



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110970/28, 12.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.03.2013

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2011121364A, 10.12.2012, . US 6803235B1, 12.10.2004. US 6320375B1, 20.11.2001. CN 101251499A, 27.08.2008. SU 72271A1, 01.01.1948. SU 872976A1, 15.10.1981

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности, Марк
Татьяне Владимировне

(72) Автор(ы):

Попов Артемий Александрович (RU),
Беликов Сергей Владимирович (RU),
Карабаналов Максим Сергеевич (RU),
Сергеева Ксения Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

(57) Реферат:

Использование: для определения загрязненности неметаллическими включениями стальных изделий. Сущность изобретения заключается в том, что выполняют отбор образцов, изготовление шлифов с полированной поверхностью, определение размеров и химического состава включений путем получения спектров рентгеновского характеристического излучения, определение координат каждого включения по заданному уровню черного и белого на поверхности исследуемого шлифа путем сканирования пучком электронов, создаваемым в электронной пушке растрового электронного микроскопа, при этом для выявления неметаллических включений, в том числе вызывающих коррозию, дополнительно проводят погружение поверхности исследуемого шлифа в коррозионный раствор, повторное

определение координат неметаллических включений и их химического состава на той же поверхности, что и до погружения, сравнение полученных результатов путем сопоставления спектров рентгеновского характеристического излучения в местах расположения неметаллических включений с одинаковыми координатами до и после проведения коррозионных испытаний, что позволяет выявить класс включений, который вызывает коррозию в испытательном растворе. Технический результат: определение неметаллических включений, активных в коррозионной среде, в том числе повышение точности и достоверности определения количества, размера, распределения по сечению изделия и химического состава данного типа включений в изделиях из стали. 5 ил., 1 табл.

RU 2 526 227 C1

RU 2 526 227 C1

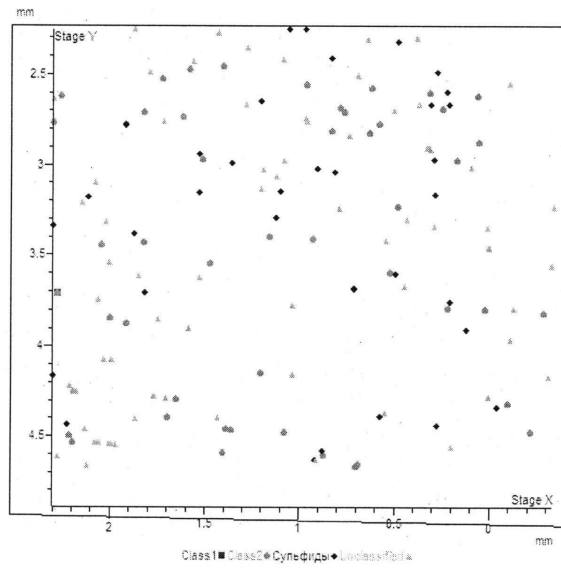


Рис.1

R U 2 5 2 6 2 2 7 C 1

R U 2 5 2 6 2 2 7 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013110970/28, 12.03.2013

(24) Effective date for property rights:
12.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 12.03.2013

(45) Date of publication: 20.08.2014 Bull. № 23

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, tsentr
intelektual'noj sobstvennosti, Marks Tat'jane
Vladimirovne

(72) Inventor(s):

Popov Artemij Aleksandrovich (RU),
Belikov Sergej Vladimirovich (RU),
Karabanalov Maksim Sergeevich (RU),
Sergeeva Ksenija Igorevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)

(54) **DETERMINATION OF STEEL ARTICLE CONTAMINATION WITH NON-METALLIC INCLUSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: samples are selected and laps with finished surface are produced. Sizes and chemical composition of inclusions are determined from spectra of characteristic X-ray radiation. Coordinates of every inclusion are defined by preset black and white balances on analysed lap surface at scanning by electron beam created in raster electronic microscope electron gun. Besides, analysed lap is immersed in corrosive solution to define coordinates on non-metallic inclusions another time as well as their chemical composition of the same surface before immersion. Obtained results are compared by matching the spectra of said characteristic X-ray radiation at locations of non-metallic inclusions with identical coordinates before and after corrosion tests which allows define the class of inclusions that causes corrosion in test solution.

EFFECT: higher accuracy and validity of determination.

5 dwg, 1 tbl

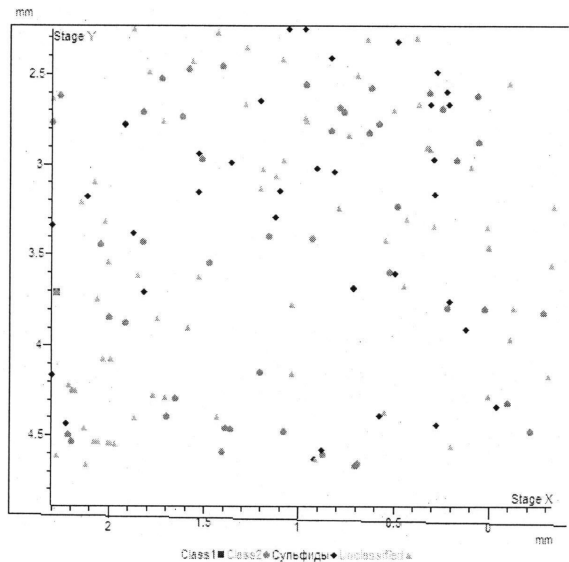


Рис.1

RU 2 526 227 C1

RU 2 526 227 C1

Изобретение относится к области определения качества стальных изделий и может быть использовано, например, в отделах технического контроля металлургических заводов, выпускающих стальные изделия различного назначения, где необходимо определение чистоты металла по неметаллическим включениям.

5 Стали и сплавы совместно с полезными примесями, вводимыми для получения определенного уровня свойств, содержат некоторое количество нежелательных примесей, попадающих в сталь или сплав из шихтовых материалов и огнеупоров или образующихся в процессе выплавки [1]. При этом многие примеси (сера, кислород, марганец, кремний, кальций и др.) не только растворяются в матрице, но и участвуют
10 в образовании частиц неметаллических включений [2].

Известно [1], что включения различных размеров в стали способствуют образованию очагов разрушения и коррозии, оказывают определенное влияние на свойства стали и сплава. Поэтому особое внимание обращено на изучение вида и количества включений, на изучение влияния включений на свойства стали, а также на разработку методов
15 производства, уменьшающих содержание включений.

Таким образом, для решения этих задач необходимо представление о химическом составе и структуре включений, присутствующих в сталях. Кроме того, в последнее время потребители трубной продукции вводят ограничения по наличию в материале включений особого типа, относящихся к классу коррозионно-активных неметаллических
20 включений, так как эти включения ухудшают коррозионную стойкость материала при эксплуатации в водных агрессивных средах.

Известен способ оценки чистоты стали по неметаллическим включениям - ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений, в которой указаны 4 основных метода: метод Ш, К, П и Л [4]. В соответствии с методом
25 Ш оценку неметаллических включений деформированного металла диаметром или толщиной не менее 6 мм производят под микроскопом сравнением с эталонными шкалами. По методу К производится подсчет количества включений, имеющих размеры больше установленного, под микроскопом на нетравленных шлифах. По методу П оценивают включения определенных размеров под микроскопом. При использовании
30 метода Л загрязненность стали включениями оценивается посредством замера максимальных размеров включений и фиксации их в соответствии с группами, указанными в [4].

Основным недостатком этого способа является то, что в ходе процессов выплавки стали в основном образуются включения размерами не более 6 мкм, соответственно
35 такой размер включений не позволяет на небольших увеличениях оценить точное количество включений, находящихся на поверхности шлифа. К тому же, при исследовании в оптический микроскоп невозможно определить класс включений, так как остается не известен их химический состав.

Также известен способ оценки степени загрязненности стали коррозионно-активными
40 неметаллическими включениями, разработанный специалистами НИФХИ им. Л.Я. Карпова и ОАО «Северсталь» [3]. По предложенному способу [3] 1-й тип включений определяют травлением поверхности образцов реактивом, представляющим собой 10% раствор HNO_3 в этиловом спирте, в который добавлена вода с содержанием ионов хлора. Выявляемым признаком этих включений служит темный ореол, ограничивающий
45 область пониженной травимости стали вокруг включения. 2-й тип включений выявляют 0,3% раствором KCl в дистиллированной воде (при этом используются микрошлифы, уже обработанные реактивом для КАНВ 1 типа). Следует отметить, что первым реактивом травятся как КАНВы 1, так и 2 типа. Недостатком способа является то, что

он дает информацию только о количестве включений, вокруг которых образовался ореол в указанных реактивах, но отсутствует представление как о химическом составе этих включений, так и об их размере, так как под воздействием травителей включения частично растворяются.

5 Недостатком этого способа оценки загрязненности стали различными видами неметаллических включений является наличие ошибки под влиянием человеческого фактора и отсутствие полноценной информации о составах, размерах и распределении неметаллических включений в материале.

10 Следующим известным способом оценки неметаллических включений является разработанный специалистами СНЕКМА «Подсчет включений в сплавах путем анализа изображений» [5] (прототип). В соответствии с предложенным способом получают схему пространственного распределения включений, определяют размер и химический состав включений посредством электронного сканирующего микроскопа и системы микроанализа с энергетической дисперсией.

15 Основным недостатком этого способа является отсутствие возможности определения неметаллических включений, вызывающих коррозию в стальных изделиях.

Задачей предлагаемого изобретения является определение неметаллических включений, активных в коррозионной среде, в том числе повышение точности и достоверности определения количества, размера, распределения по сечению изделия и химического состава данного типа включений в изделиях из стали.

20 Указанная задача решается тем, что согласно изобретению способ определения загрязненности неметаллическими включениями стальных изделий включает отбор образцов, изготовление шлифов с полированной поверхностью, определение размеров и химического состава включений путем получения спектров рентгеновского характеристического излучения, определение координат каждого включения по заданному уровню черного и белого на поверхности исследуемого шлифа путем сканирования пучком электронов, создаваемым в электронной пушке растрового электронного микроскопа. Для выявления неметаллических включений, в том числе вызывающих коррозию, дополнительно проводят погружение поверхности исследуемого шлифа в коррозионный раствор, повторное определение координат неметаллических включений и их химического состава на той же поверхности, что и до погружения, сравнение полученных результатов путем сопоставления спектров рентгеновского характеристического излучения в местах расположения неметаллических включений с одинаковыми координатами до и после проведения коррозионных испытаний, что позволяет выявить класс включений, который вызывает коррозию в испытательном растворе.

Отличием предложенного способа от прототипа является возможность определения неметаллических включений, относящихся как к активным, так и к неактивным в коррозионной среде, за счет определения и запоминания координат каждого включения на поверхности исследуемого шлифа до и после проведения коррозионных испытаний путем сканирования пучком электронов, создаваемым в электронной пушке растрового электронного микроскопа, что позволяет получить достоверную информацию о размере и составе неметаллических включений на поверхности исследуемого шлифа.

Изобретение поясняется графическими материалами, где на рисунке 1 представлена карта распределения неметаллических включений по видам на поверхности исследуемого образца стали 13ХФА, в таблице 1 приведены параметры классификации включений, на рисунке 2, 3 представлена информация о распределении включений по размерам

и форме соответственно,

на рисунке 4 представлена карта распределения неметаллических включений по видам на поверхности исследуемого образца стали 13ХФА после погружения в коррозионную среду, состоящую из 5,0 весовых % NaCl и 0,5 весовых % кристаллической уксусной кислоты в дистиллированной воде [6], на 15 минут,

на рисунке 5 показаны результаты сравнения распределения включений по группам на поверхности образцов из стали 13ХФА до (рисунок 5, а) и после (рисунок 5, б) проведения коррозионных испытаний.

Способ осуществляется посредством отбора образцов от исследуемой плавки, шлифовки образцов на шкурках различной дисперсности ручным или автоматическим способом. Полировку поверхности шлифа осуществляют на сукне с использованием алмазной суспензии и смачивающего раствора, состоящего из спирта и дистиллированной воды, для того, чтобы неметаллические включения на поверхности шлифа не растворились в процессе пробоподготовки.

Далее производят определение координат каждого включения на поверхности шлифа путем сканирования пучком электронов, создаваемым в электронной пушке растрового электронного микроскопа. Запоминание координат осуществляют попиксельно по заданному уровню черного и белого. Одновременно производят определение химического состава включений путем получения спектров рентгеновского характеристического излучения и размеров включений. По полученным данным химического состава включений делят по видам (таблица 1) исходя из содержания в них различных химических элементов.

Таблица 1

Тип включения	Class1							Class2						Сульфиды		
	О	Al	Mg	Ti	Cr	Si	Cu	О	Al	Mg	S	Ca	Mn	S	Ca	Mn
Хим. элемент																
Минимальное содержание, ат.%	2	0,5	0	0	0	0	0	4	2	0,45	1,2	0,4	0	2	0,4	0,5
Максимальное содержание, ат.%	33	3	4,3	61	6	7	12	33	23	20	17	21	21	25	31	29

По известным данным (виды неметаллических включений и координаты каждого включения) проводят построение карты распределения неметаллических включений по видам (рисунок 1). По данным о размерах включений можно построить гистограмму распределения включений по размерам (рисунок 2) и форме (рисунок 3).

Для выявления неметаллических включений, вызывающих коррозию, проводят погружение поверхности исследуемого шлифа в коррозионный раствор. После этого осуществляют повторное определение координат неметаллических включений и их химического состава на той же поверхности, что и до проведения коррозионных испытаний, и проводят повторное построение карты распределения неметаллических включений (рисунок 4). Сравнение полученных результатов путем сопоставления спектров рентгеновского характеристического излучения в местах расположения неметаллических включений с одинаковыми координатами до и после проведения коррозионных испытаний позволяет выявить вид включений, который вызывает коррозию в испытательном растворе (рисунок 5).

Это техническое решение подтверждено исследованием нескольких плавок низколегированной конструкционной стали ГЗХФА.

Образцы из стали 13ХФА перед проведением исследования подвергались шлифовке

на шкурках различной дисперсности на шлифовально-полировальном станке Struers LaboPol-5. Окончательная полировка поверхности шлифа осуществлялась на сукне с использованием алмазной суспензии дисперсности 1 мкм. Смачивание сукна в процессе полировки производилось раствором спирта и дистиллированной воды.

5 Следующим шагом было определение координат каждого неметаллического включения путем сканирования пучком электронов, создаваемым в электронной пушке растрового электронного микроскопа Jeol. В процессе сканирования также были
10 получены данные о химическом составе и размере каждого неметаллического включения, что позволило разделить включения по видам, в зависимости от содержащихся в них химических элементов (таблица 1), и построить карту распределения неметаллических включений на поверхности исследуемого образца на основе данных о координатах и химическом составе каждого включений (рисунок 1). По данным о размере включений
15 были построены гистограммы распределения включений по размерам (рисунок 2) и форме (рисунок 3). Проведенное исследование позволило установить, что материал содержит 11% оксидных включений, в составе которых наблюдаются Al и Mg, 39% оксисульфидных включений, в состав которых входят Al, Mg, Ca, и Mn, 44% сульфидов марганца и 6% включений других видов, в том числе нитридов. Также было показано, что основная часть включений не превышает размера в 6 мкм, и материал содержит в основном включения круглой формы.

20 Для определения включений, вызывающих коррозию, поверхность исследуемого образца погружали в раствор, состоящий из 5,0 весовых % NaCl и 0,5 весовых % кристаллической уксусной кислоты в дистиллированной воде, на 15 минут. После этого производили повторное определение координат неметаллических включений и химического состава неметаллических включений, а также построена карта
25 распределения неметаллических включений (рисунок 4). Сравнение полученных результатов путем сопоставления спектров рентгеновского характеристического излучения в местах расположения неметаллических включений с одинаковыми координатами до и после проведения коррозионных испытаний позволило установить, что увеличилось количество включений, классифицируемых как оксиды, до 56% с
30 исходных 11% и соответственно уменьшилось количество включений, определяемых как оксисульфиды до 6% и сульфиды до 31% (рисунок 5). Таким образом, можно сделать вывод, что термодинамически нестабильными в коррозионной среде, состоящей из 5,0 весовых % NaCl и 0,5 весовых % кристаллической уксусной кислоты в дистиллированной воде, являются включения, имеющие в своем составе сульфидную составляющую.

35 Предлагаемый способ определения загрязненности стальных изделий неметаллическими включениями позволяет определять неметаллические включения как активные, так и неактивные в коррозионной среде, при этом повысив точность и достоверность определения их количества, размера, распределения по сечению изделия, химического состава данного типа включений в изделиях из стали, что приведет к
40 повышению качества выпускаемой продукции, в том числе ее коррозионной стойкости.

Источники информации

1. Виноград М.И. Включения в легированных сталях и сплавах / М.И. Виноград, Г.П. Громова. - М.: Металлургия, 1972. С.215.
2. Колотыркин Я.М. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах / Я.М. Колотыркин, Л.И. Фрейман // Коррозия и защита от коррозии - М.: 1978. Т.6. С.5-52.
3. Патент 2149400 Российской Федерации. Способ контроля качества стальных изделий (его варианты) / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, Г.М. Флорианович и

[др.]; опубл. 20.05.2000.

4. ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. Введ. С 29.12.1970. М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР. 1970. 50 с. Группа В09.

5 5. Патент 20111121364 Российской Федерации. Подсчет включений в сплавах путем анализа изображений / У. Бейа, М. Кюоко, М.-Н. Инар и [др.]; опубл. 10.12.2012 (прототип).

10 6. NACE TMO 177-96 Стандартный метод испытаний. Лабораторное испытание металлов на сопротивление к сульфидному и коррозионному растрескиванию под действием напряжений в сульфидносодержащей среде.

Формула изобретения

Способ определения загрязненности неметаллическими включениями стальных изделий, включающий отбор образцов, изготовление шлифов с полированной
15 поверхностью, определение размеров и химического состава включений путем получения спектров рентгеновского характеристического излучения, определение координат каждого включения по заданному уровню черного и белого на поверхности исследуемого шлифа путем сканирования пучком электронов, создаваемым в
20 электронной пушке растрового электронного микроскопа, отличающийся тем, что для выявления неметаллических включений, в том числе вызывающих коррозию, дополнительно проводят погружение поверхности исследуемого шлифа в коррозионный раствор, повторное определение координат неметаллических включений и их химического состава на той же поверхности, что и до погружения, сравнение полученных
25 результатов путем сопоставления спектров рентгеновского характеристического излучения в местах расположения неметаллических включений с одинаковыми координатами до и после проведения коррозионных испытаний, что позволяет выявить класс включений, который вызывает коррозию в испытательном растворе.

30

35

40

45

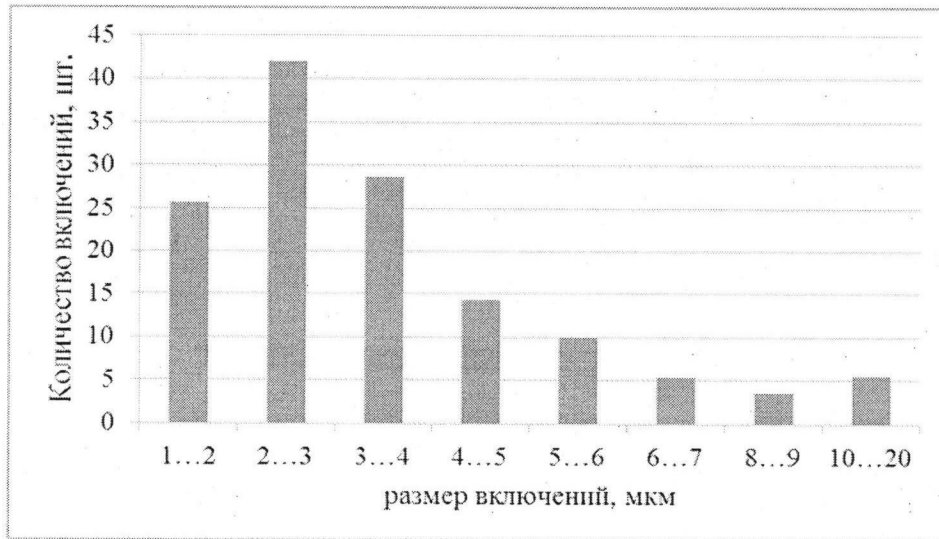


Рис. 2

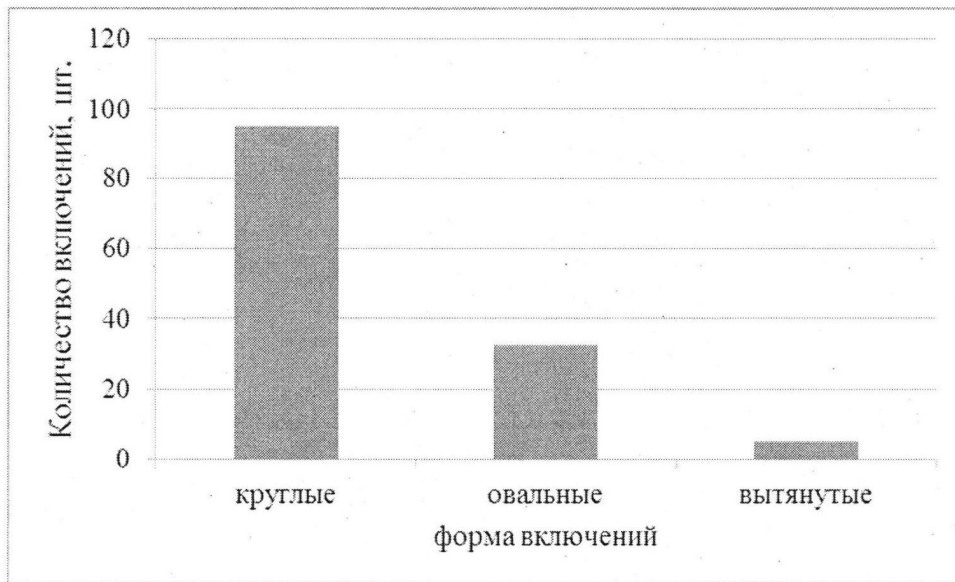


Рис. 3

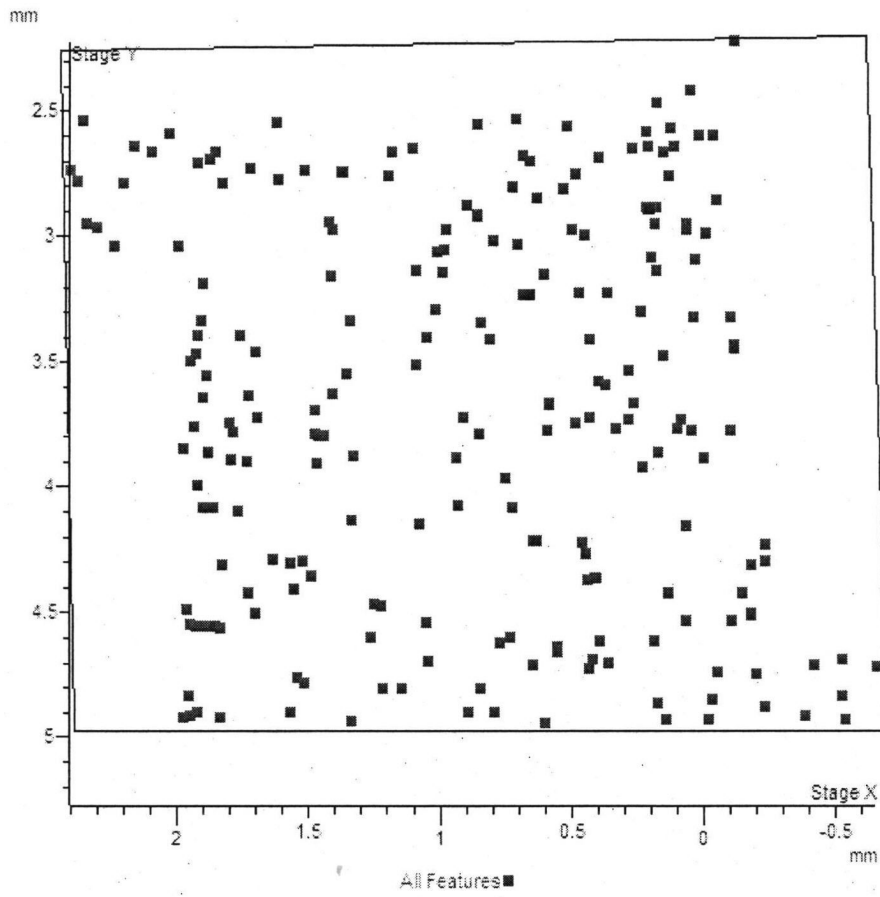


Рис. 4

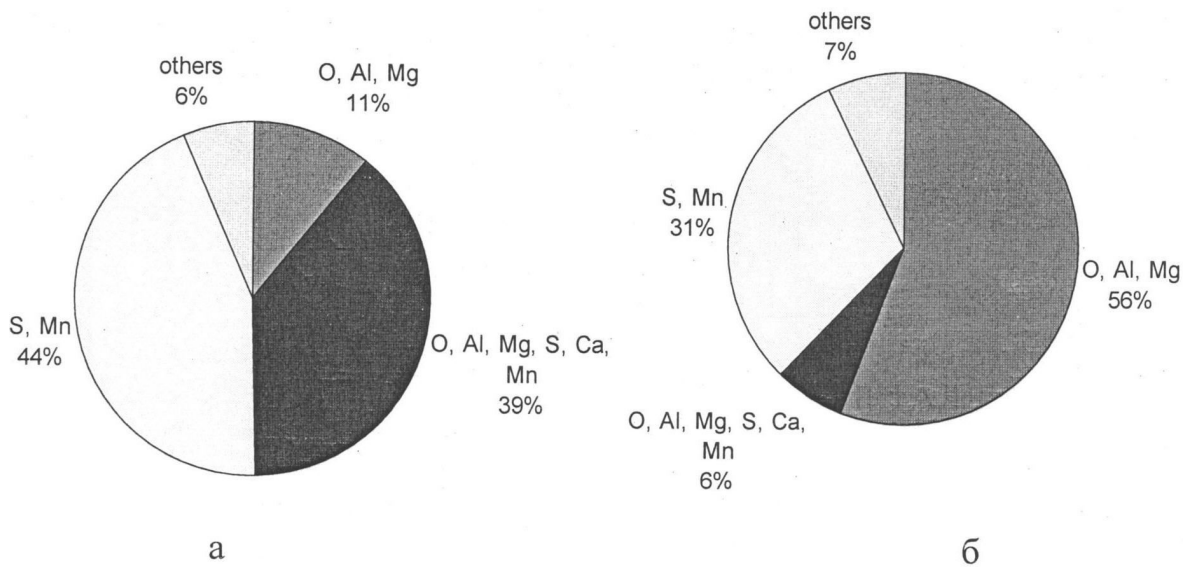


Рис. 5