

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ПРОМЕТЕЙ»

На правах рукописи

УДК 621.791.04:039.536.2
ГРНТИ 81.35



ТИМОФЕЕВ МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ

**«СОЗДАНИЕ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ПОВЫШЕНИЕ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛА
СВАРНЫХ ШВОВ КОРПУСОВ АТОМНЫХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТОРОВ ИЗ ХРОМОМОЛИБДЕНОВАНАДИЕВЫХ СТАЛЕЙ»**

Специальность: 05.02.10 «Сварка, родственные процессы и технологии»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

Кандидат технических наук

Галяткин Сергей Николаевич

Санкт-Петербург, 2016

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Состояние вопроса обеспечения служебных характеристик металла сварных швов атомных и нефтехимических реакторов. Постановка задачи исследований.....	15
1.1. Отечественные и зарубежные стали для корпусов атомных и нефтехимических реакторов.....	15
1.2. Основные проблемы при сварке теплоустойчивых сталей с точки зрения обеспечения выполнения современных требований.....	20
1.3. Анализ требований, предъявляемых к современным корпусам ВВЭР и РГКН	26
1.4. Постановка задачи исследований.....	37
Выводы по главе 1.....	38
Глава 2. Оборудование и методы исследования.....	40
2.1. Оборудование и материалы для изготовления агломерированных флюсов.....	40
2.2. Оборудование и методики сварки, термической обработки и контроля качества металла сварных соединений.....	41
2.3. Оборудование и методики исследования металла сварных соединений..	45
Выводы по главе 2.....	54
Глава 3. Влияние состава агломерированного флюса на свойства Cr-Mo-V металла шва.....	55
3.1 Обоснование выбора химической композиции сварочного флюса....	55
3.2. Анализ сырьевой базы шихтовых компонентов агломерированного флюса.....	66
3.3. Исследование зависимости сварочно-технологических свойств агломерированного флюса от его химического и компонентного состава..	72
3.4. Исследование перехода элементов-раскислителей из флюса в наплавленный металл.....	77

3.5. Исследование влияния типа флюса на структуру и свойства Cr-Mo-V металла шва.....	79
3.6. Исследование влияния химической активности флюса на содержание кислорода в металле шва.....	86
3.7. Обоснование выбора химической композиции синтетического компонента.....	88
3.8. Исследование влияния модифицирующих добавок в составе флюса на структуру и свойства металла шва.....	93
3.9. Исследование неметаллических включений металла шва.....	100
Выводы по главе 3.....	102
Глава 4. Исследование влияния легирующих элементов в составе сварочной проволоки на свойства металла шва выполненного с применением агломерированного флюса	104
4.1. Обоснование выбора диапазона варьирования содержания легирующих элементов в составе проволоки для сварки Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей.....	104
4.2. Исследование структуры и свойств Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo металла шва корпусов ВВЭР.....	115
4.3. Исследование влияния никеля и углерода на свойства Cr-Ni-Mo металла шва	120
4.4. Исследование влияния молибдена на свойства Cr-Ni-Mo металла шва.	123
4.5. Исследования влияния титана на свойства Cr-Mo-V металла шва.....	125
4.6. Исследования влияния молибдена на длительную прочность Cr-Mo-V металла шва.....	131
4.7. Исследование влияния термического цикла сварки на структурно-фазовые превращения металла сварных швов.....	133
4.8. Исследования тонкой структуры металла сварных швов.....	140
4.9. Исследование влияния режимов сварки на химический состав металла шва.....	148
Выводы по главе 4.....	149

Глава 5. Разработка технологии сварки с применением новых сварочных материалов. Проведение аттестационных исследований и промышленное внедрение.....	152
5.1. Разработка технической документации на новые сварочные материалы.	152
5.2. Изготовление натурального кольцевого сварного соединения с использованием сварочной проволоки марки Св-15ХЗГМ1ФТА и агломерированного флюса марки 48АФ-70.....	152
5.3. Изготовление натурального кольцевого сварного соединения с использованием сварочной проволоки марки Св-15ХГМТА и агломерированного флюса марки 48АФ-71.....	155
5.4. Исследование металла шва в объеме аттестационных испытаний.....	158
5.5. Разработка технологии сварки с использованием новых сварочных материалов.....	169
Выводы по главе 5.....	170
Выводы по работе.....	171
Используемая литература.....	174
Приложение – Акты внедрения.....	185

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время атомная энергетика сохраняет свои позиции как один из основных мировых источников электроэнергии. Сейчас на ее долю приходится 17 % производимой в мире электроэнергии, и в перспективе эта доля будет сохраняться.

Основным направлением Стратегии развития атомной энергетики России в первой половине XXI века, является повышение производства электроэнергии АЭС, как за счет продления ресурса уже действующих реакторов, так и за счет строительства новых. При этом преобладающим типом реакторов будут водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР).

В связи с тем, что основная часть издержек атомной энергии – сооружение и обслуживание атомных электростанций, наиболее экономически эффективным является изготовление АЭС большой мощности. В настоящее время разработан проект ВВЭР-ТОИ мощностью 1300 МВт, начало изготовления первого и второго блока Курской АЭС-2 данного проекта запланировано на 2016 год.

Повышение проектного срока службы, а также ужесточение требований к безопасности работы перспективных ВВЭР обуславливает необходимость создания нового поколения сварочных материалов, обеспечивающих более высокую прочность и повышенную сопротивляемость хрупкому разрушению металла шва, в сравнении с существующими сварочными материалами. Созданные модификации стали марки 15Х2МФА, а также технологии изготовления полуфабрикатов, обеспечивают механические свойства основного металла корпусов реакторов на уровне категории прочности 45 (КП45) при рабочей температуре и критическую температуру хрупкости T_{K0} не выше - 35 °С (а для обечаек активной зоны – не выше - 60 С) [1-3].

Однако применяемые в настоящее время для сварки этих сталей материалы, а именно сварочная проволока марки Св-10ХМФТУ-А и сварочный флюс марки АН-42М, не позволяют обеспечить равнопрочность металла шва

и его сопротивляемость хрупкому разрушению на уровне основного металла [4], что, в свою очередь, лимитирует ресурс работы корпуса реактора.

В нефтеперерабатывающей промышленности существует необходимость своевременной модернизации и обновления используемых технологий для их соответствия непрерывно меняющимся качеству и виду сырья, а также производства более качественной продукции с соблюдением норм ужесточающегося законодательства в области охраны окружающей среды.

Переход от каталитической переработки нефти к гидрокрекингу позволяет существенно повысить долю выхода светлых нефтепродуктов. В последнее время сохраняется тенденция к повышению параметров эксплуатации (рабочей температуры и давления) оборудовании гидрокрекинга нефти с целью повышения экономических показателей.

В свою очередь, повышение рабочих параметров оборудования потребовало увеличения прочностных характеристик металла корпусов реакторов по причине допустимых ограничений их массы и габаритов. В связи с этим, для изготовления корпусов реакторов гидрокрекинга нефти (РГКН) во всем мире применяют стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ («модифицированный хроллой»), по системе легирования близкие к отечественной стали марки 15X2МФА-А мод. А. Производство заготовок из данных сталей успешно налажено отечественными металлургическими предприятиями. Однако для изготовления корпусов РГКН применяются сварочные материалы весьма ограниченного количества зарубежных фирм-производителей.

Если информация, касающаяся исследований сталей типа «модифицированный хроллой» весьма доступна и широко изложена в научно-технической литературе и нормативно-технической документации, то материалы исследований металла сварных соединений, выполненных при создании сварочных материалов (в особенности, это касается агломерированных сварочных флюсов), в основном, защищены по принципу «ноу-хау».

Отсутствие отечественных сварочных материалов, обеспечивающих предъявляемый комплекс требований к металлу сварных швов РГКН, ставит

машиностроительные заводы в зависимости от иностранных изготовителей и поставщиков, а также от внешнеполитических факторов. Остро встает проблема импортозамещения.

По причине схожести химического состава сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ со сталью марки 15X2МФА-А мод. А, а также схожести технологических циклов изготовления корпусов ВВЭР и РГКН, задачи по созданию для них сварочных материалов решались совместно в рамках данной диссертационной работы.

Таким образом, **актуальность** настоящей диссертационной работы обусловлена следующими обстоятельствами:

1. Применяемые к настоящему времени материалы для автоматической сварки корпусов ВВЭР из стали марки 15X2МФА-А мод. А, а именно сварочная проволока марки Св-10ХМФТУ-А и сварочный флюс марки АН-42М, не обеспечивают прочностные характеристики металла шва на уровне основного металла (в среднем, ниже на 10 %), и, в особенности, характеристик стойкости против хрупких разрушений (T_{K0} металла шва на уровне $-15\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как T_{K0} основного металла – не выше $-35\text{ }^\circ\text{C}$). Данное обстоятельство не позволяет использовать указанные материалы для изготовления перспективных реакторов с повышенными требованиями к безопасности и ресурсу.

2. Отсутствие сведений, касающихся материалов для автоматической сварки современных корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$. Отсутствие данных сведений не позволяет изготавливать отечественные сварочные материалы, обеспечивающие комплекс характеристик металла шва корпусов РГКН.

Цель работы – создание материалов для автоматической сварки, обеспечивающих повышение служебных характеристик сварных швов корпусов ВВЭР из стали марки 15X2МФА-А мод. А и корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ до уровня основного металла.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решены следующие **научные задачи**:

1. Научно обоснован выбор химической композиции агломерированного флюса для сварки хромомолибденованадиевых (Cr-Mo-V) сталей, обеспечивающей повышение служебных характеристик металла шва.

2. Исследованы сварочно-технологические характеристики агломерированного флюса в зависимости от его состава.

3. Исследовано влияния металлических добавок в составе агломерированного флюса на структуру и механические свойства металла шва.

4. Исследовано влияния легирующих элементов на структуру и механические свойства металла шва в условиях применения агломерированного флюса после проведения технологических отпусков в интервале значений температурно-временного параметра Ларсена-Миллера $LMP=19,87-21,08$.

5. Подтверждено соответствие разработанных сварочных материалов комплексу предъявляемых требований при проведении аттестационных испытаний.

Научная новизна:

1. Предложено и научно обосновано использование для сварки Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей низкоактивных агломерированных флюсов на основе шлаковой системы $MgO-Al_2O_3-CaF_2-SiO_2-CaO$, с введением в её состав соединения CaO в виде синтетического компонента.

2. Определены закономерности влияния металлических компонентов в составе агломерированного флюса на содержание легирующих элементов Cr-Mo-V-металла шва. Показано, что введение 2,8 % комплексной лигатуры состава 71 % Mn, 16 % Fe, 7 % Ti, 6 % Si обеспечивает минимальное выгорание основных легирующих элементов Cr-Mo-V-металла шва при сохранении химической нейтральности флюса.

3. Установлены зависимости механических свойств Cr-Mo-V- и Cr-Ni-Mo-металла шва от содержания металлических модифицирующих добавок в составе агломерированного флюса: ферротитана, ферробора и лигатуры РЗМ.

Показано, что оптимальное сочетание механических характеристик Cr-Ni-Mo металла шва обеспечивается при введении в состав флюса 0,5 % ферротитана в составе комплексной лигатуры.

4. Научно обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность выбора для сварки Cr-Mo-V-сталей различных систем легирования металла шва, в зависимости от параметров отпуска и температуры эксплуатации ($T_{\text{экс}}$). При значении $LMP=19,87-20,30$ и $T_{\text{экс}}$ до 350°C оптимальное сочетание механических свойств металла шва обеспечивает применение Cr-Ni-Mo-системы легирования, при $LMP=20,42-21,08$ и $T_{\text{экс}}$ до 454°C – применение Cr-Mo-V-системы легирования.

5. Установлены границы скоростей охлаждения в интервале температур $800-500^{\circ}\text{C}$, в которых обеспечивается формирование благоприятной с точки зрения механических свойств бейнитной структуры металла шва различных систем легирования. Для Cr-Ni-Mo-системы легирования, бейнитная структура образуется при скоростях охлаждения от 1 до $20^{\circ}\text{C}/\text{с}$; для Cr-Mo-V-системы легирования – при скоростях охлаждения от 2 до $5^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Научная новизна разработок защищена патентами РФ № 2530611 и № 2535160.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование выбора синтетического компонента на основе соединения CaO в составе агломерированного флюса применительно к сварке Cr-Mo-V-сталей.

2. Зависимости химического состава и механических свойств металла шва от металлических добавок в состав агломерированного флюса.

3. Зависимости структуры и механических свойств металла шва Cr-Ni-Mo- и Cr-Mo-V-системы легирования от содержания легирующих элементов в его составе при сварке в сочетании с агломерированным флюсом.

4. Результаты исследований влияния технологических режимов сварки на структуру и механические характеристики металла сварных швов с учетом термической обработки.

Практическая значимость работы:

1. Разработан состав агломерированного флюса и выбран состав сварочной проволоки для автоматической сварки корпусов ВВЭР из стали 15X2МФА-А мод. А. Данное сочетание материалов обеспечивает повышение служебных характеристик металла шва до уровня требований к основному металлу.

2. Разработан состав агломерированного флюса и состав сварочной проволоки для автоматической сварки корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$. Эти материалы в полном объеме обеспечивают комплекс заданных требований к служебным характеристикам металла шва.

3. Выполнено производственное освоение и промышленное опробование разработанных сварочных материалов ведущими отечественными машиностроительными предприятиями.

4. Разработана и выпущена нормативная документация на изготовление, поставку разработанных сварочных материалов, технологические инструкции на сварку и термическую обработку, проведен комплекс их аттестационных испытаний, получены разрешения на их применение.

Личный вклад автора заключается в: научном обосновании выбора шлаковой основы агломерированного флюса, выборе (разработке) компонентного состава, номенклатуры и количества вводимых металлических добавок, определении взаимосвязи компонентного состава со структурой, химическим составом и механическими характеристиками металла шва; выборе легирующих композиций сварочной проволоки, исследовании влияния содержания легирующих элементов в составе проволоки на структуру и механические свойства металла шва; разработке технологии сварки с применением новых материалов; подготовке технической документации на разработанные материалы, сварку и термическую обработку; участии в изготовлении промышленных партий материалов и проведении аттестационных испытаний.

Степень достоверности и апробация результатов подтверждена большим объемом экспериментальных данных, полученных как в лабораторных, так и в производственных условиях, а также положительным опытом применения результатов работы при изготовлении натуральных контрольных сварных соединений в производственных условиях отечественных предприятий-изготовителей оборудования АЭС и нефтехимии.

Публикации

Всего опубликовано 19 научных работ (4 статьи, 11 докладов, в том числе 5 на международных конференциях и 4 патента РФ). По теме диссертационной работы 14 публикаций, в том числе 2 патента РФ на изобретения и 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура диссертационной работы: диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы. Объем составляет 187 страниц текста, включая 79 рисунков и 30 таблиц. Список литературы содержит 103 источника.

В **первой главе** приведено описание сталей, применяемых при изготовлении корпусов ВВЭР и РГКН. Показано, что современные корпуса ВВЭР и корпуса РГКН изготавливаются из сталей схожей системы легирования. Проанализированы основные проблемы, возникающие при изготовлении этих изделий в процессе сварки и термической обработки сварных соединений, которые необходимо учитывать при разработке новых сварочных материалов. Выполнен анализ требований к металлу сварных швов корпусов современных РГКН и ВВЭР, установлено, что, не смотря на схожий химический состав основного металла, ввиду различий в технологии изготовления, а также условий эксплуатации оборудования, к металлу их сварных соединений предъявляются различные требования. Сформулированы основные научные задачи, решение которых необходимо для создания новых материалов для автоматической сварки, обеспечивающих повышенные механические характеристики металла сварных швов.

Вторая глава посвящена выбору методик исследований, использованных для решения поставленных научных задач. В частности, выбору оборудования и материалов для изготовления опытных и промышленных партий агломерированных флюсов, оборудования и методик сварки, термической обработки и неразрушающего контроля, определения механических свойств, химического состава, металлографических, дилатометрических и фрактографических исследований металла шва, его склонности к тепловому охрупчиванию и образованию трещин повторного нагрева.

В **третьей главе** приведены результаты анализа по выбору химической композиции агломерированного флюса для сварки теплоустойчивых сталей, выбору компонентов для изготовления флюсов; исследований сварочно-технологических характеристик флюса, химического состава, механических характеристик и микроструктуры металла шва, в зависимости от компонентного состава флюса; исследований тройных фазовых диаграмм состояния неметаллических систем для разработки химической основы синтетического компонента.

Четвертая глава посвящена результатам исследований влияния легирующих элементов в составе сварочной проволоки при использовании низкоактивного агломерированного флюса на характеристики металла сварных швов стали типа 15X2МФА и стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$. Также приведены результаты исследований влияния режимов сварки и условий охлаждения при многопроходной сварке на характеристики металла шва указанных сталей.

Пятая глава посвящена разработке технологии сварки сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ и сталей типа 15X2МФА с использованием разработанных материалов. Также приведены результаты исследований металла шва, выполненных в рамках аттестационных испытаний новых сварочных материалов.

Внедрение результатов работы заключается в следующем:

1. Разработана заказная спецификация на поставку синтетического компонента на основе соединения $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Выполнено промышленное освоение изготовления синтетического компонента в условиях флюсоплавильного производства ООО «Ижорские сварочные материалы».

2. Разработаны технические условия на поставку агломерированного флюса марок 48АФ-70 и 48АФ-71:

- ТУ 1479-072-07516250-2011 «Флюс агломерированный марки 48АФ-70. Технические условия»;

- ТУ 1479-083-07516250-2012 «Флюс агломерированный марки 48АФ-71. Технические условия».

Разработана инструкция на изготовление флюса:

- РД5УЕИА.3589-2012 «Флюс сварочный марок 48АФ-70 и 48АФ-71. Технологическая инструкция».

Выполнено промышленное освоение изготовления флюса обеих марок на лабораторно-промышленной линии ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в г. Гатчина.

3. Разработаны технические условия на поставку сварочной проволоки марки Св-15Х3ГМ1ФТА: Изменение № 1 от 23.09.2014 к ТУ 14-131-1052-2008 «Проволока стальная сварочная марок Св-10Х3ГМФТА, Св-15Х3ГМФТА и Св-15Х3ГМ1ФТА. Технические условия».

Выполнено промышленное освоение изготовления проволоки марки Св-15Х3ГМ1ФТА на предприятии АО МЗ «Электросталь».

4. Разработана технологическая инструкция на применение сварочной проволоки марки Св-15ХГМТА и флюса марки 48АФ-71 при изготовлении оборудования АЭС из стали марки 15Х2МФА-А мод. А: Изменение 1 от 22.11.2013 к РД5.УЕИА.3579-2011 «Сварка, наплавка и термическая обработка сварных соединений при изготовлении оборудования атомных энергетических установок из стали марки 15Х2МФА-А мод. А».

Данные материалы прошли производственное опробование при изготовлении натурального кольцевого сварного соединения в условиях Волгодонского филиала «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии».

5. Разработана технологическая инструкция на применение сварочной проволоки марки Св-15ХЗГМ1ФТА и флюса марки 48АФ-70 при изготовлении оборудования нефтехимии из стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$:

СТО-07516250-148-2012 «Сварка, термическая обработка, контроль качества и ремонт сварных соединений корпусов нефтехимических реакторов из сталей 2,25Cr-1Mo-0,25V композиции. Технологические указания».

Данные материалы прошли производственное опробование при изготовлении натурального кольцевого сварного соединения в условиях ОАО «Ижорские заводы».

6. Выполнен полный комплекс аттестационных испытаний сварочных материалов применительно к изготовлению оборудования АЭУ, подготовлен проект Технического решения на применения сварочной проволоки Св-15ХГМТА в сочетании с флюсом 48АФ-71 при изготовлении корпуса реактора и крышки проекта ВВЭР-ТОИ Курской АЭС-2.

7. Получены все необходимые свидетельства НАКС на применение сварочной проволоки марки Св-15ХЗГМ1ФТА и флюса марки 48АФ-70 при изготовлении оборудования нефтехимии из $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ сталей.

Работа проведена в период 2009-2015 годов в рамках федеральных программ развития атомной энергетики, а также в рамках хозрасчетных договоров.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ОБЕСПЕЧЕНИЯ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ АТОМНЫХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Отечественные и зарубежные стали для корпусов атомных и нефтехимических реакторов

1.1.1. Стали для изготовления корпусов водо-водяных атомных реакторов

Реакторы типа PWR в Европе и США изначально изготавливали из сталей марганцовистой и марганцовисто-молибденовой композиции, изнутри плакированных нержавеющей сталью типа 304L [5]. С повышением мощности таких установок и, следовательно, толщины стенки корпусов, для изготовления корпусов реакторов эти стали начали дополнительно легировать никелем с целью повышения прокаливаемости [2].

Такие стали обладают хорошей технологичностью, сложности при сварке обусловлены лишь большими толщинами свариваемых полуфабрикатов.

Химический состав сталей, применяемых для изготовления корпусов реакторов, по данным работы [2], приведен в табл. 1.1.

Гарантируемые механические характеристики поковок и штамповок из сталей этих марок приведены в таблице 1.2.

Кольцевые сварные швы большой протяженности этих сталей традиционно выполняются автоматической сваркой под флюсом, сварные швы при этом имеют идентичный химический состав с основным металлом, требования к механическим свойствам металла шва также идентичны требованиям к основному металлу.

В СССР к разработке специальных реакторных сталей приступили в середине 50-х годов. Работы проводились коллективом ученых ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством И. В. Горынина.

Т а б л и ц а 1.1 – Химический состав сталей, применяемых для изготовления корпусов ВВЭР и РГКН

Марка	Содержание элементов, % по мас.														Х-фактор	
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	Nb (Cb)	Ti	B	Ca	Cu	P	S		
	Не более															
Зарубежные стали для ВВЭР																
A533Вкл. I	≤0,25	0,15-0,40	1,15-1,50	-	0,45-0,60	0,40-0,70	≤0,50	-	-	-	-	0,10	0,012	0,015	-	
A508 кл. II	≤0,27		0,50-0,10	0,25-0,45	0,55-0,70	0,50-1,00	≤0,05					0,15	0,025	0,025		
A508 кл. III	≤0,25		1,20-1,50	≤0,25	0,45-0,60	0,40-1,00	≤0,05					-				
22NiMoCr3-7	0,17-0,25		≤0,35	0,50-1,00	0,30-0,50	0,50-0,80	0,60-1,00					≤0,05				-
20MnMoNi5-5	0,15-0,23		0,10-0,35	1,20-1,50	≤0,20	0,40-0,55	0,45-0,85					≤0,02				-
Отечественные стали для ВВЭР																
15X2НМФА кл. I	0,15-0,18	0,17-0,37	0,30-0,60	1,80-2,30	0,50-0,70	1,00-1,30	0,10-0,12	-	-	-	-	0,06	0,007	0,007	-	
15X2МФА-А мод. А	0,13-0,18			2,70-3,00	0,60-0,80	0,20-0,40	0,25-0,35	≤0,05								
Стали для реакторов гидрокрекинга нефти																
F22, CI.3 (2¼Cr-1Mo)	0,05-0,15	≤0,50	0,30-0,60	2,0-2,5	0,90-1,10	-	-	-	-	-	-	-	0,025	0,025	12	
F22V (2¼Cr-1Mo-¼V)	0,11-0,15	≤0,10				≤0,25	0,25-0,35	≤0,07								0,20

Т а б л и ц а 1.2 – Механические свойства кованных и штампованных заготовок из сталей, применяемых для изготовления корпусов ВВЭР

	Температура испытания, °С	Временное сопротивление	Предел текучести	Относительное удлинение	Относительное сужение	Т _{к0} , °С или KV, Дж
Зарубежные стали						
A533Вкл. I	+20	550-690	≥345	≥18	-	KV≥27
A508 кл. II, III	+20	550-725	≥345	≥18	≥38	KV≥41
20MnMoNi5-5	+20	590-760	≥410	≥16	-	KV≥41
Отечественные стали						
15X2НМФ А кл. 1; 15X2МФА- А мод. А (КП45)	+20	≥610	≥490	≥15	≥55	Т _{к0} ≤ -35*
	+350	≥540	≥440	≥14	≥50	
* для обечаек активной зоны Т _{к0} ≤ -60 °С						

За основу была принята композиция «хролоя»: 2¼Cr-1Mo. В связи с необходимостью получения высокой прочности стали при рабочих температурах, в ее состав был введен ванадий. В результате был создан ряд сталей Cr-Mo-V-композиции (стали типа 48ТС). Наибольшее распространение из этого ряда сталей получила сталь марки 48ТС-3-40 (15X2МФА). Из стали этой марки были изготовлены корпуса реакторов первого поколения ВВЭР проекта ВВЭР-440, а также большого количества корпусов транспортных реакторов многих проектов.

В 70-е годы при создании более толстостенных корпусов реакторов проекта ВВЭР-1000, с целью повышения технологичности и прокаливаемости, коллективами ЦНИИ КМ «Прометей» и НПО «ЦНИИТМАШ» на основе стали марки ВК-2 была разработана сталь марки 15X2НМФА. Данная сталь обеспечивала прочностные свойства на уровне требований КП45.

В начале 2000-х годов, по итогам мероприятий, направленных на совершенствование технологии изготовления заготовок из стали марки 15X2МФА, были существенно повышены прочностные характеристики (стали обеспечиваться требования КП45, см. табл. 1.2), а так же снижена крити-

ческая температура хрупкости. Усовершенствованная сталь получила марку 15X2МФА-А мод. А. В настоящее время из этой стали изготавливаются корпуса, парогенераторы и гидрокамеры транспортных АЭУ.

Исследования, проведенные ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» совместно с РНЦ «Курчатовский институт» [5 – 9], показали некоторое преимущество стали марки 15X2МФА-А мод. А перед сталью 15X2НМФА кл. 1 по обеспечению стойкости под воздействием эксплуатационных факторов (температуры и нейтронного облучения). В перспективных проектах, таких как ВВЭР-ТОИ, вновь предусмотрено использование стали марки 15X2МФА-А мод. А.

Однако проблема равнопрочности сварных швов для стали марки 15X2МФА-А мод. А, а также стойкости металла шва против хрупких разрушений, так и не решена.

1.1.2. Стали для реакторов гидрокрекинга нефти

В мировой практике для изготовления РГКН применяют как кованные и штампованные, так и листовые заготовки из сталей следующих типов: $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo-}\frac{1}{4}\text{V}$, $3\text{Cr-1Mo-}\frac{1}{4}\text{V-Ti-V}$ и $3\text{Cr-1Mo-}\frac{1}{4}\text{V-Cb-Ca}$ (табл.1.1). Механические свойства таких сталей по данным технических спецификаций, а также условия их применения по данным [10], приведены в таблице 1.3.

Т а б л и ц а 1.3 – Стали, применяемые для изготовления корпусов РГКН и их механические свойства

	Тип стали	
	$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$	$2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo-}\frac{1}{4}\text{V}$
Спецификация: - Поковки; - Листовой прокат	- SA-508-22, CI.3; - SA-542-B CI.4	- SA-336 Gr. F22V, SA-541 Gr. 22V; - SA-542-D CI.4a, SA 832 Gr. 22V
Максимально допустимая температура, °С	≥454	≥482
Прочность на растяжение при комнатной температуре, МПа	585–760	585–760
Предел текучести при комнатной температуре, МПа	≥380	≥415
Максимально допустимая расчетная нагрузка при 454°С, МПа	≥151	≥199
Предельная температура эксплуатации в водород-содержащей среде при давлении >13,8 МПа, °С	≥454	≥510

Применение Cr-Мо сталей для производства сосудов высокого давления берет начало с середины 1920-х годов. С тех пор данные стали прошли несколько поколений модернизации, направленной, в основном, на повышение работ удар при низких температурах.

Для сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ последнего поколения температура, при которой значения работ удара превышает 54 Дж, обычно ниже $-40\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

С возрастанием рабочих параметров и габаритных размеров оборудования гидрокрекинга нефти, появилась необходимость повышения прочностных характеристик используемых сталей. Введение 0,25% ванадия в сталь типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ привело к существенному повышению прочности (на 12 % при температуре испытаний $454\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Введение ванадия также повысило предел длительной прочности и устойчивость к водородному охрупчиванию.

Требование к минимальной температуре, при которой обеспечивается значение работ удара свыше 54 Дж для таких сталей, обычно не превышает $-29\text{ }^\circ\text{C}$.

В сравнении с безванадиевыми Cr-Мо сталями, модифицированные ванадием стали также обладают улучшенными усталостными свойствами, более низкой склонностью к отпускной хрупкости, в меньшей степени подвержены водородному отслаиванию антикоррозионной наплавки [15].

По состоянию на 2009 год, в мире эксплуатируется свыше четырехсот РГКН с корпусами из $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ сталей. Большое количество корпусов РГКН в стадии изготовления [16-17], в том числе и российскими предприятиями-изготовителями, таким как ОАО «Ижорские заводы». При этом российскими производителями освоен выпуск стали (Металлургический завод «ОМЗ-Спецсталь» в г. Колпино) [94], однако для изготовления изделий приходится использовать сварочные материалы иностранных изготовителей ввиду отсутствия отечественных аналогов.

Данные таблицы 1.1 свидетельствуют о том, что стали марок 15X2МФА-А мод. А и $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ стали, такие как F22V, имеют схожую

систему легирования. Однако, исходя из данных таблиц 1.2 и 1.3, можно сделать вывод о том, что к сталям, применяемым при изготовлении корпусов РГКН, предъявляются меньшие требования по прочностным свойствам, чем к сталям для изготовления корпусов ВВЭР. Как будет подробно описано далее, более высокие прочностные свойства рассматриваемых отечественных сталей достигаются меньшей температурой послесварочного отпуска. При этом проблема обеспечения необходимых вязко-пластических свойств металла сварных швов решается за счет изменения содержания в их составе легирующих элементов, в сравнении с основным металлом.

Для иностранных же сталей, традиционно, сварной шов имеет содержание основных легирующих элементов аналогичное основному металлу. Для обеспечения необходимых механических характеристик металла шва в этом случае необходима термическая обработка при относительно более высоких температурах, но при этом возникает разупрочнение основного металла. Применение иной легирующей композиции металла шва, чем у основного металла корпусов РГКН, не представляется возможной ввиду их эксплуатационных особенностей, что будет подробно изложено далее.

1.2. Основные проблемы при сварке теплоустойчивых сталей с точки зрения обеспечения выполнения современных требований

В данном разделе рассмотрены основные трудности, связанные с выполнением автоматической сваркой под флюсом соединений корпусов ВВЭР и РГКН из низколегированных теплоустойчивых Cr-Mo-V-сталей, которые необходимо учитывать при разработке сварочных материалов.

Сварочно-технологические свойства

Низкие сварочно-технологические свойства сварочных материалов приводят к возникновению дефектов металла шва, таких как поры, шлаковые включения, несплавления, которые, в свою очередь, являются концентраторами напряжений и могут являться источниками зарождения трещин. По причине большой толщины свариваемых изделий, а также возможности об-

разования закалочных структур, как в основном металле, так и металле шва, возможности их ремонта весьма ограничены.

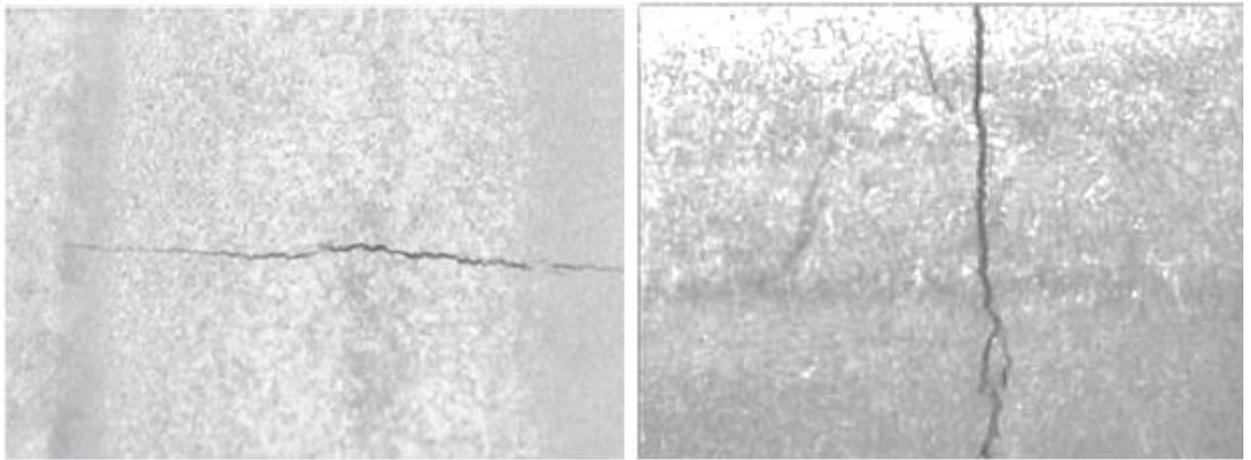
В связи с большой толщиной (до 290 мм) стенок корпусов ВВЭР и РГКН, с начала 1990-х годов широко начали применяться узкие разделки свариваемых кромок. Применение таких разделок вызывает затруднение при отделении шлаковой корки, в особенности при относительно высокой температуре сопутствующего подогрева. Большое количество марок разработанных сварочных флюсов оказалось непригодным для применения при сварке в узкую разделку. Так, например, для швов активной зоны реакторов проекта ВВЭР-1000 из стали 15X2НМФА флюс марки НФ-18М был заменен на более технологичный флюс марки ФЦ-16А.

Именно из-за высоких сварочно-технологических свойств флюса марки АН-42М к настоящему времени не удалось его заменить при сварке стали 15X2МФА-А мод. А на более современные аналоги [18], даже с учетом неблагоприятного металлургического воздействия первого на металл шва, что будет подробнее рассмотрено далее.

Таким образом, при разработке новых сварочных материалов, одним из самых важных требований является обеспечение высоких сварочно-технологических свойств, в особенности самопроизвольной отделимости шлаковой корки, в том числе и из узкой разделки.

Холодные трещины

На заре применения низколегированных теплоустойчивых сталей перлитного класса для изделий атомного машиностроения, большой трудностью являлось предотвращение образования холодных трещин в металле шва и околошовной зоне [19]. Типичные холодные трещины, возникшие при сварке стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ на ОАО «Ижорские заводы» по данным работы [20], приведены на рис. 1.1.



a *б*
 Рис. 1.1. Холодные трещины в металле шва:
a – поверхность шва; *б* – продольное сечение шва

Механизм образования холодных трещин исследовался в работах [20-23] Р. А. Козлова в конце 70-х – начале 80-х годов. По мнению автора этих работ, образование трещин связано с повышенной склонностью металла шва и зоны термовлияния к хладноломкости: критическая температура хрупкости до проведения отпуска значительно превышает комнатную, и наличие конструктивных и технологических концентраторов деформаций и напряжений создают условия, наиболее благоприятные для образования холодных трещин.

Второй причиной склонности сварных соединений к образованию холодных трещин является повышенное содержание водорода в металле шва [21, 23]. При этом образование холодных трещин происходит по механизму замедленного разрушения.

Кодом ASME и требованиями иностранных лицензиаров вводятся ограничения на содержание диффузионно-подвижного водорода в металле шва. При этом температура предварительного и сопутствующего подогрева при сварке Cr-Mo-V-сталей составляет от 150 °С до 230 °С. В ряде случаев допускается применение термоотдыха сварных швов.

Основными положениями по сварке отечественного оборудования [36] АЭУ из теплоустойчивых сталей требования по ограничению содержания диффузионно-подвижного водорода не предъявляется. При этом требуе-

мая температура предварительного и сопутствующего подогрева (при сварке стали марки 15X2МФА) существенно выше – от 200 °С до 250 °С. Не допускается «захолаживание» детали до проведения промежуточного отпуска.

При разработке сварочных материалов как для реакторов ВВЭР, так и гидрокрекинга нефти, с целью предотвращения образования холодных трещин необходимо ограничивать содержание диффузионно-подвижного водорода.

Трещины повторного нагрева

С середины 2000-х годов многие американские и европейские (в том числе ОАО «Ижорские заводы») предприятия-изготовители корпусов РГКН из Cr-Mo-V стали столкнулись со случаями растрескивания швов, выполненных автоматической сваркой под флюсом. Причем японские изготовители, использующие материалы фирмы Kobelco, подобной проблемы избежали [15].

Как правило, трещины возникали перпендикулярно сварным швам, их величина по высоте и длине была небольшой: от 2 до 10 мм (рис. 1.2). Они находились на различной глубине сварного шва, и часто наблюдались их скопления в виде ряда параллельных трещин на одной глубине.



Рис. 1.2. Поверхность сварного шва $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$
с поперечными трещинами повторного нагрева

Трещины возникали на кольцевых и продольных швах обечаек, меридиональных швах днищ, а также швах приварки штуцеров после проведе-

ния промежуточного отпуска. Такие трещины получили название «трещины повторного нагрева».

Следует отметить, что за всю историю изготовления сосудов давления из отечественных Cr-Mo-V сталей не было зафиксировано ни одного случая растрескивания сварных швов и ОШЗ по механизму замедленного разрушения.

Проведенные европейскими учеными исследования [24] показали, что повысить стойкость металла шва к образованию трещин повторного нагрева возможно за счет ограничения содержания ванадия и кислорода в наплавленном металле.

Американские ученые в работе [25] установили, что причиной возникновения трещин повторного нагрева явилось изменение сырья при изготовлении агломерированного флюса, что привело к насыщению наплавленного металла свинцом, висмутом и сурьмой на уровне миллионных долей. По мнению авторов данной работы, условием предотвращения образования трещин повторного нагрева является обеспечения значения K-фактора:

$$K_{\text{фактор}} = \text{Pb} + \text{Bi} + 0,03\text{Sb} < 1,5 \text{ ppm.}$$

Для оценки склонности металла шва к образованию трещин повторного нагрева была предложена [24-25] методика по испытанию образцов металла шва на растяжение при высокой температуре (650 °С) с малой скоростью деформации ($1,5 \cdot 10^{-3}$ мм/с) на установке «Gleeble». При этом регламентируется относительное сужение шейки образца после разрыва: не менее 25 %.

В работе [20] НИЦ «ТК ОМЗ-Ижора» совместно с ОАО «Ижорские заводы» были опубликованы результаты исследований влияния на склонность к трещинообразованию по двум предложенным методикам сварочных материалов различных поставщиков. Результаты испытаний показали отсутствие трещин повторного нагрева металла шва при величине K-фактора, не превышающем 1,8 ppm и относительным сужением на образцах после проведения «Gleeble-теста», превышающим значения 30 %, что свидетельствует о

хорошей сходимости полученных результатов с двумя предложенными методиками.

Как метод предотвращения образования трещин повторного нагрева, в работе [15] рекомендуется осуществлять тщательный контроль за превышением температуры сопутствующего подогрева. В этой же работе рекомендуется применение двухдуговой сварки взамен однодуговой (первая дуга – на постоянном токе, вторая – на переменном). Авторами делается вывод о том, что при переходе на двухдуговую сварку отмечается более высокая вязкость металла шва в состоянии после промежуточного отпуска за счет измельчения зерна.

Таким образом, при разработке материалов для автоматической сварки данных изделий необходимо обеспечить минимальное содержание примесных элементов (К-фактора) в металле шва. Также большой интерес представляет исследование пластических свойств металла шва в исходном после сварки состоянии при испытании на замедленное разрушение.

Зона термического влияния

При сварке сталей многих структурных классов, в результате воздействия термических циклов сварки происходит снижение механических характеристик зоны термического влияния (ЗТВ), в том числе ударной вязкости.

Однако многолетняя практика изготовления корпусов ВВЭР из стали типа 48ГС, а также корпусов РГКН из стали типа «модифицированный хромой» показала, что данные стали не склонны к существенному снижению механических свойств в ЗТВ.

Разупрочнению ЗТВ на участке полной перекристаллизации препятствует малая ширина данного участка по отношению к большой толщине стенки корпуса, тем самым реализуется принцип «контактного упрочнения».

1.3. Анализ требований, предъявляемых к современным корпусам ВВЭР и РГКН

1.3.1. Требования к сварным швам корпусов ВВЭР

Материал корпусов ВВЭР работает в условиях воздействия нейтронного облучения, давления до 15 МПа и рабочей температуры до 290 °С. Рабочая среда внутри реактора – вода. Во избежание коррозионных процессов, внутренняя поверхность корпуса защищена двухслойной аустенитной наплавкой: первый слой содержит ~ 25 % Cr и 13 % Ni, второй слой ~ 18 % Cr, 10 % Ni и 1 % Nb. Внутрикорпусные устройства также изготовлены из коррозионно-стойкой стали аустенитного класса.

Современные корпуса ВВЭР имеют 4-5 кольцевых сварных швов (на проектах ВВЭР-1000 обечайка активной зоны состоит из двух сварных обечайок). Схема выполнения сварных швов корпуса реактора проекта ВВЭР-ТОИ приведена на рис. 1.3.

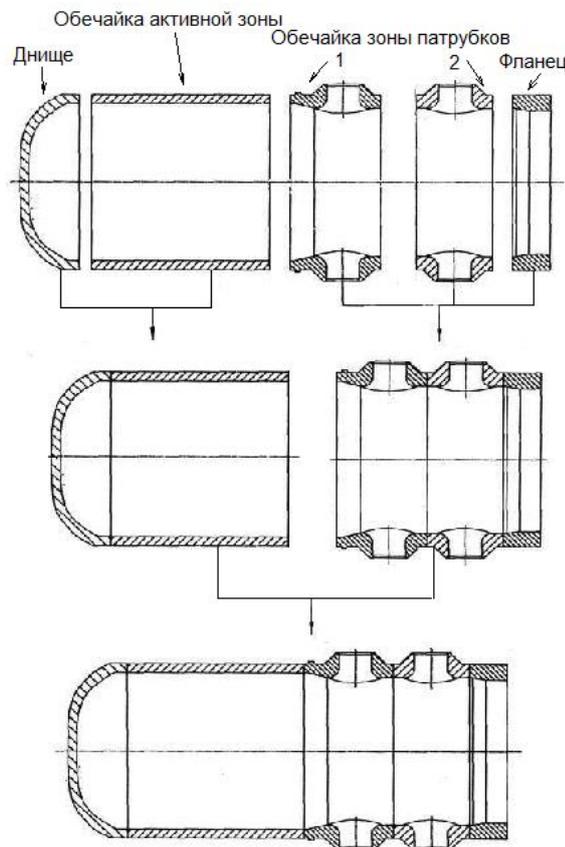


Рис. 1.4. Схема выполнения корпуса реактора ВВЭР (проект ТОИ)

Продольные швы обечаек, а также меридианные швы днища не допускаются.

Толщина сварных соединений составляет от 197 до 290 мм.

После выполнения сварки (для стали марки 15Х2МФА-А мод. А), не допуская охлаждения ниже 200 °С, проводится промежуточный термический отпуск сварных соединений при температуре 655±10 °С в течение 5^{+0,5} часов, затем контроль неразрушающими методами. Температура окончательного отпуска 670±10 °С, продолжительность 10⁺¹ часов.

Для удобства, температурно-временные условия термической обработки здесь и далее будут описаны через температурно-временной параметр Ларсена-Миллера [101]:

$$LMP = T \cdot (20 + \lg \tau) / 1000, \quad (1.1)$$

где T – температура, К;

τ – время, ч.

Сварные швы корпусов ВВЭР могут иметь различное количество технологических отпусков: от минимального (1 промежуточный + 1 окончательный) до максимального (5 промежуточных + 2 окончательных), значения LMP соответственно от 19,87 до 20,30.

Требуемые механические свойства металла шва должны быть обеспечены во всём указанном диапазоне термической обработки.

В таблице 1.4 приведены требования [36] к механическим свойствам металла сварных швов корпусов реакторов из стали категории прочности КП45, выполненных применяемыми в настоящее время сварочными материалами.

В сравнении со свойствами основного металла (табл. 1.2), металл шва имеет аналогичные требования к пластическим свойствам, но требования к его прочностным свойствам на 9-13 % ниже.

Металл шва сталей 15Х2МФА-А мод. А и 15Х2НМФА кл. 1 имеет меньшее содержание основных легирующих элементов – углерода, хрома, молибдена и ванадия (табл. 1.2, 1.5).

Т а б л и ц а 1.4 – Требования к механическим свойствам металла сварных швов корпусов реакторов ВВЭР

Свариваемая сталь	Материалы для автоматической сварки, флюс/ проволока	Температура окончательного отпуска	Требования к механическим свойствам					Критическая температура хрупкости				
			Температура испытания	Временное сопротивление	Предел текучести	Относительное удлинение	Относительное сужение					
									МПа		%	°С
									Не менее			Не выше
15Х2НМФА кл.1 КПА5	ФЦ-16А/ Св-12Х2Н2МА, Св-09ХГНМТА	650±10	20	539	422	15	55	-15				
			350	490	392	14	50					
15Х2МФА-А мод. А КПА5	АН-42М/ Св-10ХМФТУ- А (А)	670±10	20	539	422	15	55	-10 (-15)				
			350	490	392	14	50					

Т а б л и ц а 1.5 – Требования к химическому составу металла сварных швов корпусов реакторов ВВЭР

Сочетание флюс/проволока	Содержание элементов, % по мас.									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	S	P	Cu
ФЦ-16А/ Св-12Х2Н2МА (А)	0,06- 0,12	0,15- 0,45	0,65- 1,10	1,40- 2,1	1,20- 1,90	0,45- 0,75	-	≤0,020	≤0,025	0,15
НФ-18М, ФЦ-16А/ Св-09ХГНМТА	0,04- 0,10	0,15- 0,45	0,45- 1,10	1,2- 2,0	1,0- 1,5	0,40- 0,70	0,01- 0,06			
АН-42М / Св-10ХМФТУ-А	0,04- 0,12	0,20- 0,60	0,6- 1,3	1,2- 1,8	≤0,30	0,35- 0,70	≤0,05	≤0,015	≤0,012	0,10

Снижение содержания этих элементов обусловлено относительно низкой температурой послесварочного отпуска (670 и 650 °С соответственно). При этом, повышение температуры отпуска, как отмечалось выше, ведет к разупрочнению основного металла (его несоответствии требованиям КП45).

Именно по этой причине разработчики сварочных материалов для этих сталей в середине XX века пошли на разлегирование металла шва, однако при этом требования к прочностным характеристикам снизили на основании результатов расчетов с заложенными тогда параметрами надежности и безопасности.

Многолетний опыт применения рассматриваемых сварочных материалов, а также результаты проведенных НИОКР, свидетельствуют о том, что с использованием штатных материалов не удастся гарантированно обеспечить T_{K0} металла шва ниже уровня -15 °С.

Условием обеспечения безопасности корпуса ВВЭР является нахождение его материала (как основного металла, так и металла сварных соединений) в вязком состоянии на всем протяжении периода эксплуатации, в том числе и в ситуации аварийного расхолаживания [29]. Поэтому актуальной задачей является создание материалов для автоматической сварки, обеспечивающих механические характеристики металла шва, в том числе сопротивляемости против хрупких разрушений, на уровне основного металла.

Основными повреждающими факторами, приводящими к деградации свойств как основного металла, так и металла сварных швов корпусов ВВЭР являются длительное тепловое воздействие и нейтронное облучение.

Многочисленные исследования по оценке влияния нейтронного облучения на свойства перлитных и ферритных сталей разного уровня прочности показали, что деградация материала связана с процессом старения, реализуемого путем диффузии легирующих и примесных элементов, стимулированной облучением. Это может сопровождаться образованием выделений, деко-

рированием примесями структурных несовершенств, возникающих в процессе нейтронного облучения, образованием сегрегаций на границах зерен и субграницах и т. п. [27].

Исследования зарубежных ученых, а также ведущих отечественных научно-исследовательских организаций, таких как ГИЦ «Курчатовский институт» и ЦНИИ «Прометей», показали, что за повышение критической температуры хрупкости корпусных материалов в процессе эксплуатации отвечают несколько механизмов: упрочнение стали под облучением, образование преципитатов, обогащенных Cu, Ni, Mn и Si, зернограницных сегрегаций примесей на межфазных границах [28].

В настоящее время основной методикой [26] по оценке повреждаемости как основного металла, так и металла шва, является определение сдвига критической температуры хрупкости в результате нейтронного облучения (ΔT_F) и термического старения (ΔT_T).

Таким образом, значения ΔT_F и ΔT_T металл шва не должны превышать аналогичные характеристики основного металла. По этой причине содержание примесных элементов в составе металла сварных швов должно находиться на минимально-возможном уровне.

1.3.2. Требования к сварным швам корпусов РГКН

Металл корпусов РГКН работает в условиях значительно более высоких (в сравнении с ВВЭР) температур (до 450 °С) и давления (до 20 МПа). Рабочая среда реактора – водород, пары серы и углеводородов. Изнутри поверхность реактора защищена однослойной коррозионно-стойкой аустенитной наплавкой, содержащей ~23 % Cr, 12 % Ni и до 1 % Nb.

Схема выполнения сварных швов корпуса РГКН приведена на рис. 1.5.

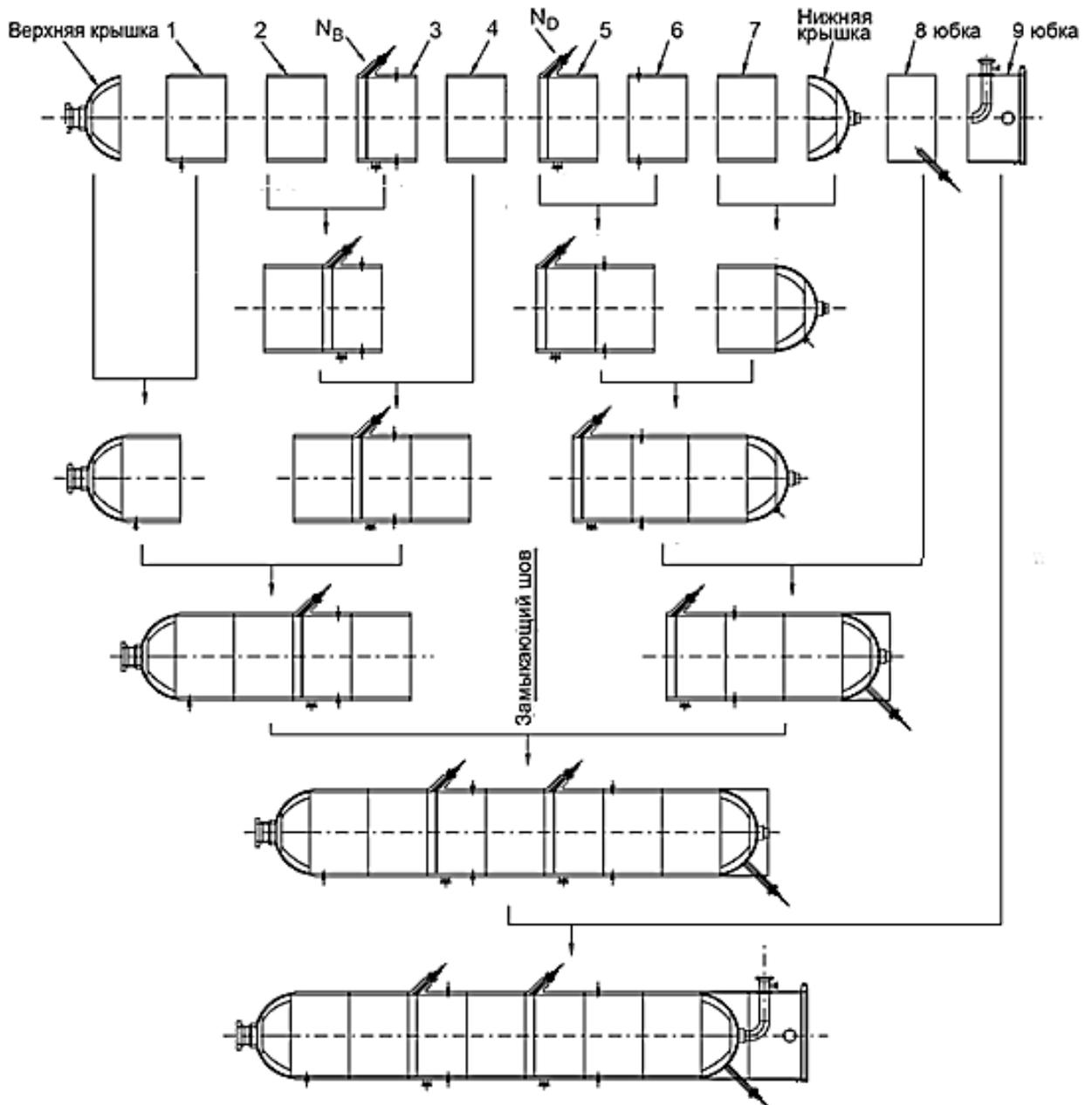


Рис. 1.5. Схема выполнения корпуса РГКН

Корпуса реакторов РГКН имеют намного большее количество (в сравнении с ВВЭР) кольцевых сварных швов. Допускается изготовление обечайек и днищ с продольными и меридианными швами из листа, с последующей вальцовкой и штамповкой соответственно. Также корпуса РГКН имеют большое количество сварных патрубков.

Ввиду большой длины корпуса РГКН, термическая обработка замыкающего шва в печи зачастую невозможна, проводится местная термообработка с использованием электроиндукторов.

Также, в связи с большим количеством сварных швов, зачастую невозможно выполнение термообработки после завершения каждого шва. По этой причине для сварных швов нежестких конструкций рекомендациями Американского института нефти [30] допускается проведение термоотдыха (дегидрирующей термообработки) при температуре (350 ± 10) °С вместо промежуточного отпуска.

Согласно рекомендациям [30], промежуточный отпуск выполняется при температуре (650 ± 10) °С в течение не менее чем 4 часов, либо при температуре (680 ± 10) °С в течение не менее чем 2 часов. Окончательный отпуск – при температуре (705 ± 14) °С в течение не менее чем 8 часов.

Окончательному отпуску также подвергаются продольные швы обечаек в случае их изготовления из листового проката. Еще по одному окончательному отпуску предусмотрено на ремонт и на выполнение монтажных сварных швов. Итого, максимальное количество отпусков для швов корпуса реактора гидрокрекинга нефти (в зависимости от конфигурации) может достигать 13-и промежуточных и 4-х окончательных.

Таким образом, каждый сварной шов корпуса РГКН должен обеспечивать механические свойства во всем диапазоне термической обработки: минимальный (660 ± 10) °С / $2^{+0,5}$ ч + (705 ± 10) °С / $7,5^{+0,5}$ ч; максимальный: (660 ± 10) °С / $27^{+0,5}$ ч + (705 ± 10) °С / $33,5^{+0,5}$ ч (значения *LMP* от 20,43 до 21,08).

В таблицах 1.6-1.7, по данным рекламных материалов [31], приведены химический состав и механические свойства металла шва $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ стали после термической обработки, выполненного с использованием материалов для автоматической сварки фирм Kobelco, Esab, Böhler, Lincoln и Oerlicon

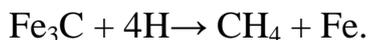
Т а б л и ц а 1.6 – Химический состав металла сварных швов сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$, выполненных с использованием иностранных сварочных материалов

Сочетание флюс/ проволока	Химический состав, % по мас.								
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	S	P	Другие элементы
Kobelco (Япония)									
PF-500/US-521H	0,05-	0,05-	0,5-	2,0-	0,9-	0,2-	0,015	0,015	0,01-0,04 Nb
PF-500D/US-521HD	0,15	0,35	1,3	2,6	1,2	0,4			
Esab (Швеция)									
OK 10.63/ OK 13.20SC	0,07	0,2	0,6	2,1	1,0	-	-	0,01	-
Böhler (Германия)									
BB 430/P 23-UP	0,05	0,27	0,9	2,05	1,6	0,20	-	-	0,04 Ti; 0,01 B
BB 430/ P 24-UP	0,10	0,25	0,75	2,2	1,0	0,22	-	-	0,05 Nb; 0,002Ti; 0,002 B
Lincoln (США)									
P 240/LNS151	0,10	0,3	0,7	2,5	1,0	-	0,01	0,015	-
Oerlicon (Швейцария-Германия)									
ALCROMO F537/ ALCROMO S225	0,06- 0,12	0,15- 0,3	0,5- 0,8	2,2	1,0	-	0,008	0,01	<0,007 As; <0,004 Sn

Т а б л и ц а 1.7 – Механические свойства металла сварных швов сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$, выполненных с использованием иностранных флюсов

Сочетание флюс/проволока	Врем. сопр., МПа	Предел тек-и, МПа	Отн. удл.,%	Работа удара		Режим T/O, °C/ч
				KV, Дж	T исп., °C	
Kobelco(Япония)						
PF-500/US-521H	590- 760	≥420	≥16	150	-18	705±15/8
PF-500D/US- 521HD			≥18	-	-	705±15/8
Esab (Швеция)						
OK 10.63/ OK 13.20SC	630	530	25	150	-20	690/1
Böhler (Германия)						
BB 430/P 23-UP	≥600	≥400	≥15	≥100	+20	740/2
BB 430/ P 24-UP	≥620	≥500	≥15	≥100	+20	740/2
Lincoln (США)						
P 240/LNS151	640	550	24	50	-60	Stress re- lieved
Oerlicon (Швейцария-Германия)						
ALCROMO F537/ ALCROMO S225	620- 720	>420	>20	>100	-20	690/8
				>80	-20	690/8+ stepcooling

Металл шва $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo-}\frac{1}{4}\text{V}$ сталей по содержанию основных легирующих элементов идентичен химическому составу основного металла (табл. 1.1). Это обуславливается тем, что в условиях рабочей среды – водорода, металл сварных швов должен быть стоек против водородной коррозии, заключающейся в обезуглероживании стали по реакции:



Собирающийся в дефектах кристаллической решетки стали метан не может диффундировать, это приводит к образованию трещин [14].

Поэтому кодом ASME жестко ограничивается содержание основных легирующих элементов, связывающих углерод в стойкие карбиды, что не позволяет водороду рабочей среды взаимодействовать с углеродом металла с образованием метана:

- хром – от 2,00 до 2,60 %;
- молибден – от 0,90 до 1,20 %;
- ванадий – от 0,20 до 0,40 %.

В ходе работ по модернизации сталей было выявлено влияние примесных элементов на охрупчивание стали под воздействием высокой температуры, выразившееся в ограничении фактора Брускато (X-фактора) [12]:

$$X = (10\text{P} + 4\text{Sn} + 5\text{Sb} + \text{As}) / 100 \leq 12 \text{ ppm}.$$

Такое же ограничение X-фактора регламентируется и для металла сварных швов.

По кратковременным прочностным характеристикам при комнатной температуре испытаний, металл шва, выполненный всеми приведенными производителями сварочных материалов, соответствует требованиям к основному металлу (табл. 1.3). Также металл шва имеет высокие показатели работы удара при относительно низких температурах испытания (в сравнении с металлом сварных швов отечественных корпусов ВВЭР).

Столь высокие значения ударной вязкости металла сварных швов $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo-}\frac{1}{4}\text{V}$ сталей, выполненных сварочными материалами иностранного

производства, объясняется двумя обстоятельствами: во-первых, температура отпуска сварных соединений данных сталей (690-740 °С) существенно превышает рекомендованную температуру отпуска при изготовлении отечественных корпусов ВВЭР (650-670 °С).

Во-вторых, при изготовлении ответственных и особоответственных изделий методом автоматической сварки под флюсом за рубежом традиционно применяются агломерированные сварочные флюсы вместо плавленных. Преимущества агломерированных флюсов перед плавленными будут рассмотрены далее.

К металлу сварных швов корпусов РГКН из $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ сталей, выполненных автоматической сваркой под флюсом, кодом ASME и требованиями ведущих зарубежных проектантов и лицензиаров данного оборудования, таких как Chevron, Axhens, UOP, помимо требований к прочностным и пластическим свойствам при комнатной температуре испытаний и ударной вязкости, предъявляются также комплекс дополнительных требований [20]. Данные требования излагаются в спецификациях при заказе оборудования, включают следующие характеристики:

- временное сопротивление разрыву: 585-760 МПа;
- предел текучести: 415-620 МПа;
- относительное удлинение: не менее 18 %;
- относительное сужение: не менее 45 %;
- временное сопротивление разрыву при температуре испытания +454 °С: не менее 461 МПа;
- высокая чистота металла шва по примесным элементам (параметр Брускато $X \leq 12$), данные ограничения вводятся в целях обеспечения стойкости металла шва к тепловому охрупчиванию;
- содержание диффузионно-подвижного водорода - не более $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла шва. Данные ограничения вводятся в целях допущения возможности проведение термоотдыха взамен промежуточного отпуска;

- работа удара при температурах $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$: не менее 55 Дж. Температура $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ выбрана для климатического пояса России, так как реакторы гидрокрекинга нефти работают в условиях уличной среды, металл должен находиться в вязком состоянии во всем температурном диапазоне;

- стойкость против теплового охрупчивания (по методике Step Cooling);

- время до разрушения при испытании на длительную прочность при температуре $+540\text{ }^{\circ}\text{C}$ и нагрузке 207 МПа: не менее 900 часов.

- твердость – не более 235 HV.

Испытания сварочных материалов ведущих мировых производителей, проведенных НИЦ ТК ОМЗ-Ижора совместно с АО «Ижорские заводы» и опубликованные в работе [20], показали, что большинство из приведенных в таблицах 1.6-1.7 сварочных материалов мировых производителей не соответствует комплексу предъявляемых требований по тем или иным параметрам. Результаты испытаний показали неудовлетворительную стойкость против образования трещин повторного нагрева, неудовлетворительные значения «горячей» и длительной прочности, работы удара при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В наибольшей степени предъявляемым требованиям соответствует металл шва, выполненный с применением сварочных материалов японской фирмы Kobelco.

Таким образом, обеспечение комплекса требуемых характеристик металла шва корпусов РГКН из $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ сталей не является тривиальной задачей. Если при создании аналога сварочной проволоки можно взять за основу химический состав проволоки иностранного производства, то состав, технология изготовления агломерированных флюсов является «ноу-хау». Также следует учитывать различия иностранных и отечественных компонентно-сырьевых баз. Для создания аналога флюса требуется проведение комплекса исследований по изучению влияния его компонентного состава на

механические свойства металла шва с учетом обеспечения требуемых высоких сварочно-технологических характеристик.

Ввиду жестких, зачастую взаимоисключающим (например, таким, как хладостойкость и длительная прочность при высоких температурах) требований к механическим свойствам металла шва, необходимо проведение исследований по влиянию легирующих элементов металла шва на все регламентированные механические свойства с целью установления оптимального их сочетания.

1.4. Постановка задачи исследований

К настоящему времени имеется большой опыт изготовления корпусов ВВЭР из Cr-Mo-V сталей, проведены широкие исследования металла сварных соединений, выполненных Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo сварочными проволоками с применением плавящихся флюсов. Однако в научно-технической литературе отсутствуют сведения, касающиеся металлургических процессов при автоматической сварке таких сталей с использованием агломерированных флюсов применительно к существующим режимам технологических отпусков (после сварки аналогичных сталей в зарубежной практике выполняется отпуск при существенно больших параметрах). Отсутствуют сведения о влиянии химического и компонентного состава агломерированных флюсов на характеристики швов Cr-Mo-V сталей.

Отсутствие данных исследований к настоящему времени не позволяет повысить служебные характеристики металла сварных швов корпусов реакторов ВВЭР, а также создать отечественные материалы для сварки корпусов современных РГКН.

Разработка состава агломерированного флюса, а также разработка (или выбрать из имеющихся) состав сварочной проволоки, позволит обеспечения заданных характеристик металла сварных швов. Для этого необходимо проведение следующих научных исследований:

- на основе анализа отечественной и мировой научно-технической литературы выполнить научное обоснование химической композиции агломерированного флюса для сварки Cr-Mo-V сталей, обеспечивающих повышение служебных характеристик металла швов;

- экспериментальным путем определить влияния компонентов агломерированного флюса на его сварочно-технологические характеристики; в случае необходимости, выполнить научное обоснование применения синтетических компонентов в составе агломерированного флюса с целью повышения чистоты металла шва по примесным элементам и снижения содержания диффузионного водорода;

- Определить оптимальное (с точки зрения обеспечения комплекса механических характеристик металла шва) содержание металлических добавок в составе флюса; установить зависимости между содержанием металлических компонентов в составе сварочного флюса, микроструктурой металла шва и его механических характеристик после проведения высокого отпуска;

- Определить влияние содержания основных легирующих элементов в составе сварочной проволоки на микроструктуру и механические характеристики металла шва в условиях применения агломерированного флюса;

- Определить оптимальные технологические параметры выполнения сварки и термической обработки на основе проведения дилатометрических, металлографических исследований и определения механических характеристик металла сварных швов;

- Провести необходимые комплексные исследования металла сварных швов в рамках аттестационных испытаний новых сварочных материалов.

Выводы по главе 1

1. Сталь марки 15X2МФА-А мод. А и стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$, применяемые при изготовлении корпусов ВВЭР и РГКН соответственно, имеют схожую систему легирования, однако ввиду технологических и эксплуатаци-

онных особенностей, к механическим свойствам как заготовок из этих сталей так и к их сварным швам предъявляются различные требования.

2. Ввиду того, что данные стали являются ограниченно свариваемыми, а также по причине больших толщин, возникает риск образования дефектов в сварных соединениях. Поэтому к сварочным материалам и технологиям сварки предъявляются весьма жесткие требования.

3. Повышение требований к ресурсу и безопасности перспективных проектов ВВЭР требует повышения механических характеристик (в особенности, сопротивляемости хрупким разрушениям) металла сварных швов. Однако применяемые в настоящее время сварочные материалы не позволяют обеспечить данные требования.

4. К настоящему времени отсутствуют отечественные разработки материалов для автоматической сварки корпусов РГКН, обеспечивающих полный комплекс предъявляемых требований.

5. Для повышения служебных характеристик металла сварных швов корпусов ВВЭР и РГКН, необходимо проведение комплекса исследований по определению влияния химического и компонентного состава агломерированного флюса, определению содержания легирующих и микролегирующих элементов в составе сварочной проволоки на характеристики металла сварных швов.

6. На основе проведенных исследований необходима разработка марочных составов сварочной проволоки и агломерированного флюса, обеспечивающих повышение служебных характеристик сварных соединений корпусов ВВЭР и РГКН из теплоустойчивых Cr-Mo-V-сталей. Также необходимо проведение аттестационных исследований данных материалов, их промышленное освоение и производственное внедрение.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Оборудование и материалы для изготовления агломерированных флюсов

Изготовление агломерированных флюсов выполнялось на поточной опытно-промышленной линии ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в г. Гатчина. Схема линии приведена на рис. 2.1.

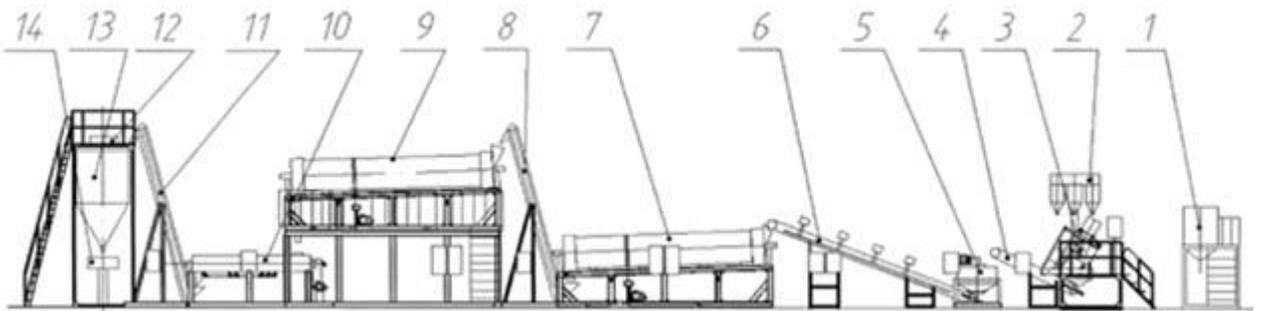


Рис. 2.1. Поточная линия для производства агломерированных флюсов

Ниже описан технологический процесс изготовления агломерированного флюса.

Заранее подготовленные и взвешенные компоненты вместе с подогретым жидким стеклом из подготовительных устройств (1 и 2) попадают в противоточный гранулятор-смеситель (3), где проходят смешивание и грануляцию. Далее по ленточному транспортеру (4) влажный флюс попадает в окатыватель (5), где гранулы флюса приобретают глобулярную форму. По ленточному транспортеру (6) влажный гранулированный флюс попадает во вращающуюся сушильную печь барабанного типа (7), где при высоких оборотах вращения проходит предварительную просушку при температуре (150-350) °С. По ковшевому транспортеру (8) флюс подается во вращающуюся прокалочную печь барабанного типа (9), где происходит прокалка флюса при температуре (650±15) °С. После прохождения через холодильник (10), охлажденный до температуры не выше 50 °С флюс по ковшевому транспортеру (11) поступает на вибросито (12), где происходит отделение крупной и мелкой фракций. Просеянный флюс накапливается в бункере (13), откуда он

расфасовывается во влагонепроницаемые мешки массой по 25 кг с помощью весов (14).

Выбранная технология изготовления флюса позволяет минимизировать временной промежуток между мокрым смешиванием компонентов флюса и его прокалкой, что минимизирует образование гидроксидов и оксигидроксидов при взаимодействии жидкого стекла с шихтовыми компонентами, что, по мнению авторов работ [32-34], неблагоприятным образом сказывается на сварочно-технологических и служебных характеристиках сварочных материалов.

Выбор (разработка) шихтовых компонентов для изготовления агломерированных флюсов является одним из основных исследований настоящей работы. Описание данного исследования приведено в следующих главах.

2.2. Оборудование и методики сварки, термической обработки и контроля качества металла сварных соединений

Оборудование и методика сварки

Для определения характеристик металла шва, выполненного опытными сварочными материалами, изготавливали сварные соединения:

- из стали марки Ст3пс по ГОСТ 14637-89 (вариант подготовки конструктивных элементов разделки кромок и сварного шва на рис. 2.2 а);
- из стали марки F22V по SA332 (вариант подготовки конструктивных элементов разделки кромок и сварного шва на рис. 2.2 б);
- из стали марки 15X2МФА-А мод. А по ТУ 5.961-11060-2008 (вариант подготовки конструктивных элементов разделки кромок и сварного шва приведены на рис. 2.2 в).

Сварные соединения по варианту рис. 2.2а были изготовлены в условиях опытного производства ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в г. Гатчина; по варианту б – в производственных условиях цеха №34 ОАО «Ижорские заво-

ды»; по варианту *в* – в производственных условиях Волгодонского филиала «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии».

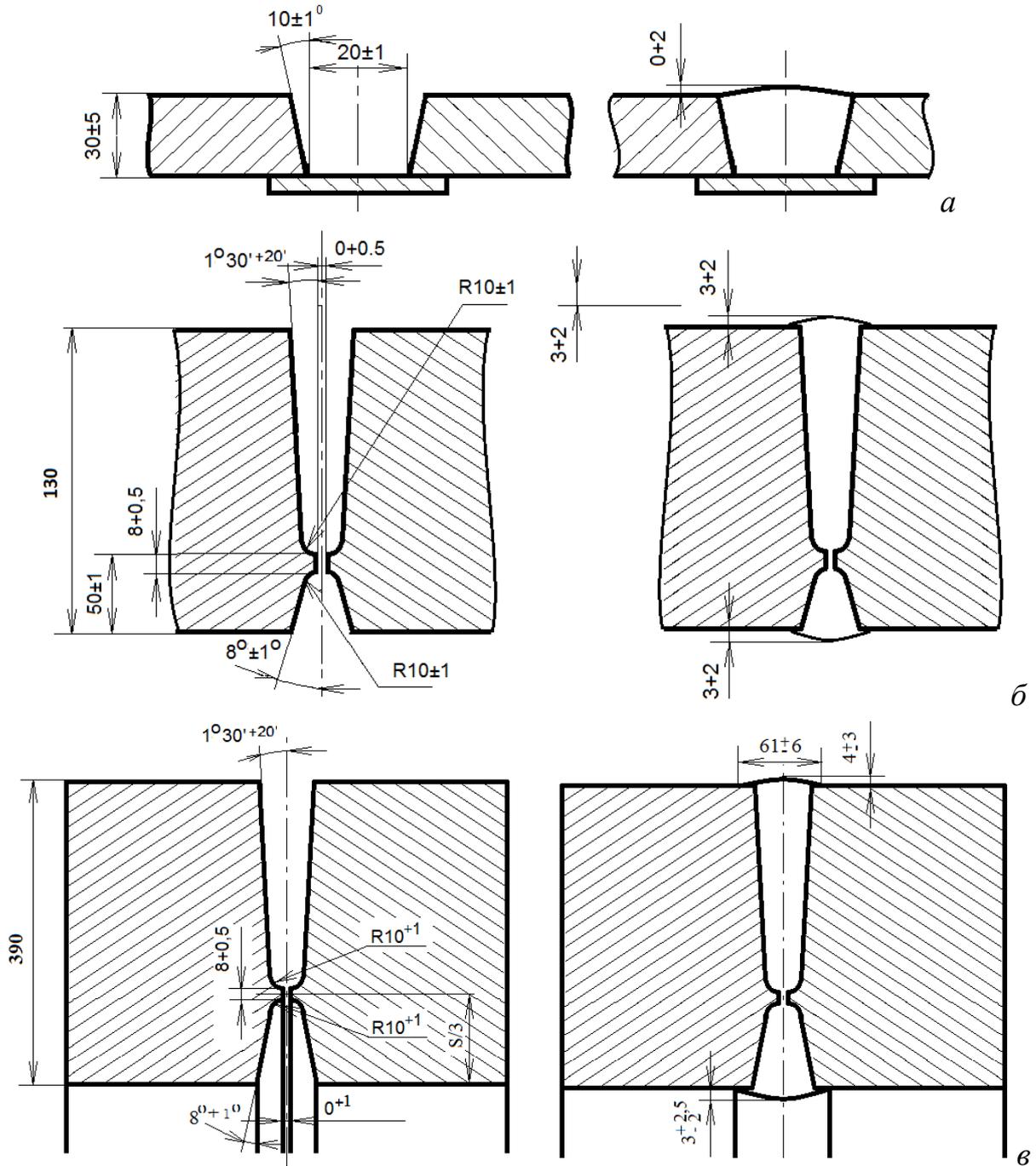


Рис. 2.2. Конструктивные элементы подготовки кромок и сварных швов

Автоматическая сварка проводилась на постоянном токе обратной полярности, режимы сварки приведены в таблице 2.1.

Температура предварительного и сопутствующего подогрева при сварке составляла 150 – 230 °С. Подогрев при сварке осуществлялся с использованием электрических либо газопламенных нагревателей.

Т а б л и ц а 2.1 – Режимы автоматической сварки

Диаметр проволоки, мм	Сварочный ток, А	Напряжение дуги, В	Скорость сварки, м/ч	Погонная энергия, кДж/см
4	500-550	32-34	24-28	2,2-2,8

Температура подогрева контролировалась приварными термоэлектрическими преобразователями, либо термощупами.

При изготовлении сварных проб применялись сварочные трактора, головки и выпрямители производства фирмы Esab.

Оборудование и методика термической обработки

После выполнения сварки, сварные соединения из стали Ст.3пс накрывались теплоизоляционным материалом в целях предотвращения растрескивания при охлаждении до проведения термообработки. После выполнения сварки проб из стали F22V проводился термический отдых при температуре 350 °С в течение 5 часов. Сварные пробы из стали марки 15X2МФА-А мод. А передавались на термическую обработку на допуская из охлаждения ниже 200 °С согласно требованиям действующей документации.

Режимы термообработки сварных проб были выбраны в соответствии с требованиями действующей нормативной документации: для проб из стали марки F22V – в соответствии с рекомендациями [35]; для проб из стали марки 15X2МФА-А мол. А – в соответствии с требованиями [36].

Режим проведения термической обработки:

- посадка в печь, прогретую до температуры от 200 °С до 300 °С;
- нагрев до заданной температуры со скоростью не более 30 °С/ч;
- выдержка в течение заданного времени;
- охлаждение с печью до температуры не более 300 °С, далее – на воздухе.

Температура отпуска и продолжительность выдержки, а также температурно-временной параметр Ларсена-Миллера, рассчитанный по формуле (1.1), приведены в таблице 2.2.

Т а б л и ц а 2.2 – Режимы термической обработки

	Промежуточный отпуск		Окончательный отпуск		Параметр <i>LMP</i>
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Температура, °С	Продолжительность, ч	
Режимы термообработки корпусов РГКН из стали марки F22V					
Минимальный цикл термообработки	660±10	2-2,5	705-715	7,5-8	20,43
Максимальный цикл термообработки		27-27,5		33,5-34	21,08
Режимы термообработки корпусов ВВЭР из стали марки 15X2МФА-А мод. А					
Минимальный цикл термообработки	655±10	5-5,5	670±10	10-11	19,87
Максимальный цикл термообработки		15-15,5		20-22	20,30

Температура термообработки контролировалась как приварными термомпарами, так и сводовыми термомпарами печи. Разница между показаниями сводовых и приварных термомпар не превышала 20 °С.

Термическая обработка производилась в печах «Тульчанка» НИЦ ТК ОМЗ «Ижора», печах типа СНОЛ ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», промышленных подовых и колпаковых печах цеха №34 ОАО «Ижорские заводы» и завода «Атоммаш».

Оборудование и методики неразрушающего контроля

После выполнения термообработки сварные соединения проходили неразрушающий контроль следующими методами:

- визуальный осмотр и измерение;
- магнитопорошковый контроль;
- капиллярный контроль;
- радиографический контроль;
- ультразвуковой контроль.

Трещины, прожоги, непровары, подрезы, шлаковые включения, линейные индикаторные следы не допускались. Нормы оценки качества принимались в соответствии с требованиями, изложенными в методиках [36] для швов первой категории.

Для проведения контроля неразрушающими методами применялось оборудование отделов технического контроля ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», АО «Ижорские заводы» и Волгодонского филиала «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии».

2.3. Оборудование и методики исследования металла сварных соединений

Определение химического состава

Для определения химического состава металла шва, выполненного с использованием опытных сварочных материалов, методом автоматической сварки выполняли наплавки на поверхность стальной пластины высотой не менее чем в 6 слоев, из которых изготавливались образцы в соответствии с рис. 2.3.

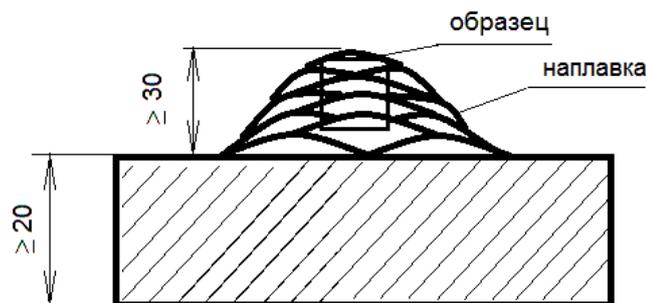


Рис. 2.3. Схема изготовления образца для определения химического состава наплавленного металла

Химический состав также определяли с торцевой поверхности цилиндрических образцов, вырезанных из металла шва, выполненного в соответствии с эскизами рис. 2.2 б и в. Схема вырезки образца в этом случае соответствует приведенной на рис. 2.4.

Цилиндрические образцы для определения содержания кислорода и азота в металле шва изготавливали из остатков разрывных образцов после их испытания.

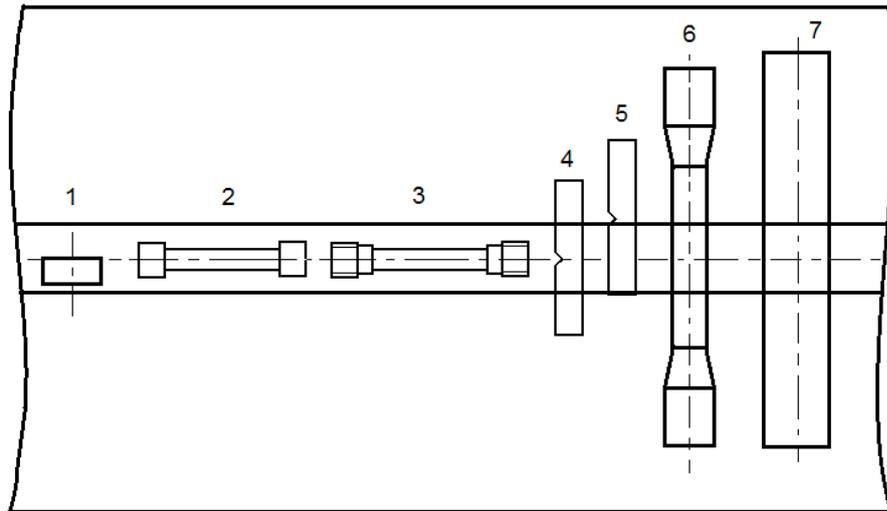


Рис. 2.4. Схема вырезки образцов из металла шва и сварного соединения для:
 1 —определения химического состава; 2 и 3 —испытания на растяжение металла шва при комнатной и повышенной температурах соответственно; 4и 5—испытаний на ударный изгиб металла шва и ЗТВ соответственно; 6 и 7 – испытаний на растяжение и изгиб соответственно сварного соединения

Определение химического состава металла сварных швов выполняли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа по ГОСТ Р 54153-2010 либо фотоэлектрическим спектральным анализом по ГОСТ 18898-97. Определение содержания азота и кислорода производили методом восстановительного плавления по ГОСТ 17745-90.

При определении химического состава использовали следующее оборудование: вакуумная фотоэлектрическая система ДФС-51; сканирующий рентгеновский спектрометр PhilipsPW122C; спектрометр прямого отчета с источником индуктивно-связанной плазмы PS100; анализатор углерода и серы LECOCS 230; анализатор азота и кислорода ТС 400.

Определение кратковременных механических характеристик

Определение кратковременных характеристик выполняли на следующих образцах:

- образцы на растяжение при комнатной температуре - тип II по ГОСТ 6996-66 или тип E8 по методике ASTM A 370;
- образцы на растяжение при повышенной температуре - тип IV по ГОСТ 6996-66 или тип E21 по методике ASTM A 370;

- образцы на ударный изгиб - тип IX по ГОСТ 6996-66 или тип E23 по методике ASTM A 370;

- образцы на растяжение сварного соединения –тип XVII по ГОСТ 6996-66;

- образцы на статический изгиб сварного соединения – тип XXVI по ГОСТ 6996-66.

Схемы вырезки образцов приведены на рис. 2.4.

При определении кратковременных механических характеристик использовали следующее оборудование: испытательные машины Z250, маятниковый копер 2130КМ-03 с максимальной энергией удара 300 Дж.

Определение критической температуры хрупкости

Определение критической температуры хрупкости выполняли в соответствии с методикой [26].

В качестве исходной критической температуры хрупкости $T_{к0}$ принимали температура, для которой выполнялось следующие условия:

- при температуре $T_{к0}$ среднеарифметическое значение ударной вязкости, полученное при испытаниях трех образцов Шарпи, составляло не менее 59 Дж/см^2 , а минимальное значение на каждом образце – не менее $41,3 \text{ Дж/см}^2$;

- при температуре $T_{к0}+30 \text{ }^\circ\text{C}$ среднеарифметическое значение ударной вязкости, полученное при испытаниях трех образцов Шарпи, составляло не менее 89 Дж/см^2 , а минимальное значение на каждом образце – не менее $62,3 \text{ Дж/см}^2$, при этом доля вязкой составляющей в изломе – не менее 50 %.

В связи с тем, что за всю обозримую историю не было отмечено ни одного случая, когда при условии получения положительных результатов испытаний на ударную вязкость при температуре $T_{к0}$, результаты испытаний при температуре $T_{к0}+30 \text{ }^\circ\text{C}$ были бы отрицательными, для экономии образцов в ходе исследований в рамках данной диссертационной работы, в основном, ограничивались испытанием образцов при температуре $T_{к0}$.

Оценка склонности к тепловому охрупчиванию

Оценка склонности к тепловому охрупчиванию выполняли по двум методикам:

- методика «StepCooling»;
- методика длительных тепловых выдержек.

Методика «StepCooling» включала в себя нагрев и ступенчатое охлаждение по режиму:

- посадка в холодную печь, нагрев по мощности печи до 315 °С;
- нагрев от 315 °С до 593 °С со скоростью 56 °С/ч;
- выдержка 1 ч., охлаждение до 538 °С со скоростью 5,6 °С/ч;
- выдержка 15 ч., охлаждение со скоростью 5,6 °С/ч до 524 °С;
- выдержка 24 ч., охлаждение со скоростью 5,6 °С/ч до 496 °С;
- выдержка 60 ч., охлаждение со скоростью 2,8 °С/ч до 468 °С;
- выдержка 100 ч., охлаждение со скоростью 27,8 °С/ч до 315 °С;
- охлаждение до комнатной температуры на воздухе.

Из сварных соединений после минимального отпуска и после проведения ступенчатого охлаждения изготавливали и испытывали образцы тип Е 23 по ASTM А 370, строили графики зависимости работы удара от температуры.

По результатам испытаний согласно формуле Брауна определялась температура хрупко-вязкого перехода на конец эксплуатации оборудования:

$$CvTr55 + 2,5\Delta CvTr55 \quad (2.1)$$

где CvTr55 – температура прогнозируемого хрупко-вязкого перехода (температура, при которой обеспечивается значение работы удара 55 Дж, определяется из температурной зависимости ударной вязкости после отпуска по минимальному циклу);

$\Delta CvTr55 = CvTr55SC - CvTr55$ – сдвиг переходной температуры после термического старения;

CvTr55SC – температура прогнозируемого хрупко-вязкого перехода после термического старения (температура, при которой обеспечивается значение работы удара 55 Дж, определяется из температурной зависимости ударной вязкости после отпуска по минимальному циклу и проведения температурных выдержек с пошаговым охлаждением).

Методика температурных выдержек заключалась в посадке в печь сварных образцов при температуре 350 °С и выдержки их в течении трех, семи и пятнадцати тысяч часов. По окончании выдержек из исследуемого металла изготавливали и испытывали образцы на ударный изгиб - тип IX по ГОСТ 6996-66, по итогам испытаний которых определялся сдвиг критической температуры хрупкости в результате температурного охрупчивания ΔT_T в соответствии с методикой [26].

Определение содержания диффузионно-подвижного водорода

Так как в отечественной и зарубежной практике применяются разные методики определения содержания диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле, а также отсутствием данных по корреляции их результатов, в данной работе представляло интерес выполнение исследования содержания диффузионно-подвижного водорода по различным методикам:

- спиртовой метод согласно РД5.90.2362;
- вакуумный метод согласно ГОСТ 23338-78;
- хроматографический метод ISO 3690:2012E, п. 4.3.2.

Изготовление образцов и определение содержания диффузионно-подвижного водорода по спиртовой методике выполняли на производственной площадке «Прометей» в г. Гатчина. Суть этой методики –выплавка методом автоматической сварки цилиндрических литых проб, которые незамедлительно помещали в мерные пробирки, наполненные спиртом. По отношению выделившегося объема водорода из образцов к их массе определяли значение содержания диффузионно-подвижного водорода.

Для испытаний по хроматографической методике на металлические пластинки выполняли наплавки, которые незамедлительно замораживали в жидком азоте с целью предотвращения выделения водорода при транспортировке образцов до испытательного оборудования. Образцы помещали в камеру, на выходе которой методом газовой хроматографии определяли количество выделившегося водорода. Изготовление образцов в этом случае выполняли в цехе №34 ОАО «Ижорские заводы», определение содержания диффузионно-подвижного водорода – на оборудовании Научно-исследовательского центра ООО ТК «ОМЗ-Ижора».

Изготовление образцов для определения содержания диффузионно-подвижного водорода по вакуумной методике выполняли аналогично изготовлению образцов для испытаний по хроматографической методике. В этом случае наплавленные пластинки незамедлительно после наплавки помещали в вакуумную камеру, объем выделившегося водорода регистрировали изменением давления в камере. Наплавка образцов и измерение объема выделившегося водорода по вакуумной методике выполняли на кафедре «Сварки и лазерных технологий» СПбГПУ под руководством разработчика данной методики А. М. Левченко.

Определение длительной прочности

Испытание металла шва РГКН в соответствии с требованиями кода ASME [35], на длительную прочность выполняли на цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 6 мм.

Режимы испытания: температура 540 °С, нагрузка 207 МПа. Когда время до разрушения образца превышало 1000 часов, образец с испытаний снимали. Построение зависимости времени до разрушения от нагрузки, или времени до разрушения от температуры, в связи с большой продолжительностью и стоимостью проведения данных испытаний, а также отсутствием требований нормативно-технической документации, не проводили.

Испытание проводили на машине «для испытаний металлов и их сплавов на ползучесть и длительную прочность» АИМА 5-2 в соответствии с требованиями ГОСТ 10145-81 и ГОСТ 3248-81 в лабораторных условиях ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в г. Гатчина.

Металлографические исследования

Микрошлифы для проведения металлографических исследований изготавливали в соответствии с РД 5.9555-74 «Металлы и сплавы. Изготовление и травление металлографических микрошлифов».

Оценку неметаллических включений производили на нетравленной полированной поверхности шлифов в соответствии с ГОСТ 1778-70.

Для выявления микроструктуры шлифы протравливали 3-% спиртовым раствором азотной кислоты.

Исследование микроструктуры выполняли методом оптической металлографии на световом металлографическом микроскопе «Axio Observer A1m», снимки и графическая обработка структур осуществляли с помощью программы Clemex Vision PE.

Исследование тонкой структуры

Исследования тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G² 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ. Плотность дислокаций определяли по методу секущих. Размер частиц определяли с помощью методики «Контроль геометрических размеров карбидных частиц в азотистых аустенитных сталях». Определение элементного состава проводили при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора EDAX с использованием «Методики определения фазового и элементного состава структурных составляющих с локальностью от 5 до 30 нм в высокопрочных наноструктурированных конструкционных сталях методом просвечивающей электронной микроскопии».

Для изготовления фольг, на которых выполнялось исследование тонких структур, на поперечных шлифах металла шва отрезали пластины тол-

щиной ~ 1 мм, из которых вырезали заготовки диаметром 3 мм. Полученные заготовки утоняли на шлифовальной бумаге до толщины ~ 0,1 мм. Тонкие фольги получали на установке электролитического утонения Struers Tenupol-5 в хлорно-спиртовом электролите А-II при напряжении 25 В. Очистку поверхности тонкой фольги от окислов проводили на установке ионного утонения Fishcione 1010 Ion Mill.

Определение твердости

Измерение твердости выполняли на поверхности поперечных макрошлифов сварных соединений по методу Викерса (ГОСТ 2999-75).

Замеру твердости подлежал металл шва, зона термовлияния (ЗТВ) и основной металл. Схема замера твердости приведена на рис. 2.4.

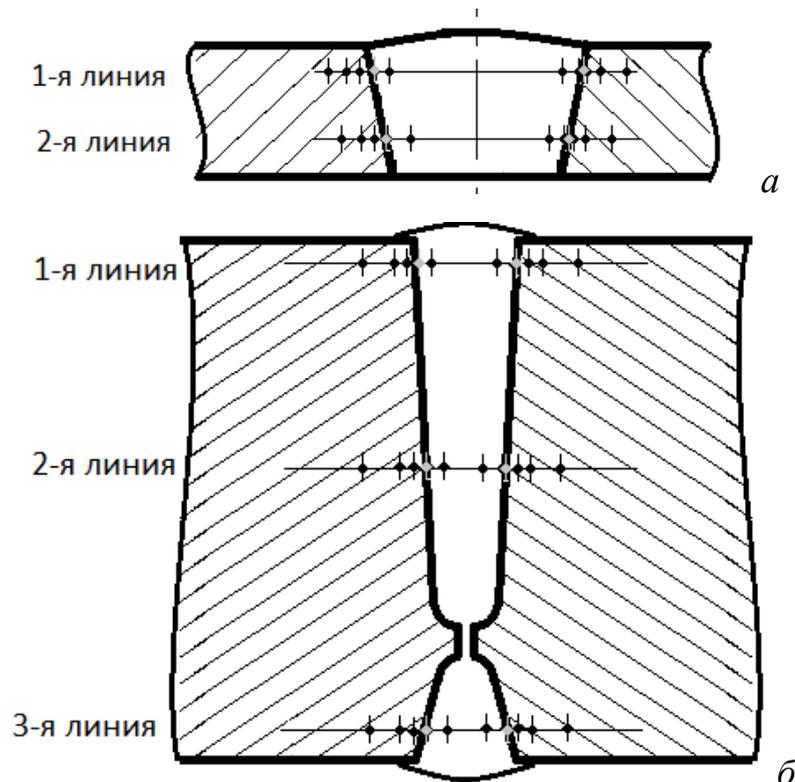


Рис. 2.4. Схема замера твердости

При измерении твердости использовали прибор тип 5030 SKV фирмы Tsvik. Нагрузка – 10 кгс.

Измерения микротвердости проводили на протравленных микрошлифах по ГОСТ 9450-76 на автоматическом микротвердомере DM-8 фирмы AFFRI, при нагрузке 50 гс.

Фрактографические исследования

Фрактографические исследования выполняли на поверхности изломов образцов на ударный изгиб, а также разрывных образцов.

Для проведения фрактографических исследований применяли сканирующий электронный микроскоп Quanta 3DFEG производства фирмы FEI. Изображения получены в режиме вторичных электронов.

Химический состав обнаруженных в изломе включений определяли методами локального рентгеноспектрального анализа с использованием установленного на растровом электронном микроскопе энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Apollo EDAX.

Дилатометрические исследования

Для проведения дилатометрических исследований использовали высокоскоростной закалочно-деформационный дилатометр DIL805 производства фирмы ВАНР Термоанализе. Образцы представляли собой цилиндры длиной 10 мм и диаметром 5 мм. Схема изготовления образцов приведена на рис. 2.5.

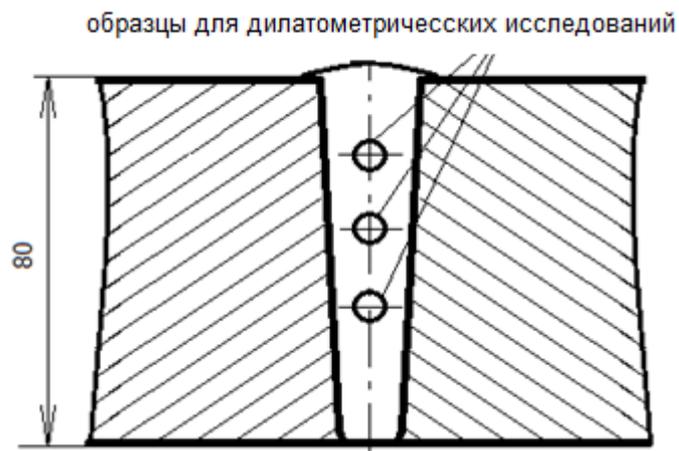


Рис. 2.5. Схема вырезки образцов

Время нагрева каждого образца до температуры 1100 °С составляло 10 мин, скорость охлаждения в интервале температур 200-727 °С (температурный интервал распада аустенита [37]) составляла 500, 100, 75, 40, 20, 5, 2, 1 и 0,5 °С/сек.

Начало фазовых изменений при распаде переохлажденного аустенита определяли по перегибам линий, характеризующих зависимость длины образца от снижения температуры. В дальнейшем на испытанных образцах проводили металлографические исследования, измерения твердости и микротвердости, по итогам исследований строили термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита.

Выводы по главе 2

1. Выбранное оборудование и технологии изготовления агломерированных флюсов, а так же оборудование и методики сварки, неразрушающего контроля и термической обработки дают возможность получения образцов металла шва, по всем характеристикам аналогичного металлу сварных швов корпусов ВВЭР и РГКН.

2. Предложенный комплекс исследований по определению химического состава, содержания диффузионно-подвижного водорода, кратковременных механических характеристик, склонности к температурному охрупчиванию, длительной прочности, измерению твердости, а также дилатометрические, металлографические и фрактографические исследования позволяют выполнить поставленные цели и задачи диссертационной работы и обеспечить надежную достоверность полученных результатов.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АГЛОМЕРИРОВАННОГО ФЛЮСА НА СВОЙСТВА Cr-Mo-V МЕТАЛЛА ШВА

3.1 Обоснование выбора химической композиции сварочного флюса

Как известно [38], химическое воздействие расплавленного флюса на металл шва при автоматической сварке в значительной степени определяется соотношением кислых, основных и амфотерных оксидов, входящих в состав сварочного флюса. К основным оксидам относятся CaO, MgO, MnO, FeO, к амфотерным – Al₂O₃, Fe₂O₃, к кислым – SiO₂, TiO₂, ZrO₂. Фториды и хлориды, как правило, рассматриваются как химически нейтральные соединения.

На основе молекулярной теории строения шлака критерием его основности является соотношение основных и кислых оксидов, входящих в состав шлака:

$$B = \frac{[\sum_{i=1}^q (RO)_i]}{[\sum_{k=1}^m (RO_2)_k]}, \quad (3.1)$$

где q и m, – количество кислых и основных оксидов в составе флюса, (RO)_i и (RO₂)_k – содержание основных и кислых оксидов в составе флюса соответственно, %.

Однако, формула (3.1) дает только весьма приближенную оценку основности сварочных шлаков по причине неравновесности металлургических процессов из-за высоких скоростей кристаллизации при сварке. Поэтому исследователями сварочных шлаков [38], с учетом влияния амфотерных оксидов и фтористых соединений, предложены уточненные формулы расчета основности шлака. Наибольшее распространение получила формула Международного института сварки:

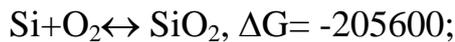
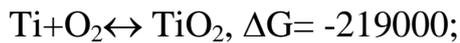
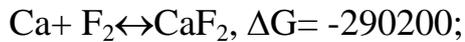
$$B = \frac{CaO + MgO + BaO + SrO + K_2O + Na_2O + CaF_2 + 0,5 \cdot (MnO + FeO)}{SiO_2 + 0,5 \cdot (Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)},$$

где CaO, MgO и т. д. – содержание соединений в составе флюса, %.

Исследованиями коллектива авторов работы [38] было предложено уточненное выражение формулы этой формулы:

$$B = \frac{1,8CaO + 1,5MgO + 1,4(K_2O + Na_2O) + 0,6CaF_2 + 0,7 \cdot (MnO + FeO)}{1,7SiO_2 + 0,5 \cdot (Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (3.2)$$

В первом приближении показателем окислительной способности химического соединения в составе флюса может служить тепловой эффект его образования. Ниже, по данным [96], в порядке убывания приведены значения теплового эффекта реакций наиболее часто используемых в сварочных флюсах соединений:



Таким образом, самыми стойкими соединениями являются CaO, MgO и CaF₂.

По мнению авторов [38], наиболее точно воздействие шлака на расплавленный металл в процессе сварки характеризует не основность шлака, а его активность, характеризующая суммарную окислительную способность составляющих оксидов.

Предложен коэффициент активности флюса, вычисляемый по формуле:

$$A_\phi = (\sum_{i=1}^m (RO_2)_i + B^2 \sum_{k=1}^q (RO)_k) / 100B, \quad (3.3)$$

Где B – коэффициент основности, вычисляемый по формуле (3.2).

В конкретизированном виде уравнение (3.3) имеет вид:

$$A_\phi = \frac{SiO_2 + 0,5(TiO_2) + 0,4(Al_2O_3 + Zr_2O_3) + 0,24B^2(MnO)}{100B}. \quad (3.4)$$

Приведенная на рис. 3.1 по данным [38] зависимость содержания кислорода в металле шва от коэффициента активности флюса показывает наличие тесной корреляции рассматриваемых величин. Причем данная зависимость носит линейный характер.

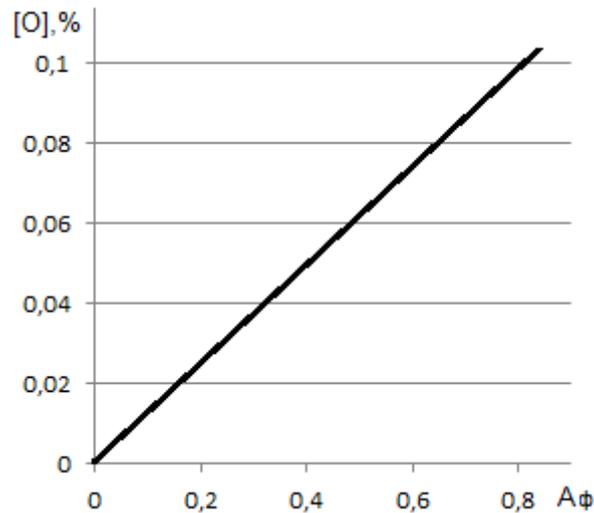


Рис. 3.1. Зависимость содержание кислорода в наплавленном металле от коэффициента активности флюса (3.4)

Таким образом, с целью снижения содержания кислорода в металле шва, негативным образом влияющего на его ударную вязкость посредством образования окисных неметаллических включений, необходимо минимизировать активность сварочного флюса.

В Советском Союзе с середины XX века было разработано множество марок плавящих флюсов, применительно к сварке сталей перлитного класса. В основном, это были флюсы марганцево-силикатного типа (основа- соединения SiO_2 и MnO).

Данные флюсы относятся к кислому типу и обладают высокой химической активностью, при их использовании активно протекают кремний-марганцевосстановительные процессы по реакции:



В первую очередь окисляются легирующие элементы, имеющие большее чем железо сродство к кислороду, такие как углерод, хром ванадий

и другие. При этом имеет место загрязнение металла шва неметаллическими включениями.

Эти флюсы при изготовлении оборудования из теплоустойчивых сталей применяются, преимущественно, для сварки малоответственных конструкций, так как их применение не обеспечивает высоких механических характеристик металла шва, в особенности его ударной вязкости. Такие флюсы используют, в основном, в сочетании с углеродистыми или кремниймарганцевистыми проволоками.

Для использования в сочетании с более легированными проволоками, в состав марганцево-силикатных флюсов вводили добавки менее химически активных соединений, таких как CaF_2 , CaO , MgO .

В таблице 3.1 приведены отечественные плавные флюсы, рекомендованные основными положениями [36] для сварки низколегированных теплоустойчивых сталей в атомном энергетическом машиностроении. Там же приведены результаты расчетов по формулам (3.2), (3.4) коэффициентов основности и активности.

Т а б л и ц а – 3.1. Химический состав отечественных плавных флюсов, применяемых при сварке теплоустойчивых сталей

Марка флюса	SiO ₂	Mn O	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Другие	В	А _ф
	Содержание соединений, % по мас.								
АН-42 (М)	30-35	14-19	14-20	12-18	<1	13-18	<1 Fe ₂ O ₃	0,7-1,3	0,35-0,66
НФ-18М	17-21	2-5	16-23	14-20	6-11	21-28	2-4,5 Fe ₂ O ₃ 4-10 TiO ₂	0,9-1,8	0,17-0,43
ФЦ-16 (А)	26-32	3-6	12-18	15-21	6-9	17-21	3-8 NaF ₂	0,9-1,7	0,21-0,47
ФП-33М	20-27	7-13	20-30	12-18	-	13-18	<1 Fe ₂ O ₃ 3-10 TiO ₂	0,9-1,9	0,19-0,48

Из всех приведенных сварочных флюсов меньшей химической активностью обладает флюс марки НФ-18М. Данный флюс разработан для сварки швов активной зоны корпусов реакторов ВВЭР из стали 15Х2НМФА в сочетании со сварочной проволокой марки Св-09ХНГМТА, однако, как отмеча-

лось ранее, ввиду своих низких сварочно-технологических свойств данный флюс в настоящее время, в основном, не используется, заменен на более технологичный флюс марки ФЦ-16А.

Флюс марки ФП-33М разработан взамен более активного флюса марки АН-42М, используемого при сварке оборудования из сталей типа 15Х2МФА в сочетании с проволокой Св-10ХМФТУ (А). С целью снижения химической активности, кремнезем в его составе частично заменен на двуокись титана, однако исследованиями [18] установлено отсутствие существенного снижения загрязненности металла шва неметаллическими включениями. Ввиду отсутствия существенных преимуществ перед АН-42М, флюс марки ФП-33М не нашел применения.

Таким образом, из приведенных плавящихся сварочных флюсов широкое распространение имеют флюс марки ФЦ-16А (при сварке сталей типа 15Х2МФА) и АН-42М (при сварке сталей типа 15Х2МФА). К преимуществам этих флюсов относятся:

- низкое содержание диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле;
- высокие сварочно-технологические свойства, в особенности, легкость удаления шлаковой корки, при сварке в узкую разделку;
- высокая чистота по содержанию примесных элементов в металле шва.

Однако из-за высокой химической активности этих флюсов имеет место повышенное содержание окисных включений в металле шва, из-за чего не всегда удается обеспечить высокие значения его ударной вязкости.

Применение высокоосновных плавящихся флюсов, таких как ОФ-6, ОФ-10 и ОФ-40, имеющих низкое содержание кислых оксидов и, следовательно, обладающих низкой химической активностью, не представляется возможным. Дело в том, что в отличие от приведенных в табл. 3.1 стекловидных флюсов, эти флюсы по строению являются пемзовидными, что влечет за

собой высокое содержание в них остаточной влаги. Удалить остаточную влагу при высокотемпературной прокатке (даже при температуре 900 °С) не удастся, и применение таких плавящихся флюсов приводит к высокому содержанию диффузионно-подвижного водорода в металле шва. По этой причине высокоосновные плавящиеся флюсы применяются, в основном, при сварке и наплавке проволокой и лентой аустенитного класса.

В зарубежной практике для сварки оборудования из Cr-Mo и Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей перлитного класса используются агломерированные флюсы ввиду комплекса их преимуществ перед плавящимися [39].

Агломерированные флюсы содержат в своем составе металлические компоненты, такие как кремний, марганец, титан, благодаря чему осуществляется раскисление, легирование и модифицирование металла шва. Раскисление на стадии взаимодействия жидкого металла и шлака способствует уменьшению количества и размера неметаллических включений. Исследования, проведенные С. И. Шекиным, показали, что высокое содержание основных оксидов в составе агломерированного флюса позволяет получать неметаллические включения глобулярной формы, что также положительно сказывается на вязкости металла шва [40-41]. Благодаря модифицирующей способности агломерированных флюсов обеспечивается более мелкозернистая и равномерная структура металла шва.

Приведенные в таблицах 1.6-1.7 иностранные флюсы, применяемые при сварке Cr-Mo-V сталей, являются агломерированными. Эти флюсы имеют шлаковую основу приблизительно следующего состава: 10 % SiO_2 , 30 % MgO , 20 % Al_2O_3 , 20 % CaF_2 , добавки CaO , TiO_2 , Na_2O , K_2O и других соединений [31]. Низкая химическая активность этих флюсов позволяет обеспечивать минимальный переход кислорода в виде неметаллических включений в металле шва.

Благодаря технологической операции спекания в присутствии жидкого стекла, при изготовлении агломерированных флюсов удается избежать

проблем с удалением остаточной влаги, как при выплавке пемзовидных плавленных флюсов.

Таким образом, замена плавленных флюсов на низкоактивные агломерированные флюсы является весьма перспективным направлением с точки зрения повышения механических характеристик металла сварных швов Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей.

Следует отметить, что составы агломерированных флюсов зарубежного производства защищены по принципу «ноу-хау». Проведя химический анализ данных флюсов невозможно установить шихтовые компоненты, входящие в их состав. Кроме того, требования к компонентам для флюсов также нигде не опубликованы. Между отечественными и зарубежными шихтовыми материалами имеются существенные различия.

На данный момент ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» и другими отечественными научно-исследовательскими и производственными организациями разработано большое число марок агломерированных флюсов [41-42], предназначенных, преимущественно, для применения в области судостроения и изготовления магистральных труб, где также предъявляются высокие требования к ударной вязкости при отрицательных температурах и прочности металла шва при комнатной температуре.

Агломерированные флюсы для сварки судостроительных и трубных сталей с требованиями к ударной вязкости металла шва при температуре выше минус 40°C, в основном, относятся к алюминатно-основному типу (коэффициент основности 1 – 2), содержат в своем составе лигатуры-раскислители ферросилиций и ферромарганец (или металлический марганец). Данные флюсы обеспечивают высокие сварочно-технологические свойства, в том числе при сварке на высоких скоростях и на форсированных режимах. Проведенные нами исследования показали, что применение данных флюсов при сварке Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей не дает существенных преимуществ в сравнении с плавленными, поскольку они обладают схожей окислительной

способностью и приводят к загрязнению металла шва алюминатно-силикатными включениями, снижающими его ударную вязкость.

Агломерированные флюсы для сварки судостроительных и трубных сталей, требующих гарантированное значение ударной вязкости при более низкой температуре ($<-40^{\circ}\text{C}$), преимущественно относятся к флюорит-основному типу (коэффициент основности 2 – 2,5). Такие флюсы содержат меньшее количество ферросилиция, и помимо ферромарганца содержат в своем составе микролегирующие добавки таких компонентов, как ферротитан, ферробор, металлический алюминий и другие [40]. Введение таких микролегирующих добавок способствует измельчению зерна и получению структуры оптимального фазового состава.

К настоящему времени не имеется отечественных разработок агломерированных флюсов, предназначенных для сварки Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей.

Таким образом, на основании изучения отечественного и мирового опыта изготовления изделий из теплоустойчивых сталей методом автоматической сварки под флюсом, установлено, что существенное повышение механических характеристик металла сварных швов может быть достигнуто путем замены плавящихся на агломерированные флюсы, обладающие низкой химической активностью, имеющие в своем составе добавки металлических компонентов раскислителей-модификаторов. Однако, из-за отсутствия единой теории шлаков, мы обладаем весьма условными представлениями о влиянии химических соединений в составе флюса на его сварочно-технологические свойства. Анализ проведенных ранее исследований позволяет установить диапазон содержания химических соединений в составе агломерированного флюса применительно к сварке Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей, удовлетворяющим предъявляемым требованиям:

Присутствие 30-35 % **оксида магния** в составе сварочного шлака приводит к существенному повышению ударной вязкости металла шва [43].

Это объясняется снижением активности сварочного шлака по отношению к металлу шва из-за высокой химической стойкости оксида магния MgO в широком диапазоне температур, а также рафинированием (отчисткой от примесных элементов) металла шва [44]. Повышение содержания данного химического соединения в составе флюса сверх указанного количества приводит к ухудшению формирования сварного шва вследствие увеличения температуры плавления шлака [45].

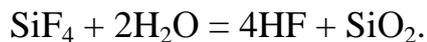
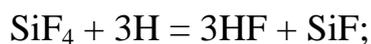
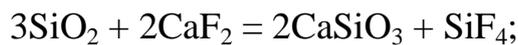
Оксид кальция вводится в состав флюса с той же целью, что и оксид магния – снижения количества неметаллических включений в металле шва за счет снижения активности флюса. Также окись кальция в составе сварочного шлака оказывает на металл шва рафинирующее воздействие. Вероятно, наибольший эффект достигается при суммарном введении 30-35 % оксида магния и 5-10 % оксида кальция.

В работе [38] отмечается также положительное влияние оксида кальция на стабильность горения дуги.

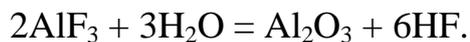
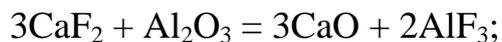
Представляет интерес исследование содержания оксида кальция в диапазоне – от 2 до 15 %, поскольку в больших количествах введение оксида кальция в состав флюса повышает его гигроскопичность.

С целью снижения химической активности флюса, содержание **двуокиси кремния** должно быть минимизировано. С другой стороны установлено [41, 42, 45], что без введения в состав флюса как минимум 10 % этого компонента не удастся обеспечить сварочно-технологические свойства флюса. Таким образом, оптимальным является содержание двуокиси кремния в пределах 10-15 %.

Фторид кальция содержится в составе как плавящихся так и агломерированных флюсов в широком диапазоне – от 17 до 35 %. Введение данного элемента в присутствии оксида кремния способствует снижению содержания водорода в металле шва [38, 44] за счет образования при сварке труднорастворимого в жидком металле соединения HF по реакции:

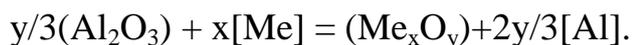


Также возможны реакции [46]:



Также фторид кальция позволяет снизить температуру плавления шлака. Однако высокое содержание данного элемента способствует нарушению горения дуги за счет деионизации дугового промежутка [38, 42]. В данной работе представляет интерес исследование влияния 17 - 35 % фторида кальция на сварочно-технологические свойства.

Оксид алюминия вводится в состав флюса как заменитель двуокиси кремния, так как он является менее химически активным соединением. При столь низком содержании двуокиси кремния (10-15 %), минимальным с точки зрения обеспечения сварочно-технологических свойств, является введение в состав флюса от 16 % оксида алюминия. При содержании оксида алюминия свыше 35 % [47] отмечается активация алюминийвосстановительного процесса за счет окисления легирующих элементов металла шва по реакции:



Таким образом, представляет интерес исследование влияния 16-35 % оксида алюминия на сварочно-технологические свойства флюса.

Оксид титана вводят в состав как плавящихся, так и агломерированных флюсов в тех же целях, что и оксид алюминия. Однако, в связи с тем, что данное соединение обладает несколько большей химической активностью, чем окись алюминия, оксид титана вводят в количестве не более 12 %. Исследование влияния до 12 % оксида титана на сварочно-технологические свойства представляет интерес.

Оксид циркония вводят в состав некоторых сварочных флюсов, вероятно, как частичный заменитель оксидов алюминия и титана. В работе [38]

даны противоречивые сведения о влиянии оксида циркония на отделимость шлаковой корки. По этой причине изучение сварочно-технологических свойств флюса в зависимости от добавки до 3 % оксида циркония в его состав представляет интерес.

По некоторым сведениям [38], введение небольшого количества **оксида железа** не приводит к повышению активности флюса, но оказывает положительное влияние на снижение содержания диффузионно-подвижного водорода. Поэтому в состав флюса будет вводиться не более 1 % оксида железа, являющимся примесным соединением в составе некоторых шихтовых компонентов.

Оксиды натрия и калия положительно сказываются на стабильности горения дуги за счет ионизации дугового промежутка [48]. Поэтому в состав флюсов опытных партий будет введено суммарно до 1 % данных соединений. При большем их содержании возникает вероятность повышения содержания диффузионно-подвижного водорода, так как эти соединения обладают высокой гигроскопичностью [48].

Оксид марганца, содержащийся в большом количестве в составе плавящихся флюсов, как установлено ранее приводит к росту активности флюса по причине низкой химической устойчивости соединения MnO . Также оксид марганца рудноминерального происхождения имеет повышенную загрязненность фосфором. Искусственное же окисление металлического марганца, которое практикуется в настоящее время при изготовлении плавящихся флюсов (например, флюс марки АН-42М), не является рациональным с экономической точки зрения.

Следующим шагом стал выбор шихтовых компонентов для изготовления опытных партий агломерированного флюса.

3.2. Анализ сырьевой базы шихтовых компонентов агломерированного флюса

Качество шихтовых компонентов является определяющим качеством агломерированных сварочных флюсов. Россия после распада Советского Союза лишилась многих сырьевых источников для производства сварочных материалов, оказавшихся за ее пределами, вместе с тем многие месторождения на территории России были исчерпаны [49-50].

По этой причине в рамках данной работы было проведено исследование компонентно-сырьевой базы России с целью подбора шихтовых компонентов, обеспечивающих высокую чистоту по примесным элементам, технологичность при изготовлении флюсов, широкую доступность и приемлемую стоимость. С использованием выбранных компонентов будут изготавливаться опытные и промышленные партии агломерированных флюсов, по итогам испытаний которых номенклатура шихтовых компонентов будет конкретизирована.

Компоненты агломерированных флюсов, как и компоненты электродных покрытий, традиционно разделяют на три группы [48]: рудно-минеральные, металлические и связующие.

Рудноминеральные компоненты

Рудноминеральные компоненты при расплавлении образуют шлак, который защищает капли электродного металла и саму сварочную ванну от непосредственного контакта с окружающей средой. Кроме того, шлаки участвуют в металлургических процессах при сварке, а также обеспечивают получение швов правильной геометрической формы.

Так как, в отличие от ручной дуговой сварки, при автоматической сварке дуга полностью закрыта слоем шлака, требования к рудно-минеральным компонентам агломерированных флюсов несколько отличны от требований к компонентам электродных покрытий. В частности, предъяв-

ляются следующие дополнительные требования: отсутствие возможного газообразования при сварке; отсутствие органических составляющих.

Остальные требования, такие как чистота по примесным элементам, сыпучесть, химическая стойкость (стойкость против известкования в процессе смешивания с жидким стеклом), низкая гигроскопичность и т. д., не отличаются от требований к компонентам покрытий сварочных электродов.

Перечень и химический состав выбранных рудноминеральных компонентов, применяемых при изготовлении опытных партий агломерированных флюсов, приведен в таблице 3.2.

Т а б л и ц а 3.2- Химический состав рудноминеральных компонентов

Наименование компонента, марка, нормативный документ	Приблизительный химический состав, % по массе							
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	Другие	S	P
							Не более	
Сфеновый концентрат, ТУ 1715-069-002039	31,2	25,2	0,65	0,30	2,5	MnO 0,75 TiO ₂ 37,0	0,1	0,3
Кварцевый песок, ГОСТ 4417	≥97							
Волластонит, МИВОЛЛ, ТУ 14-1-2738	50-53	45-48	0,4-1,0	0,1-0,3	0,05-0,2			
Периклазовый порошок, ППК-85, ГОСТ 10360»	≤4	≤4	≥88					
Электрокорунд белый, 25А, ГОСТ 28818»	≤0,1			Осн.	≤0,05	Na ₂ O ≤0,3		
Плавиновый шпат, ФКС-95А, ГОСТ 4421	≤2,5				0,5-1	CaF ₂ ≥95 CaCO ₃ ≤2	0,07	0,015
Фтористый барий, Ч, ГОСТ 7168	≤0,02				≤0,05	BaF ₂ ≥99	0,03	
Двуокись циркония, РцО, ГОСТ 21907	≤0,2	≤0,03	≤0,02	≤0,03	≤0,05	ZrO ₂ ≥99,3	0,18	0,15
Двуокись титана, ТСМ, ТУ 301-10-012						TiO ₂ ≥98	0,08	0,03

Из-за высокого содержания **оксида магния** в составе флюса, целесообразно вводить его в составе периклазового порошка, содержащего более 88 % данного химического соединения [48].

Периклазовый порошок применяется для изготовления различного рода огнеупорных материалов по причине его высокой температуры плавления (до 2800 °С). Ввиду высокой гигроскопичности данного компонента необходима его высокотемпературная прокалка незадолго до начала изготовления флюса.

Оксид алюминия содержится в чистом виде в составе такого компонента, как электрокорунд. Данный компонент весьма доступен, так как широко применяется при изготовлении абразивных материалов и инструментов. Корунд, в отличие от аналогичного по химическому составу глинозема, обладает более низкой гигроскопичностью и лучшей сыпучестью. Также он обладает высокой чистотой по примесным элементам (табл. 3.2).

Оксид кремния содержится в чистом виде в составе кварцевого песка. Так как оксид кремния находит широкое применение в отечественном производстве сварочных материалов (входит в состав электродных покрытий и плавленых флюсов), на его поставку выпущены специальные технические условия. Кварцевый песок имеет низкую гигроскопичность и обладает хорошей сыпучестью. Также окись кремния в большом количестве содержится в составе таких компонентов, как волластонит и сфеновый концентрат (табл. 3.2).

Фторид кальция находится практически в чистом виде в составе плавикового шпата. Данный компонент имеет широкое применение при изготовлении покрытий сварочных электродов и плавленых сварочных флюсов. Однако, как отмечается в работе [50], из-за выработки отечественных месторождений, электродные производства сталкиваются с затруднениями, вызванными его низким качеством, которые решаются за счет рубежных поставок. Данный компонент также обладает удовлетворительной сыпучестью

и относительно высокой гигроскопичностью, что вызывает необходимость его высокотемпературной прокалики.

Оксид титана в чистом виде содержится в составе компонента ТСМ (табл. 3.2). Данный компонент применяется в химической, пищевой и других видах промышленности в качестве красителя. Однако в последнее время отмечается [50] перебои в его поставках, связанные с закрытием основного предприятия-изготовителя. Также оксид титана в больших количествах содержится в составе рутилового и сфенового концентратов, однако данные компоненты имеют высокую загрязненность фосфором.

Определенные трудности возникают при введении **оксида кальция** в состав агломерированного флюса: природные материалы, такие как мрамор и мел, состоят из карбоната кальция, который при сварке диссоциирует по реакции:



Так как при сварке под слоем флюса дуга и сварочная ванна закрыты слоем жидкого и кристаллизующегося шлака, выделение углекислого газа приводит к нарушению стабильности горения дуги и ухудшает формирование шва. Высокотемпературная прокалика мрамора или мела перед добавкой в шихту флюса не приводят к желательному результату по причине адсорбирования влаги окисью кальция при мокром смешивании по реакции:



Представляет интерес опробование использования в составе флюса материалов, содержащих оксид кальция в связанном виде, такие как сфен (30%CaO, остальное SiO₂ и TiO₂), являющийся побочным продуктом при добыче апатитов [51], и волластонит (45 % CaO, остальное SiO₂). Однако сфеновый концентрат имеет в своем составе высокое содержание фосфора (табл. 3.2), а волластонит обладает относительно высокой гигроскопичностью.

Решением проблемы ввода оксида кальция в состав флюса может быть использование плавящихся флюсов в качестве синтетических компонен-

тов, однако имеющие широкое распространение плавные флюсы таких марок как ОФ-6, ОФ-10 и ОФ-40 содержат лишь до 28 % СаО в своем составе.

Лигатуры-раскислители

В качестве легирующих-раскисляющих компонентов при изготовлении опытных партий агломерированных флюсов были использованы металлические компоненты, которые применяются при изготовлении покрытий сварочных электродов. В основном, для раскисления металла шва при ручной дуговой сварке в покрытия сварочных электродов вводятся следующие компоненты: ферросилиций, ферромарганец либо металлический марганец и ферротитан. Химический состав данных компонентов приведен в таблице 3.3.

Табл. 3.3.- Химический состав легирующих-раскисляющих компонентов

Компонент, марка, документ на поставку	Химический состав, % по массе					
	Si	Mn	S	P	C	Другие элементы
			Не более			
Ферросилиций, ФС-45, ГОСТ 1415»	41-47	≥1,0	0,02	0,05	0,2	≥0,5 Cr, ≥2,0 Al
Марганец металлический, Мн-998, ГОСТ 6008	-	≥99,8	0,03	0,003	0,04	-
Ферротитан, ФТи 35С5, ГОСТ 4761	≤5	-	0,04	0,04	0,2	28-40 Ti, ≥8 Al
Ферробор, ФБ17, ГОСТ 14848	≤7		0,05	0,07	0,20	≥17 В
Лигатура РЗМ, АКЦеЖ, ТУ 0865-01-9463	-		-	-	-	16,0 Ce, 6,9 La, 4,1 Nb, 1,6 Pr, 29 Ti, 3 Ca

Данные табл. 3.3 свидетельствуют, что технические условия на поставку данных компонентов допускают довольно высокое содержание примесных элементов, в особенности фосфора.

Поэтому, с целью обеспечения минимального содержания примесных элементов в металле шва, для изготовления опытных партий флюсов был проведен селективный отбор ферросилиция, металлического марганца и ферротитана, по содержанию серы, фосфора и других примесных элементов.

Для исследования влияния микролегирующих добавок бора и редкоземельных металлов на механические характеристики металла шва, что будет подробно описано в дальнейшем, были использованы ферробор и комплексная лигатура РЗМ, марка и химический состав которых приведен в табл. 3.3

Связующее

В качестве связующего при изготовлении большинства как отечественных, так и зарубежных агломерированных флюсов, используется жидкое стекло. Вязкость и клейкость, регулируемые в широких пределах, высокие адгезионные характеристики, неорганическое происхождение, низкая стоимость – вот главные преимущества использования жидкого стекла при изготовлении агломерированных флюсов и покрытых электродов.

Наряду с ценными технологическими свойствами жидкие стекла экологичны, негорючи и нетоксичны, исходное сырье для их получения доступно. Жидкое стекло представляет собой водный раствор сплава кремнезема (SiO_2) с щелочесодержащими компонентами, такими как сода (Na_2O) и поташ (K_2O). Известно также литиевое жидкое стекло, применение которого в качестве связующего электродных покрытий обеспечивает низкую его гигроскопичность и, соответственно, низкое содержание диффузионного водорода в наплавленном металле. Однако его не применяют в отечественной практике из-за высокой стоимости, а также из-за определенного ухудшения стабильности дуги из-за оксида лития [48].

При изготовлении опытных партий агломерированных флюсов использовалось натриевое жидкое стекло, поскольку проводимые ранее исследования показали его преимущества перед натриево-калиевым и калиевым стеклом по содержанию диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле.

Основные характеристики жидкого стекла, определяющие его свойства, это его плотность, вязкость и силикатный модуль.

Силикатный модуль в общем виде представляется соотношением числа молекул SiO_2 к числу молекул R_2O , где R – калий, натрий или их сумма. С технологической точки зрения для гранулирования флюсов оптимальным является жидкое стекло с модулем 3,0-3,3, поскольку стекла с высоким модулем требуют большего расхода на гранулирование, а низкомолекулярные стекла имеют меньшую клеящую способность.

Наилучшие значения клейкости жидкого стекла обеспечиваются при его плотности 1,3-1,4 г/см³ и вязкости 100-700 сП [48].

3.3. Исследование зависимости сварочно-технологических свойств агломерированного флюса от его химического и компонентного состава

Как отмечалось ранее, из-за отсутствия единой теории шлаковых расплавов отсутствует также и универсальный подход к установлению зависимости сварочно-технологических свойств флюса от содержания химических соединений в его составе. Как отмечено многими авторами, единственным на данный момент способом установления подобной зависимости является прямой эксперимент.

В таблице 3.4 приведен расчетный химический состав опытных партий агломерированных флюсов, сварочно-технологические свойства которых исследовались. Также приведен коэффициент основности флюса, рассчитанный по формуле (3.2) и коэффициент активности, рассчитанный по формуле (3.4).

Помимо компонентов, приведенных в табл. 3.4, в состав флюса дополнительно вводились раскислители – 2 % металлического марганца и 0,3 % ферросилиция (сверх 100 % от указанного в табл. 3.4). Жидкое стекло в количестве от 12 до 18 % (в зависимости от смачиваемости шихтовых компонентов) также вводилось сверх 100 % от указанного в табл. 3.4.

Т а б л и ц а 3.4 – Химический состав опытных партий агломерированного флюса, его коэффициенты основности и активности

№ парт. флюса	Содержание химических соединений, % по мас.									В	А _ф
	SiO ₂	MgO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O+K ₂ O	Fe ₂ O ₃		
1	10	31	25	24	4	2	3	0,5	0,5	2,1	0,094
2	12		35	15	4	2	-			2,5	0,073
3	15		19	19	15	-	-			2,4	0,097
4	12		20	20	7	9	-			2,1	0,096
5	12		20	31	4	2	-			1,8	0,131
6	13		30	20	5	-	-			2,2	0,098
7	13		25	25	1	4	-			1,9	0,120
8	12		20	34	2	-	-			1,6	0,160
9	14		17	27	10	-	-			1,9	0,128
10	12		20	20	4	12	-			1,8	0,110
11	13		21	20	7	7	-			2,0	0,103
12	12		24	25	7	-	-			2,3	0,097

Так как к настоящему времени не существует единых критериев оценки сварочно-технологических характеристик, в данной работе основные показатели сварочно-технологических свойств были оценены по системе «зачет-незачет».

Результаты определения сварочно-технологических свойств исследуемых партий флюса сведены в табл. 3.5. Знаками «+» отмечены выполняемые параметры сварочно-технологических свойств, знаками «—» - не выполняемые.

Так как качество сварочного флюса в первую очередь определяют его сварочно-технологические свойства, при малейшем сомнении в обеспечении какого-либо контролируемого параметра сварочно-технологических свойств, флюс отбраковывался.

Т а б л и ц а 3.5 – Результаты определения сварочно-технологических свойств флюса

Контролируемый параметр	№ партии флюса											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Легкое зажигание дуги	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Стабильное горение дуги	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+
Самопроизвольное отделение шлаковой корки при наплавке на пластину	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Самопроизвольное отделение шлаковой корки при сварке в разделку	—	+	+	+	—	+	—	—	+	+	+	+
Отсутствие пригаров шлака к поверхности шва	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Ровность границ шва, отсутствие подрезов	+	—	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+
Отсутствие грубой чашуйчатости, ровность поверхности шва	+	—	—	—	+	—	+	+	+	—	+	+
Отсутствие пятен «побитости» (поверхностных пор)	+	+	—	+	+	+	+	+	—	+	+	+

По результатам исследования зависимости сварочно-технологических свойств флюса от его компонентного состава были получены некоторые закономерности:

- Введение 3 % оксида циркония в состав флюса негативным образом сказывается на отделимости шлаковой корки (рис. 3.3а). Как утверждается в работе [40], это связано с образованием оксидной пленки на поверхности шва, которая прочно удерживает шлаковую корку.

Этот же эффект наблюдается при содержании в составе флюса более 30 % оксида алюминия.

- При содержании в составе флюса свыше 30 % фторида кальция отмечается нарушение стабильности горения дуги, сопровождающееся нарушением формы сварного шва (рис. 3.3б).

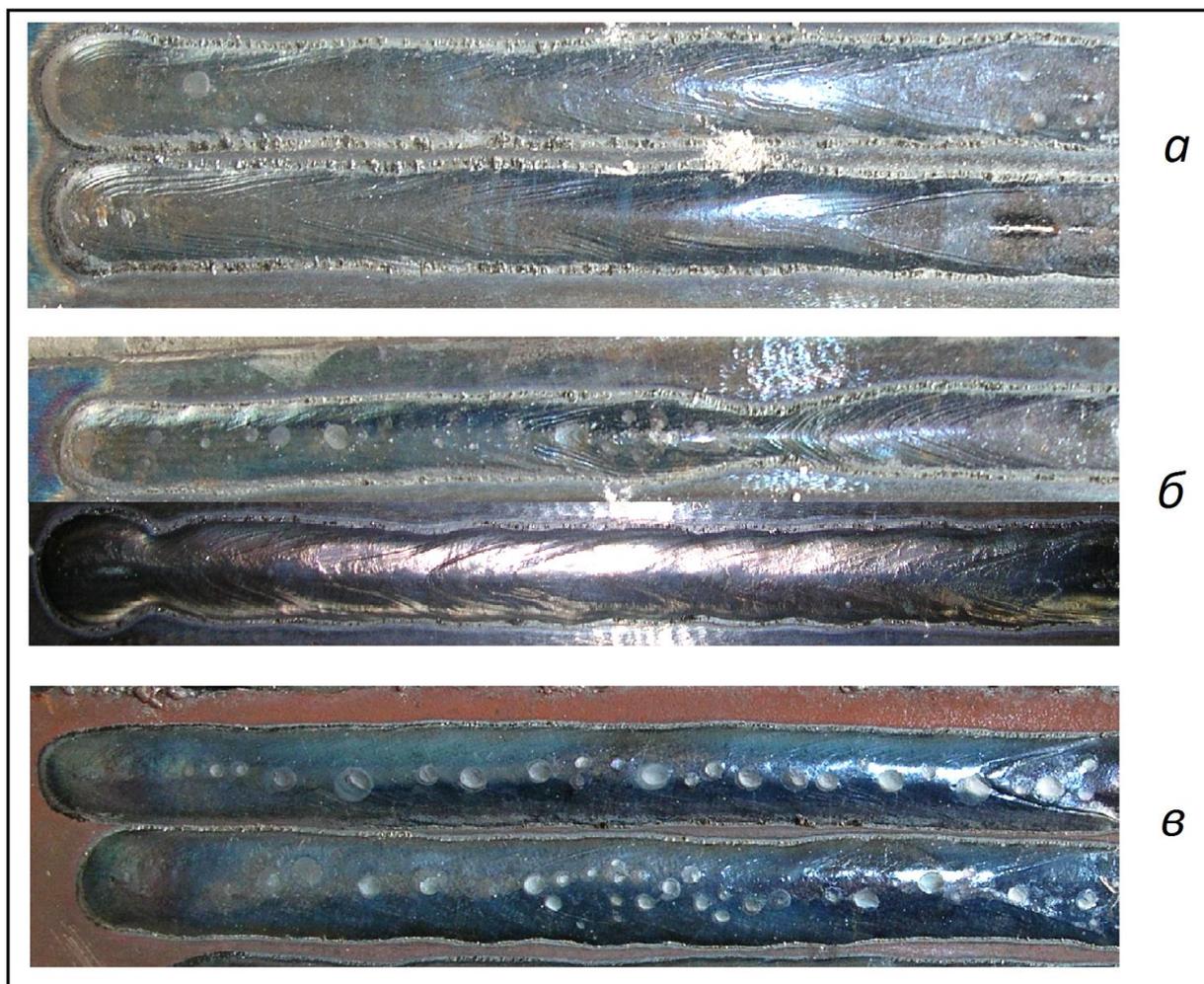


Рис. 3.3. Браковочные дефекты сварных швов при испытании флюсов: *а* – пригар шлака по краям валика; *б* – нарушение формы сварного шва; *в* – пятна «побитости»

Также к нарушению формы шва приводит введение в состав флюса оксида титана в количестве более 9 %, что, вероятно, объясняется повышенной жидкотекучестью расплавленного шлака.

- Образование пятен «побитости» (рис. 3.3*в*) на поверхности сварного шва, по-видимому, связано и избыточным газовыделением из флюса при сварке. При содержании в составе флюса оксида кальция в количестве сверх 10 %, вероятно, происходит адсорбция флюсом влаги из воздуха, которая выделяется в виде паров при сварке с образованием «побитости».

Наилучшие сварочно-технологические свойства показали партии флюсов № 11 и 12, отличающихся между собой по химическому составу добавкой 7 % оксида титана (в первом случае) за счет пропорционального

уменьшения содержания оксида алюминия. По компонентному составу – в первом случае как компонент-источник оксида кальция использовался сферновый концентрат, во втором – волластонит.

При сварке оба варианта обеспечивают стабильность горения дуги, хорошую (самопроизвольную) отделимость шлаковой корки (рис. 3.4), формирование шва с ровными границами и гладкой поверхностью (рис. 3.5).



Рис. 3.4. Самопроизвольная отделимость шлаковой корки



Рис. 3.5. Внешний вид валиков, наплавленных под флюсом опытных партий 11 и 12

Сравнительные испытания флюсов партий 11 и 12 показали некоторое преимущество первого варианта с точки зрения прочности гранул флюса. При использовании флюса № 12 отмечается несколько повышенное образование пылевидной фракции в процессе сварки. С учетом процесса рециркуляции флюса при сварке промышленных изделий данное обстоятельство может обернуться существенными трудностями, связанными с сепарацией компонентов флюса в процессе распада гранул.

Дальнейшие исследования проводились с использованием партий флюсов №11 и 12, остальные были отбракованы по сварочно-технологическим характеристикам.

3.4. Исследование перехода элементов-раскислителей из флюса в наплавленный металл

Для исследования перехода металлических компонентов-раскислителей из состава флюса в металл шва, на основе состава №12 были изготовлены 4 опытных партии флюса, отличающиеся содержанием металлического марганца. Содержание данного компонента составляло 1, 2, 3 и 4 %. Также в состав каждой партии введен сорока пяти-процентный ферросилиций в количестве 0,3 %.

С использованием данных флюсов и сварочной проволоки марки Св-10ХМФТУ-А известного состава выполнены 5-и-слойные наплавки, с поверхности каждой наплавки отобраны образцы для химического анализа.

Переход металлических компонентов оценивался по изменению их содержания в наплавке относительно их содержания в сварочной проволоке. По итогам исследований установлено, что содержание элементов, имеющих относительно низкое сродство к кислороду, таких как никель и молибден, заметно не изменяется в зависимости от содержания металлического марганца в составе флюса. Зависимость изменения содержания углерода, марганца, кремния и хрома в наплавленном металле от содержания металлического марганца в составе флюса приведено на рис. 3.6.

Данные рисунка свидетельствуют о некотором снижении содержания всех приведенных легирующих элементов в наплавленном металле относительно их содержания в составе сварочной проволоки, в особенности при содержании марганца во флюсе менее 2 %.

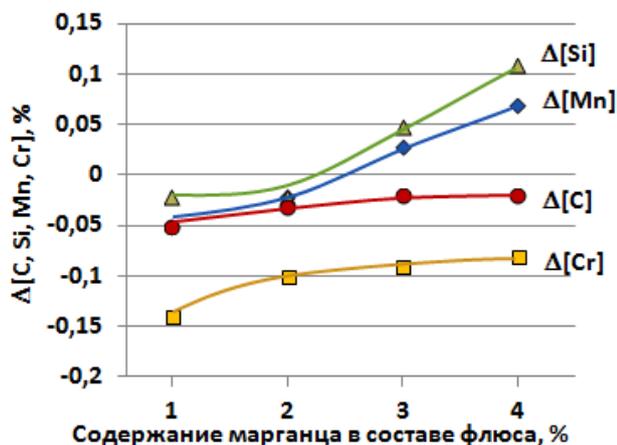


Рис. 3.6. Зависимость изменения содержания легирующих элементов в наплавленном металле от содержания металлического марганца в составе флюса

Повышение содержания марганца до 2 % обеспечивает существенное снижение выгорания легирующих элементов хрома и углерода. При дальнейшем повышении содержания марганца в составе флюса отмечено повышение содержания кремния вследствие активации кремнийвосстановительного процесса по реакции (3.5).

С учетом того, что в дальнейшем в состав флюса будут вводиться другие металлические компоненты, оптимальным с точки зрения обеспечения стабильности химического состава металла шва в условиях многопроходной сварки, по-видимому, является содержание в составе флюса 2 % металлического марганца и 0,3 % ферросилиция. При меньшем содержании имеет место существенное выгорание легирующих элементов – марганца, кремния, углерода и, в особенности, хрома. При большем его содержании – отмечается существенное повышение марганца в наплавленном металле и активация кремнийвосстановительного процесса, при этом снижение выгорания углерода и хрома незначительно.

Таким образом, агломерированный флюс флюс, имеющий химическую композицию составов № 11 и 12, содержащий в своем составе 2 % металлического марганца и 0,3 % ферросилиция, при сварке обладает наибольшей химической нейтральностью.

Опытные партии флюса № 11 и 12, сравнительные результаты которых представлены в следующем разделе, имеют в своем составе по 2 % металлического марганца и 0,3 % ферросилиция.

3.5. Исследование влияния типа флюса на структуру и свойства Cr-Mo-V-металла шва

Для сравнения химического состава и механических свойств металла шва, выполненного с использованием Cr-Mo-V проволоки марки Св-10ХМФТУ-А и флюса опытных партий № 11 и 12, а также штатного плавленого флюса марки АН-42М, выполнили сварные швы.

Плавочный химический состав используемого флюса АН-42М, % масс.: 32,9 SiO₂; 14,8 CaO; 15,9 Al₂O₃; 18,0 CaF₂; 17,0 MnO; 0,15 Fe₂O₃, 0,01 S; 0,006 P. Коэффициент основности $B=1,01$; коэффициент активности $A_{\phi}=0,434$. Химический состав, коэффициенты основности и активности агломерированных флюсов приведены в табл. 3.4.

Из сварных соединений после отпуска по минимальному циклу ($LMP = 19,87$) изготовили образцы для определения химического состава, механических характеристик и металлографических исследований.

Химический состав металла шва приведен в таблице 3.6, результаты испытаний на растяжение и ударный изгиб – на рис. 3.7 и 3.8 соответственно. Там же приведены требования нормативной документации [36] к металлу сварных швов, выполненных сварочной проволокой марки Св-10ХМФТУ-А в сочетании с флюсом марки АН-42М. В таблице 3.6 также приведен сертификатный химический состав сварочной проволоки, используемой при исследованиях.

Т а б л и ц а 3.6 – Химический состав металла сварных швов, выполненных с использованием флюса опытных составов

Сварочная проволока	Партия сварочного флюса	Содержание элементов, % по мас.												
		C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	Cu	Ti	B	O	S	P
Св-10ХМФТУ-А, плавка № EB57355		0,11	0,19	0,60	1,63	0,54	0,24	0,22	0,05	0,08	-	-	0,006	0,004
Требования [36] (Св-10ХМФТУ-А + АН-42М)		0,04-0,12	0,20-0,60	0,6-1,3	1,2-1,8	0,35-0,70	-	≤0,30	≤0,10	≤0,05	-	-	≤0,015	≤0,012
Св-10ХМФТУ-А	АН-42М	0,04	0,45	1,18	1,35	0,52	0,18	0,22	0,06	0,010	0,0001	0,052	0,009	0,007
	11	0,06	0,19	0,55	1,51	0,53	0,18	0,21	0,06	0,015	0,0005	0,031	0,010	0,012
	12 (0)	0,08	0,17	0,58	1,53	0,53	0,19	0,21	0,06	0,008	0,0004	0,028	0,007	0,007
	13 (Т1)	0,07	0,18	0,66	1,56	0,51	0,19	0,21	0,06	0,012	0,0005	0,021	0,006	0,006
	14 (Т2)	0,08	0,20	0,71	1,53	0,55	0,19	0,21	0,06	0,029	0,0004	0,020	0,006	0,009
	15 (Б)	0,08	0,18	0,67	1,54	0,53	0,18	0,21	0,06	0,016	0,0011	0,024	0,006	0,008
	16 (Р1)	0,07	0,17	0,85	1,54	0,53	0,20	0,21	0,06	0,014	0,0005	0,025	0,006	0,007
	17 (Р2)	0,08	0,18	0,89	1,55	0,53	0,20	0,21	0,06	0,017	0,0006	0,022	0,005	0,007

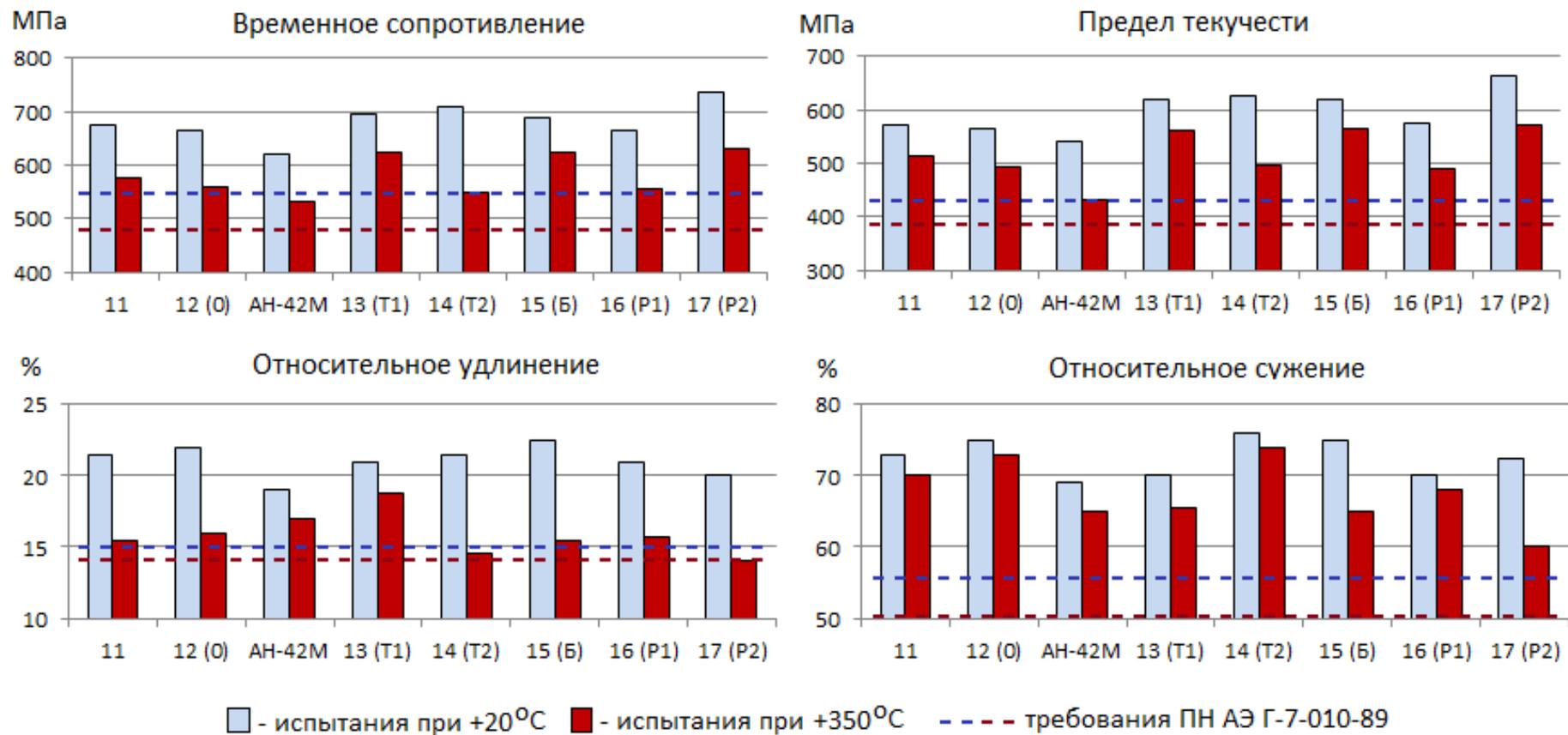


Рис.3.7. Механические свойства металла шва, выполненного с использованием флюса опытных составов в сочетании с проволокой марки Св-10ХМФТУ-А

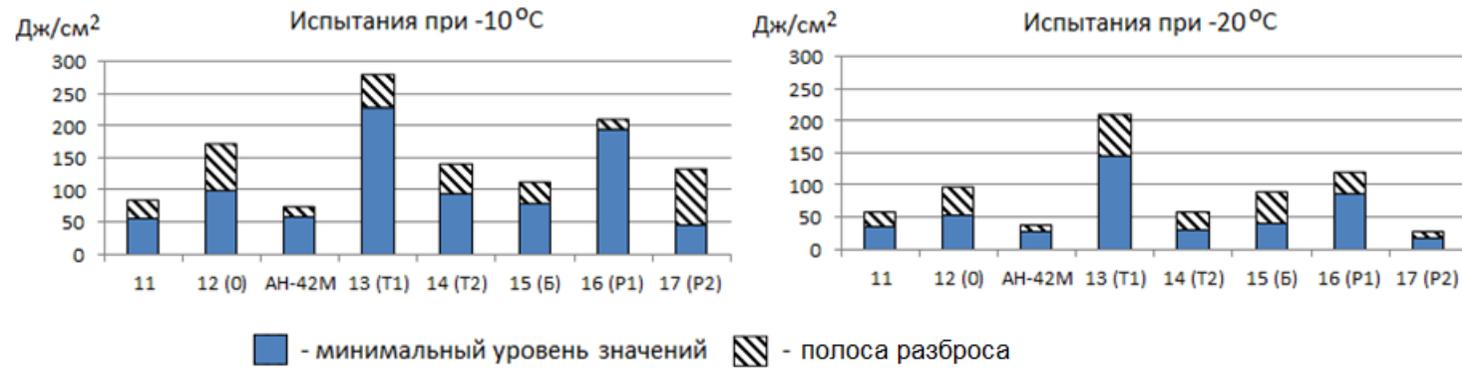


Рис. 3.8. Ударная вязкость металла шва, выполненного с использованием флюса опытных составов в сочетании с проволокой марки Св-10ХМФТУ-А

Данные таблицы 3.6 свидетельствуют о том, что металл шва, выполненный с использованием агломерированного флюса опытных составов №11 и 12 не соответствует предъявляемым требованиям по содержанию кремния, что объясняется практически полным отсутствием протекания кремнийвосстановительного процесса.

При использовании плавленного флюса марки АН-42М содержание кремния в сравнении с химическим составом проволоки повысилось на 0,26 %, при использовании агломерированного флюса – оставалось на том же уровне, либо незначительно снизилось. Содержание марганца при использовании агломерированного флюса незначительно снизилось – на 0,02-0,05 % вследствие его выгорания. При использовании плавленного флюса значительно повысилось содержание марганца вследствие активного протекания марганцевосстановительного процесса по реакции 3.7.

При использовании агломерированного флюса незначительно понизилось содержание хрома (на 0,10-0,12 %) при использовании плавленного – уже на 0,28 %. Таким образом, восстановление кремния и марганца из плавленного флюса происходит за счет выгорания хрома и других основных легирующих элементов, что сопровождается загрязнением металла шва оксисиликатными включениями (рис. 3.9).

В соответствии с классификацией ГОСТ 1778-70, неметаллические включения металла шва, выполненного с использованием плавленного флюса АН-42М, относятся к силикатам недеформирующимся (до 2-го балла включительно), силикатам пластичным (до 0,5 балла включительно) и оксидам точечным (до 1 балла включительно).

Неметаллические включения металла шва, выполненного агломерированными флюсами опытных составов, относятся к оксидам точечным (до 0,5 балла включительно). Подробное исследование неметаллических включений будет выполнено в дальнейшем.

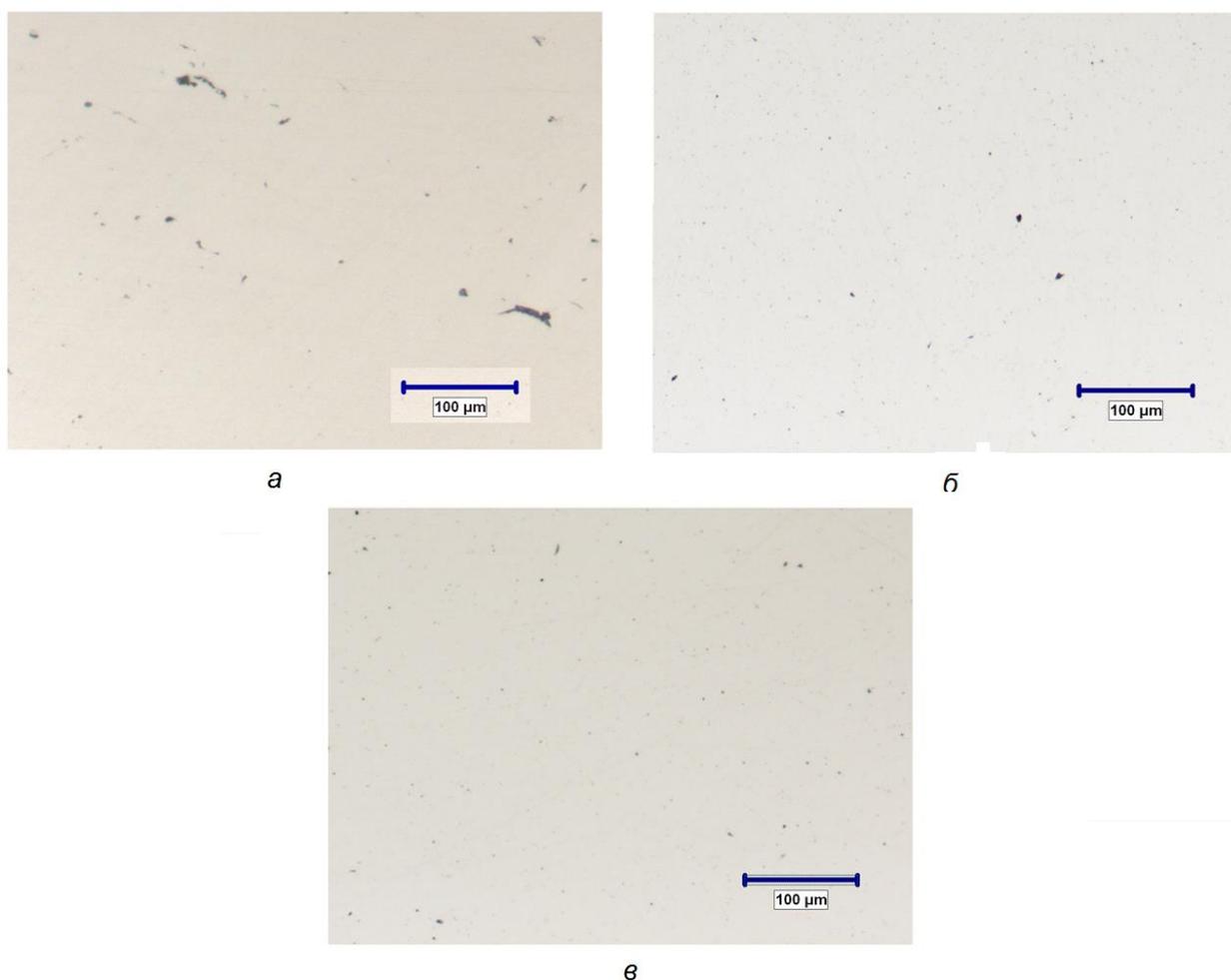


Рис. 3.9. Неметаллические включения металла шва, выполненного с использованием различных флюсов: *а* – флюс АН-42М; *б* – опытная партия №11, *в* – опытная партия 12

При сравнении химического состава металла шва, выполненного агломерированным флюсом опытных партий № 11 и 12, отмечается повышенная загрязненность примесными элементами серой и, в особенности, фосфором металла, выполненного с использованием флюса №11.

Это объясняется использованием при изготовлении флюса №11 титан-содержащего компонента сфенового концентрата (этот компонент является побочным продуктом при добыче апатитов [49]).

Данные рисунков 3.7-3.8 свидетельствуют о полном соответствии механических свойств при использовании опытных агломерированных флюсов требованиям нормативной документации. При этом отмечается избыточ-

ный запас прочностных характеристик как при комнатной, так и при повышенной температурах испытаний.

При использовании агломерированных флюсов обеих опытных партий обеспечивается значительно более высокий уровень ударной вязкости, в особенности при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это объясняется несколькими факторами.

Во-первых, в случае использования агломерированного флюса, структура представлена равномерно распределенным бейнитом (рис. 3.10), в случае плавленного – зернами бейнита, окруженными структурно-свободным ферритом.

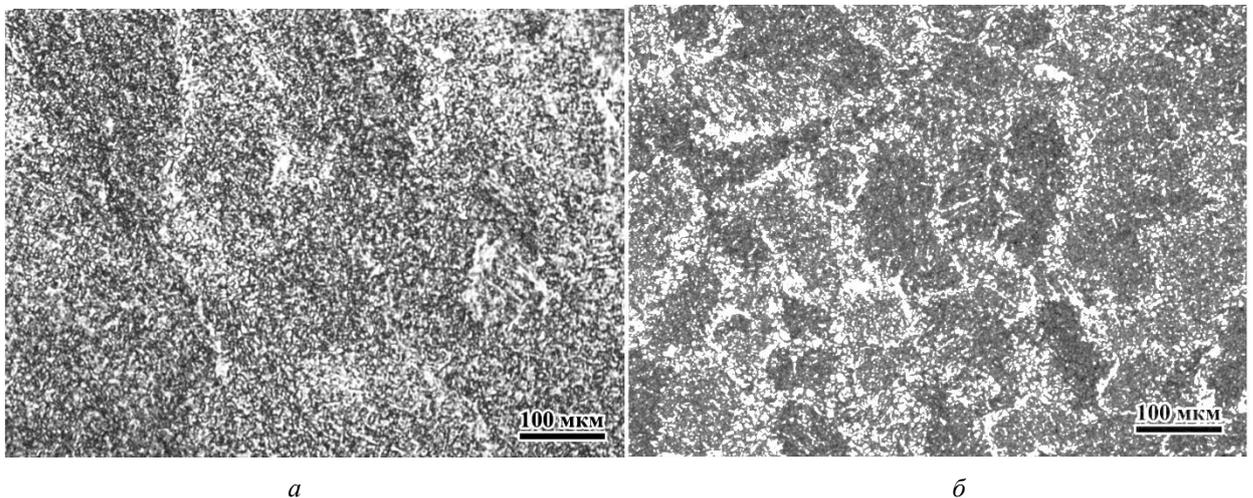


Рис. 3.10. Микроструктура металла шва, выполненного с использованием агломерированного флюса (а) и плавленного (б)

При разрушении образца на ударный изгиб, вследствие структурной неоднородности, происходит концентрация деформаций на менее прочных ферритных областях, тем самым обуславливая низкую ударную вязкость.

Во-вторых, металл шва, выполненный с использованием плавленного флюса, имеет значительно большее содержание кислорода (табл. 3.6) и, как отмечалось ранее, сильнее загрязнен неметаллическими включениями неблагоприятной формы (рис. 3.9), которые служат очагами зарождения трещины при разрушении образца на ударный изгиб.

Металл шва, выполненный с использованием флюса №11, обладает несколько большими прочностными характеристиками, меньшей пластичностью и ударной вязкостью, чем №12. Вероятно, это объясняется содержанием во флюсе №11 окиси титана в количестве 7%. По-видимому, содержание оксида титана во флюсе уже на таком уровне приводит к насыщению металла шва дисперсными включениями карбонитридов титана [70].

Таким образом, оптимальной с точки зрения обеспечения чистоты металла шва по примесным элементам и его механическим характеристикам, является использование шлаковой основы и компонентного состава агломерированного флюса опытной партии № 12. Возможным решением проблемы со стойкостью гранул флюса является замена компонента волластонит, имеющего низкую смачиваемость, на более технологичный компонент.

3.6. Исследование влияния химической активности флюса на содержание кислорода в металле шва

Зная коэффициенты активности агломерированных и плавящихся флюсов $A_{\text{ф}}$ и уровень кислорода в металле шва $[O]$, можно сопоставить полученные результаты с зависимостью, предложенной авторами [38]. Зависимость содержания кислорода в металле шва от коэффициента активности флюса, полученная по экспериментальным данным, а также зависимость, предложенная в работе [38], приведена на рис. 3.11.

Для плавящегося флюса АН-42М результаты зависимости содержания кислорода в металле шва от коэффициента активности согласуются с данными [38], приведенными на рис. 3.1 (сплошная линия). В то же время для агломерированных флюсов опытных партий значения кислорода в металле шва лежат значительно выше зависимости (3.4).

По-видимому, данное отклонение связано с тем, что для флюсов, обладающих столь малым коэффициентом активности, необходим учет некоего исходного содержания кислорода $[O]_{\text{исх}}$. Вероятно, при построении зависи-

мости содержания кислорода в металле шва от коэффициента активности плавляемых флюсов, обладающих высокой химической активностью, обуславливающей высокое содержание $[O]$ в металле шва, авторами [38] значение $[O]_{ИСХ}$ не учитывалось.

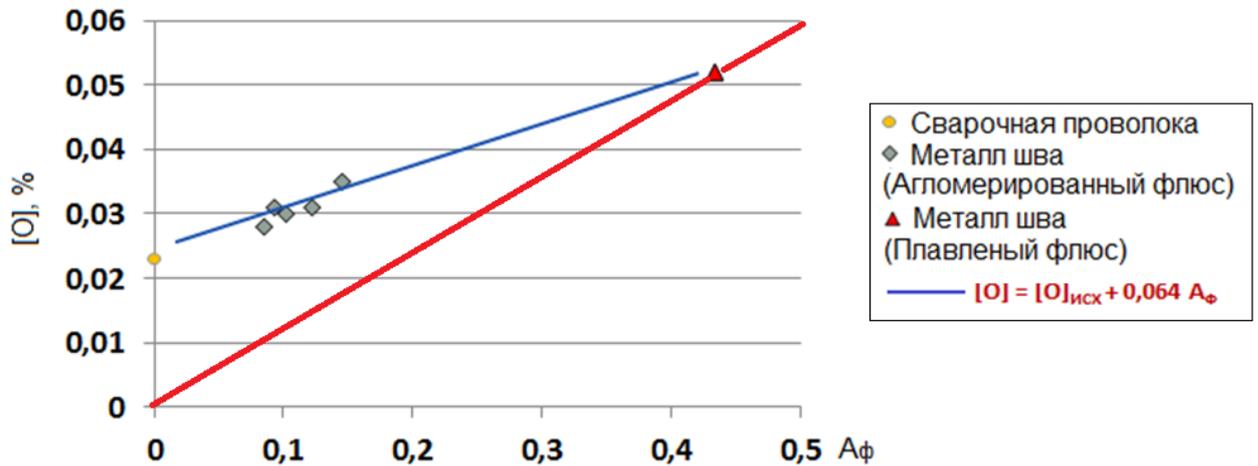


Рис. 3.11. Зависимость содержания кислорода в металле шва от коэффициента активности флюса

Для одно-двух-проходных швов $[O]_{ИСХ}$ может быть рассчитано по формуле:

$$[O]_{ИСХ} = (n[O]_{ОМ} + (100-n)[O]_{ПР})/100,$$

где $[O]_{ОМ}$ – содержание кислорода в основном металле, %;

$[O]_{ПР}$ – содержание кислорода в сварочной проволоке, %;

n – доля переплавленного основного металла в составе металла шва, зависящая от выбора конструктивных элементов сварного шва (типа разделки) и режимов сварки, %.

Для многопроходных сварных швов, с определенным допущением, в качестве $[O]_{ИСХ}$ может быть принято содержание кислорода в составе сварочной проволоки ($[O]_{ИСХ} = [O]_{ПР}$).

Таким образом, в общем виде зависимость содержания кислорода в металле шва от химической активности флюса имеет вид:

$$[O] = [O]_{ИСХ} + kA_\phi, \quad (3.7)$$

где k – коэффициент корреляции, %;

A_{Φ} – коэффициент химической активности флюса, определяемый по формуле (3.4).

Достоверность предложенной зависимости подтверждается при нанесении на график 3.11 значения содержания кислорода в сварочной проволоке Св-10ХМФТУ-А ($[O]_{\text{пр}} = [O]_{\text{исх}}$). Расположение всех точек описывается линейной зависимостью.

По полученным в данном исследовании результатам, зависимость содержания кислорода в металле шва от химической активности флюса (3.7) имеет вид:

$$[O] = [O]_{\text{исх}} + 0,064 A_{\Phi}. \quad (3.8)$$

Значение коэффициента корреляции $k=0,064$ % может быть скорректировано по итогам набора статистических данных испытаний агломерированных флюсов.

3.7. Обоснование выбора химической композиции синтетического компонента

Как установлено ранее, введение такого химического соединения как оксид кальция в состав агломерированного флюса является весьма проблематичной задачей, поскольку СаО-содержащие компоненты либо обладают недостаточной технологичностью (такого как волластонит), либо содержат высокое количество примесных элементов (такой как сфеновый концентрат).

Целесообразным представляется использование очищенного от примесных элементов переплавленного синтетического компонента, содержащего в своем составе оксид кальция в связанном виде.

В связи с тем, что плавленные флюсы, имеющие широкое распространение, не имеют в своем составе необходимого количества оксида кальция, возникла необходимость разработки состава синтетического компонента с заданными требованиями.

Попытки применения синтетических компонентов для изготовления сварочных материалов предпринимались и ранее. В работе [52] в состав агломерированного флюса вводились синтетические компоненты на основе окиси магния с добавками кремнезема, окиси алюминия и других соединений. При этом исследовалось содержание диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле в зависимости от содержания во флюсе синтетического компонента.

В работах [41, 44] в составах опытных агломерированных флюсов, предназначенных для сварки хладостойких сталей, использовались синтетические компоненты систем $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MnO}$ и $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (в составе последнего синтетического компонента содержание CaO было незначительным).

В работе [53] синтетический компонент на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ + добавки окислов церия и лантана был введен в состав покрытий сварочных электродов с целью исследования их служебных свойств.

Таким образом, к настоящему времени в научно-технической литературе данных о существовании синтетического компонента с высоким содержанием CaO не имеется. Разработка состава такого компонента является актуальной научной задачей.

С учетом имеющегося опыта и анализа результатов применения синтетических компонентов, были разработаны основные критерии выбора химического соединения на основе оксида кальция:

1. Высокое содержание CaO (не менее 45 %), что позволит минимизировать количество синтетического компонента в составе флюса по экономическим соображениям;
2. Наличие в составе синтетического компонента только химических соединений, присутствующих в шлаковой основе флюса;

3. Относительно невысокая температура плавления синтетического компонента, так как тугоплавкие частицы в процессе сварки могут застревать в кристаллизующемся металле сварного шва, образуя тем самым неметаллические включения;

4. Химическая стойкость (отсутствие возможности образования гидроксильных соединений при взаимодействии синтетического компонента с жидким стеклом).

Как известно, низкими температурами плавления обладают эвтектические соединения. Определить область эвтектики проще всего путем анализа диаграмм фазовых равновесий неметаллических систем.

Так как визуализировать удастся лишь тройные и двойные фазовые диаграммы, а наименьшей температурой плавления обладают тройные эвтектики, в данной работе проведен анализ тройных диаграмм неметаллических систем на основе CaO и следующих химических соединений, входящих в состав шлаковой основы флюса: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaF_2 .

При анализе тройных диаграмм применялась методика, разработанная Ю. Д. Брусницина [54].

Указанным выше критериям обладают следующие диаграммы фазового равновесия неметаллических систем: $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3+10\%\text{MgO}$; $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$; $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

По итогам анализа тройных фазовых диаграмм состояния шлаковых систем установлено, что максимальное количество CaO содержит тройная эвтектика системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис 3.12) следующего состава: 47 % CaO, 42 % SiO_2 , 11 % Al_2O_3 . Данному составу соответствует минерал геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si},\text{Al}]_2\text{O}_7$.

Данный минерал встречается в природе в виде контактового минерала в известняке, имеет непостоянный химический состав, однако может быть легко синтезирован искусственным путем [55].

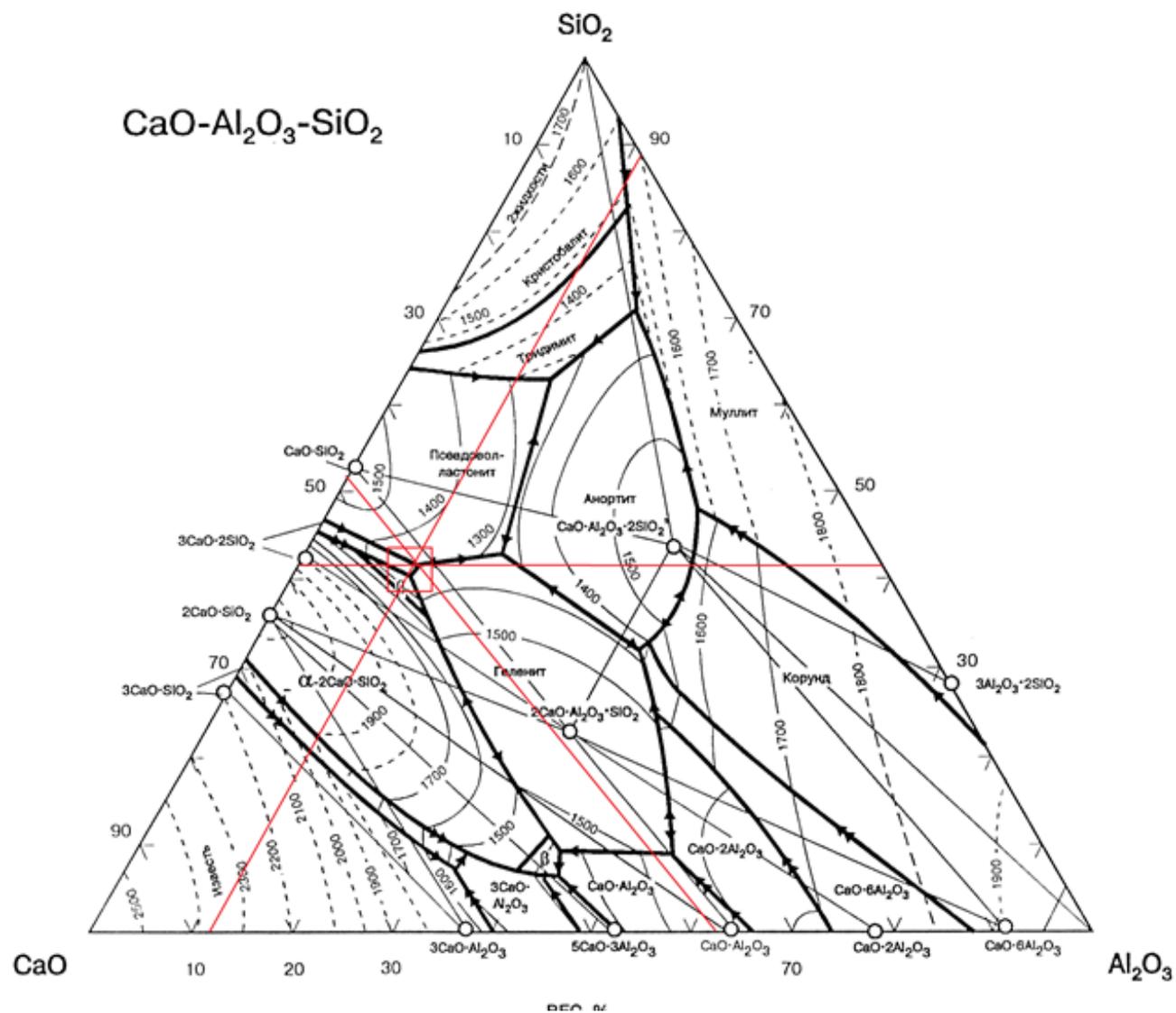


Рис. 3.12. Фазовая диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

Синтетический компонент данного химического состава изготовили на промышленном оборудовании по изготовлению плавящихся сварочных флюсов ООО «Ижорские сварочные материалы». При выплавке синтетического компонента данного состава использовались мрамор (CaCO_3), глинозем (Al_2O_3) и кварцевый песок (SiO_2). После выплавки в электрической флюсоплавильной печи произвели «мокрую» грануляцию, просушку и размол в шаровой мельнице до необходимого гранулометрического состава.

С использованием синтетического компонента разработанного состава изготовили сварочный флюс химического состава № 12 (табл. 3.4). В составе флюса волластонит полностью заменили синтетическим шлаком.

Для сравнительных испытаний сварочных флюсов с различными кальцийсодержащими компонентами (обеспечивающими расчетное содержание 7 % оксида кальция в составе флюса) выполнили пробы на содержание диффузионно-подвижного водорода по «спиртовой» методике, а также определили содержание примесных элементов серы и фосфора (рис. 3.13 – 3.14).

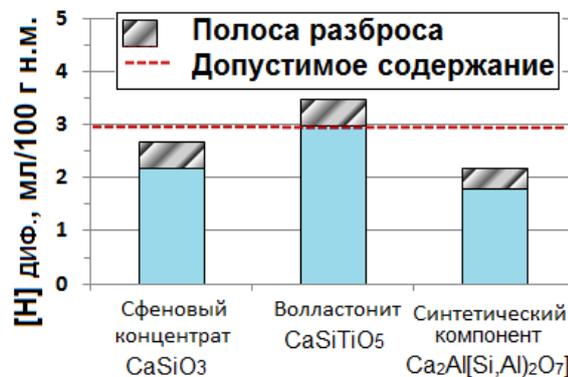


Рис. 3.13. Содержание диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле

Данные рис. 3.13 свидетельствуют о существенном снижении содержания диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле при замене волластонита синтетическим компонентом разработанного состава.

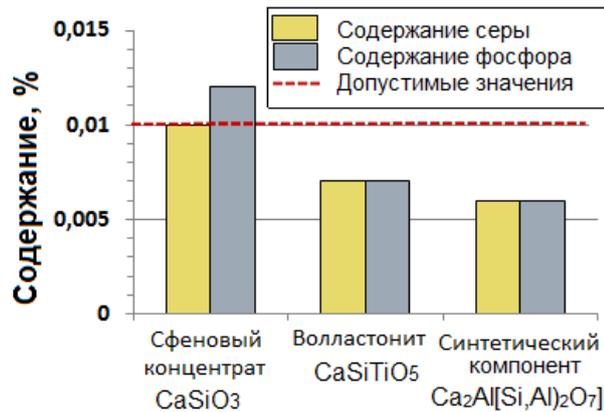


Рис. 3.14. Содержание примесных элементов в наплавленном металле

Также использование синтетического компонента в составе флюса позволило существенно снизить содержание примесных элементов (рис. 3.14), в особенности фосфора, в сравнении с использованием сфенового концентрата.

Таким образом, использование синтетического компонента геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si},\text{Al}]_2\text{O}_7$ в составе агломерированного флюса, в сравнении с традиционно используемыми кальцийсодержащими компонентами, такими как сфеновый концентрат и волластонит, позволило существенно повысить такие важнейшие характеристики флюса, как обеспечение низкого содержания диффузионно-подвижного водорода и чистоту по примесным элементам сере и фосфору.

3.8. Исследование влияния модифицирующих добавок в составе флюса на структуру и свойства металла шва

В работах [41, 42] показано, что наибольший эффект измельчения зерна металла шва достигается за счет взаимодействия жидкого металла с элементами-модификаторами в жидком шлаке. При этом авторами отмечается повышение ударной вязкости при низких температурах металла шва в состоянии после сварки путем формирования мелкозернистой структуры. Анализ научно-технической литературы показал, что наиболее эффективными такими добавками являются титан, бор, редкоземельные металлы (РЗМ).

Титан является активным карбидо- и нитридообразующим элементом и оказывает сильный модифицирующий эффект за счет измельчения аустенитного зерна при кристаллизации и подавления процессов рекристаллизации и роста зерна при многопроходной сварке. Титан также является сильным раскислителем, кроме того он способствует переводу сульфидных включений в глобулярную форму.

По данным работы [56] добавка 10 ppm титана в сварной шов углеродистой стали приводит к повышению содержания игольчатого феррита в структуре металла шва до 60 %.

Влияние содержания титана на прочность и критическую температуру хрупкости металла шва (состав, % по мас.: 0,12 C; 0,18 Si; 0,80 Mn; 2,25 Cr; 1,0 Mo; 0,07-0,13 V) по данным [57] приведено на рисунке 3.15.

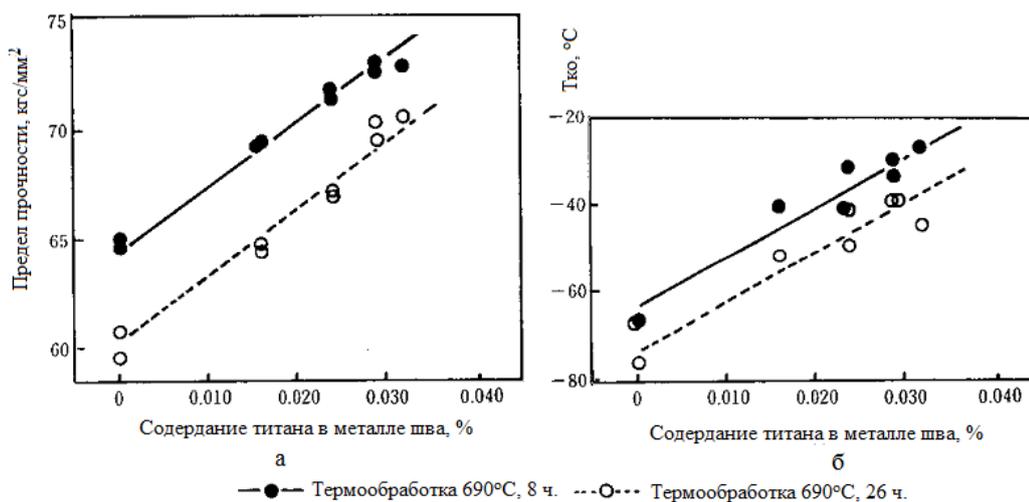


Рис. 3.15. Влияние титана на предел прочности (а) и критическую температуру хрупкости (б) металла шва

Наибольшее значение ударной вязкости обеспечивается при введении в состав металла шва 0,04-0,10 % титана.

Титан способствует выделению высокодисперсных карбонитридов, которые упрочняют матрицу, аналогично воздействию ниобия.

Ввиду высокой степени выгорания титана при сварке, представляется целесообразным введение данного элемента как в состав сварочной проволоки, так и в состав агломерированного флюса в виде ферросплава. Име-

ются сведения о положительном влиянии добавки до 1 % ферротитана на механические свойства металла шва хладостойких и высокопрочных сталей.

Бор образует с железом растворы внедрения и существенно улучшает прокаливаемость стали [58, 59]. При этом растворимость бора в железе очень мала ($<0,003$ % по масс.). Пик прокаливаемости достигается при его концентрации в стали от 3 до 15 ppm [60], при этом бор находится в твёрдом растворе.

При содержании бора более 30 ppm наблюдается отрицательный эффект, соединения бора выделяются на границах аустенитных зерен, что не только не улучшает прокаливаемость, но и приводит к охрупчиванию стали. Для предотвращения образования оксидов и нитридов бора, способствующих его выведению из твёрдого раствора, в сталь необходимо введение сильных раскислителей и нитридообразующих элементов, таких как титан, алюминий, цирконий [61—64]. По данным работы [65], наибольшие показатели ударной вязкости и наиболее благоприятную структуру металла шва низколегированной стали удалось получить при содержании в нем бора на уровне 40-45 ppm и титана уровне 400 -500 ppm. Причём введение бора и титана по отдельности оказало незначительный эффект.

По имеющимся сведениям [66], введение бора также способствует образованию трещин повторного нагрева при сварке сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$.

Следует отметить, что введение данного элемента в состав сварочной проволоки вызывает определенные трудности с точки зрения технологического процесса выплавки, в особенности когда дело касается особоочистой по примесным элементам стали, к коей относится сварочная проволока для рассматриваемых областей применения. Борсодержащая сталь загрязняет футеровку печи. По этой причине будет исследовано влияние добавки бора в состав агломерированного флюса на механические свойства металла шва.

Введение в сталь **редкоземельных металлов (РЗМ)** в количестве 0,10-0,25 % способствует измельчению аустенитного зерна, уменьшению количества и увеличению дисперсности неметаллических включений, а также

их сфероидизации [67-69]. Отмечается некоторое увеличение прокаливаемости стали за счет вытеснения углерода к границам зерен и повышения устойчивости аустенита. Структура металла шва становится более дисперсной и гомогенной [68]. При увеличении содержания РЗМ сверх 0,4 % отмечается увеличение количества и размера неметаллических включений, а также избыточных фаз на границах зерен.

В работе [52] также было отмечено снижение содержания диффузионно-подвижного водорода в металле шва и повышении в нем содержания остаточного водорода при введении до 4-х % комплексной лигатуры РЗМ в состав агломерированного флюса.

Таким образом, имеется большое количество зачастую противоречивых сведений о влиянии элементов-модификаторов, таких как титан, бор и РЗМ на те или иные характеристики металла шва (при их введении в различные сварочные материалы) или основного металла. Однако сведений, касающихся добавок этих элементов в состав агломерированного флюса при сварке Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей, в научно-технической литературе не имеется. Исследование изменения механических характеристик металла шва при добавке в состав агломерированного флюса таких компонентов представляет большой научный интерес.

Для исследования влияния модифицирующих добавок в составе агломерированного флюса на структуру и свойства металла шва изготовили опытные партии флюса, имеющие компонентный состав, аналогичный составу флюса опытной партии № 12. В эти флюсы ввели добавки следующих металлических компонентов: ферротитан, ферробор и лигатура РЗМ. Марки и нормативные документы на поставку, а также химический состав данных компонентов приведен в таблице 3.7. Количество вводимых модификаторов в состав флюса каждой партии приведено в таблице 3.12.

Испытания показали, что введение металлических добавок в указанных пределах не привело к изменению сварочно-технологических свойств агломерированного флюса.

Т а б л и ц а 3.12 – Содержание металлических компонентов в составе агломерированного флюса опытных партий

№ партии флюса	Содержание компонента в составе флюса, %				
	Марганец металлический	Ферросилиций	Ферротитан	Ферробор	РЗМ
12 (0)	2,0	0,3	-	-	-
13 (Т1)			0,5	-	-
14 (Т2)			1,0	-	-
15 (Б)			0,5	0,2	-
16 (Р1)			-	-	0,1
17 (Р2)			-	-	0,5

Результаты определения химического состава металла шва, выполненного флюсами опытных партий в сочетании со сварочной проволокой марки Св-10ХМФТУ-А, приведены в таблице 3.11. Результаты определения механических свойств при испытании на растяжение и ударной вязкости приведены на рис. 3.7 и 3.8 соответственно.

Микроструктура металла шва приведена на рис. 3.16.

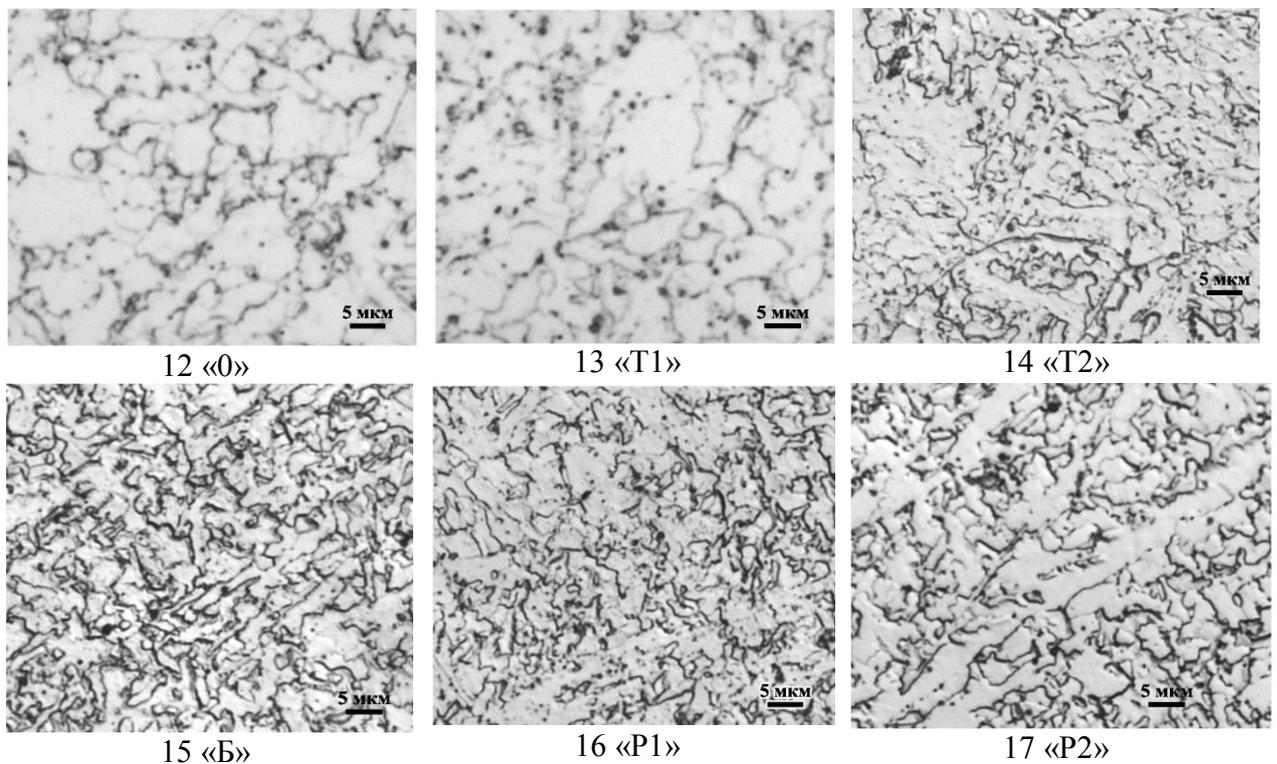


Рис. 3.16. Микроструктура металла шва (x1000)

Как свидетельствуют данные таблицы 3.11, введение компонентов-модификаторов в состав агломерированного флюса существенно не отразилось на изменении содержания основных легирующих элементов металла шва.

Введение компонентов-модификаторов, в особенности лигатуры РЗМ и ферротитана, привело к некоторому снижению содержания кислорода в металле шва. При этом наиболее эффективным раскислителем является лигатура РЗМ (рис. 3.17).

Введение во флюс ферротитана в количестве 0,5 % позволило существенно повысить уровень ударной вязкости металла шва при температуре испытания до минус 20 °С за счет повышения содержания в структуре металла шва высокодисперсных карбидов (рис. 3.8). Дальнейший рост количества карбидов с увеличением содержания ферротитана во флюсе до 1 % приводит к незначительному повышению прочности и снижению уровня ударной вязкости (рис. 3.18), что не согласуется с результатами работы [57] (рис. 3.15).

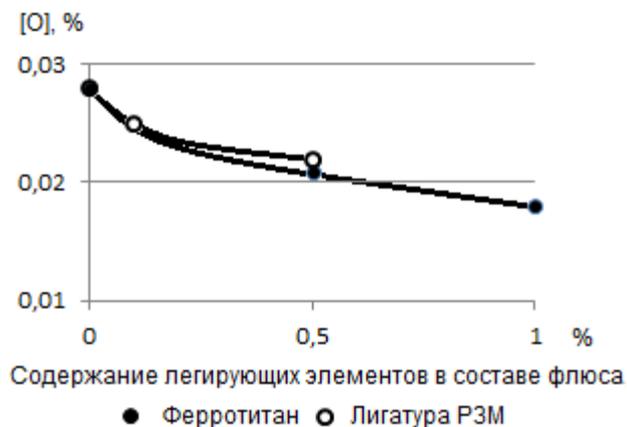


Рис. 3.17. Зависимость содержания кислорода в металле шва от содержания ферротитана и лигатуры РЗМ в составе флюса

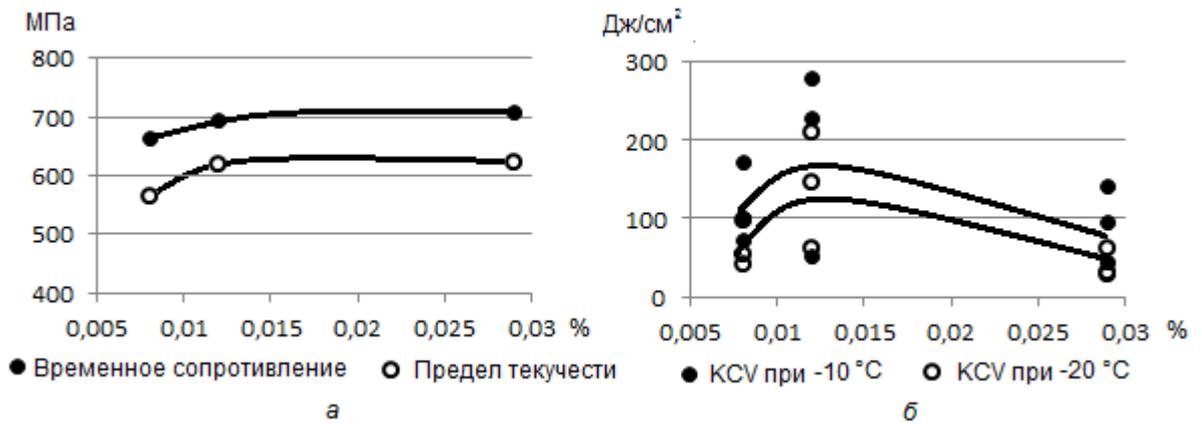


Рис. 3.18. Зависимость прочностных свойств (а) и ударной вязкости (б) металла шва от содержания титана в составе флюса

Добавка ферробора в состав флюса привела к повышению прочностных свойств и снижению ударной вязкости, что не согласуется с данными [61-65]. Вероятно, 0,0011 % бора для сварных швов данной химической композиции является избыточными. Ввести в состав металла шва меньшее количество ферробора через агломерированный флюс представляет большую трудность, так как для этого необходимо выплавить специальную лигатуру с пониженным содержанием в ней бора.

Введение в состав флюса 0,1 % лигатуры РЗМ привело к некоторому повышению значения ударной вязкости. При повышении содержания лигатуры РЗМ до 0,5 % происходит повышение прочностных свойств и снижение пластичности и ударной вязкости металла шва, что объясняется образованием избыточных фаз на границах зерен [67].

Таким образом, наилучшее сочетание прочностных, пластических характеристик металла шва и его ударной вязкости обеспечивает введение в состав флюса модифицирующей добавки ферротитана в количестве 0,5 % [70].

При изготовлении опытных партий флюса установлено, что наиболее равномерное распределение металлических компонентов по всему составу флюса удается обеспечить в случае предварительного перемешивания металлических компонентов между собой с последующим их введением в состав флюса вместе с жидким стеклом. Таким образом, перемешанные металлические ком-

поненты в установленном по итогам исследования количестве представляют из себя комплексную лигатуру состава: 71 % Mn, 16 % Fe, 7 % Ti, 6 % Si.

Таким образом, на основании проведенных исследований, разработан состав низкоактивного агломерированного флюса, имеющий шлаковую основу $MgO - Al_2O_3 - CaF_2 - SiO_2 - CaO$, содержащего в своем составе 15 % синтетического компонента разработанного состава, а также добавку 2,8 % комплексной лигатуры разработанного состава. Данному флюсу присвоена марка 48АФ-71.

Следует отметить, что во всех случаях добавки элементов-модификаторов отмечается избыточные прочностные свойства металла шва при температурах испытания как $+20\text{ }^{\circ}C$ так и $+350\text{ }^{\circ}C$.

В связи с этим, для существенного понижения температуры хрупко-вязкого перехода при использовании агломерированного флюса разработанного состава следует либо увеличить температуру термообработки (что влечет за собой пересмотр технологической цепочки изготовления корпуса ВВЭР с возможным снижением уровня свойств основного металла), либо оптимизировать состав сварочной проволоки. На следующем этапе данной работы приведено исследование влияния легирующих элементов в составе сварочной проволоки на механические характеристики металла шва при сварке с применением агломерированного флюса 48АФ-71.

3.9. Исследование неметаллических включений металла шва

Исследования неметаллических включений металла шва, выполненного с использованием агломерированного флюса 48АФ-71, провели методом просвечивающей электронной микроскопии на тонких фольгах.

Как показано выше, оптической металлографией выявлены точечные оксидные включения 0,5 балла.

Изображения типичных неметаллических включений, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, приведены на рис. 3.19.

Средний химический состав выявленных включений приведен в табл. 3.13.

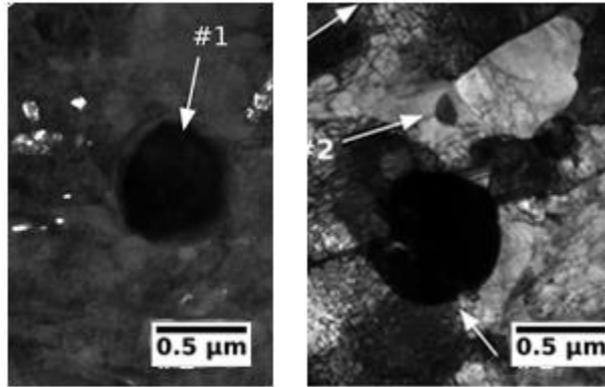


Рис. 3.19. Неметаллические включения металла шва

Т а б л и ц а – 3.13. Средний элементный состав неметаллических включений металла шва

Содержание элементов, ат. %										
O	Mg	Al	Si	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo
51,50	0,61	5,87	7,07	0,35	4,98	1,06	1,28	12,66	0,06	0,04

Данные рис. 3.13 свидетельствуют о том, что присутствующие неметаллические включения обладают глобулярной формой, которая является наиболее благоприятной с точки зрения ударной вязкости металла шва.

Элементный состав частиц неметаллических включений показывает, что природой их образования служит окисление металлических элементов, входящих в состав агломерированного флюса: Mn, Si, Al, Ti. Малая доля элементов, входящих в состав сварочной проволоки Св-10ХМФТУ-А, таких как Cr, Mo, V, свидетельствует о низкой окислительной способности агломерированного флюса выбранного состава. Это косвенно свидетельствует о правильности выбора добавки металлических компонентов в составе агломерированного флюса разработанного состава.

Выводы по главе 3

1. Установлено, что флюс для сварки Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей должен обладать минимальной химической активностью для обеспечения наибольшей чистоты металла шва по неметаллическим включениям и, следовательно, наибольшей ударной вязкости. Установлено, что минимальному значению коэффициента активности A_{Φ} при сохранении высоких сварочно-технологических характеристик соответствует флюс с шлаковой основой MgO- Al₂O₃-CaF₂-SiO₂-CaO ($A_{\Phi}=0,085$).

2. На основе анализа отечественной сырьевой базы выбраны компоненты для изготовления агломерированных флюсов. Установлено, что для обеспечения высокой чистоты металла шва по примесным элементам необходим селективный отбор партий компонентов, в особенности это касается ферросплавов.

3. Выполненные исследования сварочно-технологических характеристик опытных партий агломерированного флюса, а также химического состава и механических характеристик металла шва, показали необходимость введения порядка 7 % оксида кальция в агломерированный флюс в составе синтетического компонента, повышающего чистоту металла шва по примесным элементам и снижающего уровень диффузионно-подвижного водорода.

4. Исследования тройных фазовых диаграмм состояния неметаллических систем позволило выбрать химическую основу синтетического компонента: им оказалось соединение геленит Ca₂Al[Si,Al]₂O₇. Экспериментальные исследования показали существенное снижение содержания диффузионно-подвижного водорода и примесных элементов в наплавленном металле при замене волластонита и сфенового концентрата на синтетический компонента разработанного состава.

5. На основе полученных результатов установлена зависимость содержания кислорода в металле шва от коэффициента химической активности флюса: $[O] = [O]_{\text{ИСХ}} + 0,064 A_{\Phi}$. Данная зависимость учитывает содержание

кислорода в составе сварочной проволоки и свариваемого основного металла.

6. Исследования влияния добавок раскислителей и модификаторов в состав флюса на химический состав, механические характеристики и структуру металла шва позволили установить оптимальный состав и количество вводимой в состав агломерированного флюса металлической добавки. Данному составу соответствует 71 % Mn, 16 % Fe, 7 % Ti, 6 % Si. Введение данной металлической добавки в состав флюса в количестве 2,8 % (сверх 100 %) обеспечивает сочетание высоких прочностных, пластических и вязких характеристик металла шва.

7. На основании проведенных исследований, разработан состав низкоактивного агломерированного флюса, имеющий шлаковую основу $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$, содержащего в своем составе 15 % синтетического компонента разработанного состава, а также добавку 2,8 % комплексной лигатуры разработанного состава. Данному флюсу присвоена марка 48АФ-71.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ СВАРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ШВА, ВЫПОЛНЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ АГЛОМЕРИРОВАННОГО ФЛЮСА

4.1. Обоснование выбора диапазона варьирования содержания легирующих элементов в составе проволоки для сварки Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей

Как установлено ранее, металл шва, выполненный с применением Cr-Mo-V сварочной проволоки марки Св-10ХМФТУ-А в сочетании с разработанным агломерированным флюсом 48АФ-71, обеспечивает избыточный уровень прочностных свойств как при комнатной, так и при повышенной температуре испытаний. Хотя, в сравнении с применением плавного флюса АН-42М, и удалось достичь существенных преимуществ по ударной вязкости, ее уровень по прежнему недостаточен. Данный факт объясняется недостаточностью термической обработки металла шва при существующем режиме технологических отпусков ($LMP=19,87$).

Отсутствие возможности изменения режима послесварочного отпуска из-за изменения всей технологической цепочки изготовления корпуса реактора с риском получения разупрочненного основного металла обуславливает необходимость оптимизации содержания легирующих компонентов в составе сварочной проволоки.

Ниже приведен анализ опыта, накопленного специалистами ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» за длительный период изготовления оборудования из теплоустойчивых сталей, а также анализ опубликованных данных отечественных и мировых исследований, касающихся влияния легирующих элементов на механические характеристики металла шва Cr-Mo-V сталей. На основе приведенного анализа будут определены границы диапазонов содержания легирующих элементов которые будут исследованы.

Углерод в аустенизированном состоянии находится в твёрдом растворе и выделяется в виде карбидов при кристаллизации металла шва и последующем отпуске. Чем выше содержание углерода, тем больше объёмная доля карбидной фазы в стали. С одной стороны углерод требует повышенных температур аустенизации для растворения карбидов и снижает свариваемость, с другой, являясь активным раскислителем, углерод существенно снижает содержание кислорода, тем самым повышая вязкость металла шва. На рис. 4.1, по данным работы [57], приведено влияние содержания углерода в составе ванадийсодержащего и безванадиевого сварного шва на содержание в нем кислорода и его критическую температуру хрупкости. Содержание остальных легирующих элементов, % масс.: 0,20 Si; 0,70 Mn; 0,007 P; 0,005 S; 2,30 Cr; 1,0 Mo; после сварки проведен отпуск при температуре 690°C в течение 26 часов.

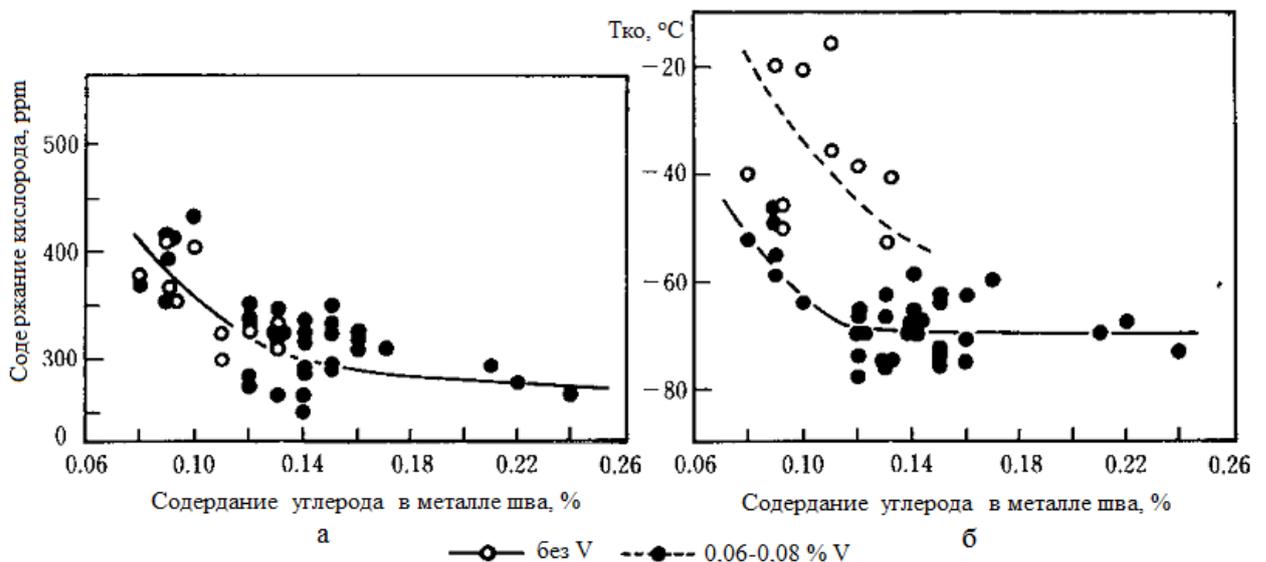


Рис. 4.1. Влияние углерода на содержание кислорода (а) и критическую температуру хрупкости (б) металла шва

Повышение содержания углерода до 0,15 % приводит к существенному снижению содержания в металле шва кислорода и понижению его критической температуры хрупкости. Дальнейшее повышение содержания углерода до 0,25 % не сказывается на изменении содержания кислорода и значении $T_{к0}$.

Кроме того повышение содержания углерода может привести к риску образования пористости и холодных трещин.

Принимая во внимание статистические данные, накопленные за многолетний опыт сварки корпусов стационарных и транспортных ВВЭР, оптимальный уровень содержания углерода в металле шва составляет 0,08 – 0,12 %. С учетом высокой склонности углерода к выгоранию при сварке, в составе сварочной проволоки его содержание должно быть в пределах 0,14-0,16 %. Опыт промышленного изготовления низколегированных сварочных проволок показал возможность металлургических заводов обеспечить содержание углерода в столь узком диапазоне.

Хром упрочняет твёрдый раствор, является эффективным карбидообразующим элементом и улучшает прокаливаемость стали [71]. На рисунке 4.2, по неопубликованным данным исследований ЦНИИ «Прометей» 50-х годов, показано влияние хрома на механические свойства металла сварных швов, выполненных сварочной проволокой марки Св-10ХМФТ (с варьируемым содержанием хрома) в сочетании с флюсом марки АН-42 после проведения высокого отпуска.

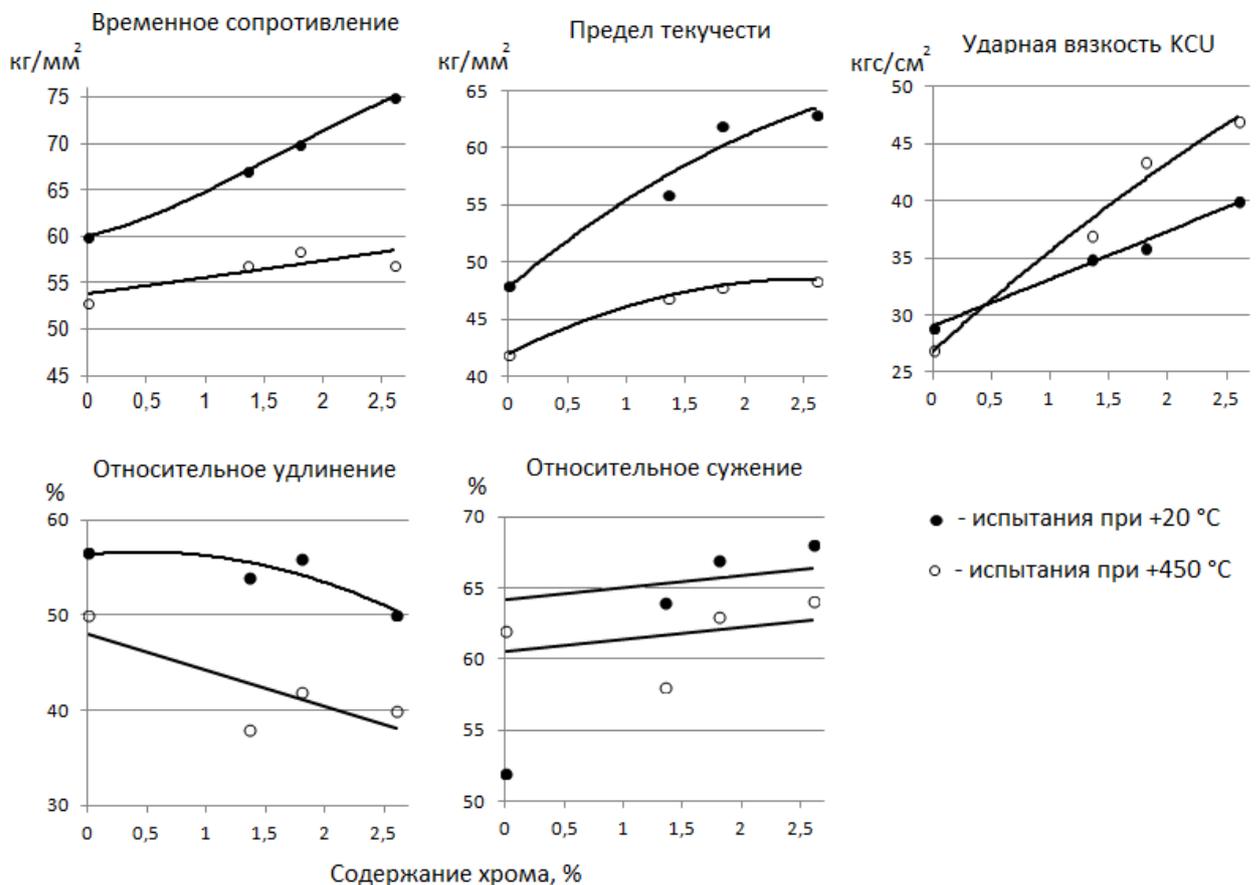


Рис. 4.2. Зависимость механических свойств металла шва от содержания хрома

В общем случае, при увеличении содержания хрома до 2,5 %, ударная вязкость металла сварного шва неуклонно возрастает, тогда как прочностные и пластические характеристики имеют максимум при $\approx 2,0\%$ хрома.

В сварных швах РГКН, по требованиям кода ASME [35], содержание данного элемента должно находиться на уровне его содержания в составе стали – от 2,0 до 2,6 %, что связано с необходимостью обеспечения стойкости к водородной коррозии. В реакторах типа ВВЭР условия для водородной коррозии отсутствуют, поэтому для получения необходимого сочетания механических свойств, содержание хрома может быть несколько снижено. В данной работе представляет интерес исследование содержания хрома в металле шва в диапазоне 1,7-1,8 %, для чего в составе сварочной проволоки (с учетом активного выгорания этого элемента) должно содержаться 1,8-1,9 % хрома.

Молибден является элементом-стабилизатором феррита, при его содержании в стали до 0,8 % является эффективным упрочнителем твёрдого раствора [71], причем при содержании до 0,6 % также положительно влияет на пластические характеристики низколегированных сталей.

Молибден также присутствует в карбидах, тем самым, повышая теплоустойчивость стали. По данным работы [98], повышение содержание Мо в Cr-Mo-V стали в процессе эксплуатации приводит к карбидному превращению $Me_3C \rightarrow Me_2C$.

Кроме того молибден повышает стойкость металла шва к тепловой и отпускной хрупкости.

На рисунке 4.3, по неопубликованным данным исследований ЦНИИ «Прометей», приведены данные исследований влияния молибдена на механические свойства металла сварных швов, выполненных сварочной проволокой марки Св-10ХМФТ (с варьируемым содержанием молибдена) в сочетании с флюсом марки АН-42 после проведения высокого отпуска.

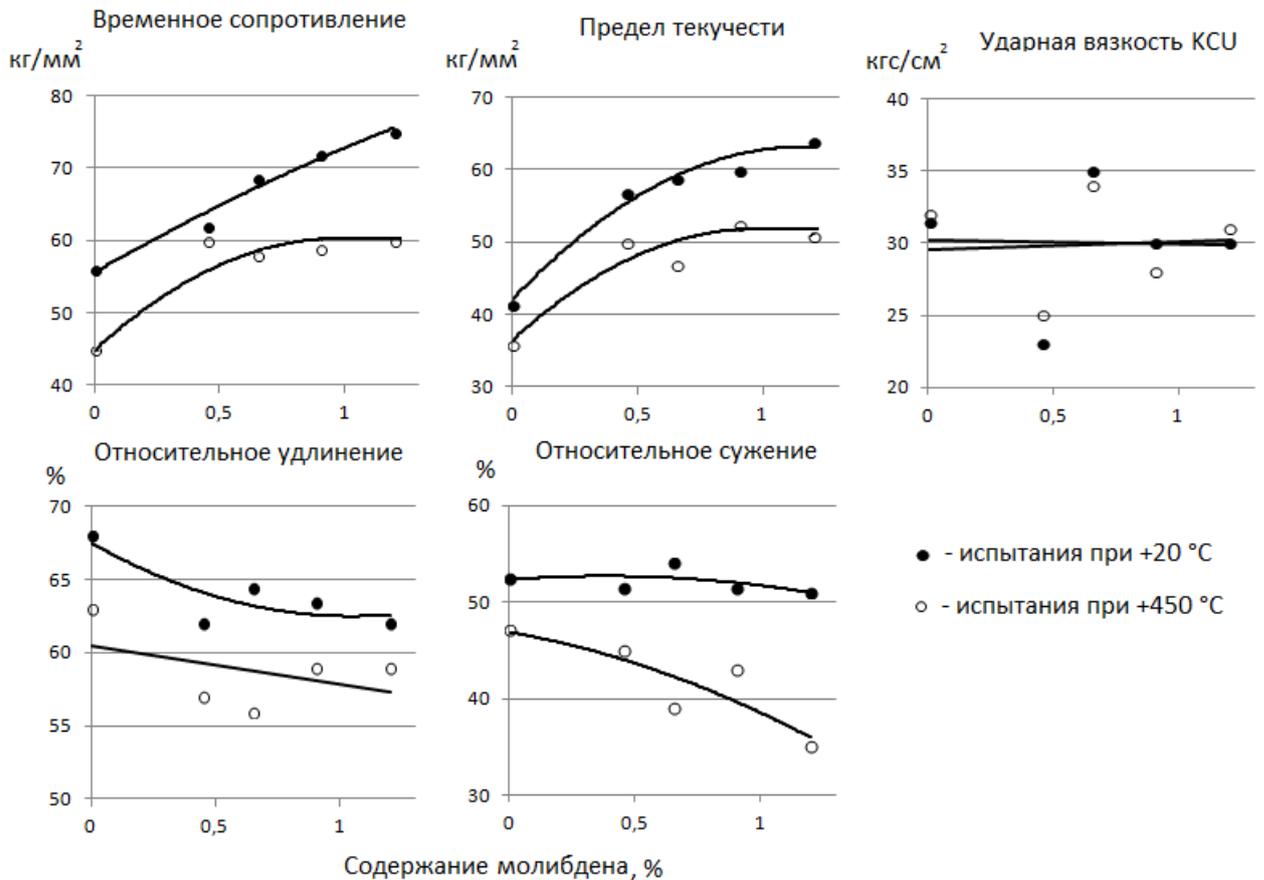


Рис. 4.3. Зависимость механических свойства металла шва от содержания в нем молибдена

Максимальный уровень ударной вязкости металла шва обеспечивается в широком пределе содержания молибдена: от 0,6 % до 1,2 %.

Таким образом, данные о влиянии молибдена в интервале 0,6-1 % на различные механические свойства противоречивы. В данной работе представляет интерес исследование влияния содержания молибдена в диапазоне 0,6-1,0 % на механические свойства металла шва корпусов ВВЭР и РГКН.

Ванадий в Cr-Mo-V сталях присутствует, в основном, в виде карбонитридов V(C,N) или карбидов типа V₃C₄ или Me₂₃C₆, а также в твёрдом растворе.

На рисунке 4.4 по данным [57] приведено влияние ванадия на прочностные свойства и критическую температуру хрупкости металла шва (химический состав металла шва, % по масс.: 0,12 C; 0,18 Si; 0,80 Mn; 0,007 P; 0,005 S; 2,25 Cr; 1,0 Mo).

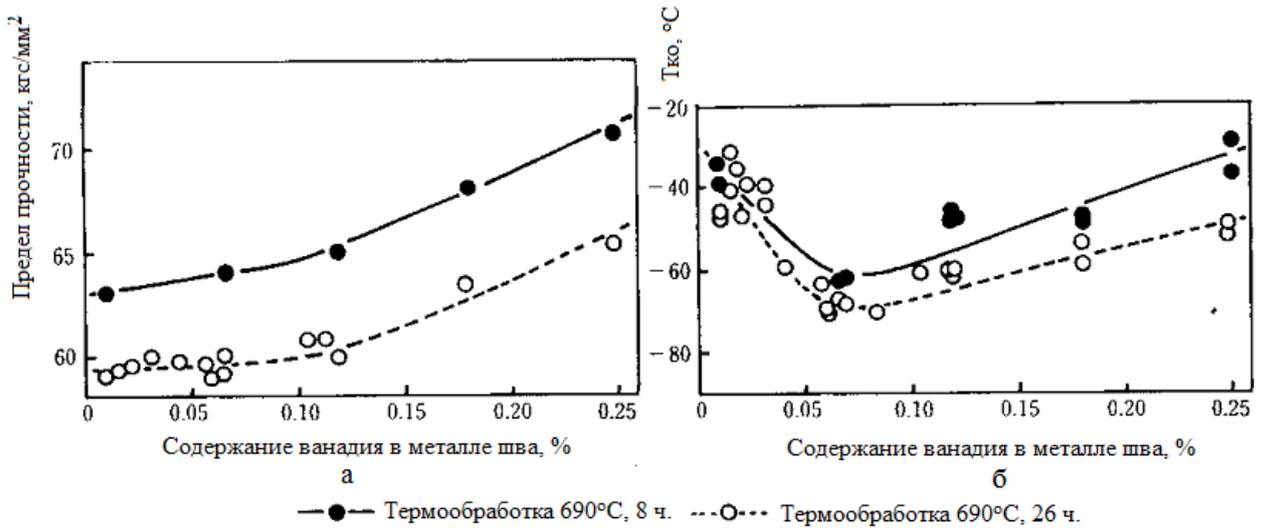


Рис. 4.4. Влияние содержания ванадия на предел прочности (а) и критическую температуру хрупкости (б) металла шва

Ванадий упрочняет металл за счёт выделения мелкодисперсных карбидных фаз. Вязкость металла шва существенно повышается при содержании ванадия 0,04 – 0,12% [57].

В этом диапазоне концентраций введение ванадия незначительно повышает прочностные характеристики металла шва при существенном снижении температуры хрупкого-вязко перехода. Увеличение содержания ванадия более 0,12% приводит к явно выраженному эффекту дисперсионного твердения, при этом происходит плавное увеличение прочности и температуры хрупкого-вязко перехода. В интервале концентрации ванадия 0,15 -0,25% металл шва обладает достаточно высокой прочностью при приемлемом уровне вязкости.

Также введение добавки ванадия в состав Cr-Mo металла шва существенно повышает его длительную прочность (рис. 3.5), что актуально для швов корпусов РГКН, к которым предъявляют данные требования [15].

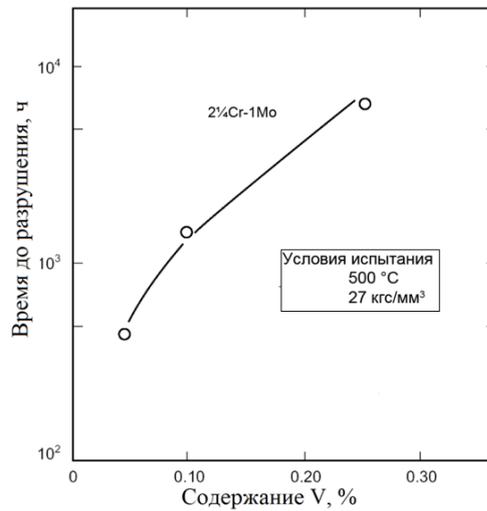


Рис. 4.5. Влияние содержания ванадия на длительную прочность

Данные рис. 4.5 свидетельствуют о существенном повышении длительной прочности металла шва при введении в него до 0,30 % ванадия.

Добавка ванадия также повышает устойчивость основного металла и металла шва к водородному охрупчиванию за счет образования в нем высокодисперсных стабильных карбидов, которые, связывая углерод, препятствуют образованию в стали метана [15]. Данное обстоятельство играет важную роль при эксплуатации оборудования в водород-содержащей среде, такого как РГКН.

Исследования [15, 72, 73] показали, что добавка ванадия повышает стойкость антикоррозионной наплавки в водород-содержащей среде против отслаивания по причине сниженной коэффициента диффузии водорода.

Однако добавка ванадия также существенно повышает отпускостойчивость стали, что требует повышения температуры термообработки. На рис. 4.6, по данным работы [74], приведены температурные зависимости работы удара Cr-Mo и Cr-Mo-V металла шва, после проведения отпуска при различной температуре.

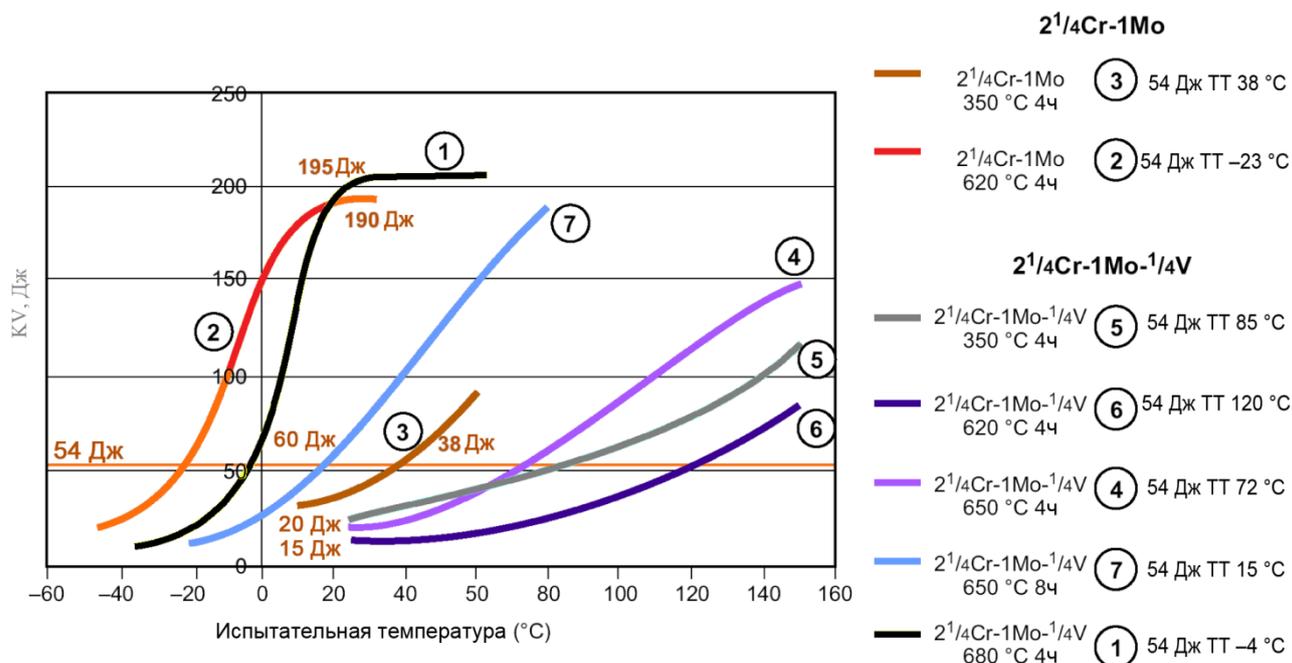


Рис. 4.6. Температурная зависимость работы удара Cr-Мо и Cr-Мо-V металла шва при различной температуре послесварочного отпуска

После термоотдыха при температуре 350 °C температура, при которой работа удара составляет 54 Дж, для Cr-Мо-металла шва составляет 38 °C, тогда как для Cr-Мо-V-металла шва 85 °C. При температуре промежуточного отпуска 620 °C, работа удара Cr-Мо металла шва превышает значения 54 Дж уже при температуре -23 °C, Cr-Мо-V металла шва 120 °C, что свидетельствует о явной недостаточности температуры отпуска.

В работах Г. Д. Пигровой [97-99] проведено детальное исследование перераспределения карбидной фазы в процессе эксплуатации (на базе до 220 000 ч) Cr-Мо и Cr-Мо-V теплоустойчивых сталей. Исследования проведены как для «низкотемпературной» области эксплуатации 250-300 °C (характерной для оборудования ВВЭР), так и для интервала более высоких температур, характерных для оборудования РГКН. Отмечено отсутствие изменения фазового состава карбидов во всем обозримом интервале «низкотемпературной» области, как для ванадийсодержащей, так и безванадиевой стали. В то же время в температурной области 520-560 °C наблюдалось активное перераспределение карбидов по механизму:



Таким образом, в сварных швах корпусов ВВЭР с температурой эксплуатации, не превышающей 350 °С, введение ванадия ввиду повышения отпускоустойчивости может быть нецелесообразно. Для швов РГКН с целью обеспечения длительной прочности, необходимо введения ванадия в металл шва в количестве 0,19-0,23 %, для чего в составе сварочной проволоки (с учетом выгорания при сварке) должно содержаться 0,20-0,25 % этого элемента.

Никель образует непрерывный ряд твердых растворов в железе. По данным [71], повышение содержания никеля в Cr-Mo стали с 0,63 % до 3,62 % привело к существенному снижению критической температуры хрупкости.

Проведенные в 70-80-х годах исследования изменения механических свойств низколегированных сталей [74-78], а также их сварных соединений [79] под воздействием нейтронного облучения показали отрицательное влияние никеля как в основном металле, так и металле шва на стойкость против радиационного охрупчивания. Как утверждают авторы работы [80], повышение критической температуры хрупкости вследствие нейтронного облучения с увеличением содержания никеля связано с образованием в процессе облучения обогащённых никелем и марганцем кластеров и увеличения за их счет упрочнения, а, следовательно, и охрупчивания материала.

В работе [81] также отмечено существенное повышение критической температуры хрупкости для металла шва стали 15X2НМФА с содержанием никеля >1,5 %, вследствие термического охрупчивания по сегрегационному механизму. При этом в металле шва с содержанием никеля <1,3 %, наблюдается процесс «карбидного» старения (выпадение и последующая коагуляция карбидов), при котором при длительных выдержках сдвиг критической температуры хрупкости практически отсутствует [81].

На рис. 4.8 по данным исследований Ю. И. Шкатова [74] Приведена зависимость изменения критической температуры хрупкости металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-08ХГНМТА в сочетании с

флюсом НФ-18, от содержания в нем никеля. Снижение содержания никеля с 1,2 % до 0,7 % привело к уменьшению сдвига критической температуры хрупкости вследствие нейтронного облучения более чем на 10 °С.

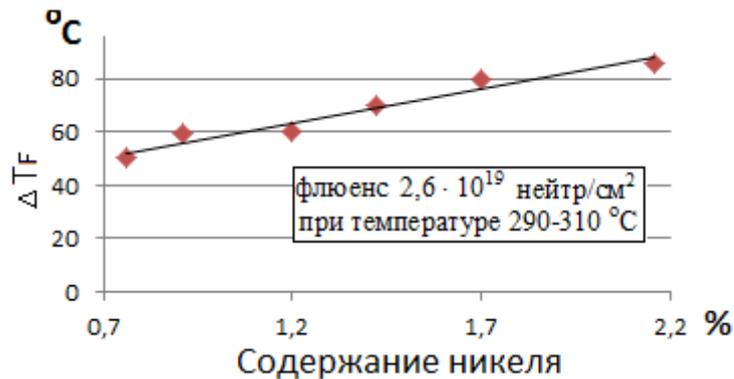


Рис. 4.8. Влияние содержания никеля на изменение T_F металла шва под воздействием нейтронного облучения

В данной работе вызывает интерес исследование зависимости механических свойств металла шва корпусов ВВЭР от введения в него никеля в количестве до 1,2 %. Как показано выше, дальнейшее увеличение его содержания приведет к существенному снижению стойкости металла шва к радиационному охрупчиванию.

С учетом малой склонности данного элемента к выгоранию при сварке, корректировка содержания никеля в составе сварочной проволоки относительно его содержания в металле шва, не требуется.

В металле сварных швов конструкций из теплоустойчивых сталей, работающих при температурах выше 350 °С, никель способствует снижению его длительной прочности [19]. Поэтому содержание никеля в составе металла шва нефтехимических реакторов должно быть ограничено на уровне примеси.

Марганец вводят как раскислитель практически во все сварочные материалы, используемые для дуговой сварки сталей всех структурных классов. Проведенные ЦНИИ КМ «Прометей» и другими отечественными и зарубежными организациями исследования однозначно свидетельствуют о положительном влиянии добавки до 1,2 % данного элемента на прочность и ударную вязкость металла сварных швов низколегированных сталей.

По сведениям авторов [81], марганец в количестве более 1,2 % отрицательно влияет на стойкость стали к радиационному охрупчиванию. По этой причине оптимальным будет введение в металл шва корпусов как ВВЭР, так и РГКН, марганца в количестве 0,8-1,2 %.

С учетом практически полного отсутствия выгорания данного элемента при сварке за счет введения добавки металлического марганца в состав агломерированного флюса, состав сварочной проволоки должен содержать такое же количество марганца.

Влияние **кремния** на содержание кислорода и критическую температуру хрупкости металла шва типа «хролой», по данным [57], приведено на рис. 4.9.

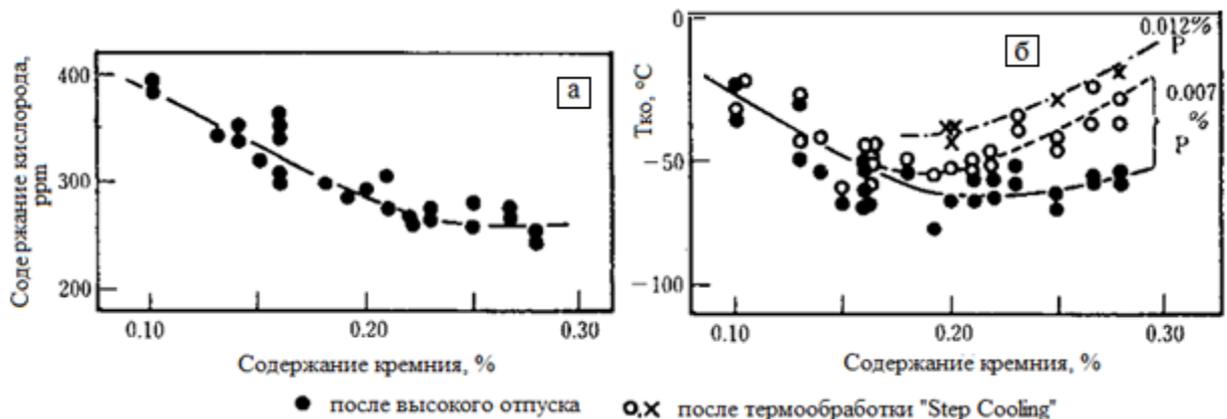


Рис. 4.9. Влияние кремния на содержание кислорода (а) и критическую температуру хрупкости (б) металла шва

При увеличении содержания кремния до 0,2 % снижается содержание кислорода, снижается критическая температура хрупкости. При дальнейшем росте кремния критическая температура хрупкости растет. Также отмечается рост критической температуры хрупкости после термического старения «Step Cooling». Таким образом, оптимальным будет введение в состав сварочной проволоки 0,15 – 0,25% кремния [82-84].

В работе [93] приведено исследование содержания кислорода в металле шва реакторной стали 15Х2НМФА от суммарного содержания в нем кремния и марганца. Авторами установлено, что минимальное содержание

кислорода обеспечивается при содержании в металле шва $Si + 0,5 Mn \approx 0,7-0,8 \%$.

Положительное влияние микролегирующей добавки **титана** на механические свойства в металла сварных швов было показано в исследовании, приведенном в предыдущей главе. При этом данный элемент вводился в металл шва как через агломерированный флюс, так и через сварочную проволоку. В составе сварочной проволоки марки Св-10ХМФТУ-А содержалось около 0,1 % титана, представляется целесообразным вводить такое же количество данного элемента и в опытные составы сварочной проволоки.

Ниобий уменьшает прокаливаемость стали [2]. По этой причине, при существующем режиме термической обработки корпусов реакторов ВВЭР ($LMP=19,87-20,30$) °С, введение ниобия в металл шва нецелесообразно. Для металла сварных швов РГКН введение ниобия в небольшом количестве (0,02-0,05%) приводит к дисперсионному упрочнению металла, аналогично действию титана, что способствует повышению длительной прочности. При этом существенно повышается вероятность образования трещин повторного нагрева металла шва [85-87].

Ввиду добавки титана как в состав сварочной проволоки, так и агломерированного флюса, дополнительное микролегирование металла шва ниобием, вероятно, будет излишним, содержание данного элемента ограничено на уровне примеси.

4.2. Исследование структуры и свойств Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo металла шва корпусов ВВЭР

Таким образом, для сварки швов корпусов ВВЭР установлен следующий диапазон содержания легирующих элементов в составе сварочной проволоки:

Углерод – 0,10-0,15 %;

Кремний – 0,15-0,25 %;

Марганец – 0,8-1,2 %;

Хром – 1,6-1,8 %;

Никель – 0,6-1,2 %;

Молибден – 0,5-0,7 %;

Ванадий – до 0,1 %;

Титан – 0,08-0,12 %.

Выбранному составу сварочной проволоки в наибольшей степени соответствует сварочная проволока марки Св-09ХГНМТА-А по ТУ 14-1-3675-2001, применяемая при сварке швов реакторов ВВЭР из сталей типа 15Х2НМФА в сочетании с плавленным флюсом ФЦ-16 (табл. 1.4-1.5). При этом температура окончательного отпуска металла шва, существенно ниже, чем для металла шва стали 15Х2МФА-А мод. А – 650 ± 10 °С. При такой температуре отпуска обеспечиваются прочностные свойства металла швов.

Для проведения сравнительных испытаний Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo системы легирования металла шва, с использованием сварочной проволоки марки Св-09ХГНМТАА-ВИ и агломерированного флюса 48АФ-71 выполнили сварные соединения. Сварное соединение прошло термическую обработку по минимальному циклу: (LMP=19,87).

Плавочный химический состав сварочной проволоки, используемой при проведении экспериментов (по данным сертификата качества), приведен в таблице 4.1. Результаты определения химического состава металла шва приведены в таблице 4.2.

Результаты определения прочностных и пластических свойств металла шва приведены на рис. 4.10. Результаты испытаний на ударную вязкость приведены на рис. 4.11. Микроструктура металла шва, в сравнении с микроструктурой металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-10ХМФТУ-А, приведена на рис. 4.12.

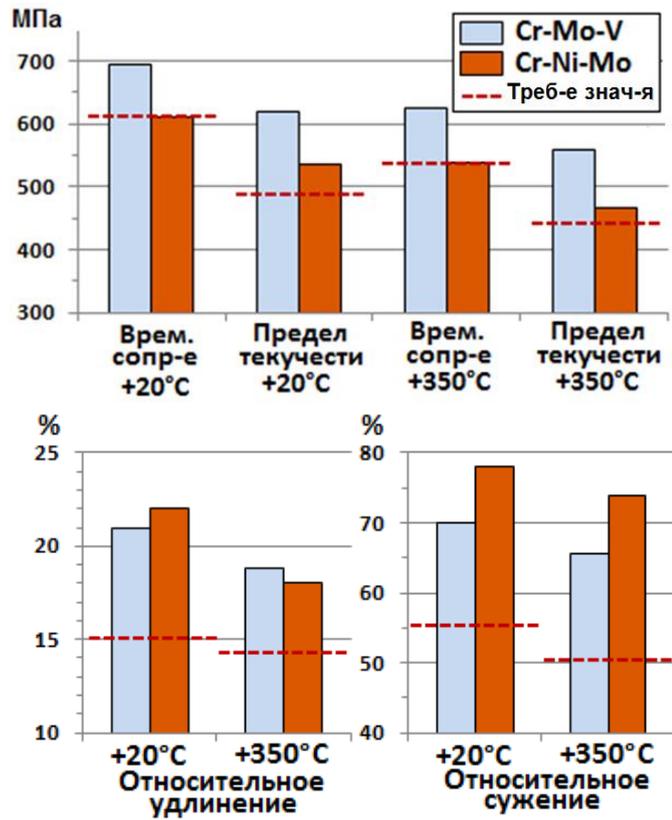


Рис. 4.10. Механические свойства металла шва выполненного Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo сварочной проволокой

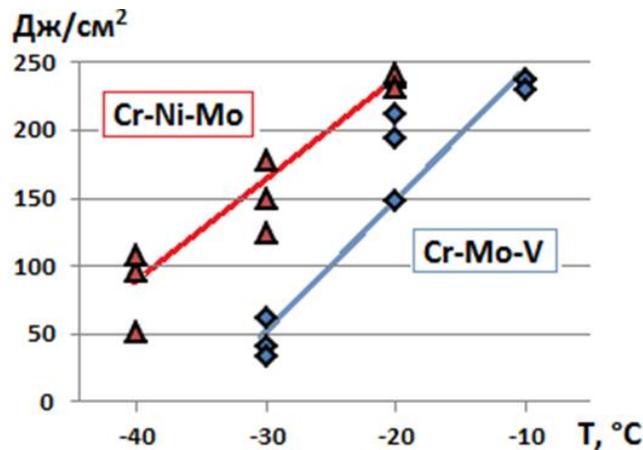


Рис. 4.11. Температурная зависимость ударной вязкости металла шва, выполненного Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo сварочной проволокой

Cr-Ni-Mo металл шва при сварке в сочетании с агломерированным флюсом, в сравнении с Cr-Mo-V металлом шва, обладает более высокими значениями ударной вязкости (рис. 4.11).

Т а б л и ц а 4.1 – Химический состав сварочной проволоки

Марка сварочной проволоки	Содержание легирующих элементов, % по мас.														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	As	Sn	Sb	Nb	Cu	S	P
СВ-10ХМФТУ-А	0,011	0,19	0,60	1,63	0,22	0,54	0,24	0,08	0,004	0,003	0,001	-	0,05	0,006	0,004
СВ-09ХГНМТАА-ВИ	0,09	0,22	0,95	1,81	1,22	0,60	0,01	0,09	0,002	0,0005	0,001	0,01	0,01	0,005	0,003
СВ-09ХГМТА	0,09	0,19	0,91	1,77	0,68	0,62	0,01	0,11	0,003	0,0005	0,001	0,01	0,01	0,004	0,001
СВ-15ХГМТА	0,15	0,26	0,99	1,87	0,68	0,63	0,01	0,10	0,002	0,0007	0,001	0,01	0,02	0,005	0,002
СВ-15Х3ГМФТА	0,15	0,22	0,79	2,27	0,07	0,62	0,24	0,07	0,002	0,001	0,001	0,01	0,01	0,005	0,005
СВ-15Х3ГМ1ФТА	0,15	0,20	0,78	2,29	0,02	0,96	0,20	0,06	0,002	0,0005	0,001	0,01	0,01	0,005	0,002

Т а б л и ц а 4.2 – Химический состав металла шва

Марка сварочной проволоки	№ партии флюса	Содержание легирующих элементов, % по мас.									
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	S	P
СВ-10ХМФТУ-А	13	0,07	0,18	0,66	1,56	0,21	0,51	0,19	0,012	0,007	0,006
СВ-09ХГНМТАА-ВИ		0,06	0,13	0,89	1,76	1,25	0,60	-	0,015	0,005	0,007
СВ-09ХГМТА		0,06	0,14	0,84	1,68	0,66	0,59	-	0,016	0,003	0,007
СВ-15ХГМТА		0,10	0,25	0,83	1,65	0,63	0,60	-	0,014	0,007	0,008
СВ-15ХГМТА	14	0,09	0,20	0,85	1,62	0,65	0,85	-	-	0,003	0,008
СВ-15Х3ГМФТА	13	0,10	0,20	1,20	2,12	0,07	0,57	0,18	0,022	0,003	0,009
СВ-15Х3ГМФТА	12	0,08	0,18	1,18	2,08	0,08	0,59	0,17	0,016	0,008	0,008
СВ-15Х3ГМ1ФТА		0,09	0,20	0,84	2,22	0,06	0,95	0,19	0,011	0,004	0,006

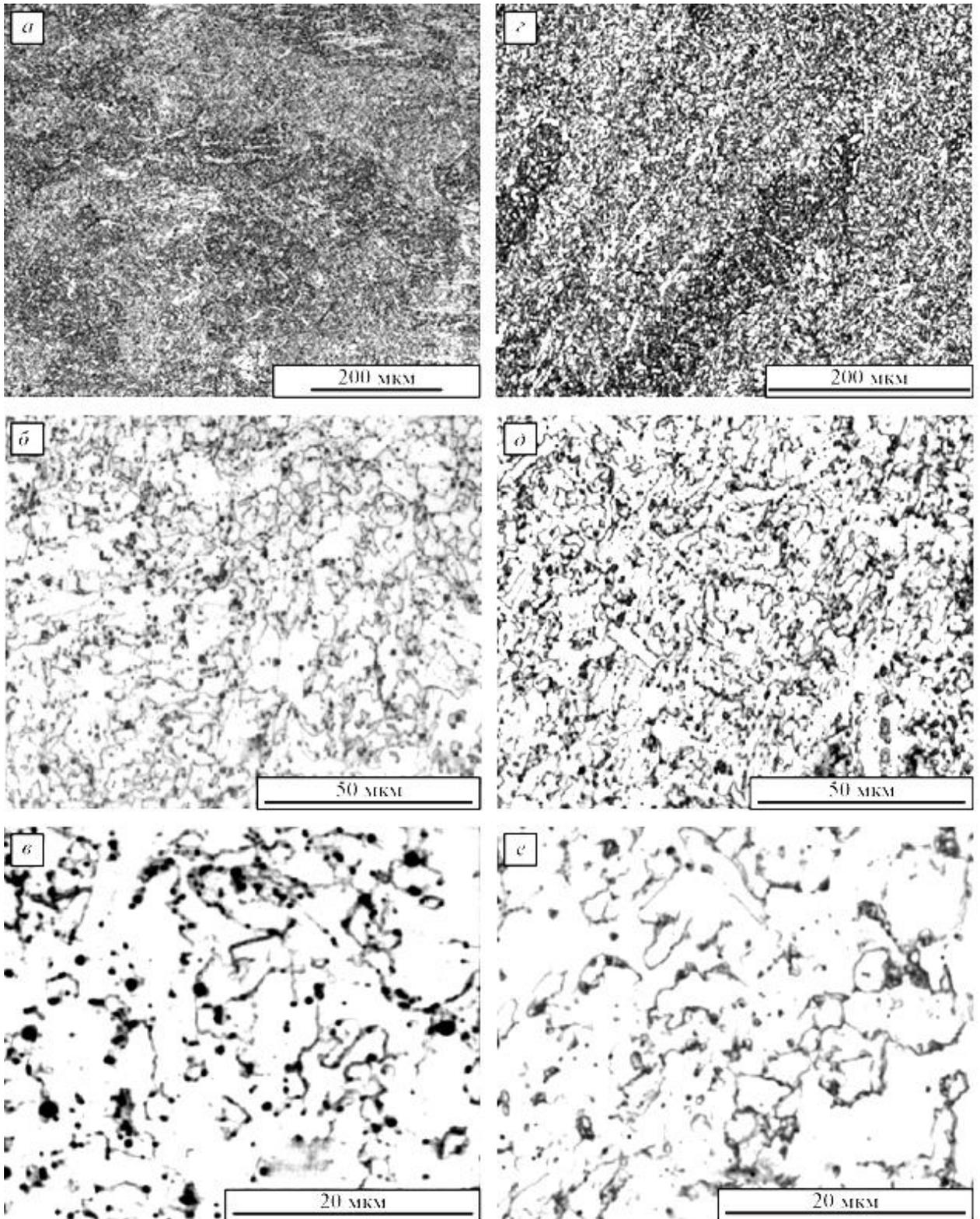


Рис. 4.12. Микроструктура металла шва, выполненного Cr-Mo-V (*а, б, в*) и Cr-Ni-Mo (*z, д, е*) сварочной проволокой

Свойства пластичности при этом также несколько повысились, а прочностные снизились практически до минимально допустимого предела (рис. 4.10).

Структура металла шва существенных изменений не претерпела: в обоих случаях она представлена разориентированными зернами бейнита (рис. 4.12).

Таким образом, Cr-Ni-Mo сварочная проволока марки Св-09ХГНМТАА обеспечивает механические свойства металла шва на уровне требований к основному металлу КП45, при этом металл шва имеет высокий уровень ударной вязкости при температуре испытаний выше – 30 °С.

Однако, как установлено ранее, никель оказывает отрицательное влияние на стойкость к радиационному охрупчиванию металла шва.

Для изготовления толстостенных поковок малого диаметра, «ЦНИИ КМ «Прометей» разработана сталь марки 15Х2МФА-А мод. Б, отличающаяся от модификации А повышенным содержанием никеля с 0,2-0,4 % до 0,6-0,8 %. Аттестационные испытания данной стали, в том числе исследования ее склонности к охрупчиванию под воздействием нейтронного облучения и температурного старения, не показали ухудшения каких-либо характеристик при повышении содержания никеля в указанных пределах.

Представляет интерес исследование металла шва, выполненного Cr-Ni-Mo сварочной проволокой в сочетании с агломерированным флюсом, имеющей содержание никеля до 0,6-0,8 %.

4.3. Исследование влияния никеля и углерода на свойства

Cr-Ni-Mo металла шва

С целью исследования влияния снижения содержания никеля в металле шва изготовили сварное соединение с использованием проволоки марки Св-09ХГМТА. Данный состав проволоки разработан в ЦНИИ КМ «Прометей» применительно к сварке стали марки 15Х2МФА-А мод. Б. От прототипа

данный состав отличается сниженным с 1,0 – 1,3 % до 0,6 – 0,8 % содержанием никеля. Данные работы [89] свидетельствуют об отсутствии какого-либо существенного сдвига критической температуры хрупкости вследствие термического старения и нейтронного облучения металла шва при таком содержании никеля.

Плавочный состав используемой проволоки марки Св-09ХГМТА приведен в таблице 4.1, химический состав металла шва – в таблице 4.2, прочностные и пластические свойства, в сравнении свойствами металла шва, выполненного проволокой Св-09ХГНМТАА-ВИ – на рис. 4.13, ударная вязкость – на рис. 4.14.

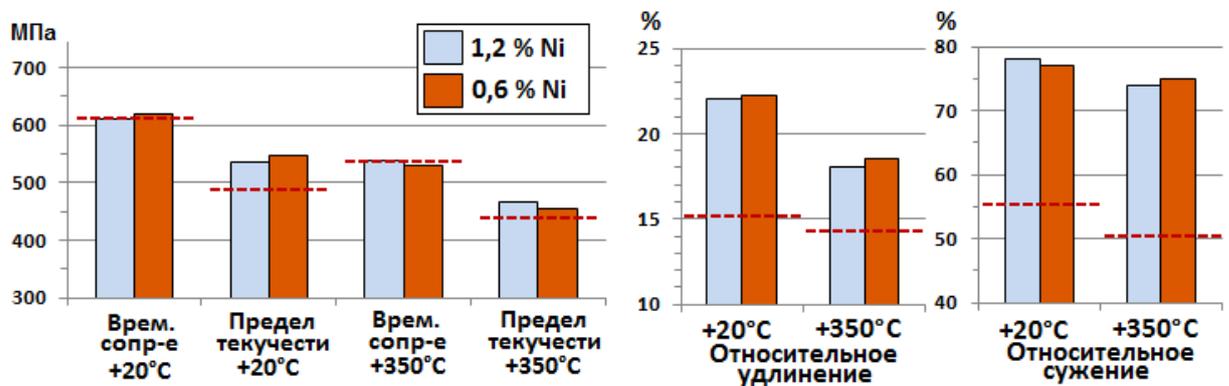


Рис. 4.13. Прочностные и пластические характеристики Cr-Ni-Mo металла шва при различном содержании никеля

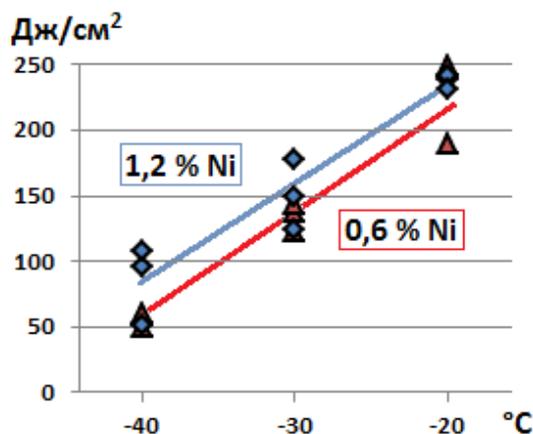


Рис. 4.14. Температурная зависимость ударной вязкости Cr-Ni-Mo металла шва при различном содержании никеля

Установлено, что снижение содержания никеля в указанных пределах привело к небольшому снижению прочностных характеристик при температуре испытания 350 °С (рис. 4.13) и ударной вязкости (рис. 4.14) при сохра-

нении прочностных характеристик при температуре испытаний $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и пластичности на том же уровне (рис. 4.13).

Снижение прочностных свойств металла шва, вызванного снижением содержания в нем никеля с 1,2 % до 0,6 %, может быть компенсировано повышением содержания углерода.

Для анализа такого пути провели исследования механических свойств металла шва, выполненного проволокой марки Св-09ХГМТА содержащей 0,09 % углерода и проволокой марки Св-15ХГМТА содержащей 0,15 % углерода (при содержании остальных легирующих элементов на одном уровне).

Сварочная проволока марки Св-15ХГМТА также разработана в ЦНИИ КМ «Прометей» применительно к сварке стали марки 15Х2МФА-А мод. Б.

Установлено, что повышение углерода в составе сварочной проволоки с 0,09 % до 0,15 % привело к повышению углерода в металле шва с 0,06 % до 0,09 %.

Плавочный химический состав проволоки Св-15ХГМТА приведен в таблице 4.1, химический состав металла шва – в таблице 4.2, результаты определения прочностных и пластических свойств металла шва, а также ударной вязкости (в сравнении с металлом шва, выполненным проволокой Св-09ХГМТА) – на рис. 4.15 и 4.16 соответственно.

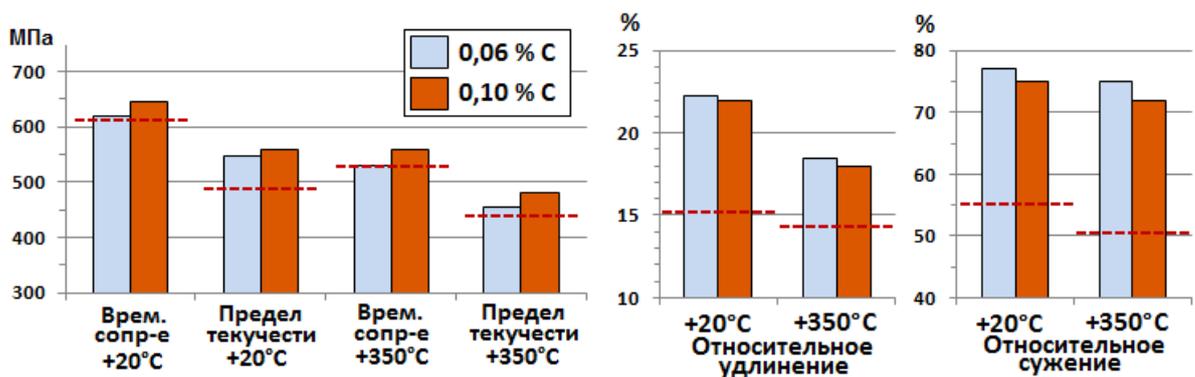


Рис. 4.15. Прочностные и пластические характеристики Cr-Ni-Mo-металла шва при различном содержании углерода

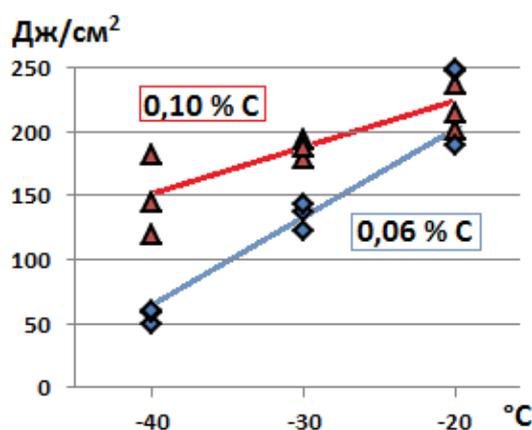


Рис. 4.16. Температурная зависимость ударной вязкости Cr-Ni-Mo металла шва при различном содержании углерода

Результаты определения прочностных характеристик металла шва подтвердили правильность выбранного пути решения проблемы: уровень как «горячих», так и «холодных» прочностных свойств существенно увеличился (рис. 4.15). При этом уровень относительного удлинения и сужения практически не изменился.

Также с повышением содержания углерода в рассматриваемых пределах отмечено повышение уровня ударной вязкости, что, по-видимому, объясняется раскисляющим действием углерода. Полученные результаты согласуются с данными работы [57].

Таким образом, выбрано сочетание сварочных материалов, обеспечивающих предъявляемый комплекс служебных характеристик металла шва корпусов перспективных ВВЭР из стали 15X2МФА-А мод. А: сварочная проволока Св-15ХГМТА и агломерированный флюс марки 48АФ-71.

4.4. Исследование влияния молибдена на свойства Cr-Ni-Mo-металла шва

Для исследования зависимости механических характеристик Cr-Ni-Mo металла шва от содержания в нем молибдена, изготовили опытную партию агломерированного флюса №14, в состав которой дополнительно введен ферромolibден марки ФМо-60 в количестве 1,5 %. С использованием флюса партии №14 и проволоки Св-15ХГМТА известного состава изготовили свар-

ное соединение, определили химический состав и механические свойства металла шва.

Введение 1,5 % ферромolibдена в состав флюса привело к повышению содержания молибдена в металле шва с 0,60 % до 0,85 % (табл. 4.2). На содержании остальных элементов повышение содержание молибдена во флюсе существенно не отразилось.

Влияние содержания молибдена на прочностные и пластические свойства приведены на рис. 4.17, на ударную вязкость – на рис. 4.18.

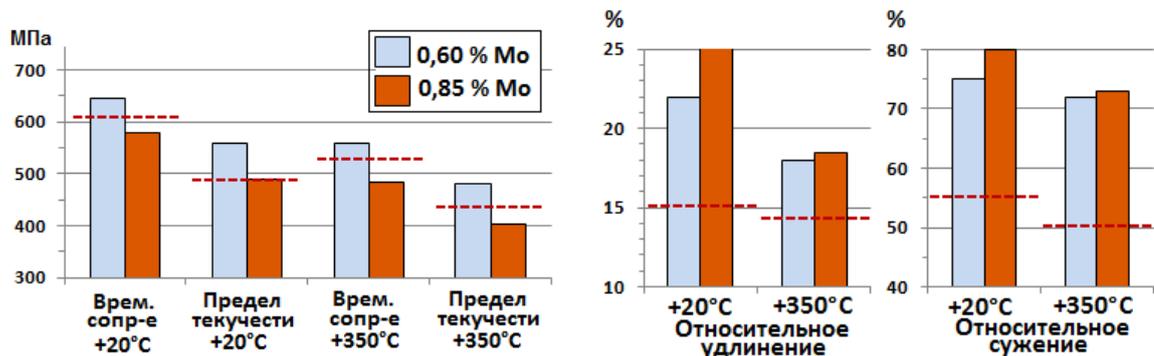
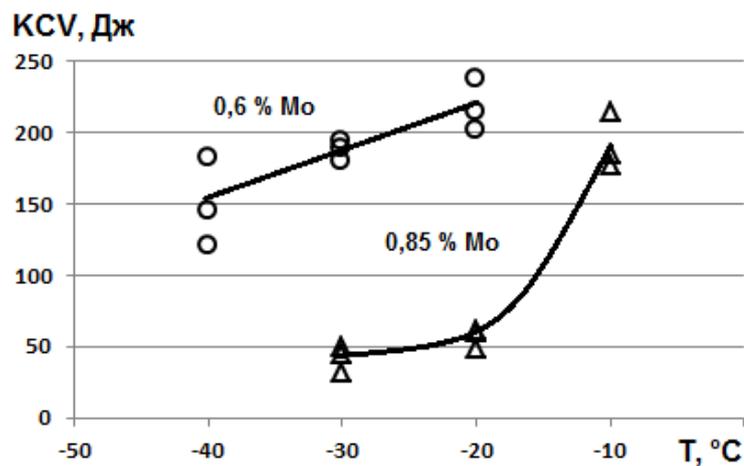


Рис. 4.17. Зависимость прочностных и пластических свойств металла шва от содержания молибдена



4.18. Температурная зависимость ударной вязкости металла шва при различном содержании молибдена

Повышение молибдена с 0,6 % до 0,85 % привело к снижению прочностных характеристик и ударной вязкости металла шва, при этом значения пластических характеристик повысились.

По-видимому, снижение как прочностных свойств, так и ударной вязкости металла шва при повышении содержания молибдена в его составе с 0,6

до 0,85 % можно объяснить образованием избыточной карбидной фазы в процессе термической обработки [100].

Содержание 0,6 % молибдена для сварного шва данной химической композиции, по-видимому, является оптимальным, повышение молибдена сверх указанного количества нерационально.

Установленная по результатам исследований химическая композиция сварочной проволоки соответствует составу марки Св-15ХГМТА.

На следующем этапе исследований проведены исследования комплекса механических характеристик металла шва, выполненного проволокой марки Св-15ХГМТА и агломерированным флюсом 48АФ-71, в объеме аттестационных испытаний.

4.5. Исследования влияния титана на свойства Cr-Mo-V металла шва

Выполненный в разделе 4.1 анализ влияния легирующих элементов в металле шва Cr-Mo-V теплоустойчивых сталей на его механические характеристики позволил установить следующий диапазон содержания легирующих элементов в составе сварочной проволоки, предназначенной для автоматической сварки корпусов РГКН из $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ сталей:

- Углерод – 0,10-0,15%;
- Кремний – 0,15-0,25%;
- Марганец – 0,8-1,2 %;
- Хром – 2,0-2,4 %;
- Никель – до 0,3 %;
- Молибден – 0,5-1,1 %;
- Ванадий – 0,15-0,25 %;
- Титан – 0,08-0,12 %.

Данной химической композиции сварочной проволоки в наибольшей степени соответствует состав марки Св-15ХЗГМФТА по ТУ14-131-1052-2008, разработанный ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством С. Н. Галяткина [95] для сварки в сочетании с плавным флюсом марки

ФП-33М сталей типа 15Х2МФА с повышенными параметрами послесварочного отпуска.

Плаво́чный химический состав сварочной проволоки марки Св-15Х3ГМФТА приведен в таблице 4.1. Химический состав металла шва, выполненный этой проволокой в сочетании с агломерированным флюсом 48АФ-71, приведен в таблице 4.2. Результаты испытаний на растяжение и результаты испытаний на ударный изгиб металла шва после проведения термической обработки по минимальному циклу $(660 \pm 10)^\circ\text{C} - 2^{+0,5} \text{ ч.} + (700-715)^\circ\text{C} - 7,5^{+0,5} \text{ ч.}$ ($LMP=20,43$), приведены на рис. 4.19 и 4.20 соответственно.

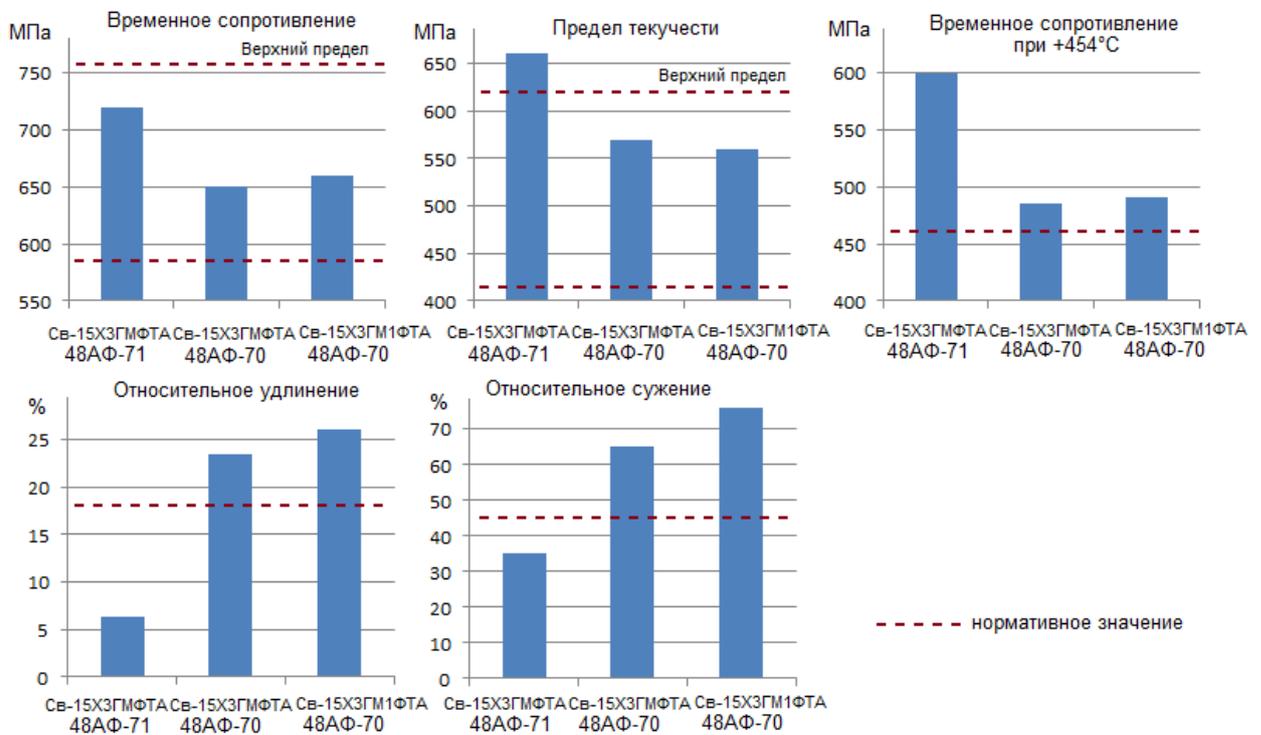


Рис. 4.19. Механические свойства металла шва корпусов РГКН

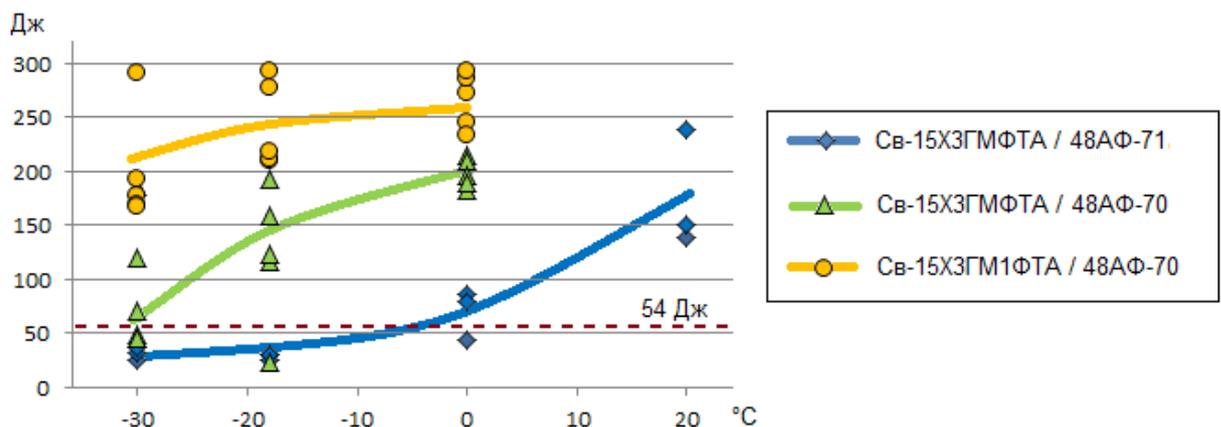


Рис. 4.20. Температурная зависимость работы удара металла шва корпусов РГКН

Данные рисунка 4.19 свидетельствуют о чрезмерно высоких прочностных характеристиках металла шва, как при комнатной, так и при повышенной температурах испытания, а также о низком уровне пластичности. Значения ударной вязкости также не соответствуют предъявляемым требованиям (рис. 4.20).

Полученные результаты вызвали большой интерес, поскольку ошибки при проведении сварки и термической обработки были исключены. Для установления причины низких пластических характеристик провели фрактрографическое исследование поверхности излома разрывных образцов (рис. 4.21) с локальным рентгеноспектральным анализом различных участков излома. Результаты рентгеноспектрального анализа приведены в таблице 4.3.

Т а б л и ц а 4.3– Результаты локального рентгеноспектрального анализа поверхности излома образца на растяжение

№ спектра	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo
1	0,20	0,21	2,55	1,11	95,34	0,59
2	0,29	0,17	2,54	1,02	95,28	0,7
3	0,26	0,21	2,48	0,97	89,19	0,74
4	0,13	0,18	4,31	1,11	79,58	1,29
5	0,17	0,24	2,47	0,98	95,65	0,49
6	0,37	0,29	2,54	1,13	94,71	0,95

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что металл на поверхности излома по химическому составу в целом соответствует общему

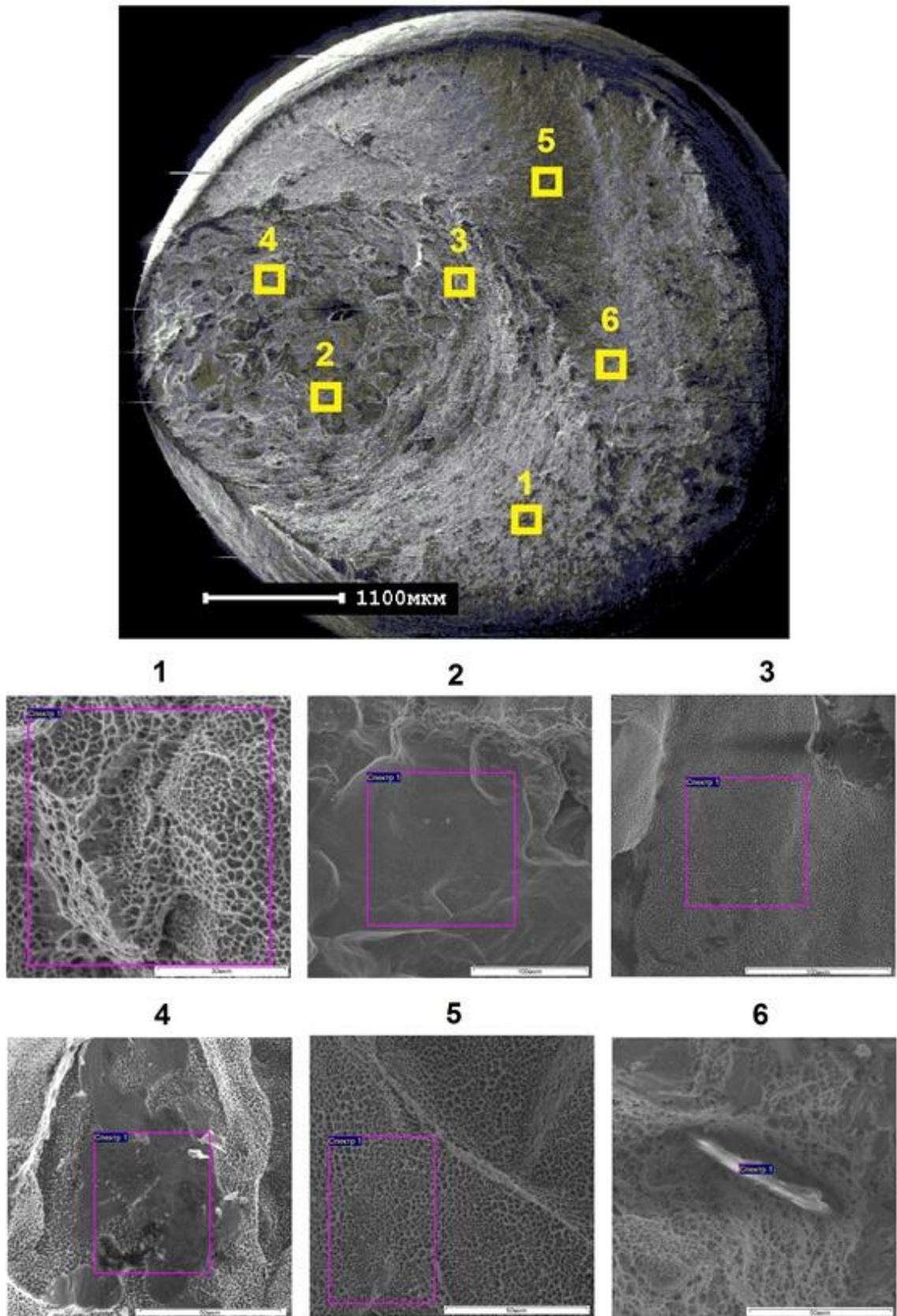


Рис. 4.21. Фрактограмма поверхности излома образца на растяжение металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-15ХЗГМФТА в сочетании с флюсом 48АФ-71

химическому составу, что означает отсутствие каких-либо выделений фаз на границах зерен. Высокий уровень прочностных свойств и низкая пластичность и ударная вязкость объясняются, по всей видимости, недостаточной степенью отпущенности металла шва. Об этом свидетельствует микроструктура металла шва (рис. 4.22), игольчатые выделения мартенсита.

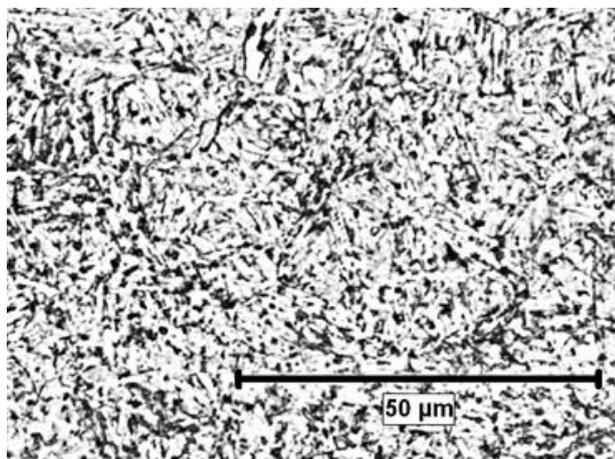


Рис. 4.22. Микроструктура металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-15Х3ГМФТА в сочетании с флюсом 48АФ-71

Также о недоотпущенности металла шва свидетельствуют высокие значения его твердости, приведенные в табл. 4.4.

Т а б л и ц а 4.4 – Твердость металла шва

Сварочная проволока	Сварочный флюс	Значения твердости HV		
		Металл шва	ЗТВ	Основной металл
Св-15Х3ГМФТА	13	237	186	198
		222	174	195
		238	196	201
		254	180	198
		233	218	199
		268	213	198
Св-15Х3ГМФТА	12	215	217	211
		219	212	208
		229	191	210
		238	213	223
		212	225	209
		224	209	213
Св-15Х3ГМ1ФТА		217	185	203
		197	185	199
		206	216	215
		209	198	201
		220	190	197
		208	196	202

Твердость HV металла шва находится в интервале 222-268 единиц, в то время как твердость зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла не превышают регламентируемых значений 230 единиц.

Столь высокая отпускостойчивость металла шва может быть объяснена повышенным уровнем содержания в нем титана (табл. 4.2), переходящего в него как из сварочной проволоки, так и из ферротитана, содержащегося в составе агломерированного флюса 48АФ-71.

Для исследования влияния содержания титана на свойства металла шва изготовили сварное соединение с использованием этой же проволоки в сочетании со сварочным флюсом, имеющим компонентный состав, аналогичный флюсу 48АФ-71, но без добавки ферротитана.

Химический состав металла шва приведен в табл. 4.2, результаты его испытаний на растяжение и ударный изгиб – на рис. 4.19 и 4.20 соответственно.

Данные таблицы 4.4 свидетельствуют о снижении твердости металла шва с уменьшением содержания в нем титана. Твердость ЗТВ и металла шва при этом осталась на том же уровне.

Снижение содержания титана с 0,022 до 0,016 % привело к снижению прочностных характеристик, а также к значительному повышению пластичности и ударной вязкости металла шва.

Как показывают данные рис. 4.19-4.20, механические свойства металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-15ХЗГМФТА в сочетании с агломерированным флюсом 48АФ-71 без добавки ферротитана, в целом соответствуют предъявляемым требованиям. Однако значение работы удара 54 Дж обеспечиваются лишь от температуры испытаний -18 °С.

В следующей плавке проволоки, содержащей повышенное содержание молибдена, содержание титана снижено с 0,016 до 0,011 % (табл. 4.2). Результаты испытаний механических свойств (рис. 4.19-4.20) показали некоторое снижение прочностных свойств при существенном повышении ударной вязкости, в особенности при температуре испытаний -30 °С. Таким образом, установлена взаимосвязь механических свойств металла шва от содер-

жания в нем титана, которая может быть описана зависимостями, приведенными на рис. 4.23.

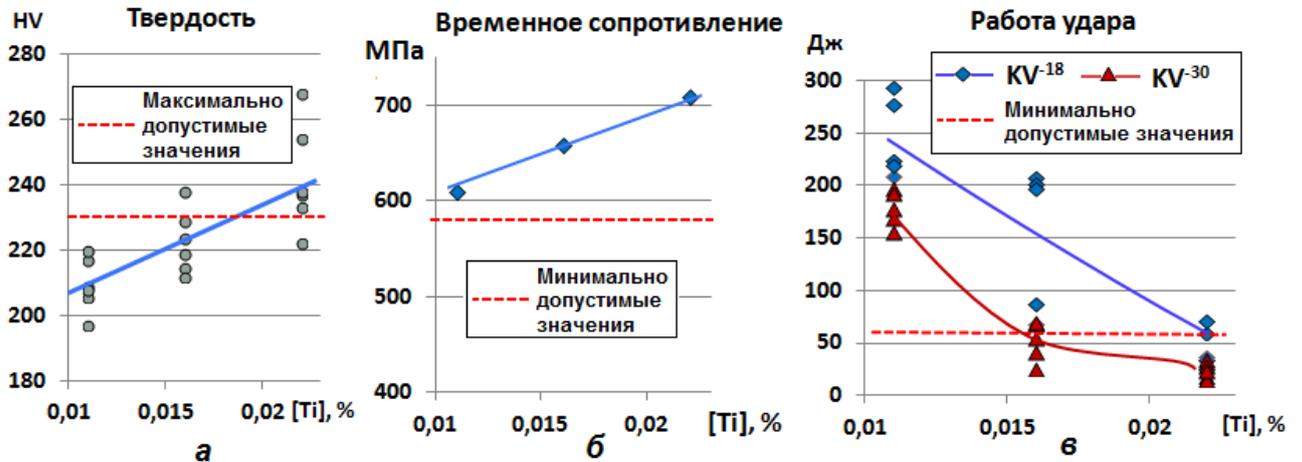


Рис. 4.23. Зависимость твердости (а), прочности (б) и работы удара (в) металла шва после термообработки ($LMP=20,43$) от содержания в его составе титана

С точки зрения обеспечения комплекса механических свойств металла шва $2\frac{1}{4}Cr-1Mo-\frac{1}{4}V$ стали, оптимальным является введение в его состав титана в количестве до 0,014 %. Данное содержание может быть обеспечено за счет введения состав сварочной проволоки до 0,06 % титана, а также исключением добавки ферротитана в состав агломерированного флюса.

Сварочному флюсу без добавки ферротитана присвоена марка 48АФ-70.

4.6. Исследования влияния молибдена на длительную прочность Cr- Mo-V металла шва

Испытания на длительную прочность металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-15Х3ГМФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70, показали неудовлетворительные результаты: время до разрушения образца составило 415 ч при регламентируемых – не менее 900 ч. (испытания проводились по методике ASME sec.II р. С, условия испытаний: температура 538 °С; нагрузка 207 МПа).

Как показано ранее, повышение длительной прочности металла шва возможно за счет повышения содержания в нем молибдена.

В целях исследования влияния содержания молибдена в металле шва на его кратковременные механические свойства и длительную прочность, на основе проволоки Св-15Х3ГМФТА был разработан новый состав проволоки, отличающийся от прототипа увеличенным с (0,6-0,8) % до (0,9-1,1) % содержанием молибдена.

Опытный состав сварочной проволоки данного состава изготовили на предприятии АО «МЗ Электросталь». Сварочная проволока данного состава получила марку Св-15Х3ГМ1ФТА. Плавочный химический состав проволоки по данным сертификата качества приведен в таблице 4.1.

Химический состав металла шва приведен в табл. 4.2, результаты испытаний на растяжение и ударный изгиб – на рис. 4.24.

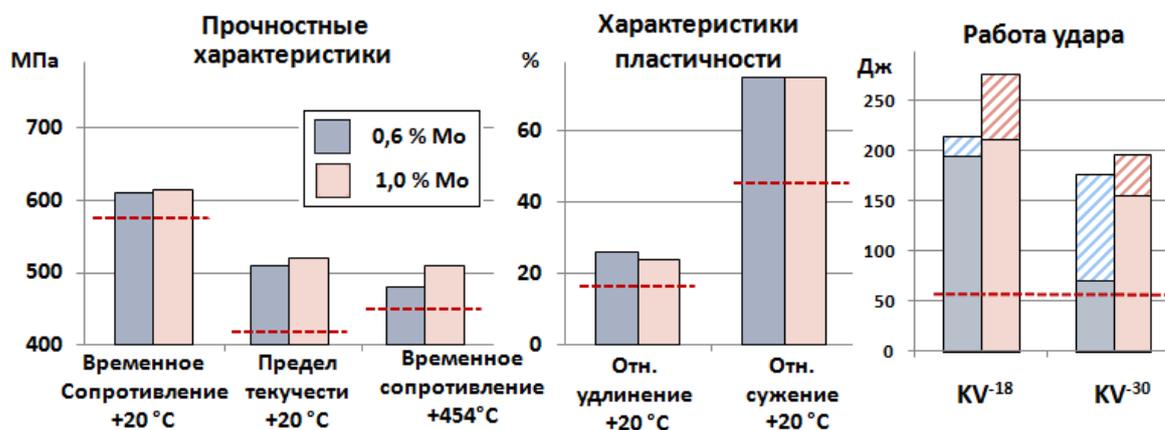


Рис. 4.24. Механические характеристики металла шва корпусов РГКН при различном содержании молибдена

Как показали результаты испытаний кратковременных механических свойств, увеличение содержания молибдена не повлекло за собой каких-либо существенных изменений прочностных и пластических характеристик металла шва, а также его работы удара.

Установлено, что время до разрушения образца на длительную прочность увеличилось с 415 ч 1000 ч при повышении содержания в нем молибдена с 0,6 % до 1,0 %. Металл шва, имеющий в своем составе 1 % молибдена, обеспечивает предъявляемые требования к длительной прочности.

Таким образом, разработаны материалы для сварки корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$: сварочная проволока Св-15ХЗГМ1ФТА и агломерированный сварочный флюс марки 48АФ-70.

4.7. Исследование влияния термического цикла сварки на структурно-фазовые превращения металла сварных швов

Для разработки научно обоснованных технологических параметров сварки с использованием новых материалов, представляет интерес исследование формирования микроструктуры металла сварных швов при охлаждении в широком диапазоне скоростей в условиях многопроходной сварки.

Для этого использовали образцы металла шва, выполненного следующими материалами:

- сварочной проволокой марки Св-15ХГМТА в сочетании с агломерированным флюсом марки 48АФ-71;
- сварочной проволокой марки Св-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с агломерированным флюсом марки 48АФ-70.

Для удобства, далее в тексте эти образцы будут именоваться образцами А и Б соответственно.

Начало фазовых изменений при распаде переохлажденного аустенита определяли по перегибам линий, характеризующих зависимость изменения длины образца от снижения температуры, приведенным на рис. 4.25.

Изменение структуры металла образцов, в зависимости от скорости охлаждения, представлено на рис.4.26. Результаты измерения твердости приведены на рис.4.27.

Диаграммы термокинетического превращения аустенита (С-кривые [37]), приведенные на рис. 4.28, для исследуемых материалов построены на основе результатов дилатометрических, металлографических исследований и замеров твердости.

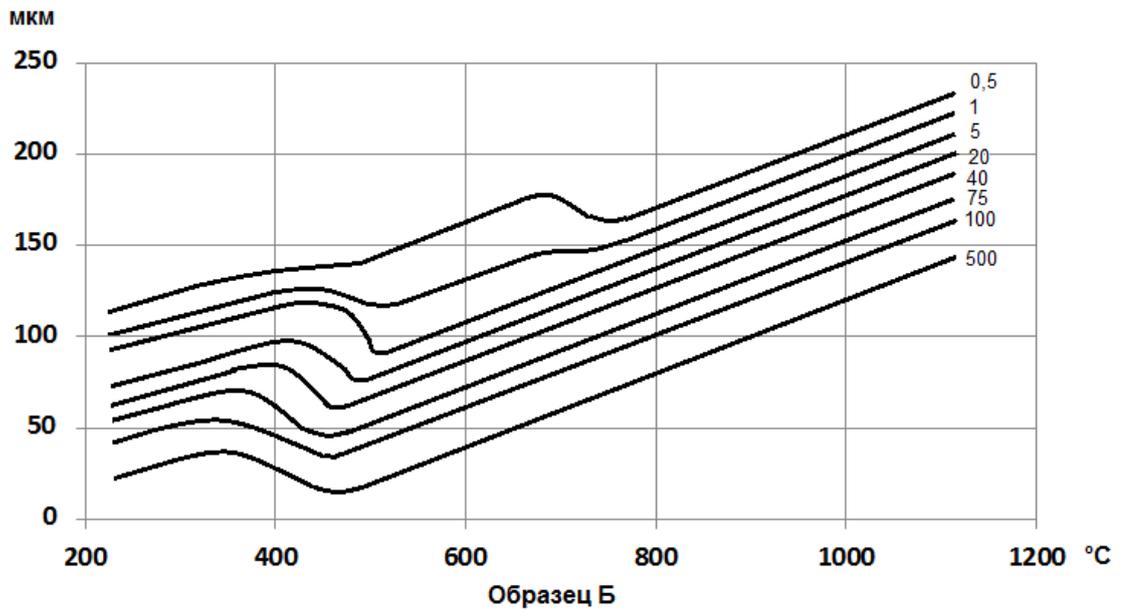
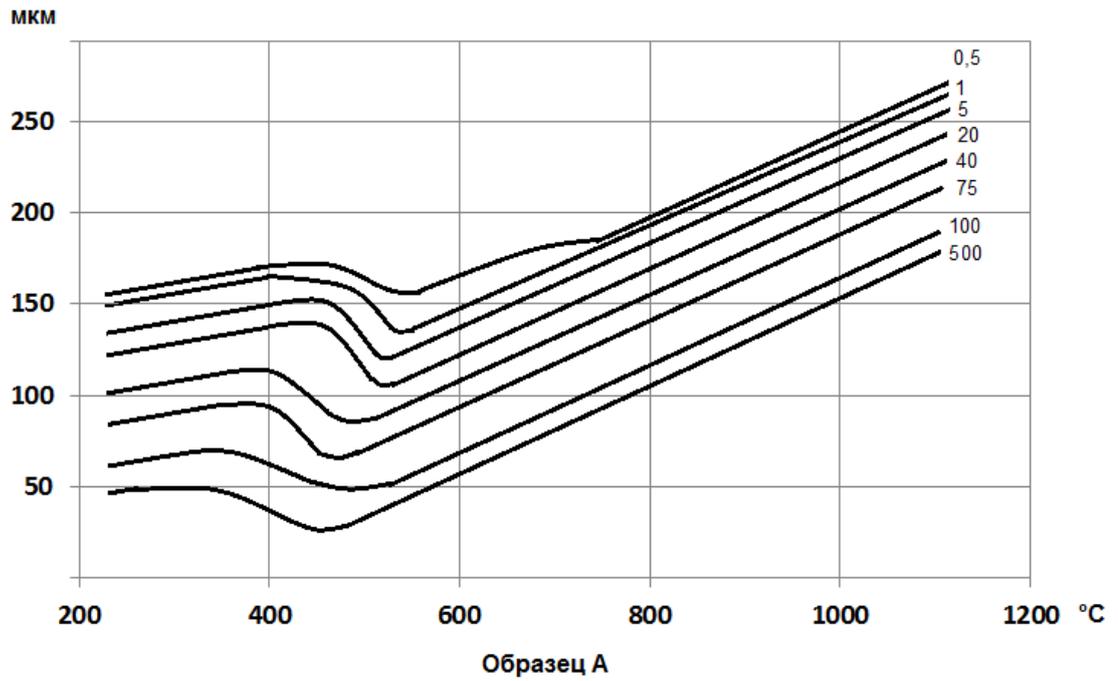
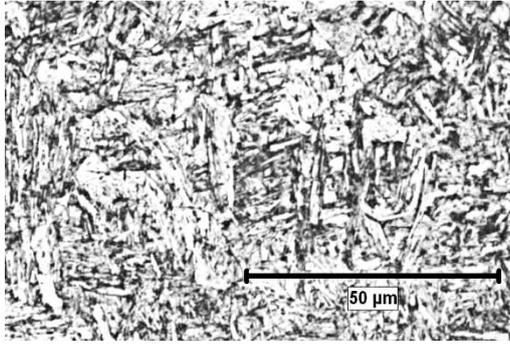
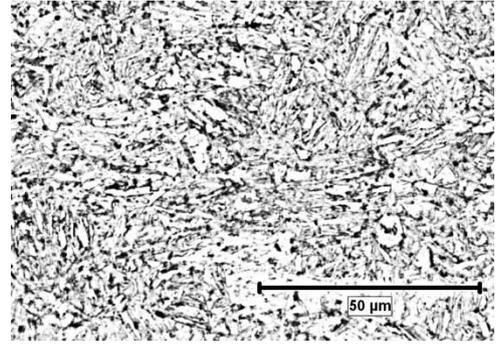


Рис. 4.25. Зависимость изменения длины образца от снижения температуры

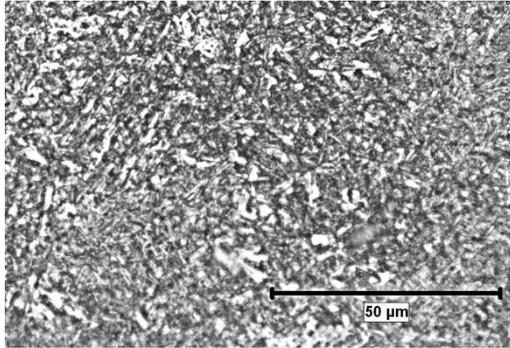
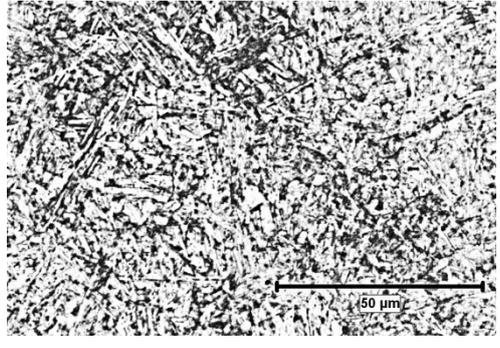
Граница между бейнитной и мартенситной областями проведена условно по данным измерений твёрдости, так как оптической металлографией разделить эти структурные составляющие достаточно сложно.

Скор.охл.

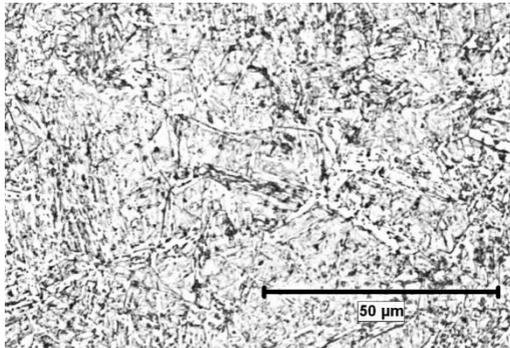
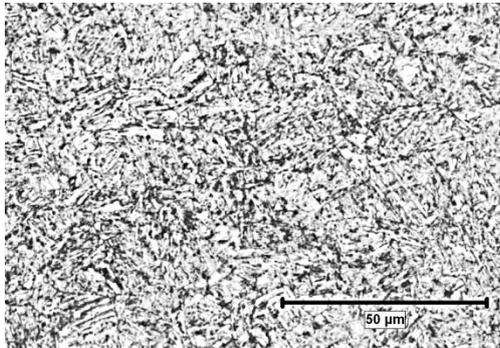
500°C/с

*a**к*

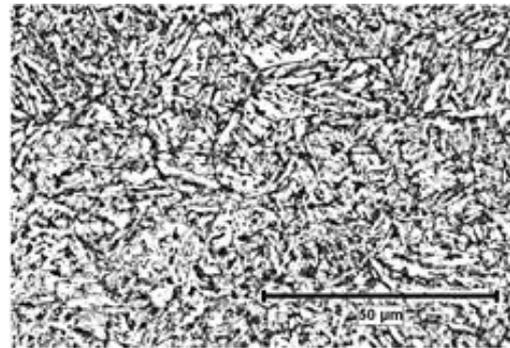
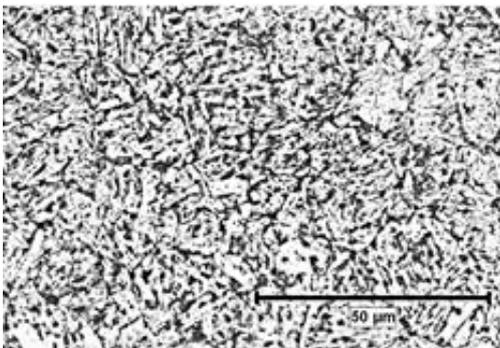
100°C/с

*б**л*

75°C/с

*в**м*

40°C/с

*г**н*

20°C/с

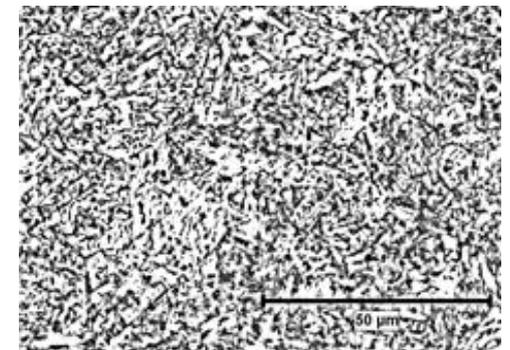
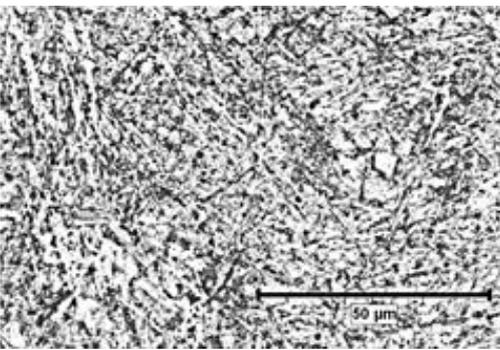
*д**о*

Рис. 4.26. Структура металла шва при различной скорости охлаждения

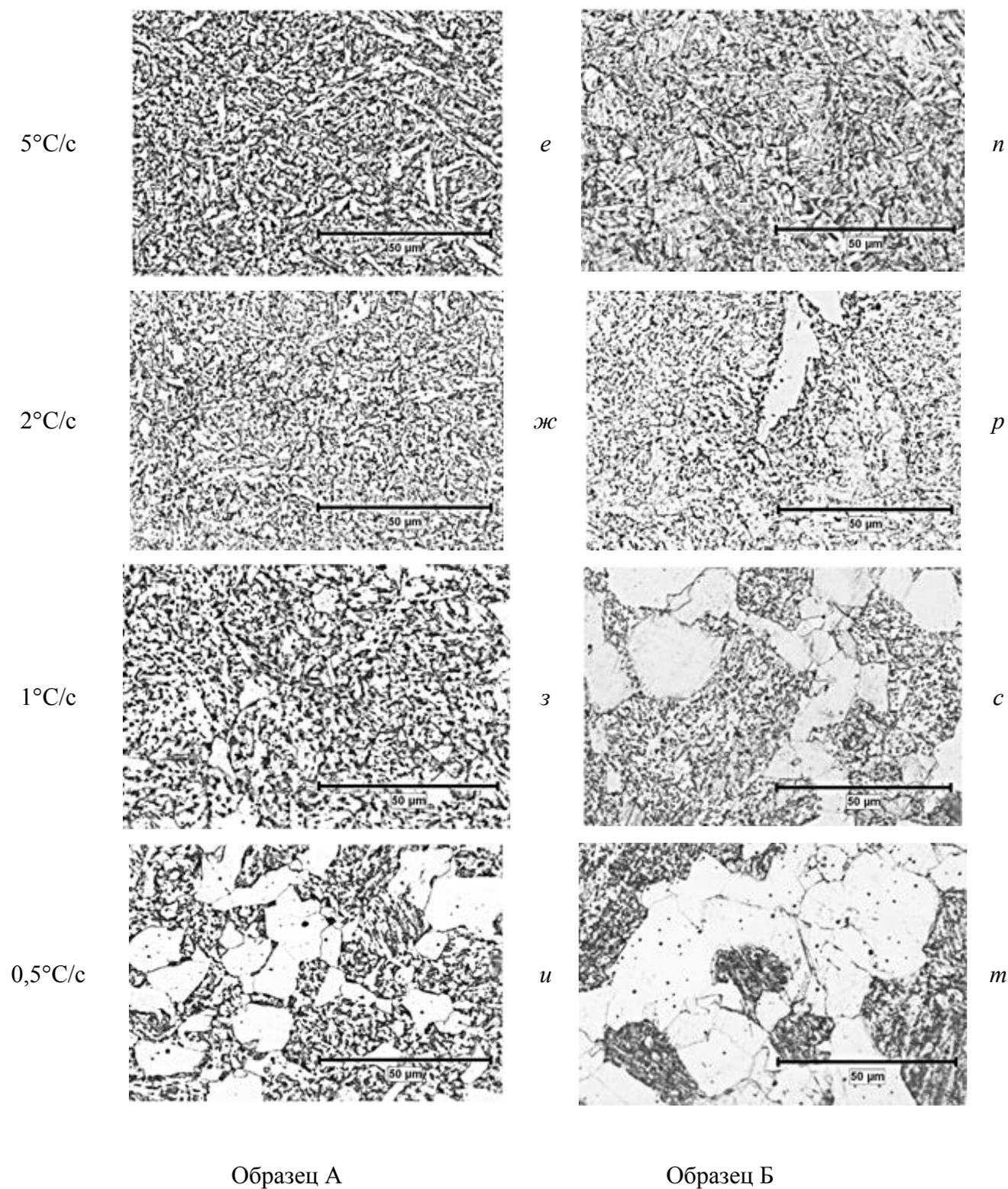


Рис. 4.26. (окончание)

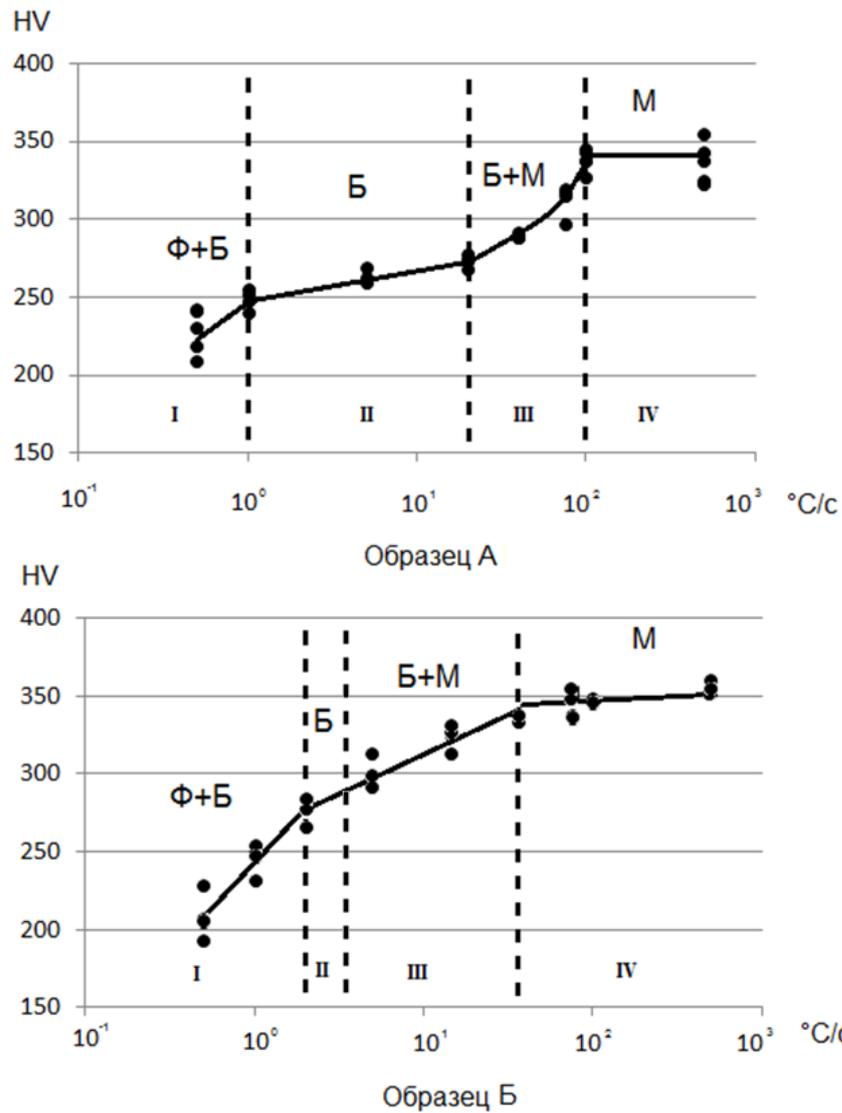


Рис. 4.27. Зависимость твердости металла шва от скорости охлаждения

Сравнительная оценка диаграмм, приведенных на рис. 4.26, показывает, что критические точки A_{C1} и A_{C3} для образца А лежат на 30-35°C ниже. Это объясняется содержанием в образце А никеля в количестве 0,63%, который, как известно [37], существенно повышает устойчивость аустенита.

Мартенситная область для образца Б существенно смещена вправо, что, по видимому, объясняется более высоким содержанием хрома, молибдена и ванадия. Повышенное содержание этих элементов приводит к торможению диффузионных процессов при охлаждении ниже точки A_{C1} [37].

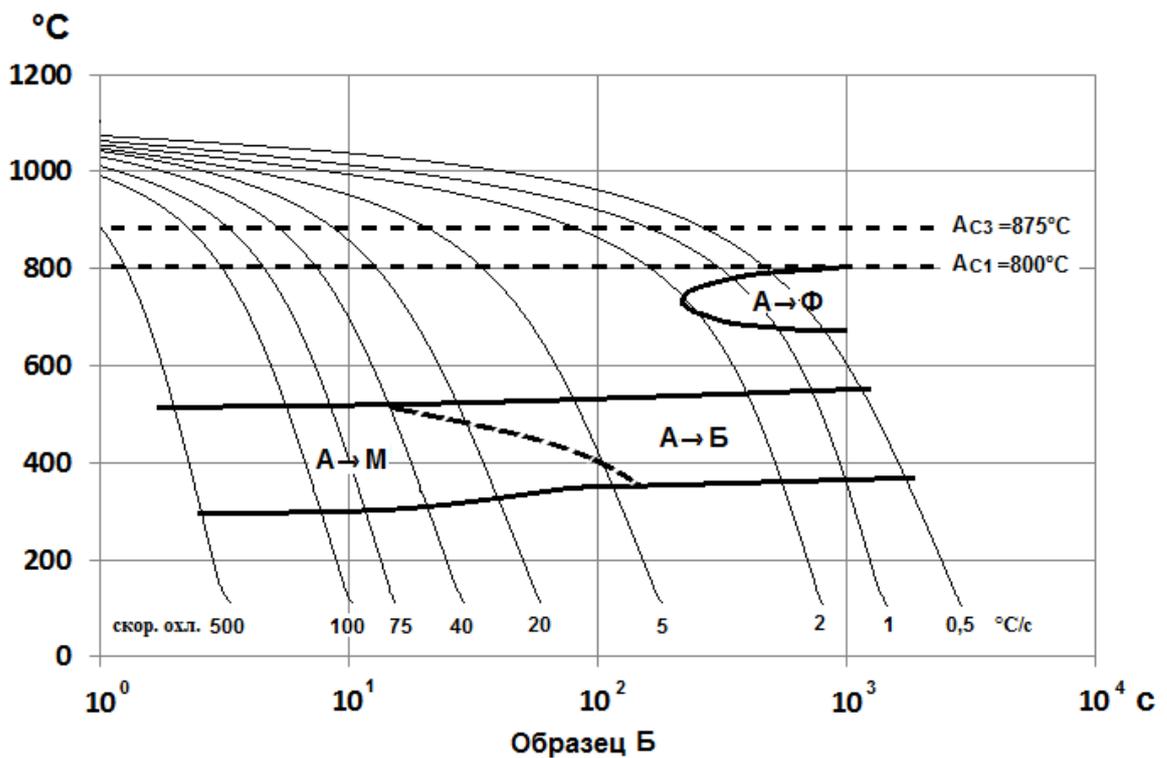
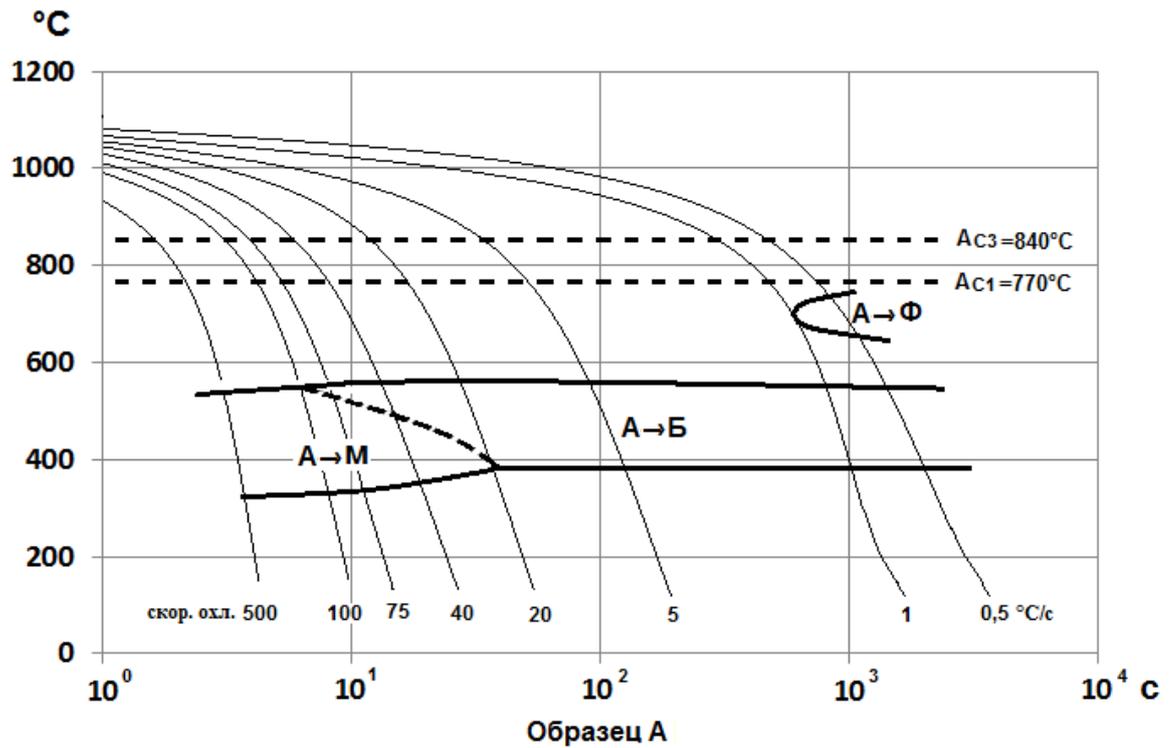


Рис. 4.28. Диаграмма термокинетического превращения аустенита

Микроструктура образца А при скоростях охлаждения 500-100°C/c представлена мартенситом (рис. 4.26 а-б). На рис. 4.25, данному интервалу скоростей охлаждения соответствует площадка (область IV) на уровне твердости HV 320-360 единиц. Для образца Б мартенситная структура характерна

для существенно более широкого интервала скоростей охлаждения – от 75 до 500 °C/c (рис. 4.26 *и, к, л*).

Смешанная бейнитно-мартенситная структура для состава А (рис. 4.26 *в-д*) представлена в интервале скоростей охлаждения 20-75 °C/c. Чем ниже скорость охлаждения, тем меньше в структурной составляющей доли мартенсита и больше бейнита, о чем косвенно свидетельствует снижение твердости HV с 320 до 270 единиц (область III на рис. 4.27). Для образца Б, такая смешанная структура (рис. 4.26 *н-о*) характерна для более низких скоростей охлаждения – от ~ 4 до 40 °C/c.

В интервале скоростей охлаждения 1-20 °C/c для образца А наблюдается чисто бейнитная область (рис. 4.25 *ж-е*). Данному участку соответствует твердость в диапазоне 240-270 единиц (площадка II на рис. 4.27). Для состава Б эта область сильно сужена – чисто бейнитная структура образуется в интервале скоростей охлаждения ~4 до 2 °C/c.

При скорости охлаждения 0,5 °C/c для образца А, распад аустенита начинается при температуре чуть ниже точки A_{C1} . При этом образуются выделения участков структурно-свободного феррита площадью до 15 % (рис. 4.26 *з*). На рис. 4.27 данная область характеризуется существенным падением твердости (область I), причем сходимость результатов измерения твердости по методу Виккерса сильно снижается из-за структурной неоднородности.

Для состава Б образование участков структурно-свободного феррита начинается уже при скорости охлаждения 2 °C/c. При дальнейшем снижении скорости охлаждения до 0,5 °C/c, доля феррита в структурной составляющей возрастает соответственно с 5 до 50 % (рис. 4.26 *п-с*).

Применительно к условиям сварки корпусов ВВЭР и РГКН по методике [90] выполнен расчет тепловых процессов (схема – быстро движущийся точечный источник на поверхности полубесконечного тела). Оставляя за рамками математические выкладки, расчет показал, что скорость охлаждения в интервале температур от 800 до 300 °C составляет 2-5 °C/c. Таким образом, в реальных условиях сварки при применении исследуемых сварочных материалов,

структура и свойства металла шва могут иметь отличия с учетом различий в содержании легирующих элементов в рассматриваемых пределах.

Таким образом, установлено что несмотря на схожесть по химическому составу, материалы образцов А и Б в одних и тех же условиях охлаждения, характерных для многопроходной сварки, могут иметь существенные различия в структуре и, следовательно, механических свойствах [103].

Для образца металла шва А наиболее благоприятная бейнитная область без выделений структурно свободного феррита и мартенситной составляющей существует в широком диапазоне скоростей охлаждения, что позволяет расширить диапазон режимов сварки. Отсутствие мартенсита до скоростей охлаждения менее $20^{\circ}\text{C}/\text{с}$ позволит обеспечить более высокую технологическую прочность сварных соединений (стойкость к трещинообразованию), и, как следствие, менее жёсткие требования к температуре предварительного и сопутствующего подогрева.

Для образца металла шва Б при скоростях охлаждения менее $2^{\circ}\text{C}/\text{с}$ появляется структурная составляющая феррита, что может негативно сказаться на механических свойствах металла шва, особенно его стойкости к хрупким разрушениям [91]. Чисто бейнитная структура образуется в очень узком диапазоне скоростей охлаждения от ~ 4 до $2^{\circ}\text{C}/\text{с}$, что требует тщательного подбора режимов сварки. Появление мартенситной составляющей в структуре при скоростях охлаждения более $\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{с}$ обуславливает назначение более жестких требований к условиям предварительного и сопутствующего подогрева [102].

4.8. Исследования тонкой структуры металла сварных швов

Для изучения формирования структуры металла сварных швов, выполненных разработанными сварочными материалами, в процессе сварки и термической обработки, исследовали тонкие структуры методом просвечивающей электронной микроскопии.

Из металла шва стали 15Х2МФА-А мод. А, выполненного сварочной проволокой Св-15ХГМТА в сочетании с агломерированным флюсом

48АФ-71, а также из металла шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$, выполненного сварочной проволокой Св-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70, в исходном после сварки состоянии и после отпуска по минимальному циклу, изготовили фольги.

Структура металла шва корпусов ВВЭР в исходном состоянии

Структура металла шва, в основном, представлена гранулярным бейнитом (рис. 4.29 *а, б*). Помимо бейнита, в структуре выявлено до 10 % реечного мартенсита, представляющего собой ряд параллельных реек шириной около 0,32 мкм с плотностью дислокаций $2,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (рис. 4.29 *в, г*).

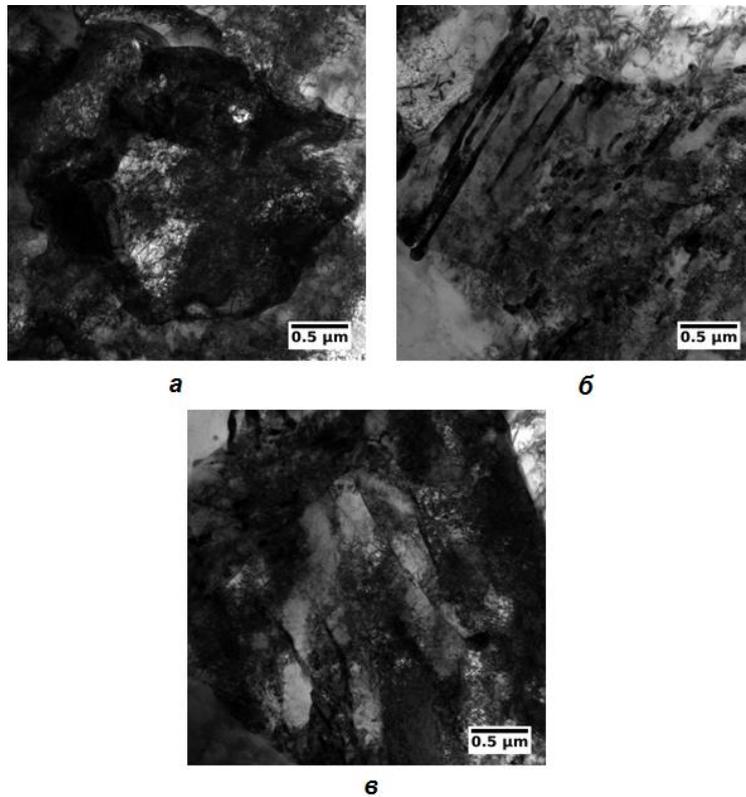


Рис. 4.29. Тонкая структура металла шва в исходном состоянии:
(*а, б*) - гранулярный бейнит; (*в*) - пластинчатый мартенсит

По границам бейнитных зёрен и в реечном мартенсите выявлены карбидные частицы средним размером 105 нм (рис. 4.30). Выполненный химический анализ данных частиц позволил установить их химический состав, % масс: 13,5 С; 82 Fe; 2,3 Cr; 1 Mn; 0,4 Mo. Данные карбиды относятся к цементитному типу.

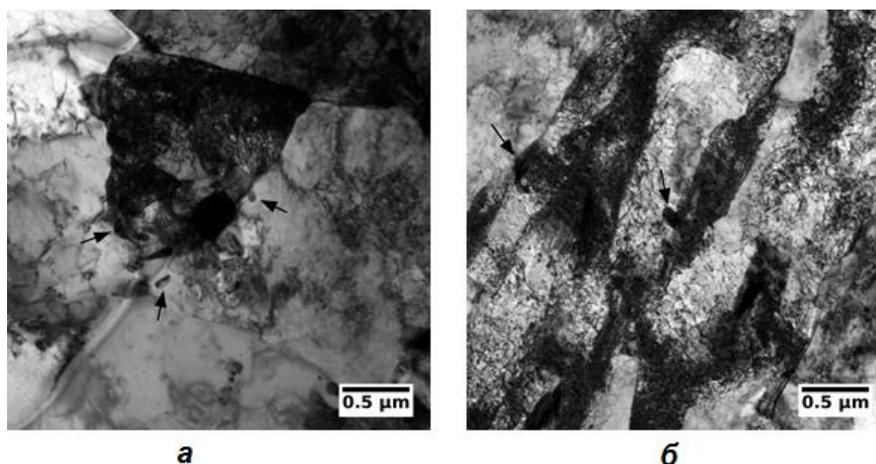


Рис. 4.30. Тонкая структура образца №3 сварного шва. Карбидные частицы по границам в гранулярном бейните (а) и в реечном мартенсите (б)

Структура металла шва корпусов ВВЭР после отпуска

После проведения отпуска при значении параметра $LMP=19,87$, доля структурных составляющих металла шва существенно не изменилась (рис. 4.31): структура представлена гранулярным бейнитом с участками пластинчатого мартенсита (до 10%).

По границам зёрен гранулярного бейнита выявлены легированные карбидные частицы средним размером 164 нм (рис. 4.32 а) следующего элементного состава, % масс: 10 С; 53 Fe; 20 Cr; 5 Mn; 3 Мо.

В мартенсите, по границам пластин, обнаружены частицы (рис. 4.32 б), такого же состава.

Кроме частиц по границам бейнитных зёрен и мартенситных пластин, в структуре встречаются отдельные скопления карбидов внутри зёрен (рис. 4.33). В этих скоплениях присутствуют частицы размером 150-200 нм и частицы около 0,5-0,7 мкм. Содержание хрома и марганца в них ниже, чем в частицах по границам зёрен. Вероятно, эти частицы являются легированными карбидами цементитного типа.

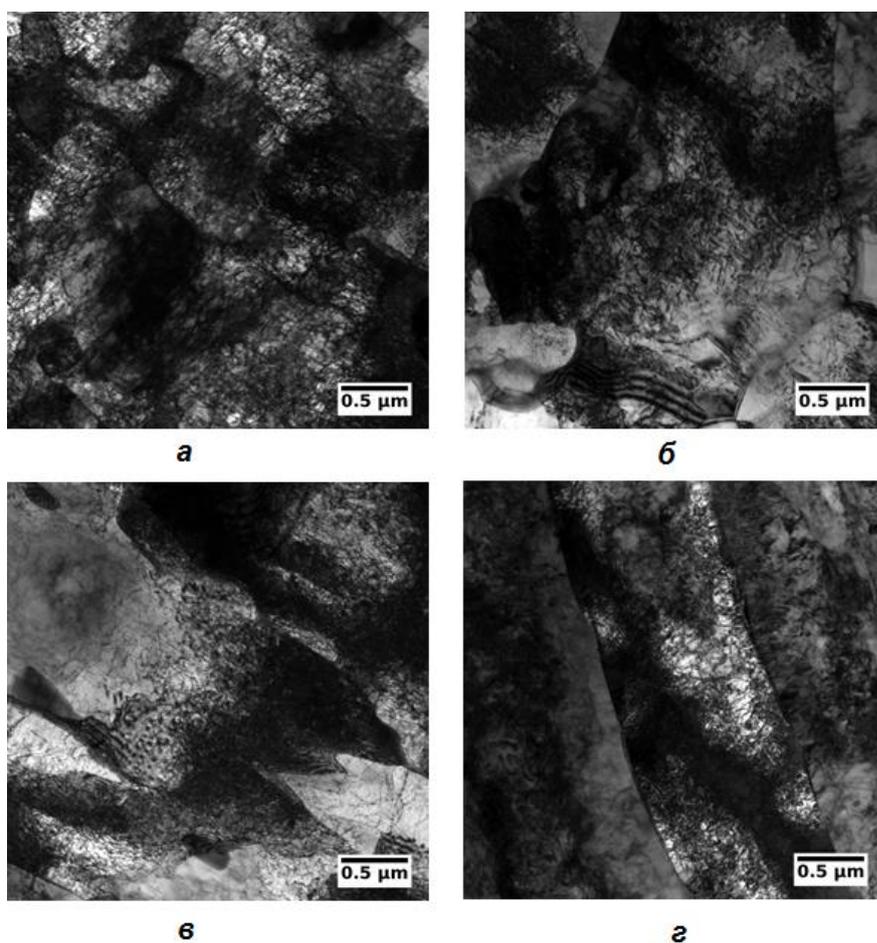


Рис. 4.31. Тонкая структура металла шва после отпуска:
 (а, б) - гранулярный бейнит; (в) - пластинчатый мартенсит

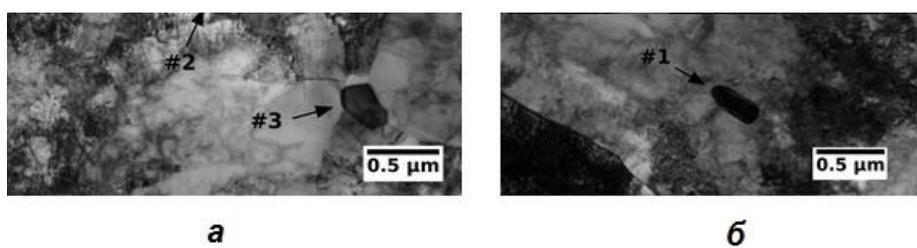


Рис. 4.32. Карбидные частицы в гранулярном бейните (а) и пластинчатом мартенсите (б)

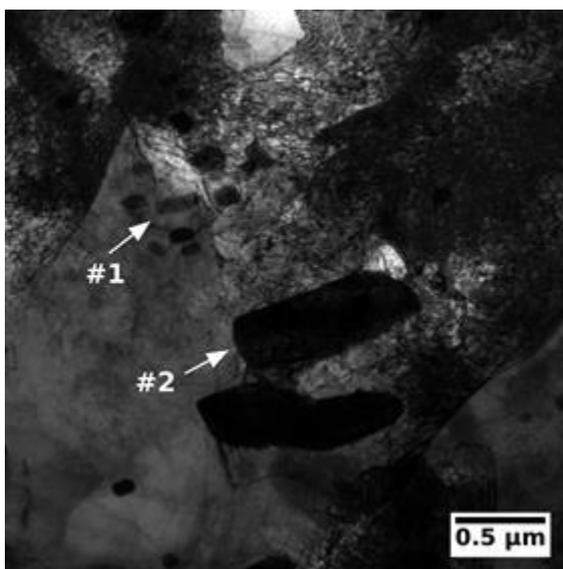


Рис. 4.33. Карбидные частицы в структуре металла шва после отпуска

Структура металла шва корпусов РГКН в исходном состоянии

Тонкая структура материала сварного шва в исходном после сварки состоянии, также как и металла шва корпусов ВВЭР, состоит преимущественно из гранулярного бейнита (рис. 4.34 *а, б*) с участками (~10 %) реечного мартенсита (рис. 4.34 *в*).

В структуре гранулярного бейнита встречаются аустенитно-мартенситные островки (рис. 4.34 *г*) размером 0,5-0,7 мкм. Внутри этих островков обнаружена реечная структура, морфологически схожая с реечным мартенситом, ширина реек около 0,2 мкм, плотность дислокаций $3,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

На границах фрагментов обнаружены карбидные частицы (рис. 4.35), размер которых около 32 нм. Данные элементного анализа, проведенного рентгеноспектральным методом, показали, что содержание элементов в частицах и окружающей матрице практически идентично, поэтому можно предположить, что карбидные частицы по границам бейнитных зёрен являются легированным цементитом.

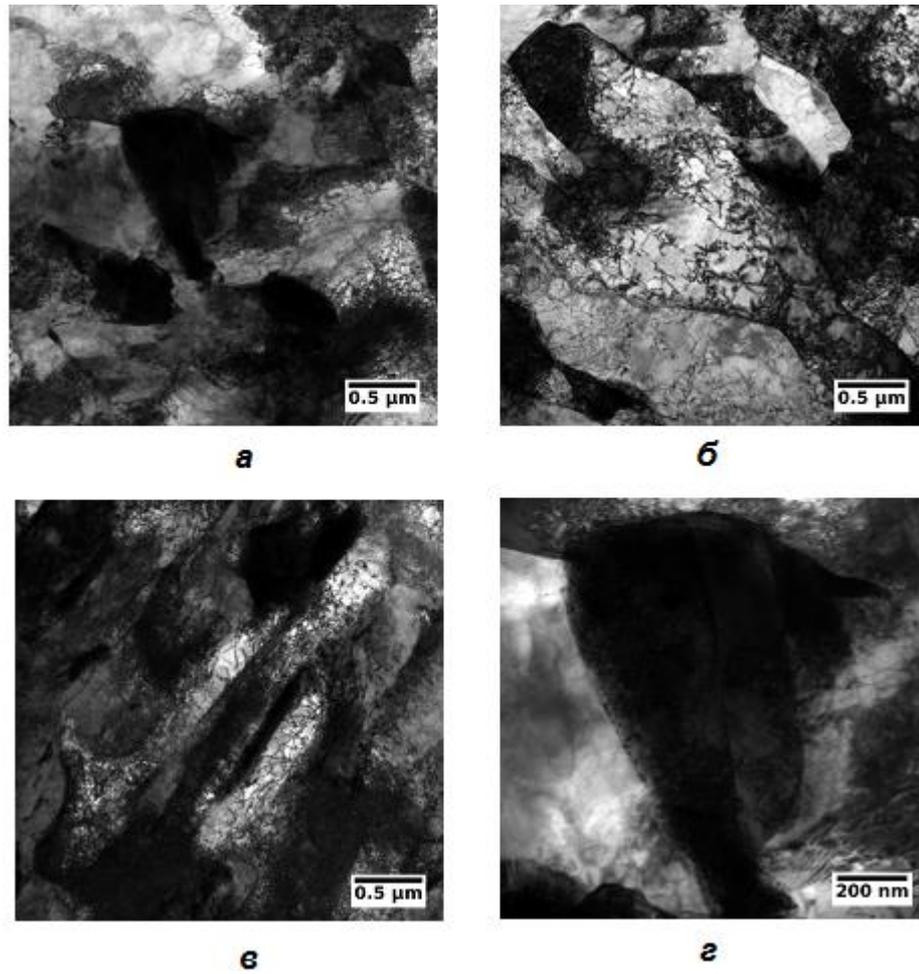


Рис. 4.34. Тонкая структура металла шва в исходном после сварки состоянии: (а, б) - гранулярный бейнит; (в) — реечный мартенсит (г) — аустенитно-мартенситные островки

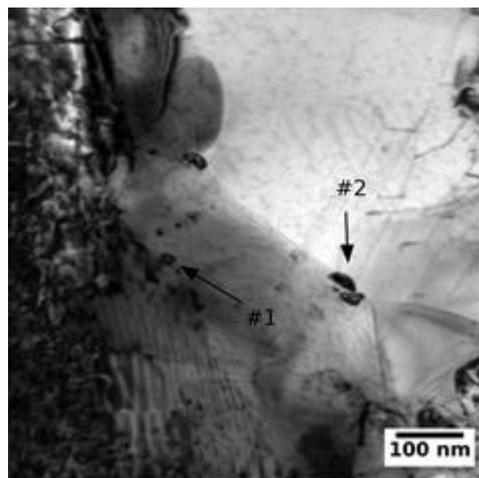


Рис. 4.35. Карбидные частицы в структуре металла шва в исходном после сварки состоянии

Структура металла шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ после отпуска

Тонкая структура металла шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ после отпуска с параметром $LMP=20,43$ представлена ~ 70% гранулярного бейнита (рис. 4.36 *а, б*), 20% реечного мартенсита (рис. 4.36 *в*) и 10% пластинчатого мартенсита (рис. 4.36 *г*).

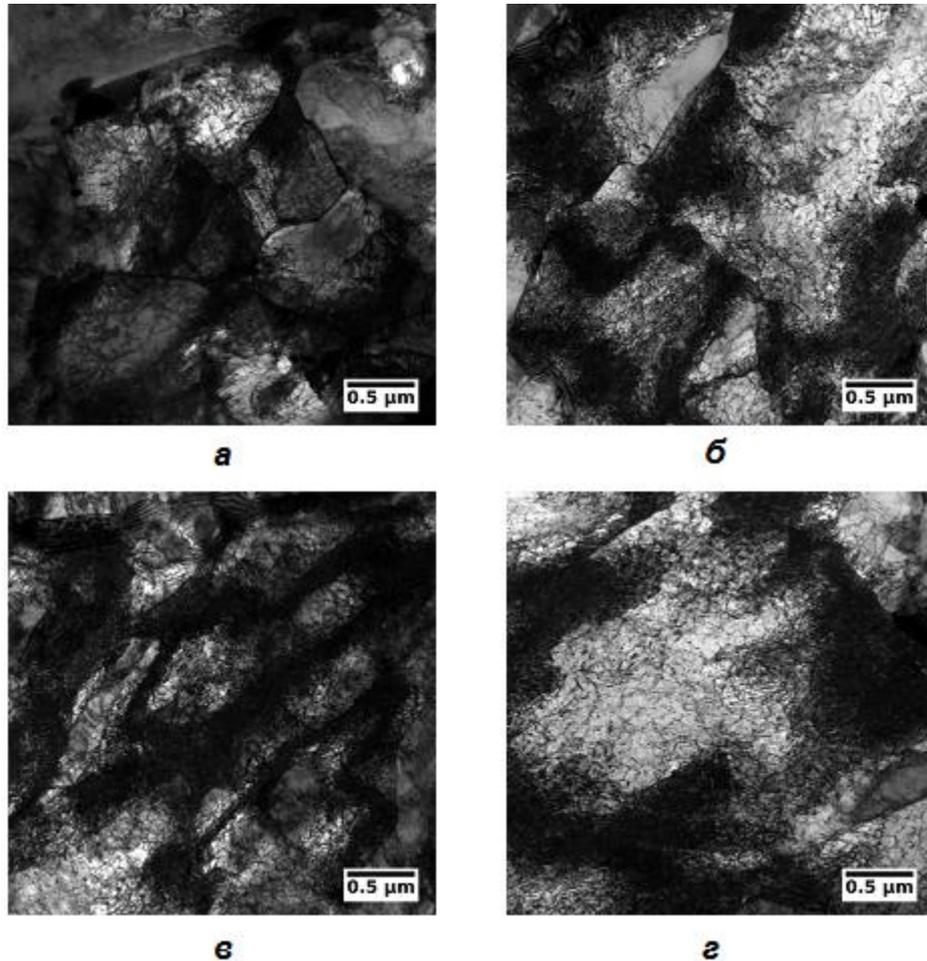


Рис. 4.36. Тонкая структура сварного шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ после отпуска: (*а, б*) – гранулярный бейнит; (*в*) – реечный мартенсит (*г*) – пластинчатый мартенсит

В структуре гранулярного бейнита, как по границам фрагментов, так и внутри них, обнаружены легированные карбиды, средний размер которых составляет 163 нм (рис. 4.37).

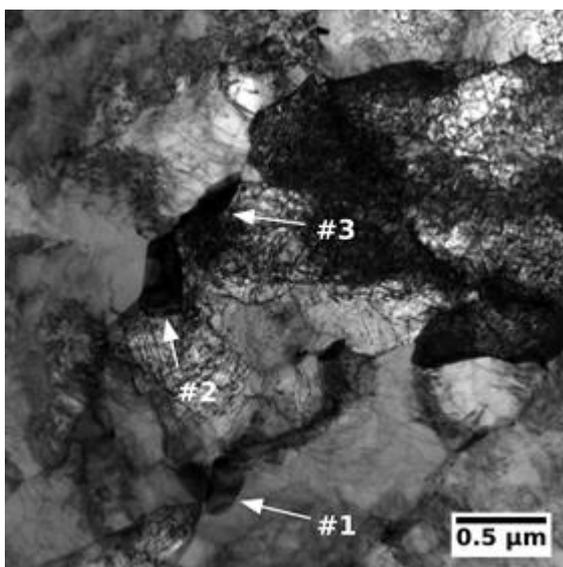


Рис. 4.37 Легированные карбиды в структуре металла шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ после отпуска

Таким образом, выявлен характер структурных превращений металла шва в процессе термической обработки.

Установлено, что структура металла шва стали типа 15X2МФА (Cr-Ni-Mo система легирования) представляет собой бейнит с участками пластинчатого мартенсита, как в исходном состоянии, так и после отпуска. В процессе термической обработки увеличивается доля карбидной фазы. В исходном после сварки состоянии карбидная фаза представлена преимущественно цементитом, после отпуска в ней повышается доля карбидов хрома и молибдена.

Структура металла шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ в исходном состоянии представляет собой бейнит с участками речного мартенсита, кроме того выявлены участки остаточного аустенита. После отпуска отмечается снижение доли бейнита за счет повышения доли речного и пластинчатого мартенсита. Также отмечается выпадение карбидов в процессе отпуска, повышение доли карбидообразующих элементов хрома, молибдена и ванадия в их составе.

4.9. Исследование влияния режимов сварки на химический состав металла шва

С целью исследования стабильности химического состава металла шва в широком диапазоне режимов сварки, выполнили определение химического состава наплавленного металла шва при многослойной наплавке валков на различных режимах.

Режимы сварки (наплавки) приведены в табл. 4.5.

Т а б л и ц а 4.5 – Режимы сварки

№ образца	U, В	I, А	№ образца	U, В	I, А
И1	30-32	400	U1	27	500-550
И2		500	U2	30	
И3		600	U3	35	
И4		650	U4	40	

С поверхности каждой наплавки отобирали образец для определения содержания углерода, кремния, марганца и хрома.

Результаты определения содержания указанных элементов в зависимости от режимов наплавки (тока и напряжения) приведены на рис. 4.38 и 4.39 соответственно.

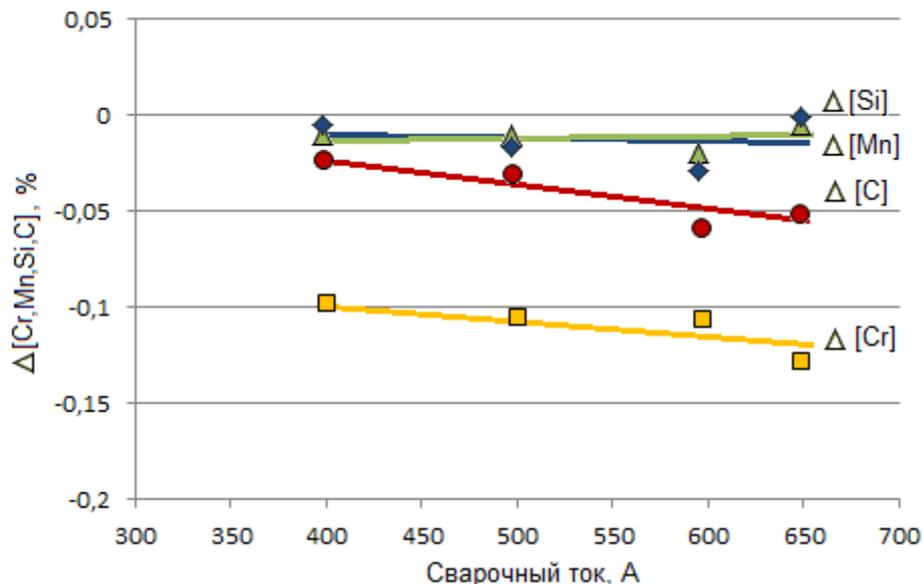


Рис. 4.38. Зависимость изменения содержания легирующих элементов от сварочного тока

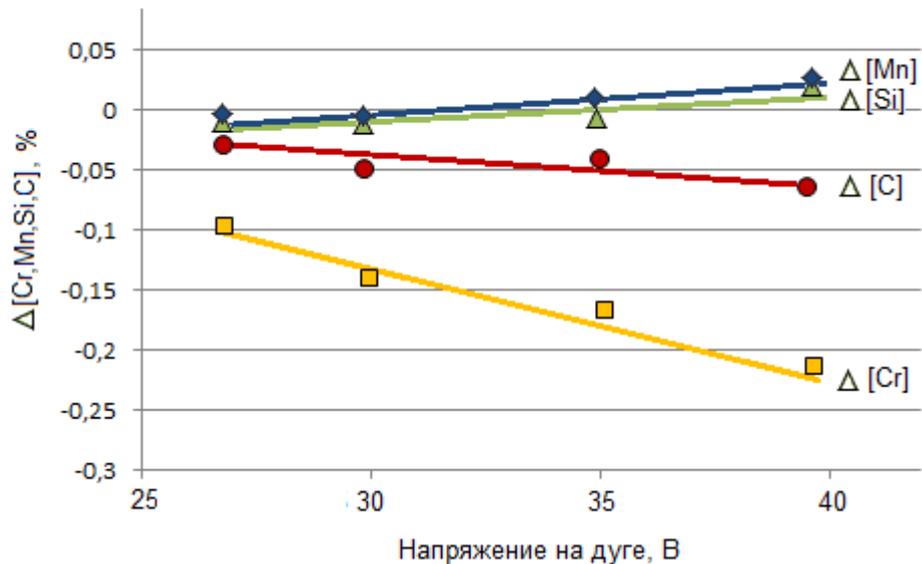


Рис. 4.39 Зависимость изменения содержания легирующих элементов от напряжения дуги

Данные рисунков свидетельствуют о плавном снижении содержания углерода и кремния с увеличением сварочного тока и напряжения.

Содержание кремния и марганца, напротив, не снижается с увеличением тока, и даже незначительно повышается с увеличением напряжения.

Снижение содержания углерода и хрома объясняется их повышенным выгоранием с увеличением параметров сварки. Повышение содержания марганца в наплавленном металле с увеличением напряжения дуги объясняется повышением его перехода из флюса, содержащего добавку металлического марганца. Повышение содержания кремния с увеличением напряжения, вероятно, объясняется его восстановлением из оксида кремния, присутствующего в составе флюса.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что оптимальное сочетание механических свойств металла шва корпусов ВВЭР из стали марки 15X2МФА-А мод. А обеспечивает Cr-Ni-Mo система легирования; металла шва корпусов РГКН из стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ – Cr- Mo-V система легирования. Различия в системе легирования сварных швов объясняются отличиями параметров технологических отпусков и разной рабочей температурой: для швов корпусов ВВЭР

$LMP=19,87-20,30$ при температуре работа до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; для швов корпусов РГКН $LMP=20,43-21,08$ при температуре работа до $454\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Установлено, что снижение содержание никеля в составе Cr-Ni-Mo металла шва с 1,2 % до 0,6 %, привело к небольшому снижению прочности и ударной вязкости металла шва. Компенсировать снижение данных характеристик возможно за счет повышения содержания углерода с 0,06 до 0,10 %. Выбранный состав металла шва обеспечивает сварочная проволока марки Св-15ХГМТА в сочетании с агломерированным флюсом марки 48АФ-71.

3. Исследовано влияние титана в составе металла шва стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ на его механические свойства. При содержании титана в металле шва свыше 0,014 % отмечается избыточный уровень его прочности и твердости при недостаточном уровне пластичности и работы удара.

4. Установлена зависимость между характеристиками длительной прочности металла шва $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ стали и содержанием в нем молибдена. Повышение содержания молибдена с 0,6 % до 1 % позволило увеличить время до разрушения образца с 415 ч до более чем 1000 ч. При этом, увеличение содержания молибдена не привело к существенному изменению кратковременных механических свойств металла шва. Разработанному на основании выполненных исследований составу проволоки для сварки корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ присвоена марка Св-15ХЗГМ1ФТА, агломерированному сварочному флюсу – 48АФ-70.

5. На основании исследований кинетики распада аустенита установлено, что при одних и тех же скоростях охлаждения, характерных для многопроходной автоматической сварки, структура металла шва, выполненного Cr-Ni-Mo- и Cr-Mo-V-сварочной проволоки имеет существенные различия. В первом случае присутствие никеля смещает ферритную область на диаграмме термокинетического распада аустенита вправо, тем самым снижая риск получения структурно-свободного феррита, что позволяет обеспечить более высокую стойкость к хрупким разрушениям сварных соединений в широком диапазоне режимов сварки до проведения технологического отпуска. Во вто-

ром случае, повышенное содержание карбидообразующих элементов хрома, молибдена и ванадия расширяет область бездиффузионного мартенситного превращения и смещает мартенситную область вправо, что требует более тщательного подхода к выбору режимов сварки, таких как условия предварительного и сопутствующего подогрева, с точки зрения обеспечения технологической прочности.

6. Проведено исследование содержания легирующих элементов металла шва в зависимости от параметров сварки. Установлено, что разработанные сочетания материалов для автоматической сварки корпусов ВВЭР и РГКН обеспечивают стабильность химического состава металла шва в широком диапазоне параметров сварки.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СВАРКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПРОВЕДЕНИЕ АТТЕСТАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ

5.1. Разработка технической документации на новые сварочные материалы

На поставку сварочной проволоки марки Св-15Х3ГМ1ФТА, совместно с ведущим отечественным предприятием-изготовителем сварочной проволоки АО «МЗ Электросталь», разработаны технические условия:

Изменение № 1 от 23.09.2014 к ТУ 14-131-1052-2008 «Проволока стальная сварочная марок Св-10Х3ГМФТА, Св-15Х3ГМФТА и Св-15Х3ГМ1ФТА. Технические условия».

На агломерированный флюс марок 48АФ-70 и 48АФ-71 разработаны следующие технические условия:

- ТУ 1479-072-07516250-2011 «Флюс агломерированный марки 48АФ-70. Технические условия»;

ТУ 1479-083-07516250-2012 «Флюс агломерированный марки 48АФ-71. Технические условия».

На изготовление агломерированных флюсов разработана инструкция:

РД5УЕИА.3589-2012 «Флюс сварочный марок 48АФ-70 и 48АФ-71. Технологическая инструкция».

5.2. Изготовление натурального кольцевого сварного соединения с использованием сварочной проволоки марки Св-15Х3ГМ1ФТА и агломерированного флюса марки 48АФ-70

Сварочную проволоку марки Св-15Х3ГМ1ФТА и агломерированный сварочный флюс марки 48АФ-70 опробовали при сварке натурального кольцевого сварного соединения (рис. 5.1), имитирующего сварной шов РГКН из ста-

ли марки F22V по SA332. Сварку производили в условиях цеха №34 АО «Ижорские заводы».



Рис. 5.1. Сварка натурной кольцевой пробы в условиях ОАО «Ижорские заводы»

Толщина стенки кольцевой пробы составляла 175 мм, наружный диаметр 5 150 мм. Сварку выполняли в узкую разделку, конструктивные элементы сварного шва соответствовали приведенным на рис. 2.2 в.

Контроль качества неразрушающими методами проводили по штатным технологическим процессам ОАО «Ижорские заводы».

В процессе сварки материалы показали хорошие сварочно-технологические свойства: обеспечили стабильное горение дуги, ровное формирование сварного шва, самопроизвольную отделимость шлаковой корки.

По итогам положительных результатов неразрушающих контролей, кольцевую пробу радиально разрезали на три части, две из которых направили на термическую обработку по минимальному и максимальному циклам в соответствии с табл. 2.2.

Макроструктура сварного соединения приведена на рис. 5.2.

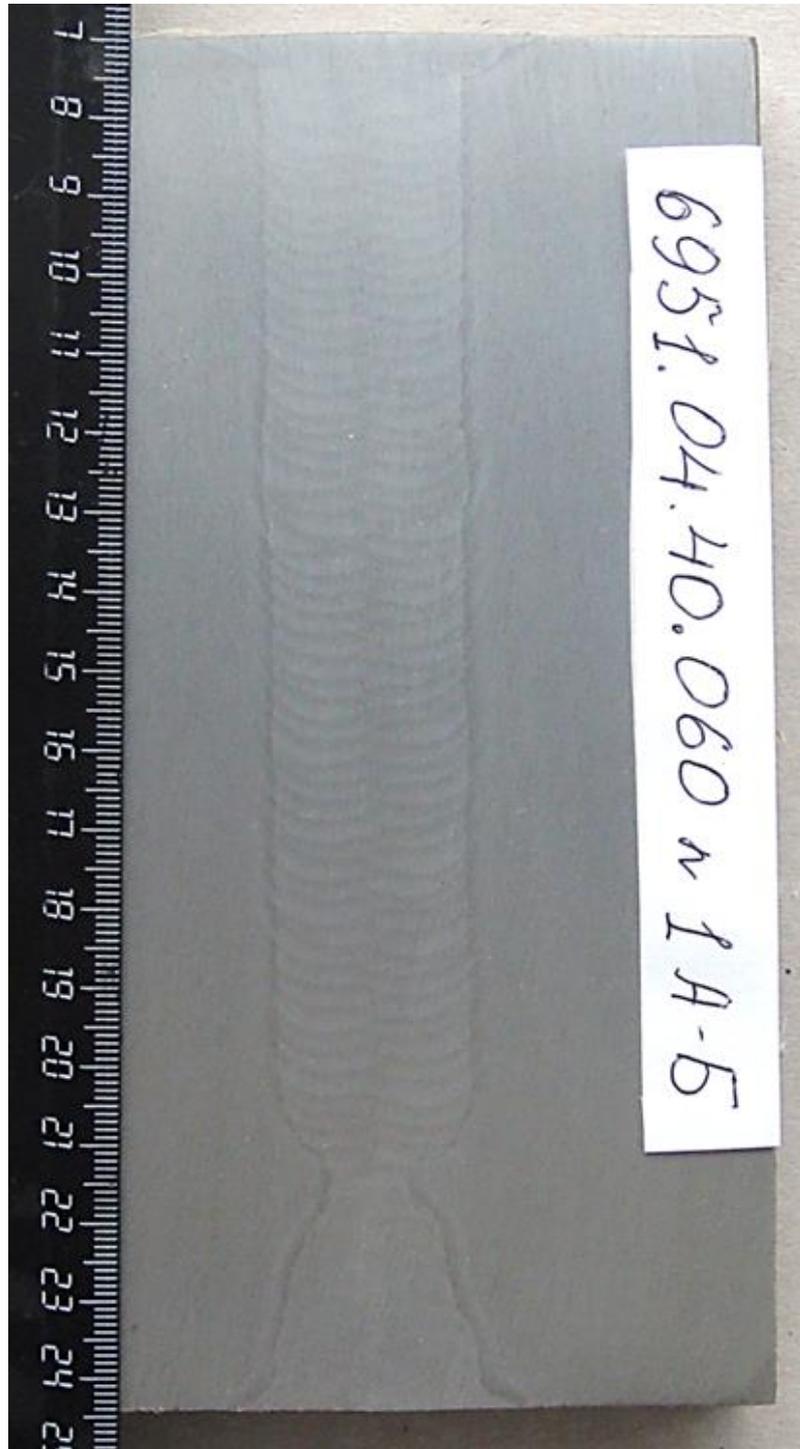


Рис. 5.2. Макроструктура сварного соединения, выполненного в условиях АО «Ижорские заводы»

По результатам контроля неразрушающими методами, а также осмотра макршлифов, сделали заключение об отсутствии в сварном соединении недопустимых дефектов, в том числе трещин повторного нагрева.

Из металла шва и сварного соединения после термообработок по минимальному и максимальному циклу изготовили образцы для определения механических характеристик в рамках проведения аттестационных испытаний на соответствие требованиям кода ASME, дополнительных требований лицензиаров и проектантов оборудования гидрокрекинга нефти, а также НАКС.

5.3. Изготовление натурального кольцевого сварного соединения с использованием сварочной проволоки марки Св-15ХГМТА и агломерированного флюса марки 48АФ-71

Опытно-промышленные партии сварочной проволоки марки Св-15ХГМТА и агломерированного сварочного флюса марки 48АФ-71 передали на производственное опробование в Волгодонский филиал «Атоммаш» АО «АЭМ-Технологии» - ведущего отечественного предприятия по изготовлению крупногабаритного оборудования АЭС. В производственных условиях этого предприятия выполнили сварное кольцевое соединение из стали марки 15Х2МФА-А мод. А с толщиной стенки 390 мм, наружным диаметром 1790 мм. Сварку производили также в узкую разделку, конструктивные элементы подготовки кромок и выполнения сварного шва соответствовали приведенным на рис. 2.2 г.

При сварке корня шва использовали сварочная проволока марки Св-08А по ГОСТ 2246.

Подготовку, сварку, контроль неразрушающими методами, термообработку проводили по штатным технологическим процессам завода «Атоммаш».

Процесс сварки приведен на рис. 5.3.

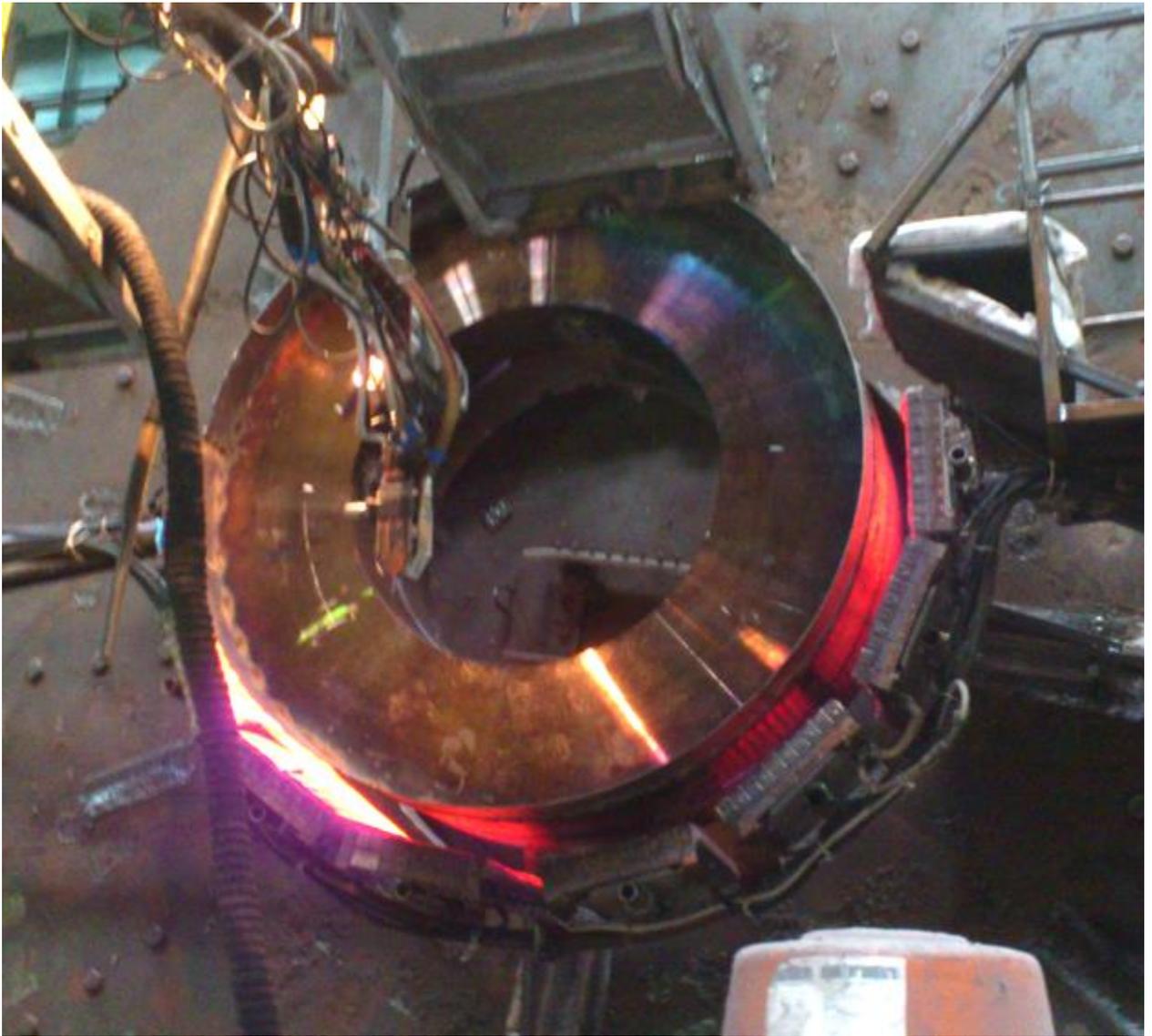


Рис. 5.3. Сварка кольцевой пробы в условиях производственной площадки филиала «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии»

При сварке в условиях «Атоммаш» материалы также показали хорошие технологические свойства, что подтверждено отсутствием недопустимых дефектов при проведении контроля качества неразрушающими методами, а также осмотром поперечных макрошлифов (рис. 5.4).



Рис. 5.4. Макроструктура сварного соединения, выполненного в условиях производственной площадки филиала «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии»

По итогам положительных результатов неразрушающих контролей, кольцевую пробу радиально разрезали на две части, которые направили на термическую обработку по минимальному и максимальному циклам в соответствии с табл. 2.2.

Из металла шва и сварного соединения изготовили образцы для проведения аттестационных испытаний в соответствии с требованиями [92].

5.4. Исследование металла шва в объеме аттестационных испытаний

5.4.1. Изготовление промышленных партий сварочных материалов

Для проведения аттестационных испытаний разработанных сварочных материалов на предприятии АО «МЗ «Электросталь» изготовили две партии сварочной проволоки марки Св-15ХЗГМ1ФТА и три партии проволоки марки Св-15ХГМТА. Химический состав сварочной проволоки по данным сертификатов приведен в таблице 5.1.

В условиях производства ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в г. Гатчина изготовили две опытно-промышленные партии флюса марки 48АФ-70 и три партии флюса марки 48АФ-71.

5.4.2. Определение химического состава металла шва

Химический состав металла шва, выполненный разработанными сварочными материалами, приведен в таблице 5.2.

Химический состав металла шва, выполненный всеми исследуемыми вариантами сочетаний сварочных материалов, является стабильным благодаря низкой химической активности флюса и низкому содержанию примесных элементов в составе сварочной проволоки и агломерированного флюса (коэффициент Брускато металла шва не превышает значений 9 при рекомендованных – не более 12).

Т а б л и ц а 5.1 – Химический состав сварочной проволоки

Марка сварочной проволоки	Содержание легирующих элементов, % по мас.														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	As	Sn	Sb	Nb	Cu	S	P
Проволока для сварки корпусов РГКН															
Св-15Х3ГМ1ФТА пл. Ч45460	0,15	0,20	0,78	0,29	0,02	0,96	0,20	0,06	0,002	0,0005	0,001	0,01	0,01	0,005	0,002
Св-15Х3ГМ1ФТА пл. Ч45463	0,14	0,19	0,77	2,31	0,01	0,99	0,20	0,08	0,002	0,0005	0,001	0,01	0,01	0,006	0,002
Проволока для сварки корпусов ВВЭР															
Св-15ХГМТА пл. К44772	0,17	0,24	0,8	1,70	0,68	0,53	0,01	0,08	0,002	0,0007	0,001	0,01	0,01	0,004	0,003
Св-15ХГМТА пл. К45024	0,15	0,25	0,94	1,83	0,69	0,59	0,01	0,06	0,002	0,0009	0,001	0,01	0,02	0,005	0,002
Св-15ХГМТА пл. К45025	0,15	0,26	0,99	1,87	0,68	0,63	0,01	0,10	0,002	0,0007	0,001	0,01	0,02	0,005	0,002
Св-15ХГМТА пл. К45026	0,15	0,24	0,95	1,77	0,64	0,61	0,01	0,07	0,002	0,0007	0,001	0,01	0,02	0,003	0,002

Т а б л и ц а 5.2 – Химический состав металла шва

Сварочный материал	Содержание химических элементов, % по мас.															Коэф. Брус-като
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	P	S	Sn	Sb	As	O	N	
									*10 ⁻³							
Св-15Х3ГМ1ФТА пл. Ч45460 / 48АФ-70 парт.009	0,076	0,25	0,92	2,09	0,04	0,86	0,16	0,06	7	6	1,7	0,7	6	1,5	29	8,6
Св-15Х3ГМ1ФТА пл. Ч45463 / 48АФ-70 парт.014	0,073	0,20	0,84	2,22	0,06	0,95	0,18	0,05	6	4	1,3	0,6	5	-	-	7,3
Св-15Х3ГМ1ФТА пл. Ч45463 / 48АФ-70 парт.016	0,072	0,20	0,89	2,24	0,03	0,97	0,19	0,05	6	3	1,5	0,3	3	-	12,6	7,0
Св-15ХГМТА пл. К44772 / 48АФ-71 парт.008	0,10	0,25	0,83	1,65	0,63	0,60	-	-	8	7	-	-	-	-	-	-
Св-15ХГМТА пл. К44772 / 48АФ-71 парт. 017	0,09	0,31	0,85	1,3	0,63	0,44	-	-	8	3	-	-	-	-	-	-
Св-15ХГМТА пл. К45024 / 48АФ-71 парт. 017	0,065	0,29	0,97	1,56	0,69	0,57	-	0,02	8	2	2	1	3		16	9,6
Св-15ХГМТА пл. К45025 / 48АФ-71 парт. 017	0,78	0,26	0,96	1,80	0,63	0,59	-	0,025	5	3	1	1	4		15	6,3
Св-15ХГМТА пл. К45026 / 48АФ-71 парт. 018	0,072	0,24	0,92	1,78	0,64	0,61	0,03	0,04	7	3	1	0,8	1	4,1	12	7,9

5.4.3. Определение прочности и пластичности металла шва

Результаты определения прочностных и пластических характеристик металла шва, выполненного проволокой марки Св-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70, приведены на рис. 5.5, выполненного проволокой марки Св-15ХГМТА в сочетании с флюсом 48АФ-71 – на рис. 5.6. Данные рисунков свидетельствуют о соответствии прочностных и пластических характеристик металла шва предъявляемым требованиям как при комнатной температуре испытаний, так и при 350 °С (для швов корпусов ВВЭР) и 454 °С (для швов корпусов РГКН).

5.4.4. Определение работы удара металла шва

Результаты определения работы удара металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70, при температуре -18 °С и -30 °С приведены на рис. 5.5. Для обоих исследуемых сочетаний партий сварочных материалов обеспечивается уровень 55 Дж как при -18, так и при -30 °С.

5.4.5. Определение критической температуры хрупкости металла шва и ЗТВ

Результаты определения критической температуры хрупкости $T_{к0}$ металла шва, выполненного с применением проволоки Св-15ХГМТА и флюса 48АФ-71 согласно методике [26] приведено на рис. 5.6.

Значения критической температуры хрупкости при испытании пяти сочетаний партий сварочных материалов составляет от -60 °С до -40 °С, что полностью удовлетворяет заданным требованиям.

Доверительный интервал a для математического ожидания критической температуры хрупкости был рассчитан по формуле:

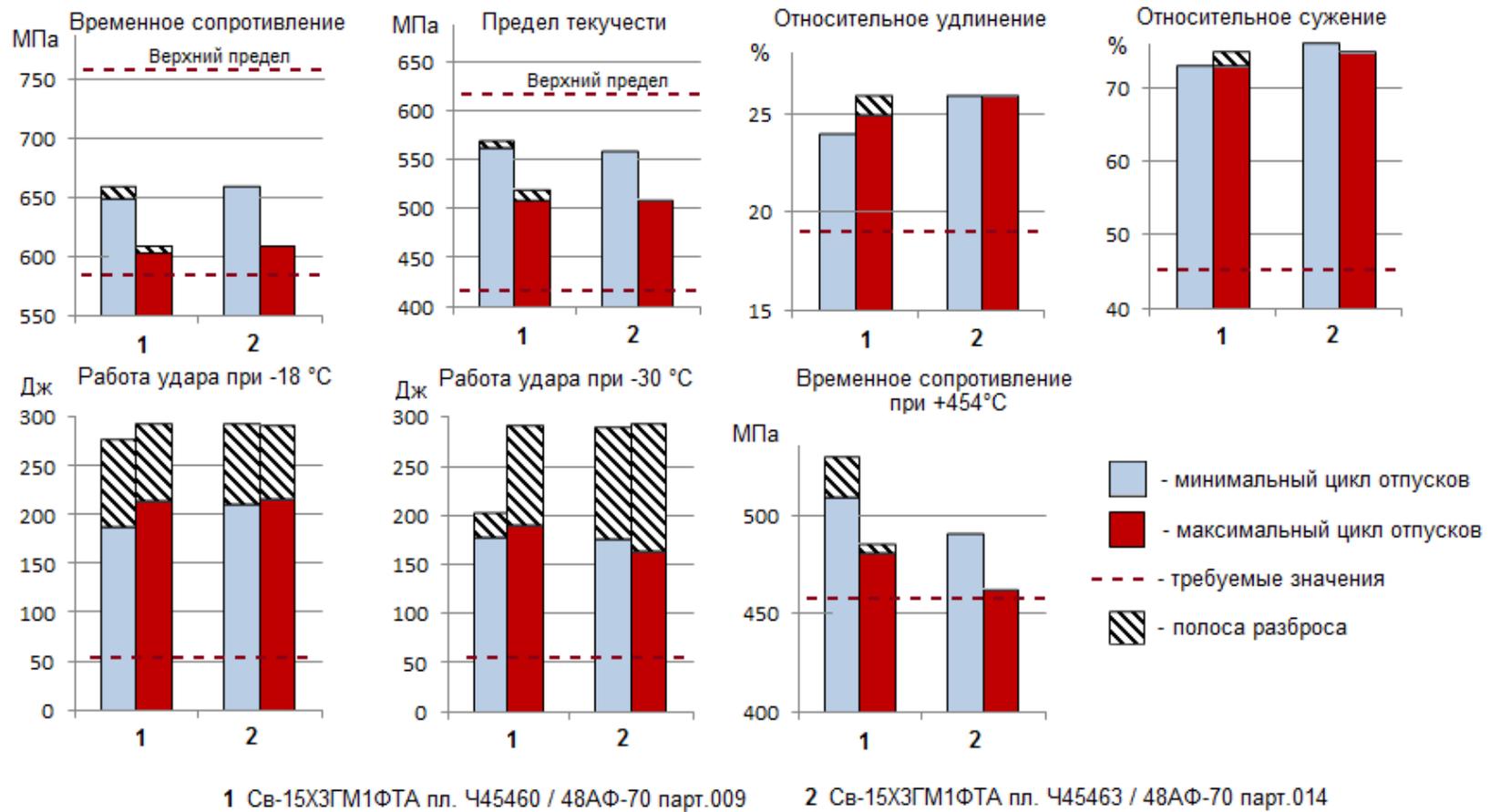


Рис. 5.5. Результаты определения механических свойств металла шва, выполненного проволокой марки Св-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70

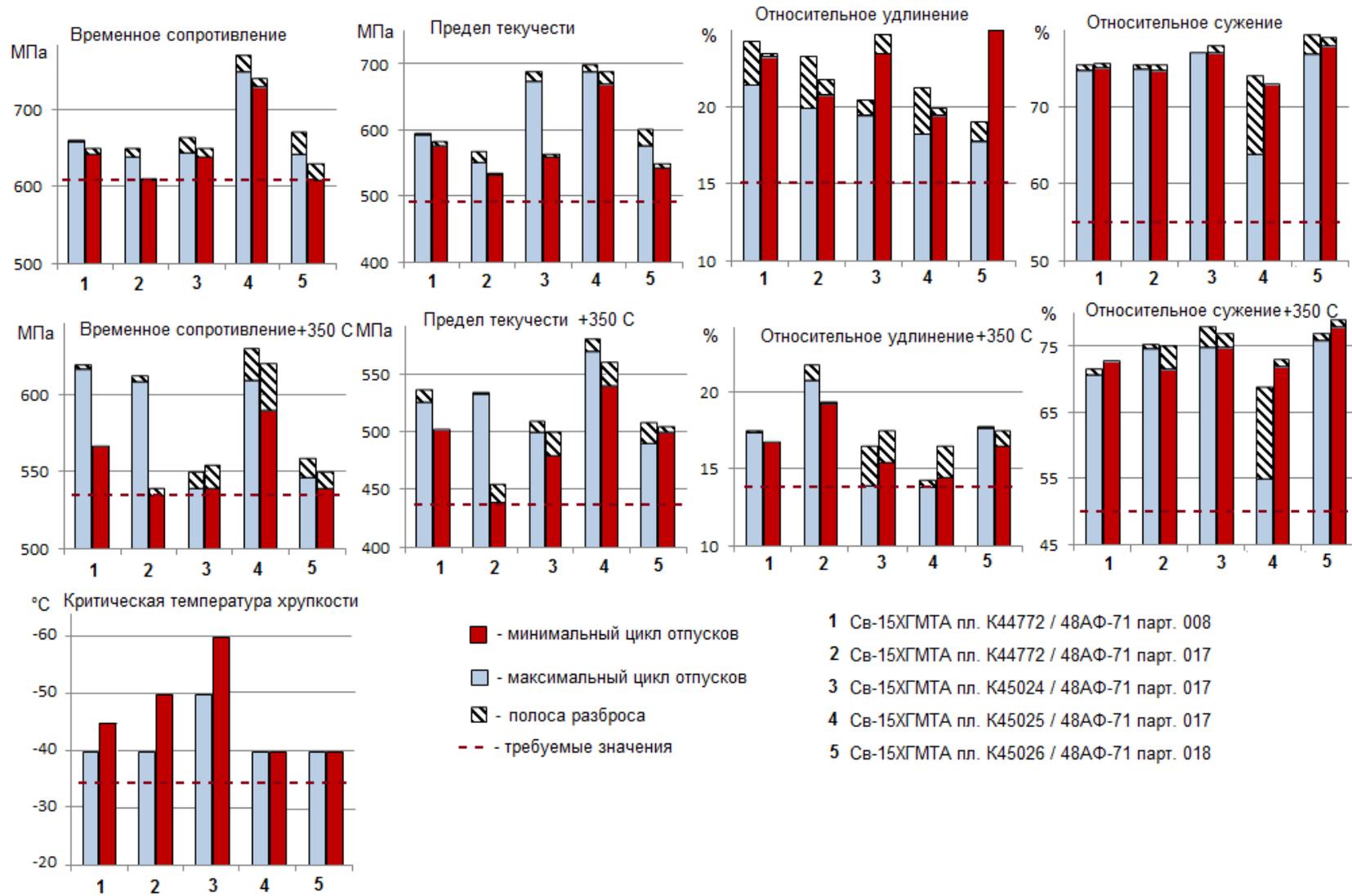


Рис. 5.6. Результаты определения механических свойств металла шва, выполненного проволокой марки Св-15ХГМТА в сочетании с флюсом 48АФ-71

$$\bar{x} - \frac{S}{\sqrt{n}} t_{\alpha,k} < a < \bar{x} + \frac{S}{\sqrt{n}} t_{\alpha,k}$$

где где $\bar{x} = -46$ °С – медианное значение;

$n=10$ – объем выборки;

$t_{0,05}=2,365$ – коэффициент Стьюдента для вероятности 95%;

$S = \sqrt{S^2}$ – выборочное среднее квадратичное отклонение, рассчитанное по формуле выборочной дисперсии:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] = 57,14286$$

Таким образом, доверительный интервал

$$-51 < a < -37 \text{ °С.}$$

Значения критической температуры хрупкости ЗТВ стали 15Х2МФА-А мод. А после термообработки минимального и максимального цикла составляет соответственно -40 °С и -60 °С.

5.4.6. Определение механических свойств сварного соединения

Результаты определения временного сопротивления разрыву сварных соединений приведены на рис. 5.7.

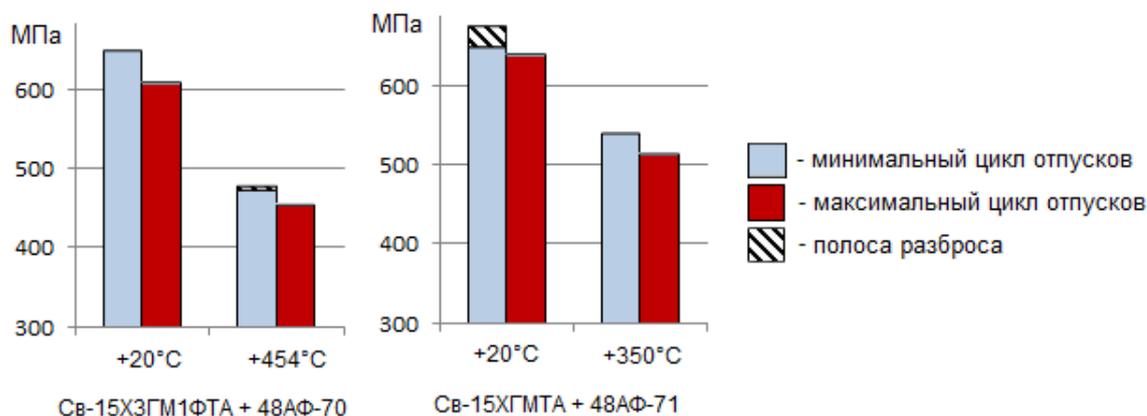


Рис. 5.7. Временное сопротивление сварного соединения

Во всех случаях разрушение образцов происходило по зоне термовлияния (рис. 5.8).



Рис. 5.8. Образцы на разрыв сварного соединения

5.4.7. Испытание на статический загиб сварного соединения

Результаты испытаний на статический загиб до 180° образцов, вырезанных из сварных соединений, выполненных двумя сочетаниями разработанных сварочных материалов (Св-15Х3ГМ1ФТА + 48АФ-70 и Св-15ХГМТА + 48АФ-71) после термообработки по минимальному и максимальному циклам, показали отсутствие надрывов и прочих дефектов (рис. 5.9).

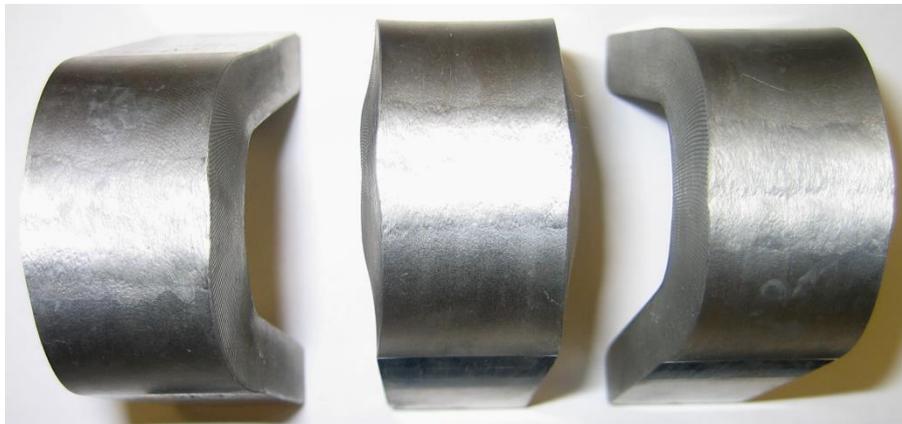


Рис. 5.9. Образцы на загиб сварного соединения

5.4.8. Определение стойкости металла шва к тепловому охрупчиванию

Температурная зависимость работы удара металла шва, выполненного сварочной проволокой Св-15Х3ГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70,

после термообработки по минимальному циклу (min PWHT) и после проведения термического старения по методике Step Cooling (min PWHT + SC), по данным НИЦ ООО ТК «ОМЗ-Ижора», приведены на рис. 5.10.

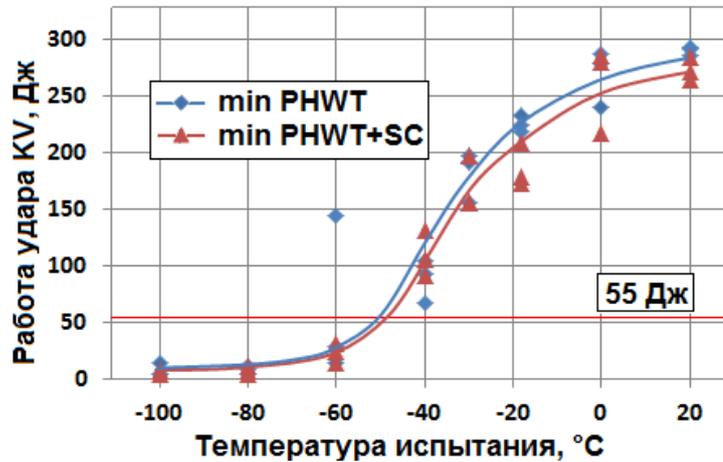


Рис. 5.10. Температурная зависимость работы удара металла шва, выполненного проволокой мСв-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70, после термообработки и после термического старения «Step Cooling»

Кодом ASME для материалов сосудов давления установлена формула Брауна (2.1) [10]:

$$CvTr55 + 2,5 \Delta CvTr55 \leq 10 \text{ } ^\circ\text{C},$$

Таким образом, для рассматриваемого случая:

$$CvTr55 = -55 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$CvTr55SC = -53 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta CvTr55 = 2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Выполняется условие формулы Брауна:

$$CvTr55 + 2,5 \Delta CvTr55 = -50 \text{ } ^\circ\text{C} \leq 10 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Сдвиг критической температуры хрупкости металла шва, выполненного сварочной проволокой марки Св-15ХГМТА в сочетании с флюсом 48АФ-71, вследствие термического старения ΔT_T (при температуре 350 °C) приведен на рис. 5.11.

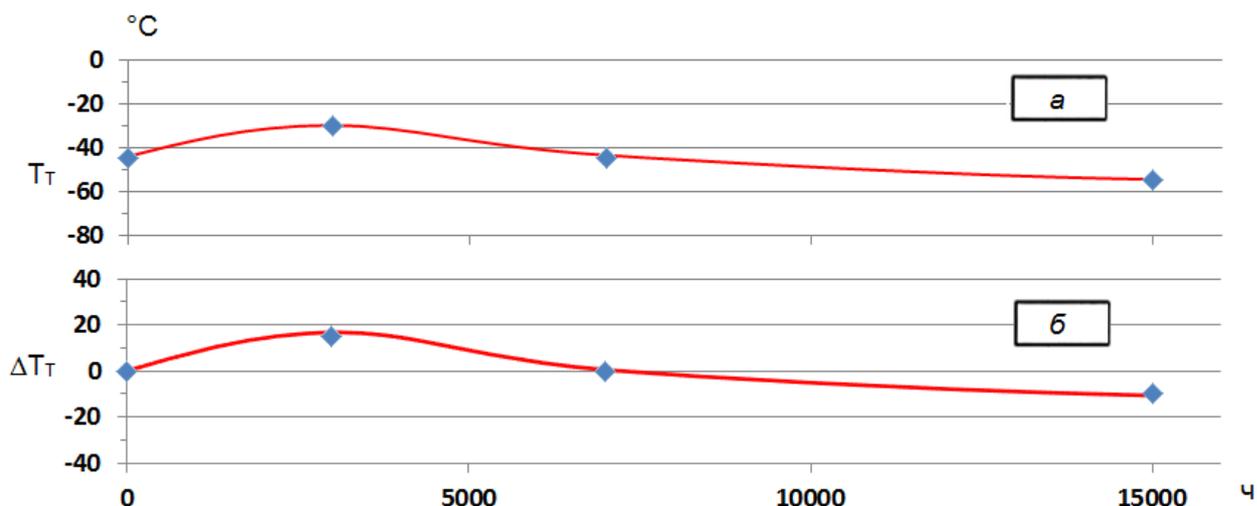


Рис. 5.11. Зависимость критической температуры хрупкости (а) и ее сдвига (б) от продолжительности термического старения для металла шва, выполненного проволокой Св-15ХГМТА в сочетании с флюсом 48АФ-71

Несмотря на положительный сдвиг $\Delta T_T = 15$ °С при 3000 ч выдержки, с учетом гарантированного значения $T_{K0} \leq -35$ °С, применение разработанных материалов при изготовлении корпуса реактора исключает разрушение металла сварных швов по механизму хрупкого разрушения.

5.4.9. Определение содержания диффузионно-подвижного водорода

Результаты определения содержания диффузионно-подвижного водорода в металле, наплавленном сварочной проволокой марки Св-15ХЗГМ1ФТА в сочетании с флюсом 48АФ-70, по спиртовой, хроматографической и вакуумной методикам, приведены в таблице 4.3.

Т а б л и ц а 5.3 – Результаты определения содержания диффузионно-подвижного водорода в наплавленном металле

Методика испытаний	Значения содержания диффузионно-подвижного водорода				Среднее значение
	см ³ /100 г н.м.				
Спиртовой РД5.90.3262	1,55	1,53	1,60	1,99	1,67
Хроматографический ISO3690:2012E	4,0	3,7	3,1	3,7	3,6
Вакуумный ГОСТ 23338	4,27	3,47	2,60	3,35	3,42

Как показали проведенные исследования, хроматографический и вакуумный методы обеспечивают высокую сходимость результатов.

Низкие значения содержания диффузионно-подвижного водорода, полученные при испытаниях по спиртовой методике, объясняются, по видимому, разбавлением наплавленного металла основным при изготовлении «карандашной» пробы, а также частичным растворением водорода в спирте.

При этом испытания по «спиртовой» методике не требуют столь сложного оборудования, могут осуществляться в условиях производства, однако, по нашему мнению, требуется проведение корреляционной оценки результатов данной методики с результатами, получаемыми в случае использования вакуумной и хроматографической методик.

Таким образом, при использовании разработанных сварочных материалов, обеспечивается довольно низкий уровень содержания диффузионно-подвижного водорода. Это объясняется высокой температурой прокали агломерированного флюса (650 °С), тогда как согласно исследованиям [34], удаление влаги после грануляции с использованием жидкого стекла осуществляется до температуры 600 °С.

5.4.10. Определение стойкости металла шва к трещинам повторного нагрева

Оценку стойкости к трещинам повторного нагрева производили путем испытания образцов, вырезанных из металла шва без проведения термообработки, на замедленное разрушение при температуре 650 °С. Скорость деформации при этом составляла $2,5 \cdot 10^{-3}$ мм/сек.

На двух образцах получены значения относительного сужения 35 и 41 % при рекомендованных не менее 25 %, что свидетельствует о высокой стойкости металла шва к образованию трещин повторного нагрева.

5.5. Разработка технологии сварки с использованием новых сварочных материалов

На основе проведенных исследований разработаны рекомендации по выполнению сварки, термообработки, неразрушающего контроля металла шва с использованием материалов, разработанных применительно к автоматической сварке корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ и корпусов ВВЭР из стали 15X2МФА-А мод. А.

Данные рекомендации изложены в следующих документах:

- СТО-07516250-148-2012 «Сварка, термическая обработка, контроль качества и ремонт сварных соединений корпусов нефтехимических реакторов из сталей 2,25Cr-1Mo-0,25V композиции. Технологические указания».

- РД5.УЕИА.3579-2011 «Сварка, наплавка и термическая обработка сварных соединений при изготовлении оборудования атомных энергетических установок из стали марки 15X2МФА-А мод. А».

Сварочная проволока марки Св-15X3ГМ1ФТА и флюс 48АФ-70 прошли аттестацию НАКС, получены необходимые свидетельства:

№ АЦСМ-51-00069 «Об аттестации флюса марки 48АФ-70 в соответствии с требованиями РД 03-613-03»;

№ АЦСМ-51-00068 «Об аттестации проволоки марки Св-15X3ГМ1ФТА $\varnothing 4$ мм в соответствии с требованиями РД 03-613-03»;

№ АЦСТ-101-00033 «Об аттестации технологии сварки оборудования химических, нефтехимических, нефтеперерабатывающих производств, работающего под давлением до 16 МПа, в соответствии с требованиями РД 03-613-03»;

№ АЦСТ-101-00034 «Об аттестации технологии сварки оборудования химических, нефтехимических, нефтеперерабатывающих производств, работающего под давлением более 16 МПа, в соответствии с требованиями РД 03-613-03».

Сварочная проволока марки Св-15ХГМТА и флюс 48АФ-71 прошли аттестационные испытания в соответствии с требованиями [92], выпущено Техническое решение об их применении при изготовлении корпусов реакторов проекта ВВЭР-ТОИ.

Выводы по главе 5

1. На созданные в рамках настоящей работы сварочные материалы выпущена вся необходимая нормативно-техническая документация, позволяющая использовать их при изготовлении оборудования нефтехимии и АЭС.

2. Материалы успешно прошли производственное опробование в условиях АО «Ижорские заводы» и Волгодонского филиала «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии» при сварке полнотолщинных кольцевых соединений в узкую разделку. Результаты неразрушающего контроля и осмотра макрошлифов показали отсутствие каких-либо недопустимых дефектов.

3. Изготовленные в промышленных условиях партии разработанных сварочных материалов успешно прошли аттестационные испытания, включающие определение химического состава, механических свойств металла шва и сварного соединения, стойкости к тепловому охрупчиванию, содержания диффузионно-подвижного водорода, стойкости к трещинам повторного нагрева.

4. Разработаны технологические указания на применение новых сварочных материалов при изготовлении оборудования нефтехимии из стали типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$ сталей и оборудования АЭС из стали марки 15Х2МФА-А мод. А.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Предложен метод повышения чистоты по примесным элементам сере и фосфору, а также снижения содержания диффузионного водорода металла шва, выполненного с применением агломерированного сварочного флюса. Данный метод основан на введении в состав флюса синтетического компонента на основе соединения $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si},\text{Al}]_2\text{O}_7$. Эффект заключается в снижении гидратации и повышении чистоты флюса по содержанию примесных элементов.

2. Исследовано влияние металлических добавок марганца, титана, бора и РЗМ в составе агломерированного флюса композиции $31\%\text{MgO}-25\%\text{Al}_2\text{O}_3-24\%\text{CaF}_2-12\%\text{SiO}_2-7\%\text{CaO}$ на механические свойства металла шва. Установлено, что оптимальное сочетание механических свойств металла шва корпусов РГКН обеспечиваются при введении в состав флюса 2 % металлического марганца; металла шва корпусов ВВЭР – при введении в состав флюса 2 % металлического марганца и 0,5 % ферротитана марки ФТи35С5. Введение бора, РЗМ и титана сверх указанных пределов ведет к снижению пластичности и ударной вязкости металла шва.

3. Исследованы характеристики металла сварных швов, выполненных сварочной проволокой Cr-Mo-V и Cr-Ni-Mo системы легирования. Установлено, что для металла шва корпусов ВВЭР, ввиду более низких параметров технологического отпуска ($LMP=19,87-20,30$), преимущественна Cr-Ni-Mo система легирования. Для шва корпусов РГКН при $LMP=20,42-21,08$ заданные характеристики металла шва обеспечиваются при использовании Cr-Mo-V системы легирования.

4. Установлено, что изменение содержания никеля в диапазоне 0,6-1,2 % не оказывает существенного влияния на механические свойства Cr-Ni-Mo металла шва, в то время как повышение содержания в нем углерода с 0,06 до 0,10 % приводит к существенному повышению как прочностных характеристик, так и его ударной вязкости.

5. Исследовано влияние титана на механические свойства Cr-Mo-V металла шва корпусов РГКН. Установлено, что для обеспечения характеристик пластичности и работы удара металла шва необходимо ограничение содержания в нем до 0,014 % микролегирующей добавки титана.

6. Исследовано влияние молибдена на характеристики длительной прочности Cr-Mo-V металла шва корпусов РГКН. Установлено, что повышение содержания молибдена с 0,6 % до 1 % позволило увеличить время до разрушения образца на длительную прочность (при температуре испытаний 540 °С и нагрузке 207 МПа) с 415 ч до 1000 ч. При этом существенного изменения кратковременных механических характеристик металла шва не отмечено.

7. Исследована кинетика распада аустенита металла шва в условиях термических циклов сварки с использованием разработанных сварочных материалов. Установлено, что при одних и тех же скоростях охлаждения, структура Cr-Ni-Mo и Cr-Mo-V металла шва имеет существенные различия. В первом случае присутствие никеля смещает ферритную область на диаграмме термокинетического распада аустенита в сторону меньших скоростей охлаждения. Во втором случае, повышенное содержание таких элементов, как хром, молибден и ванадий, расширяет область бездиффузионного мартенситного превращения и смещает мартенситную область в сторону меньших скоростей охлаждения.

8. На основе выполненных исследований выбрано сочетание материалов для автоматической сварки корпусов ВВЭР из стали 15Х2МФА-А мод. А, обеспечивающих прочностные свойства и критическую температуру хрупкости металла шва на уровне требований к основному металлу: сварочная проволока Св-15ХГМТА и агломерированный флюс 48АФ-71.

9. Разработаны новые материалы для сварки корпусов РГКН из сталей типа $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\frac{1}{4}\text{V}$, обеспечивающие комплекс требований к металлу шва: сварочная проволока Св-15Х3ГМ1ФТА и агломерированный флюс 48АФ-70.

10. Разработана и промышленно освоена технология сварки с использованием новых сварочных материалов. Выполнены полнотолщинные кольцевые сварные соединения в узкую разделку. Выпущена вся необходимая нормативно-техническая документация, проведены аттестационные испытания.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карзов Г. П., Теплухина И. В. Материаловедческие аспекты новых принципов повышения эксплуатационных характеристик теплоустойчивых сталей для реакторов АЭУ и их практическая реализация // Вопросы атомной науки и техники. 2011. №2 (72). С. 46—53.

2. Орыщенко А. С., Карзов Г. П., Теплухина И. В. Стали для водородных реакторов нового поколения с повышенной радиационной стойкостью // Вопросы материаловедения. 2011. №1(65). С. 28—40.

3. Повышение срока службы реакторов ВВЭР на основе совершенствования конструкционных материалов / Г. П. Карзов // Материалы конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» ОКБ «Гидропресс», г. Подольск. 28-31 мая 2013 г.

4. Горынин И. В., Карзов Г. П., Тимофеев Б. Т., Галяткин С. Н. Совершенствование сварочных материалов и технологии сварки для повышения безопасности и ресурса АЭС с реакторами ВВЭР // Автомат. сварка. 2006. №8. С. 1—6.

5. Ма Б. М. Материалы ядерных энергоустановок: Пер. с англ. – М.: Атомэнергоиздат, 1987. – 408 с.

6. Эволюция наноструктуры сталей корпусов реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, облученных в широком интервале значений флюенса быстрых нейтронов / Б. А. Гурович, Е. А. Кулешова, Я. И. Штромбах и др. // Сб. докл. X междунар. Конф. «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, 7-9 октября 2008 г.

7. Марголин Б. З., Николаев В. А., Юрченко Е. В. и др. Анализ охрупчивания материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации // Вопросы материаловедения. 2009. №4(60). С. 108—123.

8. Карзов Г. П., Николаев В. А., Юрченко Е. В. Дозовые зависимости радиационного охрупчивания российских материалов для корпусов атомных реакторов // Вопросы материаловедения. 2009. №4 (60). С. 124—135.

9. Рыбин В. В., Николаев В. А. О механизмах, определяющих зависимость радиационного охрупчивания корпусной стали от ее химического состава // Вопросы материаловедения. 1995. №1. С. 27—54.

10. ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section II, Materials, Part A, Ferrous Material Specifications.

11. Erwin W.T., Kerr J.G. The Use of Quenched and Tempered 2¼Cr-1Mo Steel for Thick Wall Reactor Vessels in Petroleum Refinery Processes // Welding Research Council Bulletin. 1982, February. P. 275—278.

12. Bruscatto R. Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of 2¼ Cr-1Mo Shielded Metal Arc Weld Deposits. // Welding Journal. 1970. №49(4). P. 148—156.

13. Metallurgical Design and Fabrication Aspects of Modern Hydroprocessing Reactors. Presented at The Material Properties Council / L. Antalffy, P. Chaku // Second International Conference on the Interaction of Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Piping Service. Vienna, Austria, October 1994.

14. API - RP 934-A. Materials and Fabrication of 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High-temperature, High-pressure Hydrogen Service, Second Edition. – American Petroleum Institute, 2010.

15. API - RP 934-B. Fabrication Considerations for Vanadium-Modified Cr-Mo Steel Heavy Wall Pressure Vessels – American Petroleum Institute, 2011.

16. Kimura K., Ishiguro T., Tahara T., Motoo A. Application of Advanced Cr-Mo Pressure Vessel Steel for High Temperature Hydrogen Service // JSW Report PV. 1993. October. P. 93—196.

17. Kobe Steel, Ltd. Technical Presentations of Heavy Wall Pressure Vessels – Takasago, Japan, October 1993.

18. Орыщенко А. С., Карзов Г. П., Галяткин С. Н. и др. Совершенствование сварочных материалов и технологии сварки кольцевых швов корпусов атомных реакторов типа ВВЭР из стали 15Х2МФА-А // Вопросы материаловедения. 2014. №4 (80). С. 135—147.

19. Козлов Р. А. Сварка теплоустойчивых сталей – Л.: Машиностроение, 1986. – 160 с.

20. Современные требования, предъявляемые к сварочным материалам для сварки нефтехимических сосудов давления изготавливаемых из стали типа 2,25Cr-1Mo-,25V / Т. И. Титова, Н. А. Шульган, А. С. Боровской // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Сварочные материалы-2012» Санкт-Петербург, 2012. С. 192-200.

21 Козлов Р. А. Свариваемость теплоустойчивых сталей и выбор технологии сварки –Л.: ЛДНТП, 1980. – 21 с.

22 Козлов Р. А. О свариваемости теплоустойчивых сталей // Сварочное производство. 1979. № 2. С. 12—15.

23. Козлов Р. А. Водород при сварке корпусных сталей. – Л.: Судостроение, 1969. – 175 с.

24. Reheat Cracking in Heavy Wall 2¼Cr-1Mo-¼V Reactor Welds and the Development of Ultrasonic Techniques for Their Discovery / L. Antalffy, C. Shargay, D. Smythe, K. Moore // International Conference on Pressure Vessel Technology, Jeju Island, Korea, Sep. 2009.

25. Prevention of Weld Metal Reheat Cracking during Cr-Mo-V Heavy Reactor Fabrication / C. Chauvy, S. Pillot // ASME Pressure Vessels and Piping Conference. ASME, New York, 2009.

2.6. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭГ-7-002-86) – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 525 с.

27. Паршин А. М., Тихонов А. Н., Бондаренко Г. Г. и др. Радиационная повреждаемость и свойства сплавов: – СПб: Политехника, 1995. – 301 с.

28. Гурович Б. А., Е. А. Кушелева, Д. А. Мальцев и др. Структурные исследования стали 15X2НМФАА и ее сварных соединений после длительных термических выдержек и облучения при рабочей температуре корпуса реактора // Ядерная энергетика. 2012. № 4, С. 110—212.

29. Карзов Г. П., Марголин Б. З., Теплухина И. В. и др.. Повышение безопасности эксплуатации энергетических установок типа ВВЭР на основе совершенствования стали для корпусов реакторов // Вопросы материаловедения. 2014. №2 (78). С. 184—198.

30. API 934-A Materials and Fabrication Requirement for 2 1/4Cr-1Mo, 2 1/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo & 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High Temperature – High Pressure Hydrogen Service. 2010.

31. Рекламные материалы Kobelco, Esab, Böhler, Lincoln, Oerlicon.

32. Гидроксильные соединения в покрытиях сварочных электродов / И. В. Горынин, В. А. Малышевский, Ю. Д. Брусницин и др. // Сборник докладов научно-практической конференции «XLI Ломоносовские чтения, посвященные 1150-летию зарождения российской государственности». г. Северодвинск, 2013. с. 6—20

33. О подходах к улучшению потребительских свойств сварочных электродов на «ПО «Севмаш» / В. А. Малышевский, Ю. Д. Брусницин, Ю. В. Аввакумов и др. // Там же, с. 128—136.

34. Николаев А. И., Печенюк С. И., Семушена Ю. П. и др. Взаимодействие компонентов электродных покрытий с жидким стеклом при нагревании // Вопросы материаловедения. 2009. №3 (59). С. 397—403.

35. ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section II, Materials, Part C, Specifications for Welding Rods, Electrodes and Filler Metals.

36. Оборудование и трубопроводы атомных энергетических установок. Сварка и наплавка. Основные положения (ПНАЭГ-7-009-89). Сварные соединения и наплавки. Правила контроля (ПНАЭГ-7-010-89)– М.: Энергоатомиздат, 1991. – 320 с.

37. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов – М.: Металлургия. 1983. 320 с.

38. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие: В 2-х т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Б. П. Конищев, С. А. Курланов, Н. Н. Потапов и др.; Под общ. ред. Н. Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1989. 544 с.

39. Головкин В. В., Потапов Н. Н. Особенности агломерированных (керамических) флюсов при сварке // Сварочное производство. 2010. № 6. С. 29—34.

40. Шекин С. И., Ямской М. В. Флюсы для сварки хладостойких низколегированных сталей // Вопросы материаловедения. 1996. №3. С.65—75.

41. Разработка базового шлакового состава флюса для сварки низколегированных хладостойких сталей / С. И. Шекин // Петраньевские чтения, сварочные материалы: доклады Санкт-Петербургской международной научно-технической конференции 18-22 мая 2009 – СПб: Изд-во Политехн. Ун-та, 2009. – 228 с.

42. Орыщенко А. С., Бишопов Р. В., Гежа В. В. И др. Перспективы развития автоматической сварки в судостроении // Судостроение. 2013. № 6. С. 73—77.

43. Головкин В. В., Походня И. К. Влияние неметаллических включений на формирование структуры металла сварных швов высокопрочных низколегированных сталей // Автомат. сварка. 2013. №6. С. 3—11.

44. Пименов А. В., Шекин С. И. Исследование влияния рудноминеральных и синтетических компонентов на сварочно-технологические свойства флюса и механические свойства металла шва // Вопросы материаловедения. 2013. №1(73). С. 146—153.

45. Разработка агломерированного флюса для сварки судостроительной стали категории до D40 включительно / М. Н. Тимофеев, С. И. Шекин // Петраньевские чтения, сварочные материалы: доклады Санкт-Петербургской

международной научно-технической конференции 18-22 мая 2009 – СПб: Изд-во Политехн. Ун-та, 2009. – 228 с.

46. Кирьяков В. М., Клапатюк А. В. Снижение содержания водорода в металле шва при сварке под керамическим флюсом системы $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Автомат. Сварка. 1995. №6. С. 17—20.

47. Бадьянов Н. Н. Титано- и алюминиево-восстановительные процессы при сварке высокопрочных сталей под флюсом // Сварочное производство. 1997. №9. С. 36—39.

48. Сидлин З. А. Производство электродов для дуговой сварки. – К.: «Екотехнологія», 2009. – 464 с.

49. Калинин В. Т., Николаев А. И., Брусницин Ю. Д. Перспективы использования минерально-сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов – электродов и флюсов // Вопросы материаловедения. 2006. №1(45). С. 201—211.

50. Палиевская Е. А., Сидлин З. А. Проблемы сырьевой базы производства сварочных материалов // Сварочное производство. 2009. №9. С. 25—31.

51. Николаев А. И., Печенюк С. И., Семушена Ю. П. и др. Характеристики сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов // Сварочное производство. 2000. №5. С. 36—40.

52. Головкин В. В. Пути снижения содержания водорода в металле сварных соединений низколегированных сталей при сварке под флюсом // Автомат. сварка. 2006. №2. С. 37—40.

53. Барышников А. П., Кащенко Д. А., Карпов И. Г. и др. Разработка низколегированных проволок сплошного сечения и эффективных технологий сварки высокопрочных сталей для эксплуатации в условиях крайнего севера // Нефть и газ. 2015. №4. С. 106—112.

54. Брусницин Ю. Д., Брусницин М. Ю. Компьютерное моделирование сварочных шлаков с использованием диаграмм фазовых равновесий неметаллических систем. Методические рекомендации. – 2000, 41 с.

55. Пашкин Е. М., Каган А. А., Кривоногова Н. Ф. Терминологический словарь-справочник по инженерной геологии – М.: КДУ, 2011. 952 с.

56. G. M. Evans. The effect of Titanium in SMA C-Mn Steel Multipass Deposits // *Welding Journal*. 1992. December. P. 447—454.

57. M. Tokuhisa, Y. Hirai, N. Nishiyama, I. Yamashita, K. Nisho, K. Nakatsuji. Development of High-Quality Narrow Gap Submerged Arc Welding Consumables for Cr-Mo Steel // *Kawasaki Steel Technical Report*. 1986, №15.

58. T. I. Titova, N. A. Shulgan and I. Yu. Malykhina. Effect of Boron Microalloying on the Structure and Hardenability of Building Steel // *Metal Science and Heat Treatment*. 2007. № 49. P. 39—44.

59. M. A. Bedolla-Jacuinde, C. Maldonado, J. M. Cabrera. Hot Ductility Behavior of a Low Carbon Advanced High Strength Steel (AHSS) Microalloyed with Boron. // *Materials Science and Engineering*. 2011. № 528. P. 4468—4474.

60. Kobe Steel Technical Bulletin Features and Properties of Boron Steel.

61. B. M. Kapadia. Prediction of the Boron Hardenability. Effect in Steel-A Comprehensive Review. // *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, AIME-TMS, Warrendale. 1978. P. 448—482.

62. B. M. Kapadia, R. M. Brown, W. J. Murphy. The Influence of Nitrogen, Titanium and Zirconium on the Boron Hardenability Effect in Constructional steel. // *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 1989. № 242. P. 1689—1694.

63. S. S. Hansen. Effect of the Ti/N Ratio on the hardenability and Mechanical Properties of a Quenched and-Tempered C-Mn-B Steel. // *Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1997. №. 10. P. 2027—2035.

64. R. Habu, M. Miyata, S. Sekino, S. Goda. Improvement of Hardenability of Steel Contnium and Boron by Double Quenching. // *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1983. № 23 P. 176—183.

65. D. W. Oh, D. L. Olson, R. H. Frost. The Influence of Boron and Titanium on Low-Carbon Steel Weld Metal // *Welding Journal*. 1990. April. P. 151—158.

66. J. D. Murray. Stress-relieft cracking in carbon and low alloy steels/ British welding journal. 1967. August P. 75—81.

67. Мельников П. В. Михайлов-Смольняков М. С., Мотовилина Г. Д. и др. Влияние редкоземельных металлов на формирование структуры и свойств низколегированного металла шва // Вопросы материаловедения. 2011. №1(65). С. 150—161.

68. Коррозионная стойкость сварных металлоконструкций нефтегазовых объектов / Под ред. Макаренко В. Д. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000 – 500 С.

69. Степнов К. К., Матвиенко В. Н., Олдаковский А. И. Модифицирование среднехромистого наплавленного металла // Автомат. сварка. 2011. №8. С. 12—14.

70. Тимофеев М. Н., Галяткин С. Н., Михалева Э. И. Влияние модифицирующих добавок в составе агломерированного флюса на структуру и свойства металла сварных швов Cr-Mo-V теплоустойчивой стали // Сварочное производство. 2015. №7. С. 16—20.

71. Молчанова Л. Г., Погорельская М. З. Влияние легирующих элементов на свойства наплавленного металла и металла шва теплоустойчивых сталей // Сварка. 1960. №3, С. 27—38.

72. Hydrogen Induced Stainless Steel Overlay Disbonding for Vanadium-modified 3Cr-1Mo Steel Interim Report // Takasago, Japan. Kobe Steel. 1993. October.

73. F. Fusari, L. Coudrouse, Y. Lefebvre, M. Crawther, L. Odegard, A. Blaauw. Properties of Strip Surface Overlays on the Chemical Generation of Parent Metals of the Petrochemical Industry // Welding in the World. 1995. № 36. P. 173—180.

74. Characterization of 2¼CrMoV Weld Metal at Different Steps During Manufacturing Process of Pressure Vessels / A. Bertoni, C. Bonnet. // European Symposium on Pressure Vessel Equipment. 2001. 23-25 October. Paris.

75. Баданин В. И. Влияние легирующих элементов на радиационное охрупчивание стали 15Х2МФА // *Металловедение*. 1975. № 20.

76. Астафьев А. А., Марков С. И., Карк Г. С. Статистический анализ совместного влияния Ni, Cu и P на радиационное охрупчивание перлитных сталей // *Атомная энергия*. 1977. Т. 42, вып. 3.

77. Бандин В.И., Николаев В.А. Влияние легирующих элементов на радиационное охрупчивание улучшаемой ферритно-перлитной стали // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1979. №9. С. 21—22.

78. Н. Н. Алексеенко, А. Д. Амаев, И. В. Горынин, В. А. Николаев; Под общ. ред. И. В. Горынина. Радиационное повреждение стали корпусов водо-водяных реакторов – М.: Энергоиздат, 1981. 192 с.

79. Николаев В.А., Морозов А.М., Бандин В.Ию и др. Влияние химического состава и режима отпуска на радиационное охрупчивание металла низколегированных сварных швов // *Атомная энергия*. 1984. Т. 57, вып. 3.

80. M. K. Miller, A. A. Chernobaeva, Y. I. Shtrombakh. Evolution of the nanostructure of VVER-1000 RPV materials under neutron irradiation and post irradiation annealing // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. №385. P. 615—622.

81. Карзов Г. П., Николаев В. А., Юрченко Е. В. и др. Анализ охрупчивания материалов корпусов реакторов ВВЭР-1000 в процессе эксплуатации // Там же. – 2009 - №4(60). С. 108-123.

82. K. Miano and T. Adachi; *Tetsu-to-Hagane*, 56(1970) 11, S485.

83. Bruscatto R. Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of 2¹/₄ Cr-1Mo Shielded Metal Arc Weld Deposits. // *Welding Journal* 49(4), 1970 – 148s-156s.

84. M. Nakanishi, N. Katsumoto, H. Tsumura. Toughness and Temper Embrittlement of 2¹/₄ Cr-1Mo Weld Metal // *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*. 1984.

85. SR Cracking. Cobelco welding today. 2006. January, №9 P. 8.

86. H. Suzuki, et al. *Welding Metallurgy*, Sanpo Pub. Inc.

87. H. Ikava, et al. *Welding of Heat-Resistant Steel*, Sanpo Pub. Inc. - №2. P. 54.

88. Тимофеев М. Н., Галяткин С. Н., Михалева Э. И. Исследование свойств металла швов корпусов атомных ВВЭР, выполненного с использованием агломерированного и плавящихся сварочных флюсов // Вопросы материаловедения. 2014 №4 (80). С. 148—155.

89. Повышение эксплуатационных характеристик сварных соединений корпусов перспективных реакторов типа ВВЭР / М. Н. Тимофеев // Инновации в атомной энергетике: сб. докладов конференции молодых специалистов (25-26 ноября 2015 г., Москва). – М.: Изд-во АО «НИКИЭТ». 2015. С. 564—571.

90. Кархин В. А. Тепловые основы сварки: учеб. Пособие. Л, 1990. 99 с.

91. Гуляев А. П. Металловедение – М. Металлургия, 1977. 648 с.

92. Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПН АЭ Г-7-008-89). – М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.

93. Волобуев Ю. С., Старченко Е. Г. Оптимизация состава и технологии изготовления флюса для сварки оборудования ответственного назначения как фактор, оказывающий решающее влияние на механические характеристики металла сварного шва // Тяжелое машиностроение. 2012. №7. С. 17—21.

94. Титова Т. И., Семерина И. Ф., Шульган Н. А., Беньяминова Я. Ю., Боровской А. С. Опыт изготовления заготовок из стали 2,25 Cr-1,0Mo-0,25V применительно к нефтехимическому оборудованию для глубокой переработки нефти // Тяжелое машиностроение. 2012. №7. С. 30—34.

95. Карзов Г. П., Галяткин С. Н., Михалева Э. И. и др. Современные сварочные материалы для сварки и наплавки корпусов реакторов типа ВВЭР // Вопросы материаловедения. 2006. №1 (45). С. 212—219.

96. Багрянский К. В. Электродуговая сварка и наплавка под керамическими флюсами – К. Техніка, 1976. 184 с.

97. Пигрова Г. Д. Кинетика карбидных реакций в Cr-Mo-V стали // Металловедение и термическая обработка металлов. 1996. №8. С. 2—5.

98. Пигрова Г. Д., Седов В. М., Арчаков Ю. И. Карбидные превращения в Cr-Mo-V сталях в процессе эксплуатации // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1997. №9. С. 9—14.

99. Пигрова Г. Д. Влияние длительной эксплуатации на карбидные фазы в Cr-Mo-V сталях // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. №3. С. 6—9.

100. Цуканов В. В. Научные основы создания низколегированных сталей повышенной прочности для крупногабаритных изделий атомного и энергетического машиностроения. – Диссертация на соискание ученой степени д. т. н. – 2004.

101. Larson F. R., Miller J. A time-temperature relationship for rupture and creep stresses // *Trans. ASME*, 1952. №5. P. 765—775.

102. Тимофеев М. Н., Карзов Г. П., Галяткин С. Н. и др. Новые материалы для автоматической сварки современных реакторов гидрокрекинга нефти из стали 2,25%Cr-1%Mo-0,25%V композиции // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2015. № 12. С. 32—36.

103. Тимофеев М. Н., Карзов Г. П., Галяткин С. Н. и др. Исследование влияния термического цикла сварки на структурно-фазовые превращения металла сварных швов хромомолибденованадиевых теплоустойчивых сталей // *Вопросы материаловедения*. 2016. № 1 (85). С. 108—115.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Директор по сварочным материалам
ООО «Ижорские сварочные материалы»

А. А. Лебедев

«09»августа 2016г.

М.П.



АКТ

Внедрения результатов диссертационной работы

Тимофеева Михаила Николаевича

«Создание сварочных материалов, обеспечивающих повышение служебных характеристик металла сварных швов корпусов атомных и нефтехимических реакторов из хромомolibденованадиевых сталей»

В результате комплексных исследований, выполненных Тимофеевым Михаилом Николаевичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, был разработан синтетический компонент агломерированных флюсов на основе соединений $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и технология его изготовления.

Производство данного синтетического компонента освоена на флюсоплавильном производстве ООО «Ижорские сварочные материалы», в 2012 г. изготовлено одна партия данного компонента (МАС-3) общей массой 1,62т.

Ведущий специалист:

Лившиц И.М.

Начальник участка испытаний:

Власов И.И.

Инженер-технолог:

Романов И.П.

УТВЕРЖДАЮ
 Первый заместитель генерального директора
 ПАО «Ижорские заводы»
 Для Участков
 Ю. С. Гордиенков
 « » 2016
 М. П.

АКТ

Внедрения результатов диссертационной работы

Тимофеева Михаила Николаевича

«Создание сварочных материалов, обеспечивающих повышение служебных характеристик металла сварных швов корпусов атомных и нефтехимических реакторов из хромомolibденованадиевых сталей»

Одним из результатов исследований, выполненных Тимофеевым Михаилом Николаевичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, является разработка импортозамещающих сварочных материалов, которые могут быть применены при изготовлении оборудования гидрокрекинга нефти из сталей типа 2,25 % Cr-1 % Mo-0,25 % V.

В рамках реализации совместной НИОКР, в 2012-2013 гг. нами было успешно проведено производственное освоение данных материалов и технологии автоматической сварки. В частности, выполнено кольцевое сварное соединение диаметром 5 м из стали типа 2,25 % Cr-1 % Mo-0,25 % V толщиной 175 мм в узкую разделку. Результаты испытаний металла шва подтвердили полное соответствие механических свойств требованиям конструкторской документации.

Главный сварщик

 А. В. Воронов

Заместитель главного сварщика

 А. Л. Бобриков

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

АО «АЭМ-Технологии»


 « 11 »  2016
 М.П. документов

АКТ

Внедрения результатов диссертационной работы

Тимофеева Михаила Николаевича

«Создание сварочных материалов, обеспечивающих повышение служебных характеристик металла сварных швов корпусов атомных и нефтехимических реакторов из хромомолибденованадиевых сталей»

В период 2012-2013 гг. на филиале «Атоммаш» АО «АЭМ-технологии» в г. Волгодонск проведено производственное опробование материалов и технологии автоматической сварки, разработанных в рамках исследований диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Тимофеева Михаила Николаевича.

Изготовлено натурное кольцевое сварное соединение толщиной 390 мм с узкой разделкой кромок из стали марки 15X2МФА-А мод. А, применяемой при изготовлении корпусов атомных реакторов. Результаты испытаний показали, что новые материалы обеспечивают существенное повышение служебных свойств металла шва, в сравнении с применяемыми ранее аналогами.

Главный сварщик


 В. В. Волков
 11.08.2016