

УДК 620.186.14:620.193

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ МАРКИ 13ХФА И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ

**Беликов С.В., Сергеева К.И., Карабаналов М.С., Россина Н.Г., Попов А.А.**  
*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, e-mail: kc985432@mail.ru*

Основной идеей работы являлось определение неметаллических включений в стали 13ХФА, влияющих на питтинговую коррозию в газонефтепроводных трубах. В процессе исследования показаны преимущества автоматического определения местоположения включений различных классов на поверхности отдельно взятого образца с помощью растровой электронной микроскопии перед методикой травления. Впервые была применена резка включений ионным пучком на растровом электронном микроскопе AURIGA, что позволило установить структуру отдельных включений. Определено, что включения в исследуемой стали являются двухфазными и состоят из магнезиальной шпинели и сульфида кальция и марганца, плотно прилегающих друг к другу. Установлено, что растворение сульфидной части двухфазного включения в хлорсодержащих водных средах является первой ступенью к уменьшению коррозионной устойчивости посредством образования питтинга.

**Ключевые слова:** низколегированная сталь, неметаллические включения, коррозия, питтинг

## STUDY OF NONMETALLIC INCLUSIONS STRUCTURE IN 13CRV STEEL AND THEIR EFFECTS ON INITIATION THE PROCESSES OF PITTING FORMATION

**Belikov S.V., Sergeeva K.I., Karabanalov M.S., Rossina N.G., Popov A.A.**  
*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin,  
Ekaterinburg, e-mail: kc985432@mail.ru*

It is known that some kind of inclusions account for pitting formation in steel tube. Therefore the identification of this sort of nonmetallic inclusions in 13CrV steel was the main idea of this work. The new method for estimation dirty steel was introduced. It involves using scanning electron microscopy and software for detecting dimensions, chemical composition and location every inclusion on the investigated surface. Microstructure of certain inclusions was investigated on nonmetallic inclusion cross-section made cutting ion beam of scanning electron microscope AURIGA. It was found that in nonmetallic inclusions of this steel were two-phase. The first phase is  $MgO \cdot Al_2O_3$  spinel inclusion, the second phase is calcium and manganese sulphide. These two parts of one inclusion bear against. This sort of inclusions influences on corrosion processes in steel. It was established that sulphide part of inclusion was thermodynamically unstable in environment with chlorine ion. Therefore calcium and manganese sulphide dissolves and forms pitting.

**Keywords:** low-alloy steel, nonmetallic inclusions, corrosion, pitting

Наиболее частой и наиболее опасной причиной выхода трубопровода из строя в последнее время является питтинговая коррозия. Питтинговая коррозия относится к локальному виду коррозии пассивных металлов и приводит к развитию углублений небольшого размера (питтингов). Этот вид коррозии очень опасен даже в том случае, когда общая убыль массы металла мала [14].

Давно известно [5], что в качестве центров питтингообразования в нержавеющей сталях могут выступать неметаллические включения различной природы. Относительно низколегированных сталей авторами [9, 10] установлено, что основной причиной аномально высоких скоростей коррозии нефтепромысловых трубопроводов является загрязненность стали неметаллическими включениями особого типа, вносимыми в сталь в процессе ковшевой обработки при неоптимальных технологических параметрах.

Такие включения получили название коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ).

Однако существует мнение [7], что определяющего влияния частицы, относимые к КАНВ, на ускорение процесса локальной коррозии не оказывают. Тем не менее те же авторы [7] указывают, что неметаллические включения, независимо от их типа, влияют на стойкость к локальной коррозии, как и любая другая неоднородность, приводящая к электрохимической гетерогенности металла. Отмечается, что степень влияния каждого из них на стойкость к локальной коррозии различна.

Так как результаты исследований, проведенных различными авторами, противоречивы, вопрос о влиянии неметаллических включений (в том числе идентифицируемых в соответствии с [10] как КАНВ) на процессы локальной коррозии остается открытым.

### Материал и методы исследования

Материалом исследования в данной работе являлась конструкционная низколегированная сталь мар-

ки 13ХФА, полученная по серийной технологии на ОАО «Северский трубный завод», химический состав которой приведен в табл. 1.

**Таблица 1**

Химический состав исследуемой стали, % по массе

C	Mn	Si	Cr	V	Mo	Ni	Cu	S	P	Al	As	Ca	N <sub>2</sub>
0,15	0,50	0,25	0,52	0,05	0,02	0,13	0,20	0,005	0,0010	0,02	0,008	0,0014	0,010

Примечание. \* – основа Fe.

КАНВ методом травления определялись в соответствии с методикой [6]. Анализ распределения КАНВ, определяемых методом травления, производился на оптическом микроскопе «Epihot 200» при увеличениих 200 крат.

Построение карт распределения неметаллических включений проведено на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6490-LV с приставкой для микроанализа Inca DryCool и программным обеспечением Inca Feature. Изучение микроструктуры отдельных включений и поперечная резка неметаллических включений осуществлялись с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS CrossBeam AURIGA и программного обеспечения Inca Feature посредством резки ионным пучком.

Коррозионные испытания проводились методом периодического погружения в испытательном растворе, состоящем из 5,0 весовых % NaCl и 0,5 весовых % кристаллической уксусной кислоты в дистиллированной воде.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование влияния неметаллических включений на коррозионную стойкость сталей для трубной продукции включало в себя следующие этапы работы:

1) оценку загрязненности материала неметаллическими включениями (в том числе

коррозионно-активными неметаллическими включениями) методикой травления;

2) построение карт расположения неметаллических включений на поверхности образца и определение их химического состава;

3) проведение коррозионных испытаний методом периодического погружения.

Определение КАНВ 1 и 2-го типов с помощью травления производилось по методике [6].

Оценка КАНВ посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ) осуществлялась с использованием программного обеспечения (ПО) Inca Feature к растровому электронному микроскопу Jeol JSM 6490LV. Был построен набор карт распределения неметаллических включений различного химического состава на поверхности образцов из стали 13ХФА. Результаты построений представлены на рис. 1. Для классификации включений по типам использовались следующие параметры [9, 10]: Class1 – включения, содержащие O, Al, Mg, Ti, Cr, Si, Cu, Class 2 – включения, содержащие O, Al, Mg, S, Ca, Mn, сульфиды – включения, содержащие S, Ca, Mn.

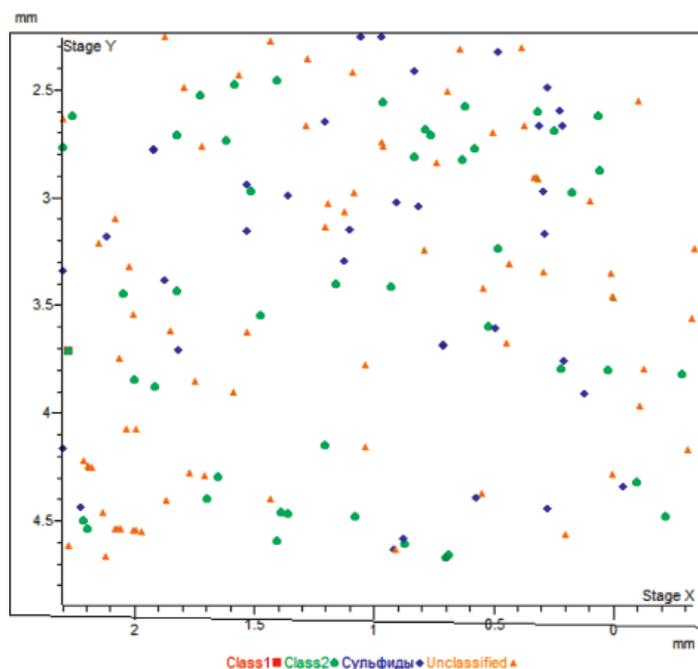


Рис. 1. Пример карты распределения неметаллических включений

Сравнение полученных данных по плотности распределения КАНВ методом травления и РЭМ показало значительное различие. Количество включений, вытрав-

ливаемых как КАНВ, в несколько раз меньше результатов, полученных при классификации по химическому составу с помощью РЭМ и ПО (рис. 2).

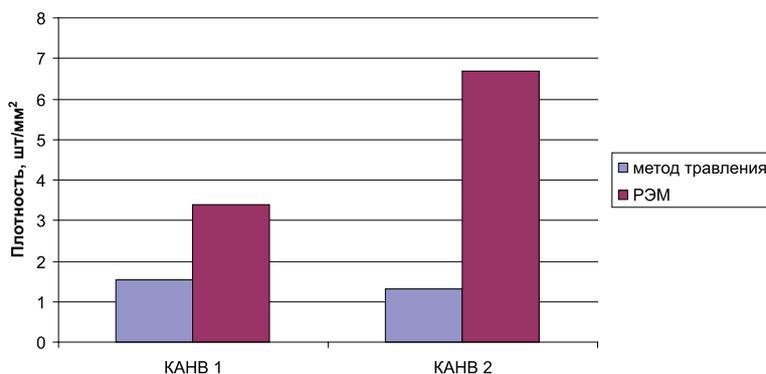


Рис. 2. Диаграмма сравнения значений плотности КАНВ, полученных методом травления и растровой электронной микроскопии на образцах после прокатки

Следовательно, в стали существуют неметаллические включения, которые по химическому составу можно отнести к КАНВ, но не представляется возможным выявить методом травления.

Для выяснения полученных результатов следующим шагом было проведено исследование отдельно выбранных неме-

таллических включений и определено их влияние на инициирование коррозионного разрушения.

Микроструктура неметаллических включений была изучена на плоскости шлифа и на поперечном сечении включения, полученного с помощью резки исследуемого места ионным пучком (рис. 3).

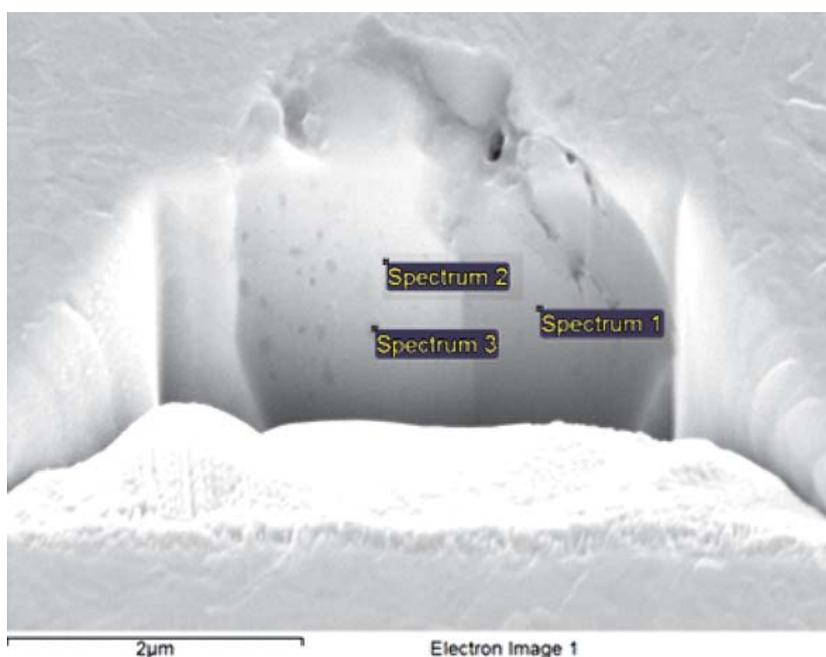


Рис. 3. Поперечное сечение неметаллического включения в стали 13ХФА: Spectrum 1 – S, Ca, Mn; Spectrum 2 – O, Mg, Al; Spectrum 3 – S, Ca

Таким образом, удалось установить, что включения в стали 13ХФА являются двухфазными и состоят отдельно из сульфидной и оксидной частей, плотно прилегающих друг к другу (см. рис. 3). Сульфидная часть

представляет собой сульфид кальция с марганцем, а в оксиде алюминия с магнием (вероятнее всего магнезиальная шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ ) в некоторых случаях наблюдаются отдельные частицы сульфида кальция.

Известно [2], что в системе  $MgO-Al_2O_3$  существует единственное химическое соединение  $MgAl_2O_4$ . Маленький размер включений (1–3 мкм) указывает на то, что включения не могли прийти из рафинирующего шлака, а образовались в процессе обезуглероживания металла [15], при том что формирование шпинельных включений может происходить даже в том случае, когда присутствие магния не фиксируется по данным химического анализа стали [3].

Наличие сульфида кальция в магнезиальной шпинели объясняется тем [1], что сера может растворяться в виде различных соединений как в сульфидных, так и в оксидных фазах.

При понижении температуры расплавленной стали ниже ликвидуса начинают выделяться сульфидные включения. При этом указывается [1], что часто их образование происходит на включениях окислов, находящихся в жидкой стали в твердом состоянии. Сульфиды главным образом выделяются в процессе кристаллизации [1, 8]. Однако сульфиды марганца образуются еще в жидкой стали, но ниже температуры начала кристаллизации. В работе [4] предположили, что так как ребро тетраэдра серы

в сульфиде марганца почти в два раза больше ребра кислородного тетраэдра в магнезиальной шпинели, это благоприятствует росту отложений  $MnS$  на поверхности частиц магнезиальной шпинели при кристаллизации стали. Вероятно, марганцево-кальциевый сульфид образуется при дальнейшем понижении температуры расплавленной стали либо уже в твердом состоянии.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что изначально в жидкой стали формируются оксиды в виде магнезиальной шпинели, далее при начале кристаллизации на поверхности оксидного включения начинают выделяться сульфиды марганца. При дальнейшем охлаждении стали в оксидной и сульфидной части включения происходит растворение сульфида кальция.

Для выявления влияния двухфазных включений на коррозионную стойкость на поверхности материала были отмечены включения известного состава, после чего поверхность образца погружали в коррозионный раствор на 15 минут.

Исследование включений после испытаний на коррозию показало, что на месте двухфазного включения осталась только оксидная часть, а сульфидная растворилась (рис. 4).

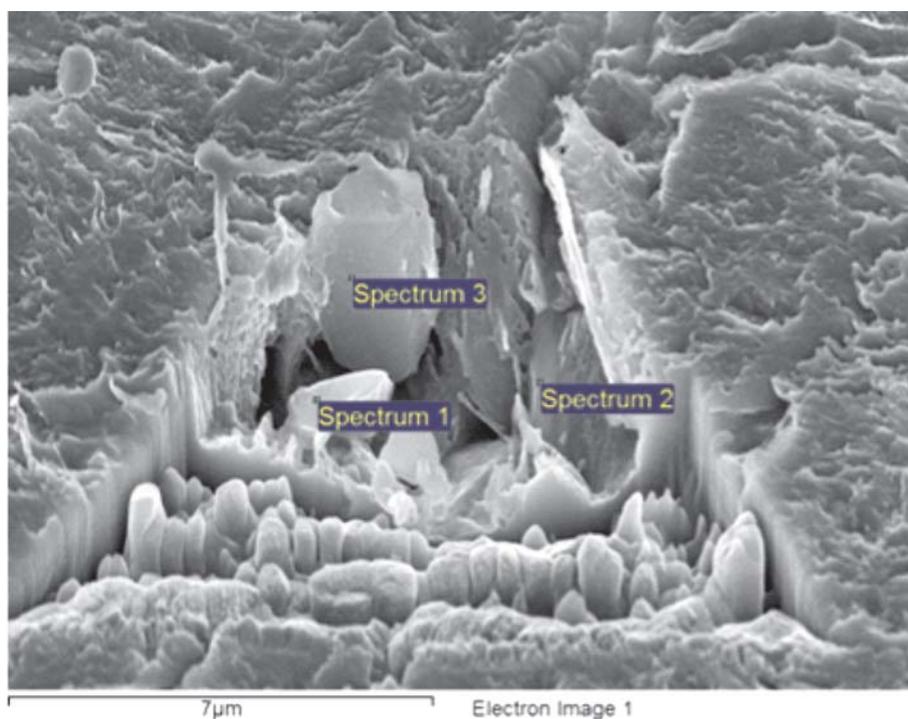


Рис. 4. Неметаллическое включение после погружения в коррозионную среду: Spectrum 1,3 – O, Mg, Al; Spectrum 2 – Fe, Cr, Mn

Подобное поведение сульфидных включений упоминалось в работе [5] при исследовании коррозионной стойкости нержавеющей сталей. Показано, что включения сульфидов или сульфоксидов марганца в стали служат предпочтительными центрами образования питтингов. Провоцирующее действие включений MnS обусловлено, по-видимому, 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.

Однако исследование, проведенное в работе [13], показало, что включения сульфида марганца влияют на коррозионную стойкость нержавеющей сталей неоднозначно: растворение может происходить как самого включения, там и матрицы вокруг включения, при этом изменения химического состава (в особенности уменьшения содержания хрома) не обнаружено.

Чувствительность к питтингообразованию MnS в хлорсодержащих средах приписывают предпочтительной адсорбции  $Cl^-$ -ионов на этих включениях, что приводит к химическому или электрохимическому растворению сульфидов марганца [12]. Соответственно этому растворению сопутствует локальное снижение pH вокруг включения. Это локальное уменьшение pH и увеличение концентрации  $Cl^-$  приводит к образованию питтингов и формированию таких элементов, как  $H^+$ ,  $Cl^-$  и  $HSO_3^-$ , которые могут находиться внутри питтинга. Рост питтинга зависит от концентрации  $Cl^-$ -ионов. Если она высока, то происходит ускорение в растворении железа и дальнейшие реакции гидролиза ионов железа продолжают понижать локальный pH, что ужесточает протекание коррозионных процессов.

В работе [11] проведение термодинамических расчетов позволило показать, что MnS термодинамически неустойчив в кислых средах, поэтому активно растворяется в водных средах, содержащих сероводород. CaS является термодинамически неустойчивым во всей области pH и потенциалов. Поэтому скорости растворения сульфидов кальция и марганца намного выше, чем металлической матрицы и оксидных составляющих. Таким образом, механизм локальной коррозии стали запускается на термодинамически неустойчивых сульфидах.

## Выводы

Полученные результаты в ходе исследования позволяют прояснить особенности влияния неметаллических включений на снижение локальной коррозионной стойкости низколегированных трубных сталей.

Показано, что применение растровой электронной микроскопии для определения классов неметаллических включений позволяет более точно прогнозировать их влияние на процессы локальной коррозии в стали, чем применение методики травления.

Установлено, что включения в стали 13ХФА являются двухфазными и состоят из магнезиальной шпинели и сульфида кальция и марганца, плотно прилегающих друг к другу.

Определено, что причиной снижения коррозионной устойчивости является растворение сульфидной части включения на первых этапах коррозии, что и инициирует образование питтинга на месте неметаллического включения.

## Список литературы

1. Виноград М.И. Включения в стали и ее свойства. – М.: Металлургиздат, 1963. – 252 с.
2. Воробьев Ю.П. Химическое взаимодействие оксидов при образовании неметаллических включений в стали // Физика и химия обработки материалов – 2007 – № 5 – С. 50–56.
3. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе  $MgO-Al_2O_3$  и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть I. Причины и механизмы образования в стали неметаллических включений на основе алюмомагнезиевой шпинели / А.И. Зайцев, И.Г. Родионова, Г.В. Семернин, Н.Г. Шапошников, А.Ю. Казанков // Металлург – 2011 – № 2 – С. 50–55.
4. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе  $MgO-Al_2O_3$  и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть II. Механизмы трансформации неметаллических включений на основе алюмомагнезиевой шпинели. Основные подходы, позволяющие снизить содержание рассматриваемых включений в стали / А.И. Зайцев, И.Г. Родионова, Г.В. Семернин, Н.Г. Шапошников, А.Ю. Казанков // Металлург. – 2011. – № 3. – С. 28–33.
5. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985. – С. 88.
6. Методика оценки степени загрязненности стали коррозионно-активными неметаллическими включениями. НИФХИ им.Л.Я. Карпова. – ОАО «Северсталь», 2004. – 2 с.
7. Влияние неметаллических включений на стойкость нефтепромышленных трубопроводов к локальной коррозии / И.Ю. Пышминцев, [и др.] // Черная металлургия. – 2010. – № 1. – С. 55–60.
8. Сталь и неметаллические включения: тематический сборник № 1 / под ред. И.Н. Голикова. – М.: Металлургия, 1976. – 192 с.
9. Пути повышения стойкости против локальной коррозии трубопроводов тепловых сетей из углеродистых и низколегированных сталей / И.Г. Родионова, [и др.] // Энергетик. – 2005. – № 10. – С. 24–26.

10. Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов и других видов металлопродукции и оборудования из углеродистых и низколегированных сталей / И.Г. Родионова, [и др.] // Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях: сб. трудов научно-практического семинара. – М., 2005. – С. 7–15.

11. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости коррозионно-активных неметаллических включений / А.Г. Тюрин, И.Ю. Пышминцев, И.В. Костицына, И.М. Зубкова // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, №1 – С. 39–49.

12. Jeon S.-H. Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steel containing rare earth metals: Part 2 / Soon-Hyeok Jeon, Soon-Tae Kim, In-Sung Lee, Yong-Soo Park // Corrosion Science. – 2010. – Vol. 52. – P. 3537–3547.

13. Schmuki P. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion / P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, S. Virtanen // Corrosion Science. – 2005. – Vol. 47. – P. 1239–1250.

14. Shibata T., Corrosion. – 1996. – Vol. 52. – № 1. – P. 813.

15. YANG Shu-feng. Behavior of MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Inclusions in Alloy Steel During Refining Process / YANG Shu-feng, LI Jing-she, ZHANG Li-feng, Kent Peaslee, WANG Zai-fei // Journal of iron and steel research, international. – 2010. – Vol. 17, № 7. – P. 1-6.

### References

1. Vinograd M.I. *Vklucheniya v stali i ee svoystva* [Inclusions in steel and its property] Moscow, Metallurgizdat, 1963. 252 p.

2. Vorobev YU.P. *Phisika i khimiya obrabotki materialov – Physics and Chemistry of Materials Treatment* 2007, no 5, pp. 50–53.

3. Zaytsev A.I., Rodionova I.G., Semernin G.V., Shaposhnikov N.G., Kazankov A.YU. *Metallurg – Metallurgist* 2011, no 2, pp. 50–55.

4. Zaytsev A.I., Rodionova I.G., Semernin G.V., Shaposhnikov N.G., Kazankov A.YU. *Metallurg – Metallurgist* 2011, no 3, pp. 28–33.

5. Kolotyarkin YA.M. *Metall i korroziya* [Metal and corrosion] Moscow, Metallurgiya, 1985. pp. 88.

6. *Metodika otsenki stepeni zagryaznennosti stali korroziionno-aktivnyimi nemetallicheskimy vklyuchenyami* [Method-

ology of an assessment of steel grade nonmetallic inclusions bringing to corrosion] NIFHI im. Karpova, OAO «Severstal», 2004. pp. 2.

7. Pyshmintsev I.YU. *Chernaya metallurgiya* 2010, no 1, pp. 55–60.

8. Golikov I.N. *Stal i nemetallicheskie vklyucheniya* [Steel and nonmetallic inclusions] Moscow, Metallurgiya, 1976. pp. 192.

9. Rodionova I.G. *Jenergetik* 2005, no 10, pp. 24–26.

10. Rodionova I.G. *Trudy nauchno-prakticheskogo seminar «Korroziionno-aktivnye nemetallicheskie vklyucheniya v stali»* (Theoretical and practical seminar «Nonmetallic inclusions bringing to corrosion in steel»). Moscow, 2005. pp. 7–15.

11. Tyurin A.G., Pyshmintsev I.YU., Kostitsyna I.V., Zubkova I.M. *Zaschita metallov – Protection of Metals* 2007, Vol. 43, no 1, pp. 39–49.

12. Jeon S.-H. Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steel containing rare earth metals: Part 2 / Soon-Hyeok Jeon, Soon-Tae Kim, In-Sung Lee, Yong-Soo Park // Corrosion Science Vol. 52, 2010. pp. 3537–3547.

13. Schmuki P. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion / P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, S. Virtanen // Corrosion Science vol. 47, 2005. pp. 1239–1250.

14. Shibata T., Corrosion 1996, v. 52, no 1, pp. 813.

15. YANG Shu-feng. Behavior of MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Inclusions in Alloy Steel During Refining Process / YANG Shu-feng, LI Jing-she, ZHANG Li-feng, Kent Peaslee, WANG Zai-fei // JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL. 2010, Vol. 17, no 7. pp. 1–6.

### Рецензенты:

Шешуков О.Ю., д.т.н., доцент, заведующий лабораторией пирометаллургии черных металлов Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург;

Сорокин В.Г., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией № 76 Центрального научно-исследовательского института металлургии и материалов ОАО «Центральный научно-исследовательский институт металлургии и материалов», г. Екатеринбург.

Работа поступила в редакцию 16.10.2012.