкого к $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, так как они имеют более высокую температуру плавления и при выплавке легко уда-

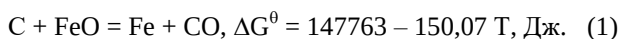
ляются из расплава. При этом присутствие в твёрдом металле алюмокальциевых включений $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, не удалённых в процессе выплавки и разлива, оказывает наиболее отрицательное воздействие не только на питтинговую коррозию, но и на вязкость и пластичность стали, по сравнению с алюмокальциевыми включениями другого состава. Такое влияние обусловлено тем, что включения этого типа обладают низкой температурой плавления и при прокатке деформируются, образуя строчки и создавая структурные напряжения между металлической матрицей и неметаллическим включением (НВ). В работе [8] также приведена технология производства стали с целью достижения указанного выше качества металла.

Исходя из вышеизложенного, процесс питтингообразования развивается на поверхности горячекатаного проката в присутствии НВ и состояния поверхности. Наличие дефектов (задилов, закатов части окалин, вмятин, остатков неудалённых загрязнений и пр.), повышающих гетерогенность поверхности и облегчающих возникновение концентрационных неоднородностей и микрощелей, имеет большую склонность к ПК.

В работе [9] показано, что наличие повышенного содержания оксидных неметаллических включений, идентифицируемых как КАНВ 1-го и 2-го типа, в образцах с хрупким изломом является стимулирующим фактором, приводящим к снижению уровня ударной вязкости. Вследствие этого возможны концентрация напряжений, а также образование вокруг КАНВ зон растяжения и сжатия металла в результате их гидратации (как следствие, вокруг этих частиц образуются области сосредоточенной пластической деформации, приводящие к увеличению хрупкости стали при отрицательных температурах).

В работе [10] О. А. Клецовой с коллегами убедительно доказано, что данные включения в зависимости от глубины залегания в металлической матрице по-разному проявляют свою коррозионную активность. 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.

Как показал детальный анализ проведенных ранее исследований, механизм протекания коррозии и, как следствие, обезуглероживания поверхности низколегированной стали предметно изучен в [11–14]. В окислительной атмосфере печи в основном образуются и растут высокотемпературные оксиды железа (вюстит, гематит и др.). На границе раздела «питтинг-металл» углерод взаимодействует с окалиной с образованием монооксида углерода по реакции



Обезуглероживание происходит в поверхностных слоях металла, при этом преобладает зернограничное обезуглероживание. Обезуглероживание – это явление поверхностное, тем не менее четкого критерия для оценки точного положения внутренней границы зоны обезуглероживания до сих пор не существует. Последнее важно учитывать, так как измерения «глубины обезуглероживания» используются в промышленной практике для описания состояния стали. Однако эти измерения неточны и требуют толкования положений этой внутренней границы и тем самым внесения субъективного элемента в измерения. Дополнительные затруднения обусловлены влиянием скорости охлаждения в стали таких элементов, как марганец, на выделение при охлаждении псевдоэвтектоидного феррита и на конечный состав перлита, образующегося в виде доэвтектоидной структуры.

В случае рассматриваемой математической модели Ю.Я. Иоссея [15] для трубной стали К60: C_0 – это исходное содержание углерода, C_s – содержание углерода на границе раздела «окалина – металл», x – расстояние, измеряемое от исходной поверхности металла, X – положение границы раздела «окалина – металл».

Таким образом, целью работы является металловедческий анализ причин образования питтинговой коррозии на поверхности горячекатаного проката трубной стали феррито-бейнитно-перлитного класса, категории прочности К56-К60 с элементами математического моделирования питтингообразования в зависимости от температуры нагрева металла.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Установить морфологию, химический состав и микроструктуру, обеспечивающую минимальный уровень питтинговой коррозии по полосчатости структуры, микроструктурной и макроструктурной неоднородности, оксидным и сульфидным неметаллическим включениям.

2. Установить химический состав наиболее предпочтительного КАНВ с учётом температуры плавления и коэффициента термического расширения.

3. Установить влияние алюмокальциевых включений $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, не удалённых в процессе выплавки и разливки, а также $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в виде строчечных неметаллических включений и в составе глобулярных недеформируемых включений на процесс питтингообразования.

4. При помощи математического моделирования получить формулу для определения глубины обезуглероживания трубной стали феррито-бейнитно-перлитного класса категории прочности К56-К60.

5. Разработать технологические рекомендации внепечной обработки, транспортировки и хранения металла для снижения интенсивности питтинговой коррозии.

При исследовании использовали образцы, полученные из горячекатаного толстолистового проката трубных марок стали (близких к химическому составу стали 10Г2ФБЮ) категории прочности К56-К60 макро- и микроструктурными методами. Для исследования были использованы образцы стали, выплавленной в кислородном конвертере комбинированного дутья емкостью 300 т и разлитой на машине непрерывного литья заготовок на слябы сечением 220×200 мм. Термомеханический контролируемый процесс производили на стане 3000. Для математического анализа и математического моделирования проанализировали 157 образцов, полученных из 43 плавов трубных марок стали категории прочности К56-К60, в зависимости от температур и времени выдержки. Температура нагрева металла и время выдержки находились в пределах $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ и $3600\text{--}18000$ с соответственно. В математических исследованиях использовали следующие обозначения: C_0 – исходное содержание углерода, %; C_s – содержание углерода на границе раздела «окалина – металл», %; x – расстояние от исходной поверхности металла, мм; X – положение границы раздела «окалина – металл», мм; D – коэффициент диффузии углерода, $\text{см}^2/\text{с}$; k_c – коррозионная константа, $\text{мм}^2/\text{с}$; T – температура, $^\circ\text{C}$; t – время, с; d – глубина обезуглероживания, мм.

Металлографическими исследованиями установлено наличие питтинговой коррозии на поверхности горячекатаного проката (рис. 1). Проведённые исследования показали присутствие в очагах питтинговой (точечной) коррозии различных высокотемпературных соединений на основе железа и кислорода (вюстит, гематит и др.).

Коррозия металла на поверхности листов имеет преимущественно глобулярную морфологию. Это свидетельствует об аналогичной морфологии фаз, в местах образования которых сформировались различные конгломераты предшествующих фаз и/или структур (рис. 2) при окислении (в процессе прокатки и охлаждения на воздухе).

Установлено, что в процессе кристаллизации литого слитка в поверхностных слоях формируются оксисульфиды сложного химического состава на основе цветных металлов, например меди. Попадание меди в поверхностные слои сляба, находящегося в твёрдом жидком состоянии, возможно от медного кристаллизатора МНЛЗ.



Рис. 1. Очаги питтинговой коррозии на поверхности горячекатаного проката

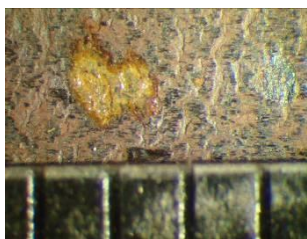


Рис. 2. Конгломераты фаз и структур при окислении в процессе прокатки и охлаждения на воздухе

В прокатанном листе данные оксисульфиды имеют глобулярную форму. При охлаждении слэбов оксисульфиды претерпевают ряд фазовых превращений, в результате которых в металле образуются высокотемпературные фазы окислов железа. В дальнейшем при прокатке области залегания данных окислов «вскрываются» и продолжают окисляться на воздухе (рис. 3).

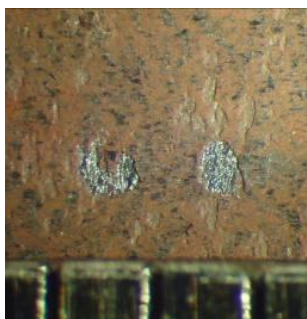


Рис. 3. Области залегания окислов после прокатки

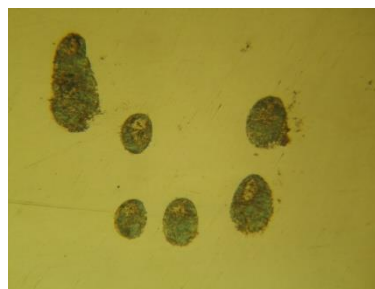
Морфология наиболее часто встречаемых КАНВ представлена на рис. 4. КАНВ имеют преимущественно овальную (рис. 4, а) или шаровидную морфологию (рис. 4, б). Также встречаются КАНВ без чётко выраженной сферической формы (рис. 4, в) и конгломераты КАНВ с соприкасающейся фазовой границей (рис. 4, г).

Получил дальнейшее развитие математический аппарат прогнозирования питтинговой коррозии трубной стали классов прочности K56-K60, представленный в работе [16]. Дальнейшие результаты математического и физического моделирования позволили расширить представления по определению коррозионной константы k_c в температурном интервале 900-1300°C для реального содержания углерода в исследуемых сталях ($C = 0,11\%$) и коррозионной константы нулевого содержания углерода ($k_c [0\%]$).

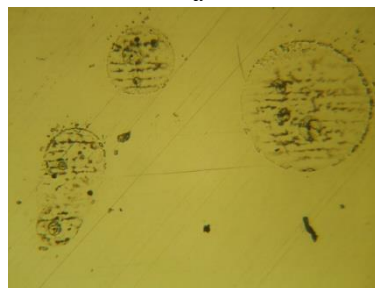
Исходя из представленного Н.Г. Бирсом [2] механизма, химическая реакция между атомами железа, углерода и кислорода выражается формулой (1) и решается по уравнению второго закона Фика для случая полубесконечного литого слэба для $x > X$:

$$dC/dt = Dd^2C/dx^2, \quad (2)$$

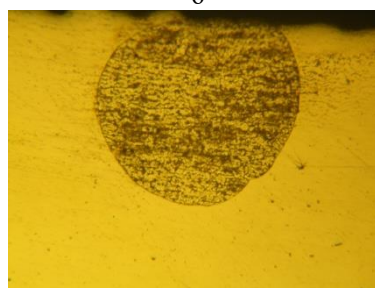
где x – расстояние от исходной поверхности стали; X – положение границы раздела «окалина-металл».



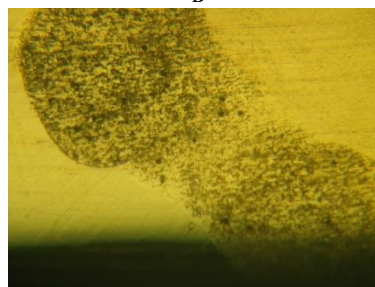
а



б



в



г

Рис. 4. Морфология КАНВ

Принимая, что коэффициент диффузии углерода D постоянный, получаем общее решение уравнения (2) для полубесконечного слэба:

$$C = A + B \operatorname{erf} (x/2 \sqrt{Dt}). \quad (3)$$

Константы A и B можно исключить с помощью приведенных ниже граничных условий:

$$C = C_0 \text{ при } x > 0, t = 0, \quad (4)$$

то есть концентрация углерода сначала равномерна, и

$$C = C_s \text{ при } x = X, t > 0, \quad (5)$$

то есть концентрация углерода на границе раздела «металл-окалина» C_s остается постоянной в равновесии с окалиной.

При таких условиях решение уравнения (3) при постоянной температуре имеет вид

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_s} = \frac{\operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{Dt})}{\operatorname{erfc}(k_c / 2D)^{1/2}}, \quad (6)$$

где k_c – «коррозионная константа» исследуемой стали, определяемая как

$$k_c = X^2 / 2t, \quad (7)$$

где X – глубина металла, израсходованного на окалинообразование к моменту t .

Уравнение (6) можно упростить, полагая $C_s = 0$, так как значение C_s очень мало ($\sim 0,01\%$), что даёт

$$C = C_o \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{Dt})}{\operatorname{erfc}\left(\frac{k_c}{2D}\right)^{1/2}} \right]. \quad (8)$$

В нашем случае для стали К60 (среднестатистические значения) $C = 0,11\%$, $Mn = 1,34\%$, $Si = 0,43\%$, величина k_c , $\text{мм}^2/\text{с}$, определяется из выражения (значения k_c в уравнении (9) установлены экспериментальным путём):

$$k_c = 57,1 \exp(-21720 / T). \quad (9)$$

Зависимость между температурой в печи и коррозионной константой k_c , установленная экспериментальным путём для стали К60, представлена на рис. 5.

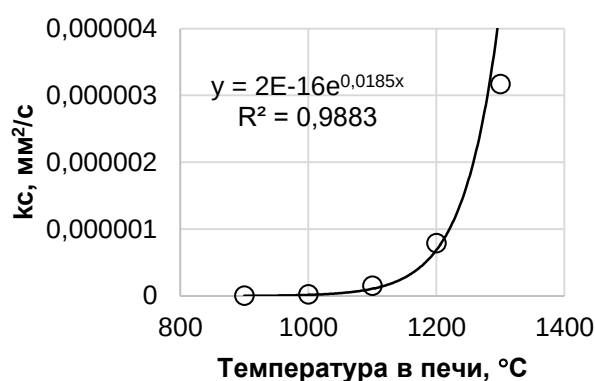


Рис. 5. Зависимость между температурой в печи и коррозионной константой k_c для стали К60

Экстраполируя установленные (экспериментальные) данные до нулевого содержания углерода, получим

$$k_c = 24,6 \exp\left(-\frac{17540}{T}\right). \quad (10)$$

Зависимость между коррозионной константой (k_c [0,11%]) для реального содержания углерода

($C = 0,11\%$) в стали К60 и коррозионной константой нулевого содержания углерода (k_c [0%]) для температурного интервала от 900 до 1300°C представлена на рис. 6.

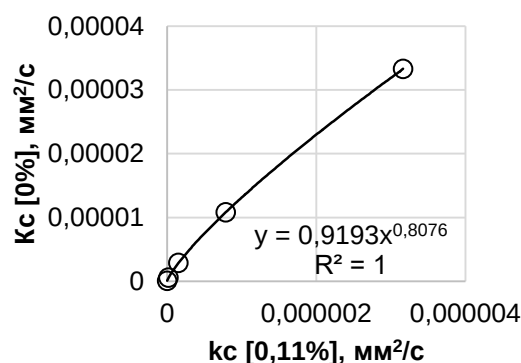


Рис. 6. Зависимость между коррозионной константой (k_c [0,11%]) для реального содержания углерода ($C = 0,11\%$) и коррозионной константой нулевого содержания углерода (k_c [0%])

Согласно рис. 6, при гипотетическом нулевом содержании углерода коррозионная константа для стали К60 снижается примерно на один порядок, то есть решающую роль в коррозии играет углерод.

Обозначая положение этой внутренней границы через $x = x^*$, где $C = C^* = 0,92 C_o$, получаем для глубины обезуглероживания d :

$$d = x^* - X = x^* - (2k_c t)^{1/2}. \quad (11)$$

Из уравнения (11) видно, что величина d зависит от X (или k_c). В атмосферах печи, в которых окалинообразование происходит быстро, $k_c = X$, а величина d соответственно мала.

Для случая стали с содержанием углерода 0,11% используются следующие значения: $C = C^* = 0,92 C_o$ при $x = x^*$ и $C_o - C_s \approx C_o$, тогда $(C_o - C)/(C_o - C_s) = 0,08$. Воспользовавшись этим значением в уравнении (6) и подставляя уравнения (9) и (10), получаем следующее соотношение для x^* :

$$\operatorname{erfc}(x^* / 2\sqrt{Dt}) = 0,08 \operatorname{erfc}(1,16 \exp(-4180/m)]^{1/2}. \quad (12)$$

Использование уравнения (12) для интервала от 900 до 1300°C показывает, что значение $x^* / 2\sqrt{Dt}$ изменяется соответственно от 1,30 до 1,36.

В нашем случае X^* определяется как

$$x^* = 2\sqrt{Dt}, \quad (13)$$

где α незначительно изменяется с температурой.

После подстановки (13) в (11) получим:

$$d = [2\alpha D^{1/2} - (2k_c)^{1/2}] t^{1/2}. \quad (14)$$

Подставляя D и k_c из (9) и (10), получим

$$d = 9,92 \alpha \exp(-8710/T) \times [1 - (10,66/9,92 \alpha) \exp(-2150/T)] t^{1/2}. \quad (15)$$

Оценим выражение в квадратных скобках и найдём значение α для 900 и 1300°C.

Тогда $d_{900^\circ\text{C}} = 10,84 \exp(-8710/T) t^{1/2}$ и

$d_{1300^\circ\text{C}} = 10,06 \exp(-8710/T) t^{1/2}$ мм.

Итак, глубину обезуглероживания d , мм, можно определять из выражения

$$d = 10,5 \exp(-8710/T) t^{1/2}, \quad (16)$$

где t – время, с.

А также, используя формулу (17), определим коррозионную константу k_c в температурном интервале от 900 до 1300°C:

$$k_c = 2^{-16} \exp(0,0185 \cdot T). \quad (17)$$

Уравнение (16) применимо для расчёта глубины окисления d (или обезуглероживания), то есть питтинговой коррозии трубной стали классов прочности К56-К60 при постоянной температуре T в интервале до 1300°C, содержащей $\approx 0,11\%$ С.

Для практического понимания влияния температуры и времени на образование глубины обезуглероживанного слоя (ГОС) на основании уравнения (16) получены эмпирические зависимости, представленные на рис. 7, 8.

На рис. 7 представлена зависимость между температурой нагрева металла и глубиной обезуглероживанного слоя на поверхности толстолистового горячекатаного проката исследуемой стали для случая нагрева сляба в нагревательной печи в течение 1 ч.

На рис. 8, представлена зависимость между временем нагрева металла и глубиной обезуглероживанного слоя на поверхности стали для случая нагрева при температуре 1300°C. Согласно рис. 8, при температуре нагрева 1300°C и времени нагрева 3 ч, или 10800 с, глубина обезуглероживанного слоя составит около 1,3 мм.

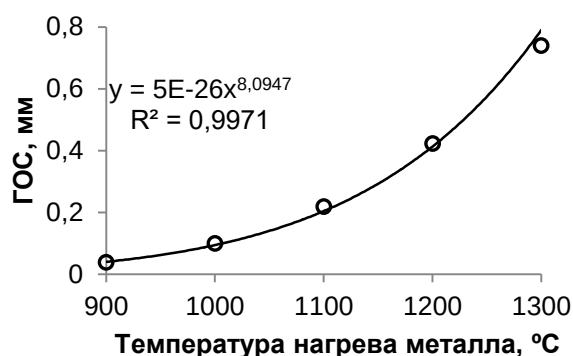


Рис. 7. Зависимость между температурой нагрева металла и глубиной обезуглероживанного слоя на поверхности толстолистового горячекатаного проката

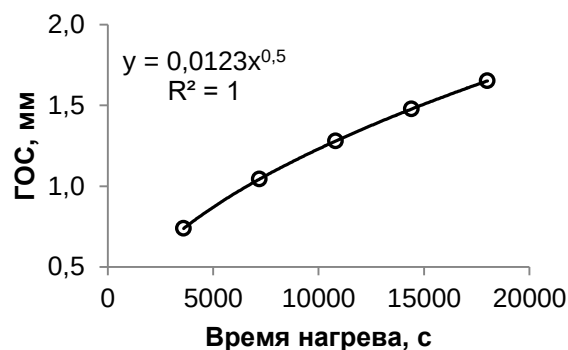


Рис. 8. Зависимость между временем нагрева металла и глубиной обезуглероживанного слоя на поверхности стали

В таблице представлены значения глубины питтингообразования (ГП) в зависимости от температуры и времени технологических режимов прокатного производства.

Глубина питтингообразования в зависимости от температуры и времени технологических режимов прокатного производства

Технологический режим	Температура, °C	Время, с	ГП, мм
Черновая прокатка	1200	120	0,0770
Остывание перед чистовой прокаткой	900	600	0,0150
Чистовая прокатка	820	120	0,0030
Установка контролируемого охлаждения	750	10	0,0003
Σ			0,0953

Согласно таблице, суммарная глубина питтингообразования в процессе технологических режимов прокатного производства составит около 0,1 мм, то есть в пределах допустимой нормы ($< 0,2$ мм).

Интенсификация процесса питтингообразования на поверхности горячекатаных листов трубной стали феррито-бейнитно-перлитного и феррито-перлитного класса категории прочности К56-К60 является следствием атмосферной коррозии в результате неправильной транспортировки и хранения металла («под открытым небом»). Как правило, предварительно обработанный металл (дробеструйная обработка + грунтовка поверхности) предотвращает развитие питтингообразования.

Таким образом, глубина питтингов главным образом зависит от двух основных факторов: 1) величины гетерогенности поверхности (минимизация КАНВ), 2) температуры нагрева, причём первый фактор оказывает решающее значение.

Выводы

1. При помощи математического моделирования получена формула для расчета глубины питтингооб-

разования для трубной стали категории прочности от K56 до K60.

2. Суммарная глубина питтингообразования в процессе технологических режимов прокатного производства составит около 0,1 мм, то есть в пределах допустимой нормы (< 0,2 мм).

3. Получили дальнейшее развитие математический аппарат прогнозирования питтинговой коррозии трубной стали классов прочности K56-K60.

4. Результаты математического и физического моделирования позволили расширить представления по определению коррозионной константы k_c в температурном интервале 900-1300°C для реального содержания углерода в исследуемых сталях ($C = 0,11\%$) и коррозионной константы нулевого содержания углерода ($k_c [0\%]$).

5. Основной причиной коррозии трубных марок стали является загрязнённость металла неметаллическими включениями особого типа – коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ), вносимыми в сталь в процессе ковшевой обработки при неоптимальных технологических параметрах, и, как следствие, получение электрохимической гетерогенности металла. КАНВ состоят из сульфидной и оксисульфидной частей, то есть включения двухфазные и состоят из сульфида кальция с марганцем и оксида типа магнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ со следами кальция и серы.

6. Крупные включения в металле, загрязнённость которого оценивали 4 баллами и выше, содержат алюминаты кальция с соотношением алюминия и кальция, аналогичным составу $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$ в виде строчечных неметаллических включений и в составе глобулярных недеформируемых включений.

7. Присутствие в твёрдом металле алюмокальциевых включений $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, не удалённых в процессе выплавки и разлива, оказывает наиболее отрицательное воздействие не только на питтинговую коррозию, но и на вязкость и пластичность стали, по сравнению с алюмокальциевыми включениями другого состава. Такое влияние обусловлено, прежде всего, тем, что включения этого типа обладают низкой температурой плавления и при прокатке деформируются, образуя строчки и создавая структурные напряжения между металлической матрицей и неметаллическим включением.

8. Наиболее предпочтительным видом включений для трубной стали категории прочности K52-K60 являются КАНВ, состоящие из химического соединения $3CaO \cdot Al_2O_3$, так как такой состав имеет максимальную сульфидную ёмкость, достаточно высокую температуру плавления и сравнительно хороший коэффициент термического расширения.

9. Установлены два направления по повышению коррозионной стойкости. Первое – ограничение содержания марганца, формирование карбидов зернистой формы, минимизация полосчатости и контроль

неметаллических включений. Второе – жёсткое ограничение КАНВ, так как именно КАНВ, состоящие из алюмината кальция или из $Ca_3Al_2O_6$, окруженного оболочкой CaS , являются очагами питтинговой коррозии.

10. Для обеспечения минимального уровня питтинговой коррозии металл должен соответствовать следующим требованиям: полосчатость структуры – не более 2 баллов, микроструктурная неоднородность – не более 2 баллов, макроструктурная неоднородность – не более 2 баллов, оксидные неметаллические включения – не более 2 баллов, сульфидные включения – не более 0 баллов.

11. Чистота стали по КАНВ обеспечивается оптимизацией технологических параметров внепечной обработки Ca -содержащими материалами, комплексом производственных мероприятий, направленных на снижение содержания кислорода и водорода в жидкой стали, а также минимизацию образования неметаллических включений.

12. Интенсификация процесса питтингообразования на поверхности горячекатаных листов, очевидно, является следствием атмосферной коррозии в результате неправильной транспортировки и хранения металла («под открытым небом»). Предварительно обработанный металл (дробеструйная обработка + грунтовка поверхности) предотвращает развитие питтингообразования.

Глубина питтингов главным образом зависит от двух основных факторов – величины гетерогенности поверхности (минимизация КАНВ) и температуры нагрева, причём первый фактор оказывает решающее значение.

Список источников

1. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
2. Биркс Н., Майер Дж. Введение в высокотемпературное окисление металлов: пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
3. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985. 192 с.
4. Беликов С.В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С. Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования // Фундаментальные исследования. 2012. № 11. С. 367-372.
5. Тюсенков А.С. Коррозионная стойкость стали 13ХФА // Сталь. 2016. № 2. С. 53 - 57.
6. Степанов А.И., Ашихмина И.Н., Беликов С.В. Неметаллические включения в низколегированной стали 13ХФА для нефтепроводных труб повышенной надёжности // Сталь. 2014. № 6. С. 83-85.
7. Агбоола О.Ф. Изучение и оптимизация типа и морфологии неметаллических включений в низколегированных высокопрочных сталях: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / О.Ф. Агбоола. М., 2004. 135 с.

8. Морозова Т.В. Влияние технологии производства стали на однородность структуры и загрязнённость неметаллическими включениями с целью повышения надёжности магистральных трубопроводов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Т.В. Морозова. М., 2012. 147 с.
9. Влияние неметаллических включений на свойства труб из сталей категории прочности K48-K52 / Д.В. Рущкий, Н.А. Зюбан, М.Ю. Чубуков [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2019. № 7(230). С. 13-19.
10. Особенности поведения при пластической деформации и коррозионная активность двухфазных неметаллических включений в низкоуглеродистой стали, легированной алюминием / О.А. Клецова, В.И. Грызунов, С.Н. Сергиенко [и др.] // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2020. № 22. С. 98-105.
11. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей. Киев: Наукова думка, 1977. 265 с.
12. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Metallurgia, 1989. 103 с.
13. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от неё. Коррозионное растрескивание металлов / под ред. Фонтана М., Стэйла Р.; пер. с англ. под ред. Синявского В.С. М.: Metallurgia, 1985. 488 с.
14. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. / Сокол И.Я., Ульянов Е.А., Фельдгандлер Э.Г. и др. М.: Metallurgia, 1989. 400 с.
15. Иоссель Ю.Я., Кленов Г.Э. Математические методы расчёта электрохимической коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgia, 1984. 272 с.
16. Разработка математической модели для определения глубины обезуглероживания поверхности слябов из трубных марок стали / М.И. Мокрицкий, С.А. Сбитнев, Р.Е. Великоцкий, С.В. Куберский // Пути совершенствования технологических процессов и оборудования промышленного производства : сборник тезисов докладов VIII международной научно-технической конференции, Алчевск, 23–24 октября 2024 года. Алчевск: Донбасский государственный технический университет, 2024. С. 11-15.

Сведения об авторах

Мокрицкий Максим Игоревич – исполнительный директор, ООО «Южный горно-металлургический комплекс», г. Алчевск, Луганская Народная Республика.

Великоцкий Роман Евгеньевич – начальник патентного отдела, ООО «Южный горно-металлургический комплекс», г. Алчевск, Луганская Народная Республика. E-mail: vt@ro.ru

Сумец Андрей Викторович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры машиностроения и строительства, Северодонецкий технологический институт, Филиал ВО «ЛГУ им. В. Даля», г. Северодонецк, Луганская Народная Республика.

Шабрацкий Сергей Владимирович – кандидат технических наук, заведующий кафедрой машиностроения и строительства, Северодонецкий технологический институт, Филиал ВО «ЛГУ им. В. Даля», г. Северодонецк, Луганская Народная Республика.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

MATHEMATICAL AND PHYSICAL MODELING OF DETERMINATION OF CORROSION CONSTANT FOR REAL AND ZERO CARBON CONTENT OF FERRITE-BAINITE-PEARLITE PIPE STEEL

Mokritsky Maksim I. – Executive Director limited liability company «Southern Mining and Metallurgical Complex», Alchevsk.

Velikotsky Roman E. – Head of the Patent Department limited liability company «Southern Mining and Metallurgical Complex», Alchevsk.

Sumets Andrey V. – candidate of technical sciences, Senior Lecturer, Department of Mechanical Engineering and Construction, Severodonetsk Technological Institute, Severodonetsk.

Shabratsky Sergey V. – candidate of technical sciences, head of Department Mechanical Engineering and Construction, Severodonetsk Technological Institute, Severodonetsk.

Abstracts. The paper presents a metallographic analysis of the causes of pitting corrosion on the surface of hot-rolled pipe steels of the ferrite-perlite-bainitic class of strength category from K56 to K60, with elements of mathemati-

cal and physical modeling of pitting formation depending on the heating temperature and holding time of the metal. The mathematical apparatus for predicting pitting corrosion of pipe steel, strength classes K56-K60, was further developed. The results of mathematical and physical modeling made it possible to expand the ideas on determining the corrosion constant in the temperature range of 900-1300°C for real and zero carbon content. Morphological features of corrosion-active nonmetallic inclusions are considered. It was established that corrosion-active non-metallic inclusions consist of sulfide and oxysulfide parts. The presence of alumina-calcium inclusions $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ in solid metal, not removed during smelting and casting, has the most negative effect not only on pitting corrosion, but also on the viscosity and ductility of steel, compared to alumina-calcium inclusions of a different composition. The most preferable type of inclusion for pipe steel of strength category K52-K60 is corrosion-active non-metallic inclusions, consisting of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, since such a composition has the maximum sulfide capacity, a sufficiently high melting point and a relatively good coefficient of thermal expansion. The purity of steel according to corrosion-active non-metallic inclusions is ensured by optimizing the process parameters of out-of-furnace treatment with Ca-containing materials, a set of production measures aimed at reducing the oxygen and hydrogen content in liquid steel, as well as minimizing the formation of non-metallic inclusions. Pre-treated metal (shot blasting + surface priming) prevents the development of pitting. The depth of pitting depends on two main factors: the magnitude of surface heterogeneity (minimization of corrosion-active non-metallic inclusions) and the heating temperature, with the first factor being decisive.

Keywords: pitting, corrosion-active non-metallic inclusions, pitting corrosion, mathematical modeling of pitting, non-metallic inclusions, pitting depths, pitting corrosion resistance

Ссылка на статью:

Математическое и физическое моделирование определения коррозионной константы для реального и нулевого содержания углерода в трубной стали феррито-бейнитно-перлитного класса / Мокрицкий М.И., Великоцкий Р.Е., Сумец А.В., Шабрацкий С.В. // Теория и технология металлургического производства. 2025. №1(52). С. 29-38.

Mokritsky M.I., Velikotsky R.E., Sumets A.V., Shabratsky S.V. Mathematical and physical modeling of determination of corrosion constant for real and zero carbon content of ferrite-bainite-pearlite pipe steel. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2025, vol. 52, no. 1, pp. 29-38.