

Д. В. Руцкий, К. Е. Титов, М. В. Кириличев, А. Н. Шапочкин, А. В. Сысоев, Е. В. Прусова

**ВЫЯВЛЕНИЕ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ПРИРОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ГОРЯЧЕКАТАНОЙ ЗАГОТОВКЕ
ИЗ Fe-Ni-Cr СПЛАВА**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: drutskii@vstu.ru

Идентификация включений показала, что большая их доля представлена тугоплавкими оксидами $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в оболочке $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ сталеплавильного происхождения, на которых происходит выделение сульфидной составляющей, что приводит к образованию кристаллизационных оксисульфидных включений, которые состоят из оксидов $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в сульфидной оболочке. Доля оксидных и оксисульфидных включений составляет 46 и 47 % соответственно. Распределение включений по сечению горячекатаной заготовки имеет наследственную природу и сохраняет распределение включений исходного слитка.

Ключевые слова: Fe-Ni-Cr сплавы, затвердевание, неметаллические включения, загрязненность включениями

D. V. Rutskiy, K. E. Titov, M. V. Kirilichev, A. N. Shapochkin, A. V. Sysoev, E. V. Prusova

**IDENTIFYING THE THERMAL NATURE OF FORMATION
OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN HOT-ROLLED BILLET FROM Fe-Ni-Cr ALLOY**

Volgograd State Technical University

Identification of inclusions showed that a large proportion of inclusions are represented by refractory oxides $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in a $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ shell. steelmaking origin, on which the sulfide component is released, which leads to the formation of crystallization oxysulfide inclusions, which consist of $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ oxides in a sulfide shell. The proportion of oxide and oxysulfide inclusions is 46 and 47 % respectively. The distribution of inclusions over the cross section of a hot-rolled billet is of a hereditary nature and retains the distribution of inclusions of the original ingot.

Keywords: Fe-Ni-Cr alloys, solidification, non-metallic inclusions, inclusion contamination

На качество ответственных изделий большое влияние оказывает металлургическая наследственность, проявляющаяся в наличии в металле неметаллических включений. В работах [1–3] показано, что наличие неметаллических включений оказывает максимальное отрицательное влияние на уровень механических свойств, а также коррозионную стойкость конструкционных качественных низко- и среднелегированных сталей. Нержавеющие стали аустенитного класса и цветные сплавы (например, на основе Ni) тоже подвержены этому влиянию. В работах авторов [4, 5] показано, что наличие неметаллических включений в нержа-

вующих сталях и сплаве ЭП718 приводит к значительному снижению коррозионной стойкости, проявляющейся в выделении коррозионноактивных включений второго типа, которые являются источниками зарождения и дальнейшего развития питтинговой коррозии.

Цель проводимой работы заключалась в идентификации неметаллических включений и выявлении их термовременной природы образования.

Объектом исследования являлась проба сечением 300 мм, вырезанная из горячекатаной заготовки. Химический состав пробы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пробы, % вес

C	Si	Mo	Cr	Ni	Fe	Ti	Cu	S	P
сталь 05X20H32T (ГОСТ 5632-2014)									
0,03	0,65	0,40	22,0	30,0	43,0	0,60	0,20	0,003	0,021

Для выявления особенностей распределения включений по поперечному сечению пробы были вырезаны микрошлифы, с шагом 25 мм от края пробы (поверхность заготовки) до центра (осевая часть заготовки).

Идентификация НМВ проводилась с помощью автоматического анализа частиц (EDAX Prsticle / Pghase Analysis Software), который позволяет совмещать сканирующую электронную микроскопию (SEM) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS).

Для идентификации включений с помощью автоматического анализатора частиц сканированию подвергался образец, имеющий маки-

сальную загрязненность по неметаллическим включениям; параметры сканирования приведены в табл. 2.

После сканирования полученный массив данных химического состава неметаллических включений разбивался по группам в зависимости от их химического состава. Разбиение по группам проводилось подобно описанию, приведенному в работе [6].

Подсчет загрязненности включениями на каждом образце проводился методами оптической микроскопии Leica DMi 8c с помощью программного обеспечения Axalut Soft, по ГОСТ 1778-2022 методом П.

Таблица 2

Параметры сканирования

Параметр	Значение
Увеличение (крат)	1000
Напряжение, кВ	12кВ
Длительность нахождения в спектре, с	1,0
Размер анализируемых включений, мкм	5,0–60,0
Размер одного поля сканирования, мм	0,348x0,271
Количество полей зрения на одном образце, шт	980
Площадь сканирования на каждом образце, мм ²	100,02
Количество проанализированных НМВ, шт	1651
Анализируемые элементы в НМВ	C; N; O; Mg; Al; Si; S; Ca; Ti; Mn; Fe; Cr; Ni; Mo

Идентификация неметаллических включений показала, что они представлены следующими типами:

- I – оксиды;
- II – оксисульфиды;
- III – сульфиды;
- IV – нитриды.

Первый тип включений представлен сложными комплексными оксидами и состоит из

включений алюмагнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ в оболочке тугоплавкого алюмината кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (см. рис. 1, а). Большая часть включений представлена тугоплавкими оксидами, их общая загрязненность составляет 46 % (см. рис. 2), при этом их размер находится в пределах от 0,2 до 5,6 мкм (см. рис. 2), встречаются единичные крупные включения размером не более 20,25 мкм.

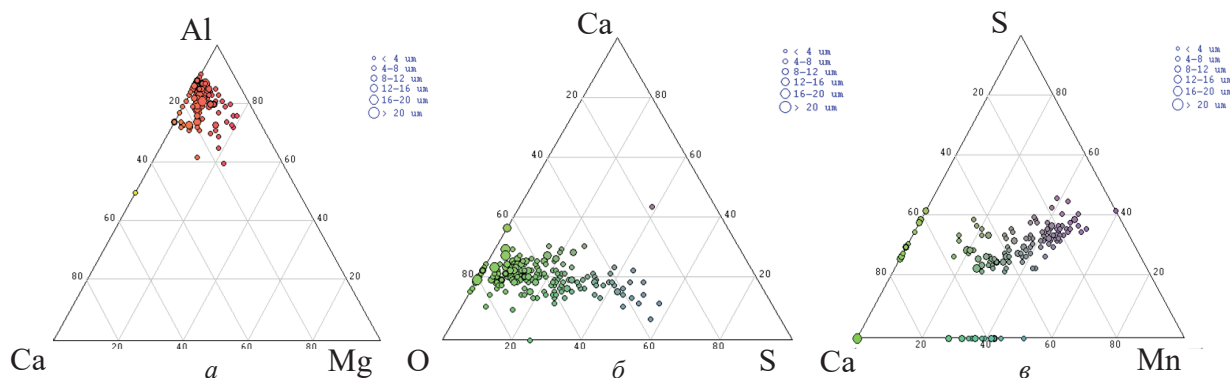


Рис. 1. Разделение на группы неметаллических включений:

а – включения $MgO \cdot Al_2O_3$ в оболочке $CaO \cdot 6Al_2O_3$; б – оксисульфидные включения, содержащие $CaO \cdot 6Al_2O_3$ в оболочке CaS и MnS; в – оксисульфидные включения, содержащие $MgO \cdot Al_2O_3$ в оболочке MnS

Химический и фазовый составы оксидных включений, а также их размеры говорят о том, что данный вид включений относится к эндогенным первичным и вторичным включениям, которые образовались на стадии выплавки стали при температурах сталеплавиных процессов.

Второй тип включений, преобладающий в исследуемом сплаве, относится к оксисульфидным включениям, которые в основе содержат тугоплавкие оксиды в сульфидной оболочке, состоящей из сульфидов CaS и MnS (см. рис. 1, б). Доля оксисульфидных включений составляет 47 % от общего количества (см. рис. 2), при этом их размер превышает размер оксидов и увеличивается до 5,4–7,6 мкм (см. рис. 2). Наличие сульфидной оболочки на поверхности оксидов является подтверждением того, что данный тип включений образовался в процессе кристаллизации. Сера, являющаяся поверхностно активным элементом при затвердевании, выделяется на готовой поверхности раздела на тугоплавком оксиде (см. рис. 1, а) высокое сродство серы к Ca и Mn, приводит к образованию в оболочке сульфидов CaS и MnS (см. рис. 1, б). Выявленные оксисульфидные включения относятся к третичным кристаллизационным включениям, образовавшимся на стадии затвердевания заготовки.

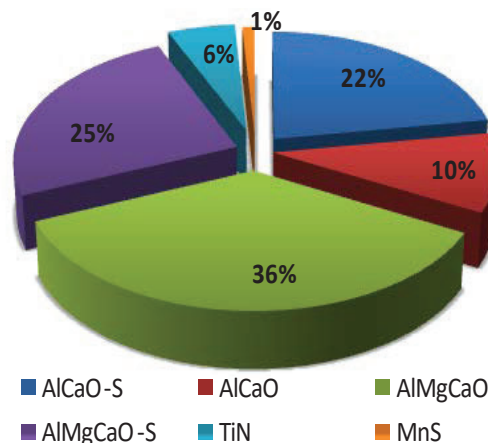


Рис. 2. Тип выявленных включений различного типа

В металле горьчекатаной заготовки также выявлены нитридные и сульфидные включения, имеющие более простой стехиометрический состав TiN и MnS. Их общая доля минимальна и не превышает 7 % от общего количества включений (см. рис. 2). Термовременной природой сульфидных включений MnS являются процессы, протекающие при затвердевании сплава и обусловленные протеканием явлений ликвации серы при затвердевании и образованием сульфидов MnS по реакции $Mn + S \rightarrow MnS$; вероятность протекания данной химической реакции объясняется высоким сродством S к Mn (изменение стандартной энергии Гиббса ΔG°

для данной химической реакции при 1600 °С составляет –163620 Дж/моль). Сульфидные включения относятся к третичным кристаллизационным включениям.

Высокая температура плавления нитридных включений TiN ($T_{пл} = 2930$ °С) объясняется тем, что данные включения могут образоваться на стадии выплавки; при этом источником N является электрическая дуга. После легирования сплава Ti-содержащей лигатурой из-за высокого сродства Ti к N происходит выделение TiN. Наличие растворенного Ti в расплаве может также приводить к образованию TiN на стадии разлива; при этом источником N в данном случае является атмосфера. Перечисленные факторы говорят о том, что TiN являются первичными и вторичными включениями. В этом случае данный тип включений можно отнести к сталеплавленным включениям.

Известно, что растворимость азота при переходе из жидкого в твердое состояние резко уменьшается; наличие в расплаве растворенных химических элементов, обладающих высоким сродством к азоту (например, Ti), приводит к выделению на стадии затвердевания включений TiN (в этом случае данные включения можно отнести к третичным, кристаллизационным).

Различная растворимость азота в α -Fe и γ -Fe при охлаждении также может являться причиной выделения TiN и Ti(CN); в этом случае данный тип включений можно отнести к четверичным послекристаллизационным включениям, образующимся в твердом состоянии во время фазовых превращений в сплавах на основе Fe.

При этом в выявленном сплаве размер MnS составляет 2,6–5,4 мкм, а размер TiN – 5,4–7,6 мкм (см. рис. 2).

Определение загрязненности и особенностей распределения включений по сечению заготовки показало, что общая загрязненность включениями по сечению горячекатаной заготовки изменяется волнообразно. При приближении к 1/2 радиуса заготовки происходит небольшое увеличение содержания всех типов включений; в осевых объемах заготовки загрязненность всеми типами включений максимальна.

Доля оксидных и оксисульфидных включений суммарно составляет 93 % (см. рис. 2). Согласно их фазовому составу (см. рис. 1) они являются коррозионно-активными включениями первого (КАНВ I) и второго типов (КАНВ II). Их наличие может привести к уменьшению

стойкости к работе изделий из данного сплава в условиях агрессивных сред. Кроме того, неметаллические включения могут являться источниками для зарождения σ -фазы, которая приводит к охрупчиванию сплава.

Выводы

Идентификация показала, что неметаллические включения представлены комплексными тугоплавкими оксидами, имеющими природу сталеплавленного происхождения.

Оксидные включения представлены комплексным тугоплавким оксидом, состоящим из шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ в оболочке $CaO \cdot 6Al_2O_3$, относятся к эндогенным первичным и вторичным докристаллизационным включениям.

На существующих оксидных включениях во время затвердевания происходит выделение сульфидной составляющей, что приводит к образованию третичных кристаллизационных оксисульфидных включений, которые состоят из оксидов $CaO \cdot 6Al_2O_3$ в сульфидной оболочке.

Наличие оксидных включений оказывает благоприятное воздействие на распределение сульфидных MnS включений относительно границ зерна, так как оксидные включения предотвращают выделение чистых MnS по границам зерна, что позволяет исключить возможность образования поверхностных и внутренних трещин.

Распределение включений по сечению горячекатаной заготовки имеет наследственную природу и сохраняет распределение включений исходного слитка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Влияние неметаллических включений на свойства труб из сталей категории прочности K48–K52 / Д. В. Рупкий, Н. А. Зюбан, М. Ю. Чубуков, Д. П. Усков, В. Ф. Петрова, М. В. Кириличев // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7 (230) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Металлургия»). – С. 13–19.
2. Cyril, N.; Fatemi, A., Cryderman, B. Effects of Sulfur Level and Anisotropy of Sulfide Inclusions on Tensile, Impact, and Fatigue Properties of SAE 4140 Steel. SAE Int. J. Mater. Manuf. 2008, 1, 218–227. DOI: 10.4271/2008-01-0434
3. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. В. Аменжонов [и др.] // Сталь. – 2017. – № 10. – С. 41–48.
4. Effect of inclusions on the corrosion properties of the Nickel-based alloys 718 and ЭП718 / Alekseeva E., Alkhimenko A., Karasev A., Jönsson P.G. // Metals. 2020. T. 10. № 9. C. 1–13.
5. Park, J. H., Kang, Y. Inclusions in Stainless Steels // A Review. Steel Res. Int. 2017, 88, 1700130. DOI: 10.1002/srin.201700130.
6. Kazakov, A. A. Nonmetallic Inclusions in Steel-Origin, Estimation, Interpretation and Control. Microsc. Microanal. 2016, 22. 1938–1939. DOI: 10.1017/S1431927616010539.