

УДК 669.14.018

Г.Н. Трегубенко, профессор, д.т.н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ТИТАНА И АЗОТА НА СТРУКТУРУ И ЖАРОПРОЧНОСТЬ ХРОМИСТЫХ ФЕРРИТНЫХ СТАЛЕЙ

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепрпетровск

Виконано дослідження впливу додавань титану й азоту на структуру та жароміцність хромистих ферритних сталей. Визначено, що для підвищення жароміцності найбільш важливим є одержання дуже дрібних дисперсних нітридів титану, що рівномірно розподілені за об'ємом металу.

Ключові слова: жароміцність, структура, сталь, титан, азот, нітрид титану, механічні властивості

Проведено исследование влияния добавок титана и азота на структуру и жаропрочность хромистых ферритных сталей. Определено, что для повышения жаропрочности наиболее важным является получение очень мелких дисперсных нитридов титана, равномерно распределенных по объему металла.

Ключевые слова: жаропрочность, структура, сталь, титан, азот, нитрид титана, механические свойства

The research of influence of additions for titan and nitrogen on a structure and hot-resistance of chromic ferrites steels has been carried out. It is certain that for increase of hot-resistance most essential is a receipt of ultrafine dispersible nitrides of titan, evenly up-diffused on all of volume of metal.

Keywords: hot-resistance, structure, steel, titan, nitrogen, nitride of titan, mechanical properties

Введение. Одной из проблем развития высоко-температурных ядерных энергетических установок является необходимость повышения жаропрочности конструкционных материалов активной зоны реактора. Это вызвано тем, что термическая ползучесть в сочетании с радиационными эффектами в материалах оболочек тепловыделяющих элементов и сборок приводят к необратимым деформациям и формоизменениям, тем самым уменьшая ресурс эксплуатации активной зоны и технико-экономические показатели ядерных энергетических установок [1].

Основными конструкционными материалами оболочек тепловыделяющих элементов и сборок реакторов с газовым и жидкометаллическим теплоносителем являются радиационно-стойкие хромоникелевые стали аустенитного класса. Эти стали, обладая приемлемым уровнем радиационных свойств при рабочих температурах 500...550 °С, имеют недостаточное сопротивление ползучести. Применение значительно менее дорогих и намного более радиационно-устойчивых хромистых безникелевых ферритных сталей в настоящее время не представляется возможным из-за их низкой жаропрочности.

Анализ исследований и публикаций. Одним из методов повышения сопротивления ползучести сталей аустенитного класса является введение второй высокодисперсной фазы. При этом, частицы второй фазы должны быть устойчивы против коагуляции.

Основными высокодисперсными фазами, применяемыми для упрочнения аустенитных сталей, служат оксиды редкоземельных элементов, нитриды титана и карбонитриды ниобия. Однако дисперсное упрочнение сталей, например, оксидами, металлургическими методами затруднительно, поскольку невозможно создать необходимое объемное распределение упрочняющей фазы, что вынуждает применять методы порошковой металлургии, существенно усложняющие технологию приготовления оболочек тепловыделяющих элементов и сборок.

Известны аустенитные стали (например, X20H25), стабилизированные нитридами титана или карбонитридами ниобия [2]. Высокая прочность этих сталей достигается термомеханической обработкой, при которой обеспечивается оптимальное выделение нитридов титана или карбонитридов ниобия в объеме металла. Поскольку нитрид титана имеет большую энергию образования и более устойчив, чем другие дисперсные выделения в аустенитных сталях, комплексное легирование титаном и азотом более предпочтительно с точки зрения повышения жаропрочности, чем использование карбонитридов ниобия.

Постановка задачи. В настоящей работе исследовано влияние совместного легирования титаном и азотом на микроструктуру и механические свойства хромистых безникелевых ферритных сталей с целью повышения их жаропрочности.

Изложение результатов исследования. В работе использовали ферритную сталь 13X12M2ТБФР с

содержанием титана от 0,03 до 1,75 %. Химический состав исследуемого металла приведен в табл. 1.

Таблица 1 - Химический состав стали 13X12M2ТБФР

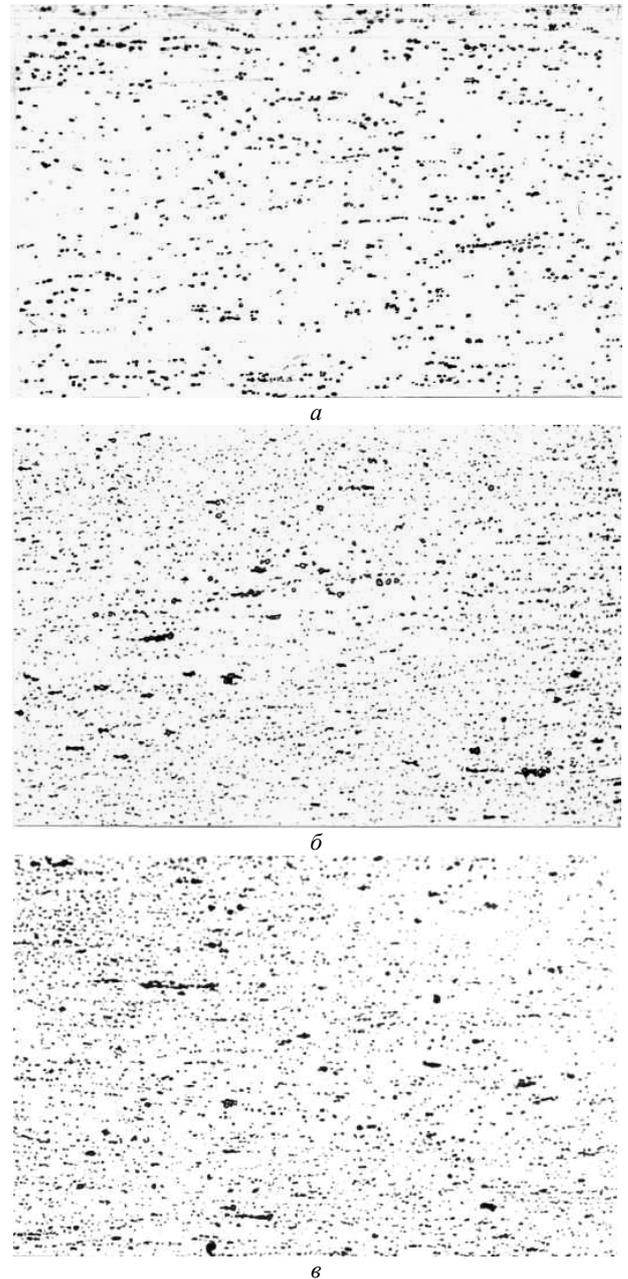
Химический элемент	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Nb</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>B</i>
Содержание, %	0,15	0,028	11,2	1,55	0,03...1,75	0,35	0,13	0,21	0,45	0,18	0,004	0,005

Лабораторные эксперименты по насыщению азотом титаносодержащих хромистых ферритных сталей выполняли методом твердофазного обезуглероживания и легирования азотом (ТОЛА) [3] в вакуумной печи сопротивления СНВ-1.3.1/20 И1 в условиях проблемной лаборатории новых металлургических процессов НМетАУ. Образцы помещали в рабочее пространство печи и нагревали в вакууме до температуры 1200...1300 °С. После достижения требуемой температуры в рабочее пространство печи напускали особо чистый азот (99,996 N₂ %) и выполняли изотермическую выдержку.

В предварительных опытах было определено, что фазовый состав металла после его насыщения азотом, при прочих равных условиях, зависит от скорости охлаждения в печи. Так, при снижении средней скорости охлаждения в интервале температур 1300...650 °С от 51 до 29 град./мин., кроме феррита и дисперсных нитридов, в микроструктуре стали 13X12M2ТБФР наблюдается мартенсит. Поэтому при проведении основных экспериментов среднюю скорость охлаждения поддерживали постоянной на уровне 51 град./мин.

Установлено, что количество, размеры и характер распределения нитридных включений в матрице образцов из стали 13X12M2ТБФР определяется как содержанием в ней титана и азота, так и режимом отжига (рис. 1 и 2).

В металле без титана после изотермической выдержки при температуре 1200...1250 °С наблюдается очень мелкая игольчатая фаза, равномерно распределенная по сечению образца. Хотя состав фазы из-за ее дисперсности установить не представилось возможным, можно полагать, что это комплексные карбонитриды, металлическая составляющая которых включает ниобий, ванадий, хром и молибден, а также, по-видимому, возможно присутствие нитридов алюминия. С увеличением температуры изотермической выдержки до 1300 °С и, соответственно, снижением концентрации азота в металле количество и размеры игольчатых выделений заметно уменьшаются.



а – 1,20 % титана и 0,028 % азота; б - 1,20 % титана и 0,287 % азота; в - 0,35 % титана и 0,182 % азота

Рисунок 1 – Микроструктура экспериментального тонкостенного проката из стали 13X12M2ТБФР с различным содержанием титана и азота (x 125)



а



б

а – $\times 125$; б – $\times 800$.

Рисунок 2 – Микроструктура экспериментального тонкостенного проката из стали 13X12M2TBFP с содержанием титана 1,75 % и азота 0,410 %

В сталях, содержащих 0,35...1,35 % титана, после их насыщения азотом наблюдается достаточно равномерное распределение нитридов титана с незначительной строчечностью (рис. 1, б и в). С ростом содержания титана в указанных пределах наблюдается тенденция к увеличению как размера отдельных нитридов, так и их количества. С уменьшением температуры процесса до 1200 °С на поверхности образцов стали с титаном 1,20...1,35 % встречаются зоны небольшой протяженности с тонким сплошным нитридным слоем. Такой же характер поверхности имеет место и в стали, содержащей 1,75 % титана, но после азотирования при температурах 1250...1300 °С. Снижение же температуры до 1200 °С приводит к образованию на поверхности практически сплошного нитридного слоя (рис. 2, б), являющегося причиной неравномерного распределения нитридов по сечению образца. В этом случае объемная плотность нитридов существенно и несимметрично уменьшается к центру образца.

Балансовыми анализами образцов со сплошной пленкой и после ее удаления механическим путем или травлением показано, что, несмотря на относительно небольшую глубину этого слоя, составляю-

щую с двух сторон в сумме лишь около 1,5 % от толщины образца, в ней содержится более 40 % отн. кислорода и 10 % отн. азота. То есть более правильно интерпретировать эту фазу как оксинитридную. При отсутствии сплошного слоя (1250...1300 °С) сталь, содержащая 1,75 % титана, имеет наибольшую плотность нитридов по сечению (рис. 2, а и табл. 2).

Таблица 2 – Массовая и объемная доля нитридов титана в экспериментальном тонкостенном прокате из стали 13X12M2TBFP с различным содержанием титана и азота

[Ti], мас. доля, %	[N], мас. доля, %	TiN	
		мас. доля, %	об. доля, %
0,03	0,028	-	-
0,35	0,182	0,45	1,07
1,00	0,276	1,28	1,82
1,20	0,287	1,49	2,11
1,35	0,368	1,74	2,45
1,75	0,410	2,16	3,08

Для исследования влияния добавок титана и азота на механические свойства тонкостенного проката ($\sim 0,5$ мм) из ферритной стали 13X12M2TBFP часть образцов испытывали без азотирования: после холодной прокатки и термообработки при температуре 850 °С, выдержке в течение одной минуты и охлаждении на воздухе. Другую часть образцов подвергали твердофазному легированию азотом (методом ТОЛА), прокатывали в несколько проходов на лабораторном стане ($\epsilon = 50$ %) и рекристаллизовывали по указанному выше режиму. Все образцы испытывали на растяжение по ГОСТ 11701-84 при температуре 20 и 650 °С на разрывной машине FP 10/1. Результаты испытаний приведены в табл. 3 и 4.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, достаточно высокий уровень прочностных свойств при кратковременных испытаниях ($t = 20$ °С) удалось достигнуть только в образцах из стали 13X12M2TBFP с максимальной (из испытанной) объемной долей нитридов титана 2,45 % (1,35 % Ti и 0,368 % N). В остальных образцах прочностные характеристики во всех состояниях металла относительно близки.

Образцы опытного металла до и после легирования азотом испытывали также и на длительную прочность при температуре 700 °С (табл. 5). Как видим, совместные добавки титана (0,35...1,35 %) и азота (0,182...0,368 %) значительно увеличивают время до разрушения (в 9,5...34 раза) в интервале напряжений 32...101 МПа. При этом, как и при кратковременных испытаниях при высокой температуре ($t = 650$ °С), наиболее высокие свойства имеет сталь, содержащая 0,35 % Ti и 0,182 % N, что может быть объяснено наличием в ней очень мелких высокодисперсных нитридов титана по сравне-

нию с металлом с их более высокой объемной долей, но большими размерами.

Таблица 3 – Результаты испытаний механических свойств при 20 °С экспериментального тонкостенного проката из стали 13X12M2ТБФР с разным содержанием титана и азота

Состояние металла	Содержание, мас. доля, %		Механические свойства*		
	[Ti]	[N]	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
После холодной прокатки и термообработки**	1,00	0,028	420	600	20,0
После ТОЛА, холодной прокатки и термообработки**	0,35	0,182	420	640	15,0
	1,00	0,276	415	615	17,5
	1,20	0,287	395	540	21,5
	1,35	0,368	555	740	15,5

Примечание: * - приведены средние значения механических свойств по нескольким испытаниям;

** - термообработка при 850 °С, 1 минута выдержки и охлаждение на воздухе.

Таблица 4 – Результаты испытаний механических свойств при 650 °С экспериментального тонкостенного проката из стали 13X12M2ТБФР с разным содержанием титана и азота

Состояние металла	Содержание, мас. доля, %		Механические свойства		
	[Ti]	[N]	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
После холодной прокатки и термообработки	1,20	0,028	160	215	50,0
После ТОЛА, холодной прокатки и термообработки	0,35	0,182	210	235	25,0
	1,20	0,287	180	215	45

При испытаниях на длительную прочность время до разрушения (τ) и напряжение (σ) связаны зависимостью [4]:

$$\tau = A \cdot \sigma^{-n}, \quad (1)$$

где A и n – эмпирические коэффициенты в двойных логарифмических координатах.

Поэтому на основании стандартной обработки данных табл. 5 в виде уравнения (1) определено, что оптимальное совместное легирование титаном и азотом хромистых ферритных сталей обеспечивает повышение их длительной жаропрочности ($\tau = 10^5$ ч) в 1,4 раза.

Таблица 5 – Результаты испытаний на длительную прочность при 700 °С экспериментального тонкостенного проката из стали 13X12M2ТБФР с разным содержанием титана и азота

Состояние металла	Содержание, мас. доля, %		Механические свойства		
	[Ti]	[N]	Напряжение, МПа	Время до разрушения, час	Относительное удлинение, %
После холодной прокатки и термообработки	0,03	0,028	37,4	35,5	33,0
			64,0	1,0	64,0
	0,35	0,028	32,0	170,0	187,7
			42,6	17,5	83,5
			53,5	3,5	50,8
			64,0	2,1	42,0
			96,0	0,1	52,5
После ТОЛА, холодной прокатки и термообработки	0,35	0,182	42,6	304,0	20,8
			64,0	34	16,2
			85,0	6,2	17,5
	1,35	0,368	42,6	104,0	31,7
			53,4	32,5	33,0
			64,0	9,5	32,3
1,75	0,410	64,0	0,5	21,6	

Выводы. Результаты проведенных исследований позволили экспериментально определить оптимальные концентрации титана и азота, обеспечивающие значительное повышение длительной жаропрочности хромистых ферритных сталей. Установлено, что для получения высокого уровня проч-

ностных свойств при кратковременных испытаниях при температуре 20 °С необходима большая объемная доля нитридов титана (2,45 об. доля, %). Однако для получения повышения прочности при высоких температурах (650...700 °С) наиболее важным

является размер нитридов титана, а не их количест- во.

Библиографический список

1. **Ма, Б. М.** Материалы ядерных энергетических установок. [Текст] : пер. с англ. под ред. Ю. Ф. Чернилина / Б. М. Ма. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 408 с. – Библиогр.: с. 381-404. – 1840 экз.
2. **Робертс, А. С.** Влияние добавок титана и кремния на ползучесть дисперсноупрочненных TiN коррозионностойких сталей 20Cr [Текст] / А. С. Робертс, Х. Е. Эванс // Труды конференции «Высокотемпературные механические свойства коррозионностойкой стали для атомной техники»: пер. с англ. Г. Н. Мехеда, под ред. С. Б. Масленкова. – М.: Metallurgia, 1987. – С. 104-116. – Библиогр.: с. 116.
3. **Трегубенко, Г. Н.** Возможности производства тонкостенного проката из высокоазотистых коррозионно-стойких сталей. [Текст] / Г. Н. Трегубенко, Ю. Б. Заславский, М. И. Тарасьев, А. В. Рабинович // Сталь. – 1999. – № 8. – С. 61-63. – Библиогр.: с. 63.
4. **Масленков, С. Б.** Жаропрочные стали и сплавы. Справочник [Текст] / С. Б. Масленков. – М. : Metallurgia, 1983. – 192 с. – Библиогр.: с. 191. – 15000 экз.

Стаття надійшла до редакції 26.09.2015 р.
Рецензент, проф. О.І. Гріншпунт

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>