

УДК 621.7-97

**Е.М. Федосеева**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет**ИЗУЧЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В МЕТАЛЛЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Проведен термический анализ металла низколегированной трубной стали X70 для изучения свойств неметаллических включений. Термический анализ позволил определить начальную температуру частичного или, в некоторых случаях, полного плавления включений сложного комплексного состава, содержащих оксиды железа, а также температуру кристаллизации отдельно образовавшейся фазы, не смешивающейся с основной, являющейся сложным неметаллическим включением. Полученные данные объясняют процессы коагуляции и коалесценции легкоплавких неметаллических включений в жидком металле, приводящие к образованию новых включений и включений сложного состава и увеличению их в размере.

**Ключевые слова:** неметаллические включения, термический анализ, коалесценция, комплексные включения, низколегированная сталь.

**E.M. Fedoseeva**

Perm National Research Polytechnic University

**THE STUDY OF NON-METALLIC INCLUSIONS  
IN METAL PIPE STEELS USING THERMAL ANALYSIS**

The thermal analysis of metal of the low-alloyed pipe X70 steel, for studying of properties of nonmetallic inclusions is carried out. The thermal analysis allowed to determine reference temperature partial or, in certain cases, full melting of inclusions of the difficult complex structure containing oxides of iron, and also temperature of crystallization (hardening) of separately formed phase, immiscible with the main, being difficult nonmetallic inclusion. The obtained data explain processes of coagulation and a koalestsention of fusible nonmetallic inclusions in the liquid metal, bringing to formation of new inclusions and inclusions of difficult structure and increase them in a size.

**Keywords:** nonmetallic inclusions, thermal analysis, koalestsention, complex inclusions, low alloy steel.

Неметаллические включения в стали и сплавах представляют собой главным образом химические соединения металлов с кислородом, серой, азотом и другими неизбежными неметаллическими примесями,

присутствующие в виде обособленной фазы. Включения возникают в результате целого ряда физико-химических явлений, протекающих в расплавленном и затвердевающем металле в процессе его производства, и оказывают значительное влияние на свойства стали [1].

Доказано, что неметаллические включения ухудшают качество металла, так как в процессе его эксплуатации могут служить очагами разрушения [2]. В связи с этим изучение неметаллических включений, их свойств, природы образования, состава, является актуальным.

Температура плавления включений зависит от свойств окислов, из которых они состоят. За исключением закиси железа, чистые оксиды всех элементов имеют температуру плавления выше температуры плавления стали и должны присутствовать в жидком металле в твердом состоянии.

Взаимодействуя между собой, простые оксиды образуют сложные соединения, температура плавления которых ниже температуры плавления стали. Эти соединения могут находиться в расплавленном металле в жидком состоянии. В жидкой стали различные типы включений могут реагировать между собой, образуя сложные включения, как по происхождению, так и по своему составу.

Легкоплавкие включения могут легко коагулировать (объединяться и укрупняться) и всплывать в жидком металле. При задержке всплывания они выделяются по границам зерен. Выделение их в виде непрерывной пленки, резко снижающей пластичность металла, или в виде цепочки округлых включений зависит от условий смачивания жидкими включениями металла. При хорошем смачивании образуются сплошные пленки, при плохом – округлые включения в виде строчек. Такие включения ослабляют связь между включением и металлической матрицей, создавая опасность возникновения трещин в металле конструкции в процессе эксплуатации.

Целью работы являлся анализ физических свойств неметаллических включений в металле низколегированной стали. В работе проведен термический анализ металла низколегированной трубной стали X70, широко применяемой в производстве магистральных трубопроводов нефтяной промышленности. Анализ проведен на установке синхронного термического анализа STA-409PC.

Нагрев пробы проводился в корундовых тиглях, динамической газовой атмосфере, со скоростью продувки инертного газа (азота)

20 мл/мин через камеру нагрева при нормальных атмосферных условиях. Навеска (масса пробы) 64,5 мг. Термопара типа Pt/PTRd. Диапазон нагрева: 25–1400 °С, охлаждение – до 500 °С, со скоростью 30 °С/мин на участке от 25 до 500 °С и 20 °С/мин на участке 500 до 1400 °С.

Термическая картина анализировалась по кривым ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия – метод, позволяющий регистрировать энергию, необходимую для выравнивания температуры исследуемой пробы и эталона в зависимости от времени и температуры; позволяет изучать процессы, связанные с химическими и фазовыми переходами в системе, производить высокоточное определение зависимости теплоемкости от температуры или времени при изотермическом анализе) и термовесовой кривой ТГ (фиксирует изменение массы пробы в ходе анализа). При нагревании пробы на кривых ДСК и dДСК (скорости изменения тепловых процессов) зафиксирован эндопик при  $t = 751,6$  °С (эндопроцесс – процесс, проходящий с поглощением тепла, экзопроцесс – проходящий с выделением тепла) без изменения массы пробы (рис. 1).

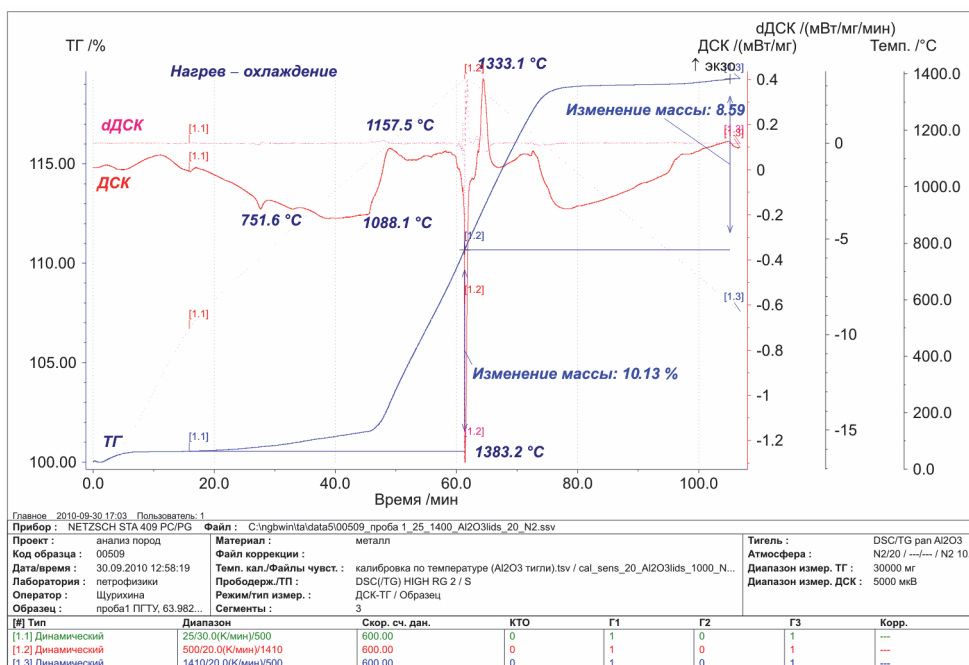


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термовесовой кривой ТГ

Фиксация эндопика свидетельствует о возможности протекания такого процесса, как плавление (переход из одного состояния в другое). Начало процесса – 735,4 °С, конец – 766,3 °С (рис. 2).

В данном случае можно предположить частичное или, в некоторых случаях, полное плавление комплексных неметаллических включений сложного химического состава, в которых присутствуют оксиды, как было отмечено ранее, снижающие температуру плавления включения [3].

Возможно, произошло плавление окислов (например, окислов V, Cr, Si), входящих в состав сложных комплексных включений.

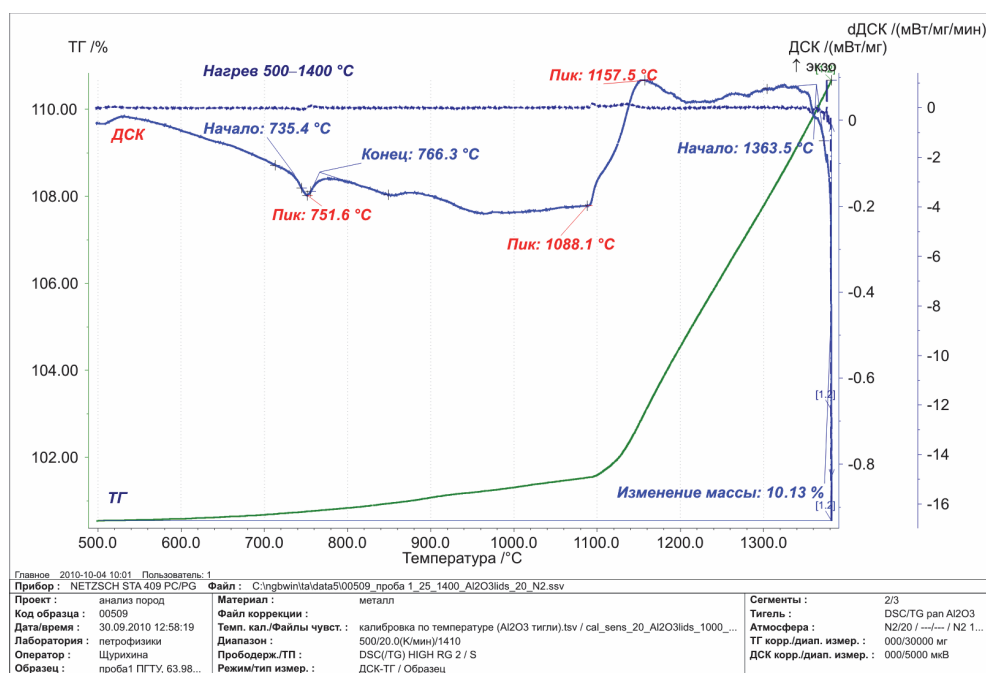


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ, на которых зафиксирован эндопик

Кроме того, на рис. 2 выявлен эндоэффект с максимумом при температуре 1088,1 °С с последующим переходом в экзоэффект с максимумом при 1157,5 °С и изменением (увеличением) массы пробы, которые могут соответствовать процессу окисления металла с присоединением кислорода и (или) разрушению кристаллической решетки материала с последующей кристаллизацией продуктов распада и окислением металла.

Это еще раз показывает, что происходит снижение температуры плавления включения при создании сложного комплексного включения, содержащего оксиды, прежде всего оксиды железа.

При  $t = 1337,1$  °С произошло плавление пробы. Начало процесса –  $1363,5$  °С, конец –  $1374,6$  °С (рис. 3).

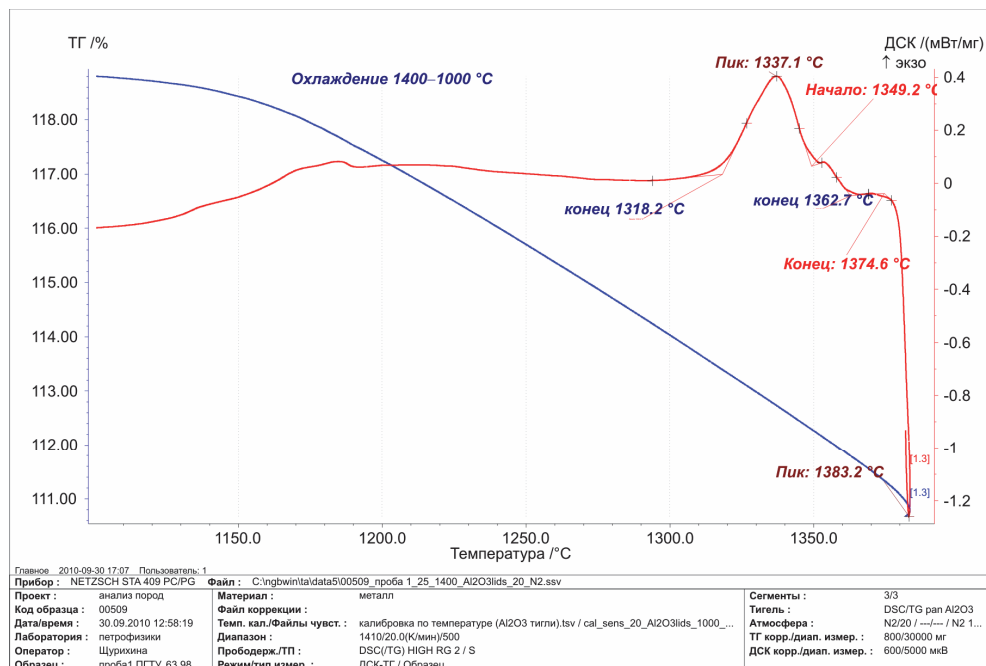


Рис. 3. Термограмма дифференциальной сканирующей калориметрии

При охлаждении зафиксирован экзопик с максимумом при  $t = 1337,1$  °С, соответствующий кристаллизации (застыванию) расплава. Начало процесса –  $1349,2$  °С, конец –  $1318,2$  °С.

На термограмме отмечен дополнительный экзопик при  $t = 1353$  °С, что может свидетельствовать о кристаллизации (застывании) отдельно образовавшейся фазы (возможно, не смешивающейся с основной). Характерной фазой и являются неметаллические включения, которые считаются частицами, не смешивающимися с основой, оставшиеся в металле в результате протекания реакций в жидком (экзогенные) или затвердевшем (эндогенные) металле.

Как известно, эндогенные включения составляют большую часть включений в сварных швах труб нефтяной промышленности.

Содержание оксидных включений в металле колеблется в широких пределах и зависит главным образом от технологии раскисления. При добавлении в расплавленную сталь даже небольших количеств раскислителей, таких как марганец, кремний, хром и алюминий, растворимость кислорода резко падает и его избыток сверх новой равновесной концентрации должен выделиться. Следовательно, в зависимости от основного состава и применяемых раскислителей сталь может содержать включения  $\text{SiO}_2$  или силикаты железа и железо-марганца  $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot \text{MnO}_2$  наряду со смешивающимися растворами  $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$ , при этом содержание  $\text{MnO}$  увеличивается с увеличением содержания марганца, при содержании выше 1 %  $\text{Mn}$  может наблюдаться почти чистый  $\text{MnO}$  [2]. В стали X70 содержание марганца составляет порядка 1,55–1,66 %, соответственно, металл может содержать чистый оксид марганца. Однако, как показано в исследованиях [1], наряду с чистыми оксидами  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$  в металле трубной стали присутствуют и сложные включения, в состав которых входят оксиды железа.

Интенсивность образования зародышей неметаллических включений тем больше, чем меньше межфазное натяжение на границе металл – неметаллическое включение, чем выше степень насыщения металла взаимодействующими элементами, например раскислителя с  $\text{O}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{N}$ . При образовании оксидных неметаллических включений в них преимущественно переходят элементы, имеющие повышенное сродство к кислороду и вызывающие наибольшее снижение поверхностного натяжения на границе с исходной фазой. Легче зарождаются неметаллические включения на готовых поверхностях раздела. Чем меньше угол смачивания неметаллическим включением подложки, тем больше возможность зарождения мелких неметаллических включений, которые считаются менее интенсивными концентраторами напряжений, менее опасными в условиях сложнапряженного состояния [2].

Таким образом, термический анализ позволил изучить свойства неметаллических включений, определить начальную температуру частичного или, в некоторых случаях, полного плавления включений сложного комплексного состава, содержащих оксиды железа, которая составляет примерно 751,6 °С. Установлен экзопик при  $t = 1353$  °С, что может свидетельствовать о кристаллизации (застывании) отдельно образовавшейся фазы, не смешивающейся с основной, являющейся сложным неметаллическим включением. Полученные данные объясняют процес-

сы коагуляции и коалесценции легкоплавких неметаллических включений в жидком металле, приводящие к образованию новых включений и включений сложного состава и увеличению их в размере.

### **Список литературы**

1. Федосеева Е.М., Вылежнева Н.В., Ольшанская Т.В. Анализ содержания неметаллических включений в сварных швах стали X70 // Перспективные процессы и технологии в машиностроительном производстве: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., посвященной 50-летию механ.-технолог. фак. Перм. гос. техн. ун-та / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2005. – С. 141–142.

2. Федосеева Е.М. О роли неметаллических включений в эксплуатационной надежности сварных соединений магистральных трубопроводов // Современные проблемы машиностроения: тр. V Междунар. науч.-техн. конф. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2010. – С. 401–406.

3. Федосеева Е.М., Игнатов М.Н., Летагин И.Ю. Влияние повторного термического цикла сварки на образование неметаллических включений в многослойных сварных швах трубных сталей // Сварка и диагностика. – 2011. – № 2. – С. 18–21.

Получено 17.07.2014

**Федосеева Елена Михайловна** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Сварочное производство и технология конструкционных материалов» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: elena.fedoseeva.79@mail.ru

**Fedoseeva Elena Mikhailovna** – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department “Welding Production and Technology of Structural Materials”, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: elena.fedoseeva.79@mail.ru