DOI: 10.18721/JEST.230212 УДК 669.1.017:669.15.194.56

Д.А. Артемьева¹, А.Д. Хайдоров², Г.П. Анастасиади³

ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Российская Федерация
3 — Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация

СТРУКТУРА И ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ МАРТЕНСИТО-ФЕРРИТНОЙ СТАЛИ 07X12HMФБ ЛЕГИРОВАННОЙ АЗОТОМ

Исследованы структура, фазовый состав, характер распределения легирующих элементов в структуре и длительная прочность 12 %-й хромистой стали мартенсито-ферритного класса с содержанием азота в пределах марочного состава 0,017 % и с повышенным до 0,06 % содержанием азота. Экспериментально показано, что повышение содержания азота приводит к снижению количества феррита в структуре стали, повышению плотности дислокаций в твердом растворе, а также к выделению мелкодисперсных карбонитридов ниобия, располагающихся по границам зерен феррита. При увеличении содержания азота в стали уменьшается доля реечной мартенсито-бейнитной составляющей в структуре. Плотность дислокаций в структуре стали с меньшим содержанием азота значительно ниже; в ней наблюдается выраженная полигонизация дислокационной структуры. С использованием значений длительной прочности при температурах 550 и 600 °C построены условные параметрические диаграммы для стали марки 07Х12HМФБ с различным содержанием азота. Установлено значительное повышение значения длительной прочности при увеличении содержания азота в стали марки 07Х12HМФБ.

МАРТЕНСИТО-ФЕРРИТНАЯ СТАЛЬ; МИКРОСТРУКТУРА; ФАЗОВЫЙ СОСТАВ; ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ.

Ссылка при цитировании:

Д.А. Артемьева, А.Д. Хайдоров, Г.П. Анастасиади. Структура и длительная прочность мартенсито-ферритной стали 07Х12НМФБ легированной азотом // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 2. С. 127–143. DOI: 10.18721/JEST.230212

D.A. Artemyeva¹, A.D. Haidorov², G.P. Anastasiadi³

1 — Central research institute of structural material «Prometey», Saint-Peterburg, Russian Federation 2, 3 — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, Saint-Peterburg, Russian Federation

STRUCTURE AND LONG-TERM STRENGTH OF MARTENSITE-FERRITIC STEEL 07CR12NIMOVB ALLOYED WITH NITROGEN

In this paper, we have investigated the structure, the phase composition and the distribution of alloying elements in the structure and the creep strength of 12% chromium martensite-ferritic steels with a nitrogen content within the grade composition of 0.017 and increased to 0.06% (mass.). It is found that increasing the nitrogen content leads to a decrease in the amount of ferrite in the steel structure, to an increase in the density of dislocations, as well as to the precipitation of fine carbonitrides of niobium, located on the borders. It was found that increasing the amount of nitrogen in a steel of grade 07Cr12N-iMoVB increases its long-term strength. The conditional parametric diagrams for the steel of grade 07Cr12NiMoVB with different nitrogen content using the values of long-term strength at temperatures of 550 and 600°C were constructed. A significant increase was discovered in the value of long-term strength with increasing content of nitrogen in the steel of grade 07Cr12NiMoVB.

MARTENSITE-FERRITIC STEELS; MICROSTRUCTURE; PHASE COMPOSITION; LONG-TERM STRENGTH.

Citation:

D.A. Artemyeva, A.D. Haidorov, G.P. Anastasiadi, Structure and long-term strength of martensite-ferritic steel 07Cr12NiMoVB alloyed with nitrogen, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (02) (2017) 127–143, DOI: 10.18721/JEST.230212

Введение

В настоящее время проектируется новый парогенератор натриевого реактора БН-1200, который будет иметь более высокий уровень эксплуатационных характеристик по сравнению с парогенераторами реакторов БН-600 и БН-800, а именно повышенную до 550 °С рабочую температуру, увеличенный до 2·10⁵ ч срок службы и сниженную металлоемкость [1]. В качестве штатного конструкционного материала для парогенератора действующих реакторных установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем применяется сталь марки 10Х2М. Но эта марка стали не удовлетворяет требованиям для нового парогенератора по длительной прочности и коррозионной стойкости, в том числе по стойкости к коррозионному растрескиванию [1-4]. Требуемое сочетание жаропрочности и коррозионной стойкости достигается применением 9-12 %-х хромистых сталей мартенситного и мартенсито-ферритного классов [1, 5]. В связи с этим сталь марки 07Х12НМФБ рекомендована в качестве конструкционного материала парогенератора РУ БН-1200. Однако разработанная в настоящее время для парогенератора БН-1200 12 %-я хромистая сталь содержит ~ 0,07 % масс. углерода, а содержание азота в ее составе не лимитируется по нижней границе [6]. Легирование стали азотом и снижение содержания углерода позволит увеличить длительную прочность и коррозионную стойкость и, соответственно, гарантировать срок службы парогенератора РУ БН-1200 до 30 лет. Таким образом, целесообразно легировать сталь 07Х12НМФБ азотом в пределах 0,04–0,06 % масс. для повышения длительной прочности и коррозионной стойкости, что, в свою очередь, позволит гарантировать для парогенератора РУ БН-1200 срок службы 2·10⁵ ч.

Цель данной работы — исследование влияния азота в количестве 0,06 % масс. на структуру, фазовый состав и длительную прочность 12 % хромистой стали мартенсито-ферритного класса марки 07Х12НМФБ.

Материал и методика исследования

Материал исследования — 12 %-я хромистая сталь марки 07Х12НМФБ с различным содержанием азота (0,017 и 0,06 % масс.), разработанная в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» и рекомендованная в качестве конструкционного материала перспективного парогенератора РУ БН-1200.

Металл выплавляли на ОАО «Челябинский металлургический комбинат» в вакуумной индукционной печи ВИП-25 в 12-тонном тигле и разливали в 7 слитков развесом 1,25 т. Фактический химический состав стали приведен в табл. 1.

Слитки после выгрузки из изложниц термообрабатывали, затем подвергали сплошной абразивной зачистке поверхности, после чего передавали на молот для ковки на трубную заготовку Ø = 105 мм. Ковка слитков осуществлялась в два передела. Первый передел на молоте с 7-тонной падающей частью: слиток 1,25 т →

Таблица 1

Фактический химический состав стали марки 07Х12НМФБ с различным содержанием азота

Table 1

The actual chemical composition of 07Cr12NiMoVB steel with different nitrogen content

Номер	Содержание химических компонентов, масс. %												
состава	C	Si	Mn	S	Р	Cr	Ni	Mo	Nb	Al	V	Ν	В
1	0,072	0,106	0,58	0,0063	0,005	12,24	1,14	0,9	0,11	0,074	0,12	0,017	0,005
2	0,061	0,07	0,74	0,008	0,006	12,54	1,25	0,95	0,14	0,06	0,12	0,06	0,005

*Остаточное содержание титана 0,03 %, вольфрама 0,01 %.

→ кв. 200 → кв. 160. Второй передел на молоте с 3-тонной падающей частью: кв. $160 \rightarrow$ кв. $135 \rightarrow$ → кр. 120 под обточку на Ø = 105 мм. После охлаждения металла на воздухе не более чем через 15 часов проводили термообработку по режиму: температура посадки не выше 400 °C; нагрев до 750 °C со скоростью не выше 100 °C/час; выдержка 10 часов; охлаждение до 400 °C с печью, затем на воздухе. Кованый круг Ø = 120 мм резали на мерные длины (1200–1500 мм) и обтачивали на круг Ø = 105 мм. Объем контроля — по ТУ 14–1–4092–86.

Полуфабрикаты двух составов стали марки 07Х12НМФБ подвергали термической обработке по режиму: нормализация при температуре 1050 °С, выдержка из расчета 1,5–2,0 мин на 1 мм сечения, но не менее 30 мин, с охлаждением на воздухе; отпуск при температуре 750 °С, выдержка из расчета 6,0–8,0 мин на 1 мм сечения, но не менее 10 ч, охлаждение на воздухе.

Из трубных заготовок изготавливали образцы размером $10 \times 10 \times 15$ мм для структурных исследований. Для проведения исследований тонкой структуры на просвечивающем микроскопе из заготовок металла вытачивали прутки диаметром 3 мм. Затем при помощи высокоточного отрезного станка Struers Minitom прутки нарезали на заготовки толщиной 0,7 мм, после чего заготовки утоняли на шлифовальной бумаге до толщины 0,1 мм. Тонкие фольги изготавливали методом электролитического утонения в хлорно-спиртовом электролите при напряжении 20 В и температуре +2 °C с помощью установки Struers Tenupol.

Для испытаний на длительную прочность были изготовлены стандартные цилиндрические образцы диаметром 6 мм с начальной расчетной длиной 25 мм [7].

Исследование микроструктуры сплава выполняли на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 при увеличениях ×50–1000 с помощью программы автоматического количественного анализа изображений согласно процедуре ASTM Е 1245–03. Фазовый анализ сплава проводили с использованием микрорентгеноспектрального анализатора Tescan VEGA 5136 LM. Для выявления структуры сплава применяли электролитическое травление в 10 %-й щавелевой кислоте. Изготовление и подготовку металлографических шлифов выполняли на оборудовании фирмы «Buehler» согласно стандарту ASTM E 3–95.

Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 30 S-TWIN производства фирмы FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Элементный анализ производили рентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX. Идентификацию фаз проводили с помощью метода одиночных рефлексов [8]. Карты распределения химических элементов получали методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов с помощью энергетического фильтра Gatan 692GIF.3K6.

Испытания на длительную прочность проводили по ГОСТ 10145—81 на оригинальной установке, изготовленной на базе нагружающей машины АИМА-2 и электрической печи типа СШОЛ с нагревательной спиралью из фехралевой проволоки марки 0Х27ЮТ [9–11]. Точность измерения температуры испытываемого образца составляла ± 2°С.

Результаты исследований и их обсуждение

Металлографический анализ стали марки 07Х12НМФБ показал, что ее структура представляет собой феррито-мартенситную смесь с включениями дисперсных фаз по границам зерен (рис. 1). При содержании азота 0,017 % масс. количество ферритной фазы составляет 25 % объемн.; размер зерна оценивается 8 баллом. В стали с содержанием азота 0,06 % масс. количество ферритной фазы составляет 15 % объемн., а балл зерна – 10. Таким образом, повышение содержания азота в стали марки 07Х12НМФБ приводит к измельчению зерна и уменьшению количества ферритной составляющей в структуре.

Уменьшение размера зерна, вероятно, связано с образованием по их границам мелкодисперсных нитридов и карбонитридов ванадия и ниобия. Эти фазы стабильны в широком диапазоне температур и препятствуют росту зерен в структуре стали. Снижение количества феррита в структуре стали объясняется тем, что азот сильный аустенитостабилизирующий элемент [12, 13].

Для выявления механизма влияния азота на структурные изменения стали 07Х12НМФБ были выполнены исследования ее тонкой структуры.



Рис. 1. Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ с содержанием азота 0,017 (*a*) и 0,06 масс. % (б)

Fig. 1. The microstructure of 07Cr12NiMoVB steel with a nitrogen content of 0,017 (*a*) and 0,06 % wt. (δ)



Рис. 2. Структура стали 07Х12НМФБ с содержанием азота 0,017 % масс.: *a*, *б* — бейнитно-мартенситная реечная структура; *в*, *г* — гранулярный бейнит; *д*, *е* — полигональный феррит

Fig. 2. Structure of 07Cr12NiMoVB steel with a nitrogen content of 0,017 % wt.: a, δ – bainite-martensitic lath structure; e, c – granular beynit; ∂, e – polygonal ferrite

В стали с содержанием азота 0,017 % масс. основная структурная компонента — это реечная мартенсито-бейнитная (рис. 2, *a*, *б*). Рейки имеют плавные изгибы границ, по наличию которых можно предположить диффузионно-деформационную природу их формирования, характерную для бейнита. Доля реечной компоненты составляет 50–70 % объемн. Ширина реек — 0,57 мкм, плотность дислокаций — 1,5·10¹⁴м⁻². В дислокационной структуре ярко выражена полигонизация.

Кроме реечной составляющей, в структуре стали присутствует гранулярный бейнит (рис. 2, *в*, *г*). Его доля в структуре стали находится в пределах 20–30 % объемн. Размер фрагментов составляет 1,4 мкм, плотность дислокаций — $1,1\cdot10^{14}$ м⁻². Часть дислокационной структуры в гранулярном бейните также полигонизована.

В структуре стали также присутствует 10-20% объемн. полигонального феррита (рис. 2∂ , e). Размер ферритных зерен в диаметре более 15 мкм, плотность дислокаций составляет $0,14\cdot10^{14}$ м⁻². Следов полигонизации не обнаружено.

По границам реек в реечной составляющей структуры (рис. 3) и фрагментов в гранулярном бейните (рис. 4) обнаружены карбидные частицы средним размером соответственно 55 и 76 нм. Фазовый анализ с использованием электронной микроскопии показал, что эти частицы являются карбидами типа $M_{23}C_6$ с ГЦК кристаллической решеткой с параметром a = 10,62 Å. Тип частиц, расположенных в гранулярном бейните, соответствует карбидам как типа $M_{23}C_6$, так и типа $M_7C_3 - c$ ГПУ кристаллической решеткой. Локальный элементный анализ зернограничных частиц показал, что в них содержится значительное количество хрома (табл. 2–5).



Рис. 3. Карбидные частицы в реечном мартенсите в стали 07X12HMФБ, содержащей 0,017 % масс. азота: a, b — светлопольное изображение структуры; δ, c — темнопольное изображение частиц типа $M_{23}C_6$ в рефлексе (204)_{M23C6}; ∂ — электронограмма от места расположения частиц

Fig. 3. Carbide particles in lath martensite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0.017 % wt. nitrogen: a, δ – bright field images; a, e – dark field image of M₂₃C₆ particle in the reflex (204)_{M23C6}; ∂ – electronograms from particles



Рис. 4. Карбидные частицы в гранулярном бейните в стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,017 % масс. азота: a, e — светлопольное изображение структуры; δ, e — темнопольное изображение частиц типа $M_{23}C_6$ в рефлексе (175)_{M23C6}; ∂ — электронограмма от места расположения частиц (Fe,Cr)₂₃C₆

Fig. 4. Carbide particles in granular bainite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0,017 % wt. nitrogen: a, δ – bright field images; a, e – dark field image of M₂₃C₆ particle in the reflex (175)_{M23C6}; ∂ – electronograms from particles (Fe,Cr)₂₃C₆

Таблица 2

Результаты идентификации частиц на рис. 3 по пяти рефлексам при наклоне образца в интервале от 11,0° до 23,4°

Table 2

Results of particles identification in fig. 3 by 5 reflexes when tilting the sample in the range from $11,0^{\circ}$ to $23,4^{\circ}$

<u></u>	Тип		Параметры	Погрешность			
Формула	решетки	а	b	с	β	Δd	Δφ
$(Fe,Cr)_{23}C_6$	ГЦК	10,62	_	_	_	9,1 %	0,8°

Таблица 3

Элементный состав частиц на рис. 3

Table 3

The elementa	l composition of	f the	particles	in fig	g. 3
--------------	------------------	-------	-----------	--------	------

2	Содержание, масс. %					
Элемент	В частице	В матрице				
V(K)	0,08	0,00				
Cr(K)	37,10	14,35				
Fe(K)	60,28	84,54				
Ni(K)	1,18	0,75				
Mo(K)	1,34	0,34				

Результаты идентификации частиц на рис. 4 по трем компланарным рефлексам

Table 4

Формула	Turn manuamuru	П	араметры	Å	Погрешность		
составляющей	тип решетки	а	b	с	β	Δd	Δφ
Fe ₃ C	Орторомбическая	4,52	5,09	6,74	_	4,4 %	1,4°
V ₂ C	Орторомбическая	4,58	5,74	5,04	_	2,2 %	1,3°
$(Fe,Cr)_{23}C_6$	ГцК	10,62	_	_	_	1,4 %	1,4°
$(Fe,Cr)_7C_3$	ГПУ	13,98	_	4,51	_	2,2 %	1,0°

Results of particles identification in fig. 4 by 3 coplanar reflexes

Таблица 5

Элементный состав частиц на рис. 4

Table 5

The elemental composition of the particles in fig. 4

Drawaw	Содержание, масс. %					
Элемент	В частице	В матрице				
V(K)	0,19	0,20				
Cr(K)	17,08	13,76				
Fe(K)	80,66	84,46				
Ni(K)	0,95	0,84				
Mo(K)	0,59	0,31				

По границам зерен полигонального феррита обнаружены крупные карбидные частицы размером до 240 нм, а внутри зерен — дисперсные частицы размером ~11 нм, расположенные вдоль отдельных дислокаций либо как локальные скопления (рис. 5). Объемная плотность частиц в этих скоплениях составляет ~2,6· 10^{21} м⁻³, размер скоплений — примерно 0,7 мкм. По результатам электронномикроскопического анализа установлено, что кристаллическая решетка дисперсных частиц совпадает с решеткой частиц типа VC (ГЦК) с параметром *a* = 4,16 Å (табл. 6).



Рис. 5. Карбидные частицы в структуре полигонального феррита в стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,017 % масс. азота: *a* — светлопольное изображение структуры; *б* — темнопольное изображение частиц типа VC в рефлексе (111)_{VC}; *в* — электронограмма от места расположения частиц

Fig. 5. Carbide particles in the structure of polygonal ferrite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0,017 % wt. nitrogen: a — bright field image of the structure; δ — dark field image of VC type particles in the reflex (111)_{VC}; e — electronograms from particles

Таблица б

Результаты идентификации частиц на рис. 5 по трем компланарным рефлексам

Table 6

Формула	Тип решетки		Параметры	Погрешность			
составляющей		а	b	С	β	Δd	Δφ
VC	ГцК	4,16	_	_	_	5,1 %	0,7°
VC	ГцК	4,30	_	_	_	4,3 %	0,7°
NbC	ГцК	11,15	_	_	_	6,3 %	0,9°
$(Fe,Cr)_{23}C_6$	ГцК	10,62	_	_	_	5,2 %	0,9°
$(Fe,Cr)_7C_3$	ГПУ	13,98	_	4,51	_	9,3 %	0,5°

Results of particles identification in fig. 5 by 3 coplanar reflexes

В стали марки 07Х12НМФБ с содержанием азота 0,06 % масс. основной структурной составляющей является реечный мартенсит (рис. 6, a, δ). Доля реечной компоненты составляет 80 % объемн. Ширина реек — 0,31 мкм, плотность дис-

локаций — 2,4·10¹⁴м⁻². Признаков полигонизации дислокационной структуры не обнаружено.

Кроме реечной составляющей, в структуре стали присутствует гранулярный бейнит (рис. 6, *в*, *г*), доля которого составляет 10–15 % объемн.



Рис. 6. Структура стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,06 % масс. азота: *a*, *б* — бейнитно-мартенситная реечная структура; *в*, *г* — гранулярный бейнит; *д*, *е* — полигональный феррит

Fig. 6. Structure of 07Cr12NiMoVB steel containing 0.06 % wt. nitrogen: a, δ – bainite-martensitic lath structure; a, c – granular bainite; ∂, e – polygonal ferrite

Размер фрагментов равен ~1,1 мкм, плотность дислокаций — $1,8\cdot10^{14}$ м⁻².

В структуре стали также присутствует 5–10 % объемн. полигонального феррита (рис. 6, ∂ , e). Размер ферритных зерен превышает 15 мкм, плотность дислокаций — 0,17 \cdot 10¹⁴м⁻². Следов полигонизации дислокаций не обнаружено.

По границам реек в мартенсите (рис. 7) и фрагментов в гранулярном бейните (рис. 8) обнаружены карбидные частицы средним размером 55 нм. Фазовый анализ показал, что эти частицы являются карбидами типа $M_{23}C_6$, имеющими ГцК решетку с параметром a = 10,62Å. На основании результатов локального элемент-

ного анализа зернограничных частиц установлено, что в них содержится большое количество хрома (табл. 7, 8).

По границам зерен полигонального феррита обнаружены крупные карбидные частицы размером до ~360 нм, а внутри зерен — равномерно распределенные по телу зерна дисперсные частицы размером 30-32 нм (рис. 9, 10). Объемная плотность распределения частиц составляет $2,2\cdot10^{20}$ м⁻³. Частицы имеют вид тонких пластин, поскольку при наблюдении в темнопольном режиме в разных рефлексах обнаруживаются частицы, залегающие в разных кристаллографических плоскостях матрицы (см. рис. 9, 10).



Рис. 7. Карбидные частицы в реечном мартенсите в стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,06 % масс. азота: a — светлопольное изображение структуры; δ — темнопольное изображение частиц типа $M_{23}C_6$ в рефлексе (222)_{M23C6}; e — электронограмма от места расположения частиц

Fig. 7. Carbide particles in lath martensite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0,06 % wt. nitrogen: a — bright field image of the structure; δ — dark field image of M₂₃C₆ particle in the reflex (222)_{M23C6}; e — electronograms from particles



Рис. 8. Карбидные частицы (Fe,Cr) $_{23}C_6$ по границам гранулярного бейнита в стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,06 % масс. азота

Fig. 8. Carbide particles $(Fe,Cr)_{23}C_6$ on the boundaries of the granular bainite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0,06 % wt. nitrogen

Результаты идентификации частиц на рис. 7 по трем рефлексам при наклоне образца в интервале от 11,6° до 20,3°

Table 7

Results of particles identification in fig. 7 by 3 reflexes when tilting the sample in the range from 11,6° to 20,3°

Формула	Тип		Параметры	Погрешность			
	решетки	а	b	с	β	Δd	Δφ
$(Fe,Cr)_{23}C_6$	ГЦК	10,62	_	_	_	5,1 %	2,4°

Таблица 8

Элементный состав частицы на рис. 7

Table 8

The elemental composition of the particles in fig. 7

) TO YOUT	Содержание, масс. %					
Элемент	в частице	в матрице				
Si(K)	0,09	0,28				
V(K)	0,40	0,04				
Cr(K)	60,73	14,58				
Fe(K)	34,07	83,94				
Ni(K)	1,32	0,92				
Nb(K)	0,12	0,00				
Mo(K)	3,23	0,20				



Рис. 9. Карбидные частицы в структуре полигонального феррита в стали 07X12HM Φ Б, содержащей 0,06 % масс. азота: *a* — светлопольное изображение структуры; *б* — темнопольное изображение частиц типа Nb(C,N) в рефлексе (112)_{Nb(C,N)}; *в* — электронограмма от места расположения частиц

Fig. 9. Carbide particles in the structure of polygonal ferrite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0,06 % wt. nitrogen: a — bright field image of the structure; δ — dark field image of particles Nb(C,N) in the reflex (112)_{Nb(C,N)}; e — electronograms from particles



Рис. 10. Карбидные частицы в структуре полигонального феррита в стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,06 % масс. азота: a — светлопольное изображение структуры; δ — темнопольное изображение частиц типа Nb(C,N) в рефлексе (011)_{Nb(C,N)}; e — электронограмма от места расположения частиц

Fig. 10. Carbide particles in the structure of polygonal ferrite of 07Cr12NiMoVB steel containing 0,06 % wt. nitrogen: a — bright field images; δ — dark field image of particles Nb(C,N) in the reflex (011)_{Nb(C,N)}; e — electronograms from particles

Локальный элементный анализ показал, что в области расположения отдельных частиц обнаруживается от 0,1 до 1,35 % масс. ванадия, тогда как в матрице ванадий не обнаружен. Идентификация фаз методом одиночных рефлексов (табл. 8-10) позволила установить, что кристаллическая решетка частиц соответствует карбидам типа V_2C .

Таблица 8

Результаты идентификации частиц на рис. 9 по трем компланарным рефлексам V_2C

Table 8

Формула	Тип решетки		Параметры	Погрешность			
		а	b	с	β	Δd	Δφ
NbCN	ГПУ	2,96	_	11,27		1,5 %	1,4°
$(Fe,Cr)_6C_3$	ГцК	11,08	_	_		2,4 %	0,5°

Results of particles identification in fig. 9 by 3 coplanar reflexes V_2C

Таблица 9

Результаты идентификации частиц на рис. 10 по двум компланарным рефлексам

Table 9

Results of particles identification in fig. 10 by 2 coplanar reflexes

Формула	Тип решетки		Параметры	Погрешность			
составляющей		а	b	с	β	Δd	Δφ
V ₂ C	Ортором- бическая	4,58	5,74	5,04	_	4,1 %	1,2°
NbC	ГцК	11,15	_	_	_	5,3 %	1,2°
$(Fe, Cr)_7C_3$	ГПУ	13,98	_	4,51	_	1,8 %	1,0°
$(Fe,Cr)_6C_3$	ГцК	11,08	_	_	_	6,1 %	0,2°

Элементный состав частицы на рис. 10

Table 10

Dravava	Содержание, масс. %								
Элемент	Частица 1	Частица 2	Частица 3	Матрица	Матрица				
Si(K)	0,17	0,12	0,36	0,22	0,29				
V(K)	1,35	0,10	0,89	0,00	0,00				
Cr(K)	14,67	15,86	16,88	17,15	15,03				
Fe(K)	81,31	82,07	80,62	80,00	82,99				
Ni(K)	1,28	0,68	0,80	0,96	1,27				
Nb(K)	0,11	0,36	0,32	0,15	0,01				
Mo(K)	1,07	0,78	0,10	1,49	0,38				

The elemental composition of the particles in fig. 10

В структуре стали 07Х12НМФБ с повышенным содержанием азота (0,06 % масс.) по границам реечного мартенсита обнаружены мелкодисперсные частицы размером менее 10 нм (рис. 11). Фазовый анализ показал, что эти частицы являются карбонитридами ниобия Nb(CN), имеющими ГПУ решетку с параметром a = 2,96 Å.

В табл. 11—13 приведен сравнительный анализ структуры стали 07Х12НМФБ с различным содержанием азота.

Результаты испытаний на длительную прочность при температурах 550 и 600 °С стали марки

07Х12НМФБ с различным содержанием азота представлены в логарифмических координатах на рис. 12–13.

Как видно из рис. 12, 13, при введении в сталь азота в количестве 0,06 % масс. наблюдается значительное повышение длительной прочности материала.

На рис. 14 представлены условные параметрические диаграммы для стали марки 07Х12НМФБ с различным содержанием азота, построенные с использованием значений длительной прочности при температурах 550 и 600 °С. Из анализа рис. 14 следует, что по уровню жаропрочности





Рис. 11. Карбонитридные частицы в стали 07Х12НМФБ, содержащей 0,06 % масс. азота: *а* — светлопольное изображение; *б* — темнопольное изображение с электронограммой от места расположения частиц

Fig. 11. Carbonitride particles in 07Cr12NiMoVB steel containing 0,06 % wt. nitrogen: a — bright field image; δ — dark field image with electronograms from particles

Сравнительный анализ основных структурных составляющих стали 07X12HMФБ с различным содержанием азота

Table 11

Comparative analysis of the main structural components of 07Cr12NiMoVB steel with different nitrogen content

Содержание азота, % ат.	Тип структуры	Доля основной структурной составляющей, % объемн.	Ширина реек, мкм	Плотность дислокаций, м ⁻²	Полигонизация дислокационной структуры
0,017	Реечная мартенсито- бейнитная	50-70	0,57	1,5.1014	Ярко выражена
0,06	Реечная мартенситная	80	1,1	$1,8 \cdot 10^{14}$	Не обнаружено

Таблица 12

Сравнительный анализ дополнительных структурных компонент стали 07X12HMФБ с различным содержанием азота

Table 12

Comparative analysis of the additional structural component of 07Cr12NiMoVB steel with different nitrogen content

Содержание азота, % ат.	Тип структуры	Доля основной структурной составляющей, % объемн.	Ширина реек, мкм	Плотность дислокаций, м ⁻²	Полигонизация дислокационной структуры
0,017	Гранулярный бейнит	20-30	1,4	$1,1 \cdot 10^{14}$	Частично полиго- низована
0,06	-«-	10-15	1,1	$1,8 \cdot 10^{14}$	Не обнаружено
0,17	Полигональный феррит	10-20	>15	$0,14 \cdot 10^{14}$	Не обнаружено
0,06	-«-	5-10	>15	$0,17 \cdot 10^{14}$	Не обнаружено

Таблица 13

Сравнительный анализ карбидных частиц структуры стали 07Х12НМФБ с различным содержанием азота

Table 13

Comparative analysis of the carbide particles in the structure of 07Cr12NiMoVB steel with different nitrogen content

Содержание азота, % ат.	Тип карбидной частицы	Характер расположения	Средний размер, нм	Объемная плотность частиц, м ⁻³
0,017	M ₂₃ C ₆	По границам реек в мартенсито-бейнитной структуре (по границам фрагментов в гранулярном бейните)	55 (76)	_
		По границам реек в мартенсите (по границам фрагментов в гранулярном бейните)	55 (55)	_
0,017	VC	По границам зерен полигонального феррита	238 (11)	$(2, 6 \cdot 10^{21})$
0,06	V ₂ C	(внутри зерен)	358 (32)	$(2,2\cdot10^{20})$
0,06	Nb(CN)	По границам реечного мартенсита	<10	_



Рис. 12. Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ с содержанием азота 0,017 (•) и 0,06 % масс. (о) при температуре испытаний 550 °С

Fig. 12. Long-term strength of 07Cr12NiMoVB steel with a nitrogen content of 0.017 (\bullet) and 0,06 % wt. (\circ) at temperature of 550 $^\circ C$



Рис. 13. Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ с содержанием азота 0,017 (•) и 0,06 % масс. (о) при температуре испытаний 600 °С

Fig. 13. Long-term strength of 07Cr12NiMoVB steel with a nitrogen content of 0.017 (\bullet) and 0,06 % wt. (o) at temperature of 600 °C



Рис. 14. Условные параметрические кривые (—, — –) и результаты испытаний (◦, ●) для стали марки 07Х12НМФБ с содержанием азота 0,017 (− –, ◦) и 0,06 % масс. (−–, ●)

Fig. 14. Conditional parametric curves (-, -) and test results (\circ, \bullet) for 07Cr12NiMoVB steel with a nitrogen content of 0,017 $(-, \circ)$ and 0,06 % wt. $(-, \bullet)$

сталь с содержанием азота 0,017 % масс. примерно в 2 раза ниже по сравнению со сталью с содержанием азота 0,06 % масс. Таким образом, увеличение содержания азота в стали 07Х12НМФБ, вызывающее рассмотренные выше структурные изменения, приводит к значительному повышению ее эксплуатационных свойств.

Выводы

1. Сравнительный анализ структуры стали марки 07Х12НМФБ с различным содержанием азота показал, что уменьшение содержания азота от 0,06 до 0,017 % масс. увеличивает количество феррита от 5–10 до ~20 % объемн. При этом доля реечной мартенсито-бейнитной составляющей в структуре стали уменьшается с 80 до 50-70 % объемн. Ширина реек в реечной компоненте в стали с 0,017 % масс. азота составляет 0,57 мкм, что в 1,5–2 раза больше, чем в стали с повышенным содержанием азота. Плотность дислокаций в структуре стали с меньшим содержанием азота значительно ниже, и наблюдается выраженная полигонизация дислокационной структуры. 2. По границам реечного мартенсита и бейнита в стали обоих составов обнаружены карбиды типа (Fe,Cr)₂₃C₆. Размер частиц составляет ~55 нм. Карбиды по границам ферритных зерен крупнее, чем в мартенситно-бейнитной структуре, и достигают среднего размера ~240 нм в стали с 0,017 % масс. N и ~330 нм в стали с 0,06 % масс. N.

3. Внутри ферритных зерен в структуре обеих сталей присутствуют мелкодисперсные частицы карбида ванадия. Средний размер частиц в стали с содержанием азота 0,017 % масс. меньше, чем в стали с содержанием азота 0,06 % масс. соответственно11 и 32 нм. Характерно, что в стали с меньшим содержанием азота частицы имеют сферическую форму и расположены неравномерно: либо вдоль отдельных дислокаций (дислокации закреплены этими частицами), либо в виде плотных скоплений размером ~0,7 мкм. В стали с 0,06 % масс. азота частицы имеют форму пластин, ориентированных в определенных кристаллографических направлениях, и распределены равномерно по телу зерна. Объемная плотность распределения частиц -

 $2,2 \cdot 10^{20}$ м⁻³, что существенно ниже объемной плотности частиц в локальных скоплениях в стали с 0,017 % масс. азота, которая составляет $2,6 \cdot 10^{21}$ м⁻³.

4. В стали с повышенным содержанием азота обнаружены мелкодисперсные частицы Nb(CN) размером менее 10 нм, располагающиеся по границам реечного мартенсита.

В целом выполненное исследование структуры стали 07Х12НМФБ с различным содержанием азота позволяет заключить, что увеличение азота с 0,017 до 0,06 % масс. приводит к формированию устойчивой к отпуску преимущественно бейнито-мартенситной структуры с мелкодисперсными карбонитридами ниобия, располагающимися преимущественно по границам зерен и имеющих размер <10 нм. Следствие таких структурных изменений — повышение длительной прочности в диапазоне рабочих температурах 550–600 °С при увеличении содержания азота в стали 07Х12НМФБ в исследованных пределах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карзов Г.П., Кудрявцев А.С., Марков В.Г., Гришмановская Р.Н., Трапезников Ю.М., Ананьева М.А. Разработка конструкционных материалов для атомных энергетических установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем // Вопросы материаловедения. 2015. № 2 (82). С. 23–33.

2. Фукс М.Д., Зеленин Ю.В., Кондратьев С.Ю. Исследование качества металла толстостенных труб из коррозионно-стойких сталей // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 2. С. 36–38.

3. Земзин В.Н. Жаропрочность сварных соединений. Л.: Машиностроение, 1972. 272 с.

4. **Филиппов Г.А., Ливанова О.В.** Взаимодействие дефектов структуры и деградация свойств конструкционных материалов // Материаловедение. 2012. № 10. С.17–21.

5. Николаев Ю.К., Зеленин Ю.В., Кондратьев С.Ю. Влияние структуры металла шва на характер разрушения сварных соединений аустенитных сталей // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия: Наука и образование. 2011. № 2 (122). С. 120–128.

6. Иванов А.Е., Игнатов В.А., Гришмановская Р.Н., Шураков С.С. Оптимизация фазового состава и влияние легирующих элементов на жаропрочность низкоуглеродистой хромистой стали // Вопросы судостроения. Сер.: Металловедение. Металлургия. Вып. 43, 1985. С. 32–39.

7. Кондратьев С.Ю. Механические свойства металлов: учебное пособие / М-во образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. СПб, 2011. 128 с.

8. Рыбин В.В., Рубцов А.С., Нестерова Е.В. Метод одиночных рефлексов (ОР) и его применение для

электронномикроскопического анализа дисперсных фаз // Заводская лаборатория. 1982. № 5. С. 16–21.

9. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45Х26Н33С2Б2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1: Литое состояние // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». 2012. № 1 (142). С. 155–163.

10. Фукс М.Д., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П. Длительная прочность литого жаропрочного сплава 45Х26Н33С2Б2 // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». 2012. № 4 (159). С. 92–96.

11. Горынин В.И., Кондратьев С.Ю., Оленин М.И. Повышение сопротивляемости разрушению сталей перлитного класса за счет микро- и наноструктурной трансформации карбидной фазы при дополнительном отпуске // Заготовительные производства в машиностроении. 2013. № 2. С. 42–48.

12. Рудской А.И., Орышенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структуры и длительная прочность литого жаропрочного сплава 45Х26Н33С2Б2 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 4 (694). С. 42–47.

13. Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. Москва. Металлургиздат, 2011. 86 с.

14. Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов / Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т, СПб, 2006. 363 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АРТЕМЬЕВА Дарина Александровна — инженер 1 категории Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей». 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49. E-mail: yarda6@yandex.ru **ХАЙДОРОВ Александр Дмитриевич** — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: haidorow@yandex.ru

АНАСТАСИАДИ Григорий Панеодович — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: anastas45@yandex.ru

REFERENCES

1. Karzov G.P., Kudryavtsev A.S., Markov V.G., Grishmanovskaya R.N., Trapeznikov Yu.M., Ananyeva M.A. Razrabotka konstruktsionnykh materialov dlya atomnykh energeticheskikh ustanovok na bystrykh neytronakh s natriyevym teplonositelem. *Voprosy materialove-deniya*. 2015. № 2 (82). S. 23–33. (rus.)

2. Fuks M.D., Zelenin Yu.V., Kondratyev S.Yu. Issledovaniye kachestva metalla tolstostennykh trub iz korrozionno-stoykikh staley. *Zagotovitelnyye proizvodstva v mashinostroyenii*. 2012. № 2. S. 36–38. (rus.)

3. **Zemzin V.N.** Zharoprochnost svarnykh soyedineniy. L.: Mashinostroyeniye, 1972. 272 s. (rus.)

4. Filippov G.A., Livanova O.V. Vzaimodeystviye defektov struktury i degradatsiya svoystv konstruktsionnykh materialov. *Materialovedeniye*. 2012. № 10. S. 17–21. (rus.)

5. Nikolayev Yu.K., Zelenin Yu.V., Kondratyev S. Yu. Vliyaniye struktury metalla shva na kharakter razrusheniya svarnykh soyedineniy austenitnykh staley. *Nauchnotekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya: Nauka i obrazovaniye.* 2011. № 2 (122). S. 120–128. (rus.)

6. Ivanov A.Ye., Ignatov V.A., Grishmanovskaya R.N., Shurakov S.S. Optimizatsiya fazovogo sostava i vliyaniye legiruyushchikh elementov na zharoprochnost nizkouglerodistoy khromistoy stali. *Voprosy sudostroyeniya, ser.: Metallovedeniye. Metallurgiya*. Vyp. 43. 1985. S. 32–39. (rus.)

7. Kondratyev S.Yu. Mekhanicheskiye svoystva metallov: uchebnoye posobiye / M-vo obrazovaniya i nauki Rossiyskoy Federatsii, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskiy un-t. SPb, 2011. 128 s. (rus.)

8. **Rybin V.V., Rubtsov A.S., Nesterova Ye.V.** Metod odinochnykh refleksov (OR) i yego primeneniye dlya ele-

ktronnomikroskopicheskogo analiza dispersnykh faz // Zavodskaya laboratoriya. 1982. № 5. S. 16–21. (rus.)

9. Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Osobennosti strukturnykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 1: Litoye sostoyaniye. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU.* Seriya «Nauka i obrazovaniye». 2012. № 1 (142). S. 155–163. (rus.)

10. Fuks M.D., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P. Dlitelnaya prochnost litogo zharoprochnogo splava 45Kh26N33S2B2. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya «Nauka i obrazovaniye»*. 2012. № 4 (159). S. 92–96. (rus.)

11. Gorynin V.I., Kondratyev S.Yu., Olenin M.I. Povysheniye soprotivlyayemosti razrusheniyu staley perlitnogo klassa za schet mikro- i nanostrukturnoy transformatsii karbidnoy fazy pri dopolnitelnom otpuske. *Zagotovitelnyye proizvodstva v mashinostroyenii*. 2013. No 2. S. 42–48. (rus.)

12. Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Osobennosti struktury i dlitelnaya prochnost litogo zharoprochnogo splava 45Kh26N33S2B2. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2013. № 4 (694). S. 42–47. (rus.)

13. **Korolev M.L.** Azot kak legiruyushchiy element stali. Moskva: Metallurgizdat. 2011. 83 s. (rus.)

14. **Kolbasnikov N.G., Kondratyev S.Yu.** Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov / Federalnoye agentstvo po obrazovaniyu, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskiy un-t. SPb, 2006. 363 s. (rus.)

AUTHORS

ARTEMYEVA Darina A. — *Central research institute of structural materials «Prometey»*. 49, Shpalernaya str., St.-Petersburg, Russia, 191015. E-mail: yarda6@yandex.ru

HAIDOROV Aleksandr D. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.* Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: haidorow@yandex.ru

ANASTASIADI Grigorii P. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.* Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: anastas45@yandex.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 19.05.2017

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2017