

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА РАЗВИТИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТРУБОПРОВОДАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

В статье представлены сведения о коррозионных повреждениях трубопроводов технологических газов, выполнен анализ причин резкого увеличения скоростей протекания коррозионных процессов в локальных участках трубопровода по сравнению со средней скоростью коррозии его стенок. Сделан вывод об определяющем влиянии на скорость коррозии дислокационной структуры металла, развивающейся под влиянием напряжений, неравномерных по длине трубопровода. Предложены пути учета установленных закономерностей при проектировании и эксплуатации трубопроводов.

Опыт диагностики трубопроводов для транспортировки технологических газов ОАО «Северсталь» показал, что скорость коррозии отдельных участков по длине трубопровода превышает среднюю скорость коррозии на 2 порядка. При средней скорости коррозии 0,03 мм/год наблюдались сквозные поражения стенки газопровода толщиной 6-8 мм за 10–15 лет (скорость коррозии 0,8 мм/год). Коррозия обследованных газопроводов, в основном доменного газа, происходила с внутренней стороны стенок. Доменный газ содержит влагу, значительное количество оксида и диоксида углерода и не содержит кислорода, т.е. коррозия внутренней поверхности протекает по электрохимическому механизму с водородной деполяризацией. Значительная разница в скоростях коррозии на отдельных участках не может быть объяснена влиянием различий в химическом составе металла, так как на отдельных листах, из которых состоит стенка газопровода, наблюдались участки значительного коррозионного износа на фоне неповрежденного металла. Гипотеза о возможном влиянии щелевых эффектов (коррозия по линии раздела жидкой и газообразной фазы) также не подтвердилась при анализе расположения участков, подверженных коррозии.

Учитывая изложенное, было сделано предположение о том, что основным фактором, влияющим на неравномерность скоростей коррозии, является уровень напряжений в металле. Для проверки этого предположения проанализировали напряженное состояние в стенках трубы, основываясь на методике расчета, регламентированной СНиП 2.04.12-86 и СНиП 2.01.07-85*. Согласно этой методике, сначала определяют комплекс внешних и внутренних факторов, воздействующих на конструкцию: вес самой конструкции, внутренней среды, технологических отложений, отложений пыли от сторонних источников, снегового покрова, ветровое давление и температурные нагрузки. Далее по заданному СНиПом алгоритму рассматривают различные сочетания нагружающих факторов и задают определенную вероятность их возникновения. Внутри каждого сочетания назначают вероятность влияния каждого из факторов. Таким образом, уже на стадии определения нагрузок СНиП предполагает, что результаты расчета будут носить вероятностный характер. В процессе эксплуатации невозможно организовать контроль за уровнем

фактических воздействий, что не позволяет установить истинное напряжение в элементе конструкции, возможно только определение какого-то интервала напряжений. Еще одним фактором, снижающим возможность точного определения напряжений в металле строительных конструкций, является использование при вычислениях упрощенных расчетных схем. Так, газопроводы рекомендуется рассчитывать как разрезные балки круглого сечения, что для реальных объектов с диаметром сечения трубы более 2 м вносит в результаты расчета большие искажения.

Убедительное статистическое подтверждение предположения о влиянии напряжений на скорость коррозии было получено при диагностировании газопровода доменного газа диаметром 2600 мм, выведенного из эксплуатации в 1998 г. На газопроводе имелось значительное количество сквозных дефектов, большая часть которых была устранена путем установки заплат. При проведении ультразвуковой толщинометрии стенок газопровода на их внутренней поверхности наблюдали зоны с размерами в поперечнике до 500 мм с плавным уменьшением толщины от нормальной до минимальной, вплоть до сквозного поражения. Сквозные дефекты отчетливо фиксировали при визуальном контроле. Причинами множественного возникновения дефектов были отклонения от требований норм проектирования. При монтаже газопровода кольцевые ребра жесткости, которые должны обеспечивать неизменность сечения трубы и работу ее как круглой балки постоянного сечения, были установлены с нарушениями, дополнительные нагрузки от веса трубопроводов-спутников были приложены не к этим ребрам жесткости, а непосредственно к телу трубы. Таким образом, фактическое напряженное состояние газопровода в значительной мере отличалось от расчетного. На рис.1 представлен типичный пролет указанного газопровода с зонами сквозного коррозионного поражения, эпюрой общих мембранных эквивалентных напряжений с учетом местных напряжений в зонах приложения сосредоточенной нагрузки.

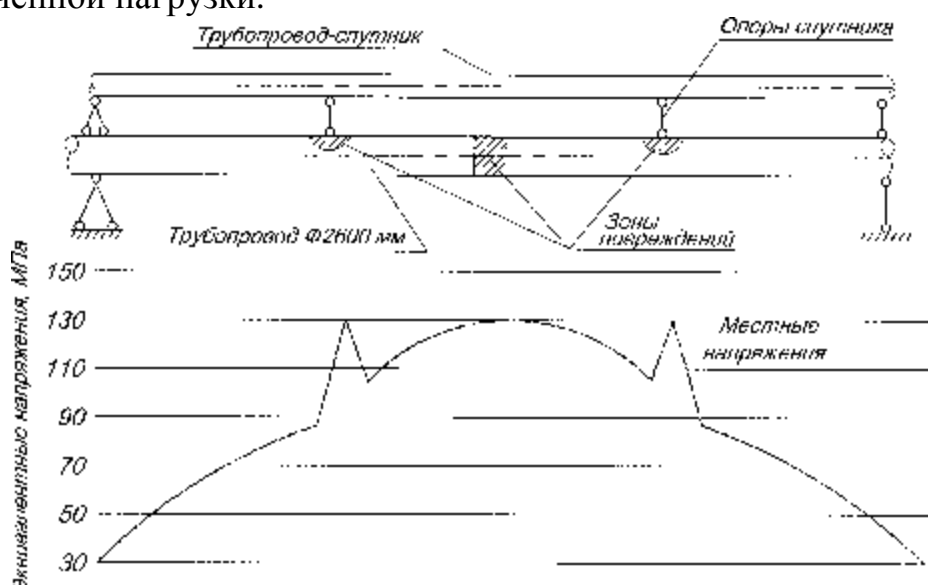


Рис. 1. Зоны сквозных коррозионных повреждений в типичном пролете газопровода

Наличие легко определяемых дефектов дало возможность предложить схему статистической обработки данных контроля, основанную на дискретном качественном сопоставлении уровня напряжений и степени коррозии. Для степени коррозии введены две оценки – значительная (сквозное поражение или близкое к нему) и незначительная. Для уровня напряжений также введены две оценки – повышенный и незначительный. Значение «повышенный» присваивали зонам, имеющим следующие признаки: средняя часть пролета, наличие сосредоточенной нагрузки (опора трубопроводов-спутников), поворот трассы в плане (дополнительный крутящий момент), нарушение прямолинейности трассы вследствие дефектов колонны. Значение «незначительный» присваивали остальным участкам. Результаты анализа показаны в таблице:

| Степень коррозии | Уровень напряжений | Количество рассмотренных участков, имеющих соответствующее сочетание признаков |
|------------------|--------------------|--|
| Незначительная | Повышенный | 9 |
| Значительная | Повышенный | 43 |
| Незначительная | Незначительный | 22 |
| Значительная | Незначительный | 5 |

Коэффициент корреляции двух факторов по данным выборки составил 0,55. Связь между степенью коррозии и уровнем напряжений подтвердилась при значимости 0,001 по критерию Стьюдента.

В работах [1] и [2] упоминается о незначительном влиянии напряжений на скорость коррозии. В основном напряжения в металле рассматриваются в связи с развитием коррозионных трещин. Исследования в этой области проводились из-за большого количества коррозионно-усталостных трещин магистральных трубопроводов и других объектов, аварии на которых приносят заметные убытки народному хозяйству. Однако при анализе условий эксплуатации трубопроводов технологических газов нами установлено, что вследствие местного коррозионного поражения, не связанного с трещинами, металлургическое предприятие также несет значительные потери. Поэтому изучение влияния напряжений на уровень местной коррозии, учет этого фактора при проектировании и эксплуатации имеют большое значение.

Ниже изложено предложенное автором объяснение механизма влияния напряжений на скорость местной коррозии в стенках трубопровода.

Скорость электрохимической реакции на металле в жидкости, согласно [1], может быть представлена уравнением

$$v = Skc'e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где v – скорость реакции, S – площадь поверхности, на которой протекает реакция, c' – концентрация реагирующего вещества, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Следует пояснить смысл понятия «энергия активации». Чтобы началась реакция, необходимо объединение реагирующих молекул (атомов, ионов) в активированный комплекс. Для этого суммарная энергия молекул должна превысить некоторое пороговое значение $E_{ак}$ (энергия активированного комплекса). Энергия активации представляет собой разность между $E_{ак}$ и суммарной энергией молекул перед началом реакции $\sum E_{нач}$:

$$E = E_{ак} - \sum E_{нач} . \quad (2)$$

Энергия активации для анодной части электрохимической реакции окисления, согласно [1], равна:

$$E = E_0 - \alpha \{ (V_{Fe})_{обр} + \Delta V - \psi \} nF + \beta nF V_0 , \quad (3)$$

где ΔV – изменение разности потенциалов анода и катода в результате поляризационного процесса переноса электронов, E_0 – энергия активации при $\Delta V = 0$, α , β , n , V_0 , ψ – константы данной электрохимической реакции, F – число Фарадея, $(V_{Fe})_{обр}$ – электродный потенциал металла при отсутствии поляризации.

Подставив в (3), вместо E_0 , выражение (2), получим

$$E = E_{ак} - \sum E_{нач} - \alpha \{ (V_{Fe})_{обр} + \Delta V - \psi \} nF + \beta nF V_0 . \quad (4)$$

Анализ формулы (4) показывает, что увеличение напряжений в металле может влиять на два входящих в нее члена $\sum E_{нач}$ и $(V_{Fe})_{обр}$.

При приложении внешней нагрузки к поликристаллу железа первоначально происходит искажение кристаллической решетки, а затем начинается перемещение линейных дефектов решетки (дислокаций), рост их количества и группировка вокруг различных неоднородностей, препятствующих свободному перемещению дислокаций [3], [4]. В первую очередь процессы размножения и движения дислокаций происходят в областях, где металлографические оси кристалла благоприятно ориентированы по отношению к направлению действующей нагрузки. Так, из [5] известно, что пластическая деформация, сопровождающаяся значительным увеличением плотности дислокаций, в отдельных зернах металла возникает при однократном приложении нагрузки порядка 50% от предела текучести. Любые искажения кристаллической решетки относительно идеального состояния приводят к росту энергии атомов металла, из которых состоит кристалл. Таким образом, при приложении внешней нагрузки за счет местного увеличения плотности дислокаций возникают зоны с повышенной энергией атомов металла, что приводит к увеличению $\sum E_{нач}$ и, соответственно, скорости коррозии в этих зонах.

Как известно [3], кристалл металла представляет собой упорядоченную группу атомов и ионов, находящихся в облаке электронного «газа». В зонах с высокой плотностью дислокаций снижается количество положительно заряженных ионов железа на единицу объема относительно зон с низкой плотностью дислокаций. Плотность электронного «газа» по всему объему кристалла одинакова. Таким образом, в зонах с повышенной плотностью дислокаций появляется избыточный отрицательный электрический заряд, т.е.

увеличивается $(V_{Fe})_{обр}$ – электродный потенциал, что в свою очередь также приводит к увеличению скорости коррозии в этих зонах.

Влияние дислокационной структуры на увеличение скорости коррозии можно пояснить с помощью схемы, показанной на рис. 2 и 3.

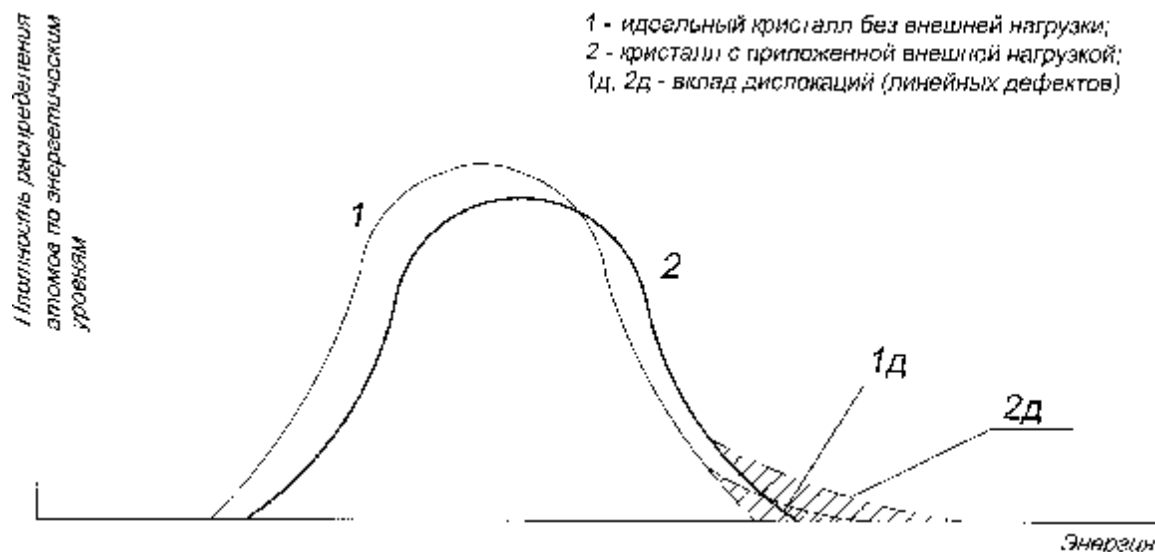


Рис. 2. Плотность распределения атомов металла по энергетическим уровням

На рис. 2 кривая 1 характеризует распределение атомов металла по энергетическим уровням для идеального кристалла без приложения внешней нагрузки, она симметрична и близка к нормальному распределению. В реальном кристалле имеются линейные дефекты кристаллической решетки (дислокации), в окрестностях которых энергия атомов металла выше за счет упругих искажений решетки. Вклад дислокаций в распределение атомов по энергетическим уровням показан заштрихованной зоной, ограниченной кривой 1д. При приложении внешней нагрузки увеличивается средняя энергия атомов металла (кривая 2), происходит увеличение плотности дислокаций и рост как энергии отдельных атомов, находящихся в поле действия соседних дислокаций, так и их количества (кривая 2д) [4].

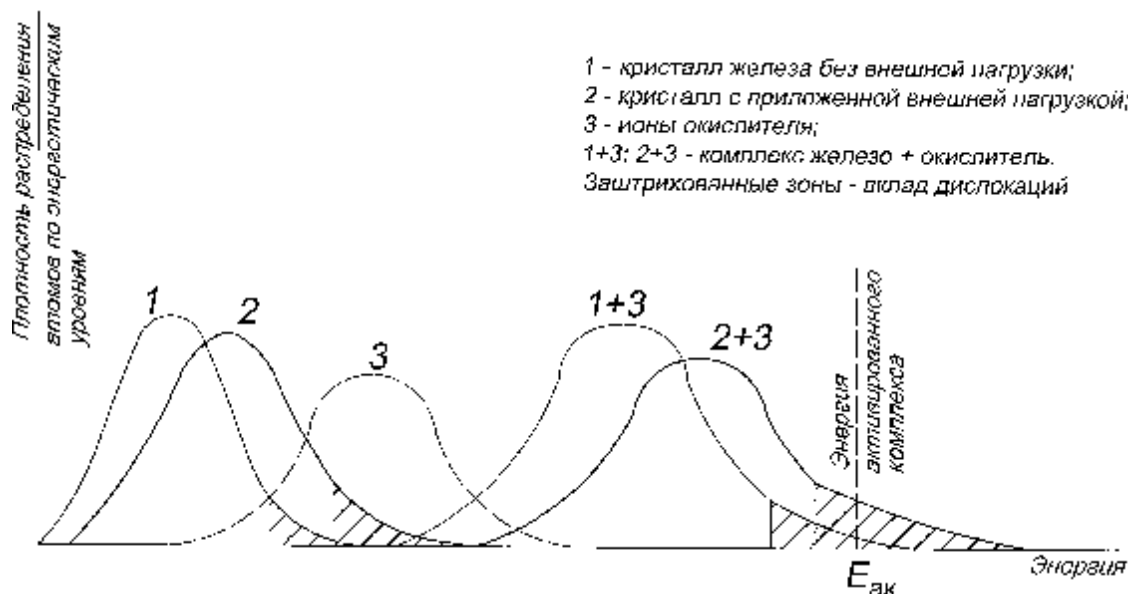


Рис. 3. Влияние дислокационной структуры на скорость коррозии

На рис. 3 кривая 1 показывает плотность распределения энергии атомов железа при отсутствии напряжений, кривая 2 – то же, но под воздействием напряжений, вызванных внешней нагрузкой. Кривая 3 характеризует плотность распределения энергии ионов окислителя. Вклад дислокаций в распределение энергии показан на рисунке штриховкой. Кривые 1+3 и 2+3 показывают плотность распределения энергии столкнувшихся атомов железа и окислителя в ненапряженном металле и металле, находящемся под воздействием внешней нагрузки. Активированный комплекс может возникнуть только для тех приблизившихся друг к другу атомов, суммарная энергия которых больше $E_{ак}$, т.е. расположенных правее вертикальной линии на рисунке. Площадь под участками суммарных кривых распределения энергии 1+3 и 2+3, расположенными правее величины $E_{ак}$, характеризует скорость протекания реакции. Из рисунка видно, что для кривой 2+3 эта площадь значительно больше, чем для кривой 1+3.

Таким образом, изложенный выше анализ дает основания для вывода о том, что основным фактором, определяющим скорость коррозии при заданных условиях (химический состав металла и окисляющей среды), является дислокационная структура металла, которая, в свою очередь, определяется предысторией его нагружения и действующим уровнем и характером напряжений. При низкой плотности дислокаций коррозия протекает медленно, на участках металла с высокой плотностью дислокаций – быстро.

Учет рассмотренных в статье факторов имеет большое значение при проектировании и эксплуатации конструкций, работающих в слабоагрессивной среде (трубопроводы различного назначения, котлы и сосуды под давлением). Данные об опасных с точки зрения ускоренного развития коррозии напряжениях позволят при проектировании конструкции избежать решений, приводящих к неравномерному выходу из строя элементов изделия и более точно определять расчетный срок его службы. Анализ состояния конструкции при эксплуатации с учетом изложенных положений позволит оптимизировать затраты на ремонт.

Литература

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976, с.472.
2. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов. М.: Металлургия, 1997, с.360.
3. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высш. школа, 2000.
4. Шмитт-Томас К.Г. Металловедение для машиностроения: Справочник. М.: Металлургия, 1995, с.512.
5. Терентьев В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 2002, с. 287.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. М.: Высш. школа, 1981, с. 668.
7. СНиП 2.01.07-85* «Нагрузки и воздействия» (с изменениями №№ 1, 2).
8. СНиП 2.04.12-86 «Расчет на прочность стальных трубопроводов».