Федеральное государственное унитарное предприятие

«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина»

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»)

На правах рукописи

УДК 621.039.534:669.15'26-194 ГРНТИ 53.49.17

Кудрявцев Алексей Сергеевич

СОЗДАНИЕ 12 % ХРОМИСТОЙ СТАЛИ ДЛЯ ПАРОГЕНЕРАТОРА РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ С НАТРИЕВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ ПОВЫШЕННОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ

Специальность 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2023

Оглавление

Введение7
Глава 1 Парогенератор реакторной установки на быстрых нейтронах с
натриевым теплоносителем
1.1 Описание. Особенности конструкции 18
1.2 Условия эксплуатации конструкционных материалов в составе
парогенератора
1.3 Используемые конструкционные материалы
1.4 Требования к конструкционному материалу парогенератора РУ с
натриевым теплоносителем большой мощности
1.5 Постановка задачи
Глава 2 Материал и методика исследования
2.1 Материал исследования
2.2 Методики исследования
Глава 3 Исследование старения и повреждения конструкционных
материалов после эксплуатации в составе парогенератора
3.1 Материалы модулей парогенератора после эксплуатации 40
3.2 Исследование стали марки 10Х2М перлитного класса после
эксплуатации
3.2.1 Коррозионные повреждения стали марки 10Х2М со стороны
пароводяного контура
3.2.2 Изменение свойств стали марки 10X2M в результате
эксплуатации
3.3 Исследование стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11М3 аустенитного
класса после эксплуатации
3.3.1 Коррозионные повреждения стали марки 09Х18Н9 со стороны
пароводяного контура
3.3.2 Изменение свойств стали марок 09Х18Н9 и 08Х16Н11МЗ в
результате эксплуатации
3.4 Выводы по главе 3

Глава 4 Разработка нового конструкционного материала для корпусного 4.1 Выбор класса нового конструкционного материала для 4.1.14.1.24.1.3 Теплопроводность как критерий выбора конструкционного материала 4.1.4 Технологичность высокохромистой стали мартенситного класса.. 75

- - JID UP UMOM

5.2 Разработка режима горячей пластической деформации...... 111

5.2.2 Влияние фазового состава стали на горячую деформируемость... 113

5.2.3 Исследование образования и растворения δ-феррита...... 122

5.3 Разработка режима окончательной термической обработки...... 148

5.4.1 Выплавка стали марки 07Х12НМФБ...... 180

5.4.1.3 Промышленное освоение выплавки стали марки 07Х12НМФБ в ДСП с последующей обработкой на УВРВ на ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ»... 183

5.4.3.2 Изготовление листовых заготовок в толщинах от 16 до 180 мм. 190

5.4.6 Разработка технологии штамповки крышки парогенератора 198

5.5 Выводы по главе 5..... 200

Глава 6 Оценка работоспособности новой марки стали...... 204

6.2 Механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при растяжении
 206

6.3	Длительная п	очность	стали мар	оки 07X12	2НМФБ	
0.0						

6.4.2 Методика исследования статической трещиностойкости 236

	6.6	Коррозионная стойкость стали марки 07Х12НМФБ в условиях
экспл	уатации	парогенератора
	6.6.1	Коррозионная стойкость в водной среде
	6.6.2	Коррозионная стойкость в продуктах взаимодействия натрия с
водой	Í	
	6.6.2.1	Стойкость против водородного охрупчивания
	6.6.2.2	Стойкость против щелочного коррозионного растрескивания 284
	6.7	Стойкость к обезуглероживанию 290
	6.8	Вывод по главе 6
	Глава 7	Внедрение результатов выполненной работы 295
	Заключ	ение
	Список	сокращений и условных обозначений 303
	Список	литературы
	Прилож	кение А – Акты внедрения результатов работы 322
	Прилож	сение Б – Паспорт сварных трубчатых образцов из стали марки
07X1	2НМФБ	

Введение

В стратегии развития атомной энергетики, принятой Госкорпорацией «Росатом», предусмотрено создание двухкомпонентной ядерной энергетической системы, одна из ключевых ролей в которой отводится реакторам на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем (БН) [1, 2]. Положительный опыт эксплуатации реакторных установок (РУ) БН-600 и РУ БН-800 лег в основу фундамента дальнейшего развития быстрых натриевых реакторов, реализованный в РУ БН-1200М.

Итогом разработки и экспертизы документации проекта стала рекомендация о сооружении энергоблока № 5 Белоярской АЭС с РУ БН-1200М, что является признанием готовности технологии БН к коммерческому освоению, залогом которого послужили результаты разработки материалов проекта энергоблока в рамках анализа его конкурентоспособности и технического проекта РУ [3]. При этом конкурентоспособность реакторной установки невозможно было бы обеспечить без применения инновационных конструкторских и проектных решений, в том числе в отношении парогенератора (ПГ).

Применяемые в реакторных установках с натриевым теплоносителем до настоящего времени парогенераторы не отвечают требованиям, предъявляемым к оборудованию новой коммерческой реакторной установки в части срока службы и материалоемкости, кроме того, для повышения эффективности РУ требуется В разработки повышение температуры теплоносителя. ходе нового парогенератора с повышенным сроком службы и температурой эксплуатации материаловедческого обеспечения актуальным становится вопрос его изготовления, а именно оценка возможности применения использовавшихся ранее конструкционных материалов и есть ли необходимость разработки новых.

Традиционно, с целью обеспечения ремонтопригодности и высокого уровня безопасности, для РУ БН применялись парогенераторы с разделением функций испарения воды и перегрева пара по отдельным модулям (секционно-модульная концепция). При этом для модулей испарителя применялась стойкая к

коррозионному растрескиванию сталь марки 10Х2М перлитного класса, допущенная к применению для оборудования АЭС с температурой эксплуатации до 510 °C, а для модулей перегрева пара с температурой эксплуатации свыше 510 °C применялась сталь марок 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11М3 аустенитного класса.

В результате решения задачи по снижению металлоемкости был осуществлен переход от секционно-модульной конструкции парогенератора к корпусной, при которой функции испарителя и перегревателя реализованы в едином корпусе. Кроме того, для повышения эффективности РУ температура теплоносителя на входе в ПГ повышена до 527 °C, а требуемый срок службы увеличен до 240 000 ч (30 лет).

С позиции обеспечения безопасности эксплуатации объектов атомной энергетики наиболее рациональным является применение референтных решений, подтвержденных многолетней безопасной эксплуатацией, то есть для парогенератора новой РУ было бы целесообразно применение наиболее изученных, имеющих длительный опыт эксплуатации в подобных установках и освоенных отечественной промышленностью конструкционных материалов – стали марок 10Х2М и 10Х18Н9 (09Х18Н9). Однако данные, позволяющие обосновать их применение с учетом изменения конструкции ПГ и условий эксплуатации, отсутствуют. При этом есть основания полагать, что эти материалы не оптимальны для применения в новом парогенераторе, сталь марки 10X2M – вследствие недостаточной жаропрочности, а сталь марки 10X18H9 (09X18H9) в виду склонности к коррозионному растрескиванию.

С учетом условий эксплуатации и конструкции парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем конструкционный материал для его изготовления должен быть коррозионно-стойким, в том числе против коррозионного растрескивания, жаропрочным, обладать удовлетворительным уровнем теплопроводности и технологичности – обеспечивать сборку при помощи сварки и изготовление широкого сортамента полуфабрикатов от труб

диаметром 16 мм с толщиной стенки 2,0 мм и длиной 24 м до листовых заготовок толщиной 180 мм и кованых заготовок сечением до 500 мм.

Ранее для оценки возможности применения в парогенераторах натриевых реакторов исследовалась сталь перлитного класса марки 10Х2МФБ и хромистая сталь мартенситно-ферритного класса марки 05Х12Н2М, а также железоникелевый сплав марки 03Х21Н32М3Б. Работы не были завершены и материалы не были допущены для применения в оборудовании РУ БН из-за прекращения финансирования и приостановки развития атомной энергетики в целом вследствие аварии на Чернобыльской АЭС.

Таким образом, необходимо проведение исследований, направленных на выбор или разработку с последующим обоснованием применения конструкционного материала для парогенератора новой реакторной установки на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем.

Цель настоящей работы: создание жаропрочной коррозионно-стойкой стали и технологии ее производства для парогенератора реакторной установки большой мощности (БН-1200М) с натриевым теплоносителем со сроком службы не менее 240 000 ч.

Для решения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

1. Исследование повреждения и старения материалов, эксплуатирующихся в составе ПГ действующих РУ с натриевым теплоносителем, оценка возможности их применения для изготовления ПГ РУ большой мощности.

2. Аналитическое обоснование выбора класса конструкционного материала для ПГ РУ большой мощности на основании анализа обеспечения требуемого уровня служебных характеристик в условиях эксплуатации.

3. Разработка химической композиции новой стали на основании системного подхода, направленного на обеспечение требуемого уровня служебных характеристик и технологичности материала.

4. Разработка технологии изготовления заготовок из новой марки стали.

5. Промышленная апробация разработанных технологических режимов, разработка схем производства и изготовление опытных партий заготовок новой

стали в сортаменте, необходимом для изготовления парогенератора РУ БН-1200М.

6. Проведение исследований новой стали, направленных на подтверждение работоспособности материала применительно к условиям эксплуатации ПГ РУ большой мощности с натриевым теплоносителем (РУ БН-1200М).

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Установлено, что после эксплуатации ~ 120 тыс. ч в составе парогенератора РУ БН-600 в результате термического старения происходит изменение фазового состава стали марки 10Х2М, заключающееся главным образом в образовании карбидных фаз и приводящее к снижению предела текучести и длительной прочности, причем первого – ниже гарантированных значений.

2. Разработана химическая композиция 12 % хромистой стали марки 07Х12НМФБ мартенситного класса, комплексно легированной углеродом, азотом, хромом, никелем, марганцем, ванадием, ниобием, молибденом и бором, ориентированная на обеспечение служебных характеристик материала в условиях эксплуатации парогенератора новой реакторной установки с натриевым теплоносителем большой мощности при температурах в номинальном режиме до 550 °C в течение не менее 30 лет (240 000 ч). При этом коррозионная стойкость обеспечивается за счет легирования хромом, основной вклад в обеспечение длительной прочности вносят углерод, азот, ванадий, молибден и бор, никель и марганец обеспечивают формирование мартенситной структуры с минимальным содержанием структурно-свободного феррита.

3. Установлено, что высокий уровень кратковременной и длительной прочности стали марки 07Х12НМФБ обеспечивается за счет формирования при отпуске после закалки карбидов и нитридов ванадия размером (5–10) нм, которые являются эффективными барьерами, тормозящими перемещения дислокаций и границ субзерен. Формирование нитридов обеспечивается за счет легирования стали азотом в пределах от 0,04 мас. % до 0,06 мас. %, которое, кроме того,

приводит к увеличению плотности дислокаций, повышению дисперсности структуры и снижению содержания феррита.

4. Установлено влияние химического состава стали марки 07Х12НМФБ, связанное с соотношением аустенито- и ферритостабилизирующих элементов, на ее деформационную способность при температурах горячей деформации. Определено значение отношения хромового к допустимое никелевому эквиваленту, 3,1 $(Cr_{3KB}/Ni_{3KB} \leq 3,1)$, превышение этого равное значения 1150 °C. существенно пластичность стали при температуре снижает рекомендованной для нагрева под ковку и прокатку, и повышает вероятность трещинообразования в полуфабрикатах в процессе деформации.

5. Обнаружено снижение ударной вязкости при одновременном повышении 07Х12НМФБ прочности стали марки В результате выделения частиц легированного цементита в процессе отпуска при температурах (700-750) °С длительностью до 8 ч, увеличение продолжительности отпуска приводит к их растворению. Установлено, что для получения оптимального сочетания сопротивления хрупкому разрушению (ударной вязкости) и механических свойств при растяжении продолжительность отпуска стали марки 07Х12НМФБ после закалки от температуры 1050 °C должна быть не менее 10 ч при температуре 750 °C

6. Определено значение температуры начала ползучести стали марки 07Х12НМФБ, равное 425 °C. Установлено, что структура стали марки 07Х12НМФБ при температурах до 550 °C является достаточно стабильной: в ней не зафиксировано появления новых частиц размером более 500 нм, способствующих локализации пластической деформации, смене механизма разрушения образцов и снижению длительной прочности.

7. Установлено, что в результате термического старения при температурах 600 °С и выше структура стали марки 07Х12НМФБ претерпевает существенные изменения, приводящие к снижению длительной прочности в результате смены механизма разрушения материала при испытаниях. Главным образом эволюция структуры стали выражается в образовании частиц фазы Лавеса размером более

1 мкм, а также растворении карбонитридов ванадия при формировании Z-фазы. Температура 600 °C определена как максимально допустимая температура длительной эксплуатации стали марки 07Х12НМФБ.

8. Обнаружено явление снижения длительной прочности сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ, при этом разрушение материала происходит по разупрочненной прослойке в зоне термического влияния на расстоянии (1,5-2,2) мм от линии сплавления. Установлено, что природа этого явления связана со структурными изменениями на участке ЗТВ в результате термического цикла сварки, при котором в аустените, образовавшемся на данном участке, не успевают раствориться первичные карбиды, и после охлаждения он превращается в обедненный по углероду и другим легирующим элементам который в процессе послесварочного отпуска распадается с мартенсит, образованием практически феррита, обладающего равновесного низкой прочностью. Значение коэффициента снижения длительной прочности сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ, обеспечивающее консервативную оценку принято равным 0,7.

Практическая значимость работы:

1. Разработана жаропрочная коррозионно-стойкая сталь марки 07Х12НМФБ, работоспособная В условиях эксплуатации корпусного парогенератора новой реакторной установки с натриевым теплоносителем, стойкая к коррозионному растрескиванию в хлоридной и щелочной средах, технологичности которой обеспечивает возможность получения уровень требуемого для изготовления ПГ сортамента заготовок. Сталь принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора РУ БН-1200М на этапе технического проекта (Приложение А).

2. Переход от секционно-модульной концепции парогенератора к двухкорпусной, реализованный за счет применения нового конструкционного материала – стали марки 07Х12НМФБ, по расчетам АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС» позволяет снизить удельную металлоемкость парогенератора РУ БН-1200М более

чем в 3 раза по сравнению с парогенератором РУ БН-800, тем самым повысив конкурентоспособность реакторной установки в целом.

3. Разработаны режимы горячей пластической деформации и окончательной термической обработки стали марки 07Х12НМФБ, обеспечивающие получение кованых и листовых заготовок, холоднодеформированных труб, требуемых для изготовления парогенератора РУ БН-1200М, с оптимальным сочетанием сопротивления хрупкому разрушению (ударной вязкости) и механических свойств.

4. Разработанная сталь прошла промышленное освоение на отечественных металлургических предприятиях в широком сортаменте полуфабрикатов (Приложение А):

 – Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» – выплавка слитков массой до ~37 т, кованые заготовки сечением до 700 мм массой до ~13 т, листовые заготовок в толщинах от 16 мм до 180 мм;

– ПАО «Челябинский металлургический комбинат» – выплавка, кованая трубная заготовка, сутунка;

ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» – выплавка, трубы размером
 436 × 50 × 3500 мм из кованой заготовки;

ПАО «Ашинский метзавод» – холоднокатаные листы толщиной
 1, 3 мм, горячекатаные листы 8 мм из слябов производства ПАО «Челябинский металлургический комбинат»;

 – АО «Челябинский трубопрокатный завод» – бесшовные горячепрессованные трубы размером 436 × 50 × 3500 мм из трубной заготовки производства Филиала АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь»;

 ООО «Киберсталь» – холоднокатаные трубы диаметром 16,0 мм с толщиной стенки 2,0 мм длиной до 19 м из трубной заготовки производства ПАО «Челябинский металлургический комбинат».

5. Оформлены в установленном порядке следующие технические условия на поставку заготовок:

1) ТУ «Заготовки из стали марок 07Х12НМФБ и 07Х12НМФБ-Ш»;

2) ТУ «Листовые заготовки из стали марок 07Х12НМФБ и 07Х12НМФБ-Ш»;

3) ТУ «Прокат толстолистовой из стали марки 07Х12НМФБ»;

4) ТУ «Трубы бесшовные холоднодеформированные из стали марки 07Х12НМФБ»;

5) ТУ «Трубы бесшовные горячедеформированные из стали марки 07Х12НМФБ»;

6) ТУ «Заготовка кованая прямоугольная (сляб) из стали марки 07Х12НМФБ»;

7) ТУ «Заготовка трубная из стали марки 07Х12НМФБ. Опытная партия».

6. Разработана и оформлена технологическая инструкция (ТИ) «Горячая пластическая обработка и термическая обработка основного металла и сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ».

7. Сталь марки 07Х12НМФБ включена в следующую нормативную документацию:

1) Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сварка и наплавка оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» (НП-104-18).

2) ГОСТ 5632-2014 «Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки»;

3) ГОСТ Р 59115.2-2021 «Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения, коэффициент Пуассона, модуль сдвига»;

4) ГОСТ Р 59115.3-2021 «Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Кратковременные механические свойства конструкционных материалов»;

5) ГОСТ Р 59115.4-2021 «Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Длительные механические свойства конструкционных материалов».

8. Результаты исследования процессов старения на свойства стали марки 10Х2М используются для оценки возможности продления срока службы модуля испарителя парогенератора РУ БН-600, а также для уточнения возможного срока службы парогенератора РУ БН-800, кроме того, на их основании установлена невозможность использования стали марки 10Х2М для парогенератора новой реакторной установки.

Методология и методы исследования:

Выполнение работы основано на сочетании теоретического исследования с получением, систематизацией и обобщением результатов экспериментальных исследований с последующей проработкой полученных результатов при проведении промышленных экспериментов.

Базой теоретического исследования послужил анализ имеющихся данных по ключевым особенностям конструкционных материалов различного класса и комплексному влиянию легирующих элементов на служебные и технологические свойства стали, позволяющие разработать схему легирования новой марки стали, обладающей заданными характеристиками.

работы Экспериментальная часть выполнена с применением термодинамического моделирования фазового состава стали с помощью программного пакета FactSage. Использованы современные методы исследования, в том числе дилатометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый высокотемпературный анализ, растровая электронная просвечивающая электронная микроскопии. Проведены микроскопия И стандартные испытания для получения механических свойств при растяжении, длительной прочности, ударной вязкости и статической трещиностойкости.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сталь мартенситного класса с содержанием хрома 12 % за счет характерного комплекса свойств, включающего коррозионную стойкость, жаропрочность, теплопроводность и технологичность, является оптимальным конструкционным материалом для парогенератора новой реакторной установки с натриевым теплоносителем.

2. Химический состав новой 12 % хромистой стали, комплексно легированной Cr-Ni-Mn-Mo-V-Nb-C-N-B, позволяет получить материал, превосходящий по уровню жаропрочности и термической стабильности при температурах до 550 °C другие отечественные 12 % хромистые стали.

3. Обеспечение жаропрочности стали марки 07Х12НМФБ достигается за счет формирования в ее структуре при отпуске наноразмерных карбонитридов ванадия и ниобия, являющихся эффективными барьерами для движения дислокаций и границ субзерен.

4. Технологичность стали марки 07Х12НМФБ при горячем пластическом деформировании обеспечивается введением требования к химическому составу по допустимому значению отношения хромового к никелевому эквиваленту, равному 3,1 ($Cr_{3KB}/Ni_{3KB} \leq 3,1$), и ограничением по температуре нагрева 1150 °C.

5. Формирование максимального уровня сопротивления хрупкому разрушению (по значениям ударной вязкости КСV при температуре 20 °C) заготовок из стали марки 07Х12НМФБ при сохранении высокого уровня прочностных свойств обеспечивается в результате термической обработки по режиму: закалка с температуры 1050 °C с последующим отпуском при температуре 750 °C длительностью не менее 10 ч.

6. Фазовые превращения в стали марки 07Х12НМФБ, вызванные термическим циклом сварки и последующим послесварочным отпуском, приводят к снижению длительной прочности сварных соединений, понижающий коэффициент, учитывающий это явление, принят равным 0,7.

Достоверность результатов обеспечена применением стандартных и специально разработанных методов исследования, использованием современного оборудования для исследования структуры и физических свойств, воспроизводимостью полученных данных, большим объемом доверительных экспериментов по обоснованию технологии деформирования, положительными результатами промышленного освоения. Результаты исследований прошли промышленную апробацию при внедрении разработанных технологических режимов и изготовлении широкого сортамента заготовок (кованые и листовые

заготовки, холоднодеформированные и горячедеформированные трубы, штамповки) из стали марки 07Х12НМФБ на отечественных металлургических предприятиях.

Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях:

- МНТК «Развитие атомной энергетики на основе замкнутого топливного цикла с реакторами на быстрых нейтронах инновационные технологии и материалы», Москва 2009;
- Международная конференция «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», Санкт-Петербург, 2012 г., 2016 г.;
- МНТК «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики», Москва, 2014 г., 2016 г.;
- Международная научная конференция «Сварка и родственные технологии для изготовления оборудования специального и ответственного назначения», Москва, 2019 г.
- Отраслевая научно-техническая конференция Госкорпорации «Росатом» «Развитие технологии реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем (БН-2023)», г. Нижний Новгород, 2023 г.

Основное содержание работы опубликовано в 12 печатных работах, из них 11 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК (SPIN-код: 2565-8909, RSCI AuthorID: 245975), в том числе 6 публикаций индексируется в БД SCOPUS (Author ID 56988807700), получено 2 патента РФ.

Глава 1 Парогенератор реакторной установки на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем

Действующие ПГ РУ на быстрых нейтронах (БН-600, БН-800) спроектированы в соответствии с секционно-модульной концепцией, их разработчиком является ОКБ «Гидропресс» [4], в каждой секции парогенератора процессы испарения воды и перегрева пара разнесены по отдельным модулям.

Существенным недостатком секционно-модульной концепции является большая удельная материалоемкость ПГ, сложность монтажа, а также большое количество высокотемпературных трубопроводов. При расчете трубопроводов возникают сложности с компенсацией их температурного расширения и компоновкой в ограниченном объеме бокса парогенератора [4].

С учетом успешного опыта эксплуатации секционно-модульных ПГ и развитием системы автоматической защиты ПГ в случае возникновения течи воды в натрий, при разработке парогенератора для РУ с натриевым теплоносителем большой мощности АО ОКБ «Гидропресс» ориентировался на применение двухкорпусного интегрального ПГ.

Основными преимуществами такого ПГ являются: компактность конструкции и компоновки в боксе; повышение доли заводского изготовления; сокращение трубопроводов обвязки, количества трубопроводной арматуры; существенное снижение удельной металлоемкости.

1.1 Описание. Особенности конструкции

Парогенератор «натрий-вода» является прямотрубным, прямоточным, высокого давления, с одностенным разделением рабочих сред.

Каждая секция парогенератора РУ БН-600 состоит из 3-х модулей (теплообменников): испарителя, перегревателя острого пара (основной

пароперегреватель) и перегревателя пара промежуточного давления (промпароперегреватель).

Парогенератор РУ БН-800 конструктивно выполнен аналогично ПГ РУ БН-600. Отличительной чертой ПГ РУ БН-800 является то, что с целью уменьшения одностенной поверхности, разделяющей воду и натрий, промпароперегреватель здесь исключен, то есть каждая секция содержит два модуля – испаритель и пароперегреватель.

Разработанный АО ОКБ «Гидропресс» для реакторной установки большой мощности с натриевым теплоносителем ПГ состоит из двух теплообменных модулей (рисунок 1.1), каждый из которых представляет собой прямоточный теплообменный аппарат корпусного типа, совмещающий функции испарителя и пароперегревателя.

Модуль теплообменный состоит из следующих основных частей:

- корпуса;

– пучка теплообменных труб;

– камеры подвода рабочей среды (вода);

- камеры отвода рабочей среды (пар).

Собственно корпус состоит из камер подвода и отвода теплоносителя, корпусной трубы с расположенным на ней сильфонным компенсатором температурных расширений.

Равномерность распределения расхода натрия по сечению корпуса и длине трубного пучка обеспечивается с помощью внутрикорпусных устройств (перфорированных листов-перегородок).



Рисунок 1.1 – Парогенератор РУ с натриевым теплоносителем большой мощности.

1.2 Условия эксплуатации конструкционных материалов в составе парогенератора

Конструкционные материалы в составе парогенератора РУ БН работают в контакте с жидким натрием (теплоноситель второго контура) и пароводяной средой (третий контур). Применение в качестве теплоносителя жидкого натрия позволяет существенно повысить КПД парогенератора и реакторной установки в целом, по сравнению с РУ ВВЭР, за счет повышения рабочей температуры. Температурные условия эксплуатации действующих и проектируемой РУ приведены в таблице 1.1.

Среда Тип РУ	Температура, °С					
Среда	БН-600	БН-800	БН-1200М ¹			
Теплоноситель второго контура:						
– на входе в парогенератор;	515±5 505±5		527±5			
– на выходе из парогенератора	315±5	355±5				
Питательная вода:						
– при включенном ПВД;	250	250 210+5				
– при отключенном ПВД	160	190+5	190±5			
Пар на выходе из парогенератора	505	490	510+5			
	(не менее)	(не менее)	510±5			

Таблица 1.1 – Температурные условия эксплуатации ПГ РУ типа БН

Дополнительный повреждающий фактор, касающийся температуры эксплуатации, связан со срабатыванием аварийной защиты и переходными режимами работы АЭУ, в результате которых перепад температур может достигать 350 °C, а общие число циклов теплосмен за срок службы составляет 10³ [5].

¹ Проектируется.

Выбор в качестве теплоносителя I и II контуров РУ жидкого натрия обусловлен не только его теплофизическими свойствами, но и тем, что он является одним из наименее агрессивных жидких металлов по отношению к конструкционным материалам [5]. На поверхности конструкционных материалов, контактирующих с натрием, имеют место процесс коррозии (выщелачивания), связанный с избирательным растворением в нем железа, никеля, хрома, марганца, и процесс науглероживания/обезуглероживания, связанный с перераспределением углерода между натрием и сталью. Однако анализ литературных данных и результатов исследования модулей 5ПП-Б4 парогенератора ПГН-200М РУ БН-600, после эксплуатации в течение 130 тыс. ч, выполненных в работе [6], свидетельствуют о незначительности этих процессов и влияния жидкого натрия реакторной чистоты² на свойства конструкционных материалов в целом.

В отличие от натрия водная среда может оказывать существенное влияние на работоспособность стали, и процесс взаимодействия конструкционных материалов с ней не только требует учета, но и порой является лимитирующим фактором при определении срока эксплуатации модулей ПГ [7, 8]. Коррозионные процессы, протекающие на поверхности стали, их скорость и степень возможного повреждения конструкционного материала различны для воды, пара и пароводяной смеси. Наиболее сильные коррозионные повреждения (в виде коррозионных язв) развиваются под наносными отложениями в зонах ухудшенного теплообмена и перегрева пара теплообменных труб [9] (рисунок 1.2).

Основным механизмом образования отложений является кристаллизация продуктов коррозии из испаряемой воды и осаждение мелкодисперсных частиц примесей под действием физических и физико-химических сил [10]. При формировании отложений в процессе кипения происходит рост непрерывных цепочек пор (каналов), по которым внутри отложений к поверхности теплообменных труб подходит испаряемая вода и отводится образующийся пар (рисунок 1.3).

² Ограничения по содержанию примесей: кислорода не более 0,005 мас. %; углерода не более 0,003 мас. %; азота не более 0,002 мас. %



Рисунок 1.2 – Схема физико-химических и коррозионных процессов в теплообменной трубе модуля испарителя вертикального прямоточного парогенератора [9].

В дальнейшем происходит рост отложений продуктов коррозии и локальная концентрация в них коррозионно-активных примесей (в частности, хлоридов) до уровня, который может вызвать локальные коррозионные повреждения. Локальное концентрирование примесей в отложениях происходит по модели, предложенной Макбетом [11] и может быть рассчитана по формуле [12, 13]:

$$C_{iC} = C_{i0} exp[q \cdot \delta_n / (L_{\mu C\Pi} \cdot \rho \cdot \psi \cdot D_i)], \qquad (1.1)$$

где C_{iC} – концентрация i-тых ионов на поверхности теплообменной трубы под отложениями, мкг/кг; C_{i0} – концентрация этих же ионов в питательной воде; q –тепловой поток через стенку трубы, КВт/м²; δ_n – толщина отложений, м; $L_{исп}$ – скрытая теплота испарения пара, кДж/кг; ρ – плотность воды, кг/м³; ψ – пористость отложений; D_i – коэффициент диффузии ионов, м²/с. При этом под отложениями вблизи поверхности металла концентрируются примеси, имеющие пониженную растворимость в паре (Na^+ , Cl^- , $SO_4^{2-}Ca^{2+}$ и другие).



Рисунок 1.3 – Вид отложений на внутренней поверхности теплообменных труб модуля испарителя парогенератора в зоне перегрева пара [9].

Степень концентрации солей экспоненциально зависит от толщины и пористости отложений, величины теплового потока и коэффициентов диффузии растворенных солей. Учитывая пористую структуру отложений, а также их достаточную теплопроводность, кипение воды в образовавшихся отложениях продуктов коррозии происходит как в слое перегретой жидкости на поверхности теплообменных труб, так и на поверхности отложений, а также и в самих отложениях. На место испарившейся воды из ядра потока к поверхности теплообменных труб поступают новые порции испаряемой воды, а вместе с ней и растворенные в ней примеси. Переход отдельных примесей в пар характеризуется коэффициентом распределения k_p , который равен отношению концентрации этой примеси в паре C_{is} к ее концентрации в испаряемой воде C_{iw} [14].

При достижении в отложениях критической концентрации хлоридов и наличии окислителей происходит пробой защитной оксидной пленки на поверхности стали и образование зародышей язв. Нарушение целостности защитной оксидной пленки может происходить при пуске или останове за счет термического воздействия.

В результате нарушения целостности защитной оксидной пленки на поверхности металла реализуется активно-пассивный элемент, В котором катодная реакция восстановления окислителя происходит на наружной поверхности отложений или на пассивном участке теплообменной трубы, а анодная реакция растворения металла – на участке трубы, где концентрация окислителя под отложениями недостаточна. При этом рост язв происходит по механизму анодного растворения. Мелкие язвы могут пассивироваться, реактивироваться и сливаться в крупные язвы (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Коррозионная язва в стенке теплообменной трубки модуля испарителя [9].

Оценка уровня возможной концентрации хлоридов под отложениями в процессе эксплуатации ПГ в соответствии с уравнением 1.1 выполнена при следующих значениях членов выражения [15]:

- *q* тепловой поток через стенку трубы, принят равным тепловому потоку ПГ Н-485 (РУ БН-800) 806 КВт/м²;
- скрытая теплота испарения пара, при температуре 335 °C, *L*_{исп} = 1080 кДж/кг;
- плотность воды, при температуре 335 °С принята равной 625 кг/м³;
- пористость отложений, при δ_n менее 40 мкм, $\psi = 0,1$;
- коэффициент диффузии ионов, при температуре 335 °C принят равным $D_{iCLt} = 3,0*10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}.$

При максимально допустимой удельной загрязненности поверхности трубок отложениями 100 г/м², что приблизительно соответствует толщине отложений (δ_1) 23 мкм [15], а предельно допустимая концентрация хлоридов при вводе энергоблока в эксплуатацию (C_{CL0}) составляет 3 мкг/дм³, можно записать:

$$lg(C_{iC}/C_{i0}) = 0,434 \cdot (806 \cdot 23 \cdot 10^{-6})/(1080 \cdot 625 \cdot 0,1 \cdot 3 \cdot 10^{-8}) = 3,973;$$

$$C_{CLC} = 9400 \cdot C_{CL0} = 28,2 \cdot 10^3 \text{ мкг/кг} = 17,6 \text{ мг/дм}^3.$$

При увеличении удельной загрязненности поверхности до 150 г/м² (что приблизительно соответствует толщине отложений (δ_1) 33 мкм [15], установившаяся (стационарная) концентрация при прочих равных условиях составит:

$$lg(C_{iC}/C_{i0}) = 0,434 \cdot (806 \cdot 33 \cdot 10^{-6})/(1080 \cdot 625 \cdot 0,1 \cdot 3 \cdot 10^{-8}) = 5,7;$$

$$C_{CLC} = 3,48 \cdot 10^5 \cdot C_{CL0} = 1044 \cdot 10^6 \text{ MKr}/\text{Kr} = 652 \text{ Mr}/\text{Jm}^3.$$

Как видно из представленных расчетов, концентрация хлоридов под отложениями существенно превышает допустимый уровень, установленный

требованиями к водно-химическому режиму, и многократно возрастает с ростом толщины отложений. Таким образом, для снижения риска локальной коррозии и коррозионно-механического повреждения теплообменных труб в условиях эксплуатации парогенераторов перспективных РУ большой мощности должна применяться сталь, обладающая достаточно высокой коррозионной стойкостью, в том числе стойкая к коррозионному растрескиванию (КР).

Многолетний опыт эксплуатации реакторных установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем показал, что серьезную опасность для установок этого типа представляет собой щелочное коррозионное растрескивание теплообменных труб и трубных досок парогенератора.

Конденсация даже незначительных количеств влаги в системах II контура, а также наличие микроконцентраций свободной щелочи в III контуре, приводит к образованию концентрированных растворов щелочи (NaOH) в локальных объемах (поверхностях доупаривания, местах заделки труб в трубные доски). При одновременном наличии высоких растягивающих напряжений, связанных с перепадом рабочих давлений во II и III контурах, в стенках теплообменных труб, температурного градиента и остаточных напряжений в трубных досках, в стали может наблюдаться коррозионное растрескивание. Это явление имеет также название «каустическая хрупкость».

Таким образом, конструкционные материалы в условиях эксплуатации парогенераторов реакторных установок с натриевым теплоносителем работают в условиях повышенных температур, с возможными резкими теплосменами, коррозионного воздействия со стороны водяного контура, способствующего возникновению язвенной коррозии и хлоридного коррозионного растрескивания, а также возможного коррозионного воздействия, связанного с взаимодействием натрия с водой и способного вызвать процессы щелочного коррозионного растрескивания.

1.3 Используемые конструкционные материалы

В конструкции модулей парогенератора РУ БН-600 используется сталь двух различных структурных классов (таблица 1.2). Сталь марки 10Х2М перлитного класса применяется для модулей испарителя с максимальной номинальной температурой эксплуатации 452 °C, сталь марок 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11МЗ аустенитного класса для модулей пароперегревателя (основного и промежуточного) с максимальной температурой эксплуатации 518 °C, материалы разработаны в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» для РУ с натриевым теплоносителем [16].

Таблица 1.2 – Применяемые конструкционные материалы в конструкции парогенератора реакторных установок с натриевым теплоносителем

РУ	Модуль ПГ	Максим темпера	иальная тура, °С	Срок	Марка стали	
		Натрий	Пар	служоы, ч		
БН-600	Испаритель	460	385	125 000	10X2M	
	Основной пароперегреватель	518	505	200 000	10X18H9 (09X18H9), 08X16H11M3	
	Промежуточный пароперегреватель	518	505	200 000	10X18H9 (09X18H9), 08X16H11M3	
БН-800	Испаритель	464	370	150 000	10X2M	
	Перегреватель	505	490	150 000	10X2M	

Применение стали аустенитного класса обусловлено требованием сохранения высокого уровня механических свойств в процессе длительной высокотемпературной эксплуатации. Нестабилизированные аустенитные стали марок 09Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11МЗ обладают более высокой по сравнению со сталью марки 08Х18Н10Т стойкостью к локальным разрушениям в околошовной зоне сварного соединения (ЛРОЗ). Для этого в стали марки 10Х18Н9 (09Х18Н9) снижено содержание титана до 0,1 мас. %, фосфора до

0,02 мас. %, серы до 0,015 мас. %., сталь марки 08Х16Н11М3 дополнительно легирована молибденом.

Кратковременная и длительная прочность стали марки 08Х16Н11МЗ в диапазоне температур (20–600) °С на (10–20) МПа выше прочности стали марки 10Х18Н9. Основное отличие этих марок стали состоит в максимальных возможных температурах эксплуатации, при которых обеспечивается работоспособность сварных соединений без их аустенизации в толщинах свыше 10 мм в течение заданного срока службы³. Сталь марки 10Х18Н9 (09Х18Н9) применяется в нетермобработанных сварных конструкциях до температуры 500 °С, сталь марки 08Х16Н11МЗ – до 560 °С.

Учитывая склонность аустенитных хромоникелевых сталей к пароводяной коррозионному растрескиванию В среде, основании на выполненного обширного комплекса научно-исследовательских работ для модуля испарителя парогенератора разработана, была всесторонне исследована и внедрена сталь марки 10X2M [16]. Эта сталь обладает удовлетворительной прочностью при повышенных температурах, а также достаточно высокими значениями кратковременной, длительной пластичности и ударной вязкости в исходном состоянии, что исключает возможность возникновения хрупких разрушений при изготовлении и эксплуатации оборудования [16, 17], И обеспечило ее широкое применение в тепловой, атомной энергетике И нефтехимии [17, 18].

Снижение температуры пара на выходе модуля перегревателя парогенератора РУ БН-800 до 490 °С в номинальном режиме, а также повышение толщины теплообменной трубки до 3 мм без отрицательного допуска позволило использования его изготовления нержавеющей отказаться OT ДЛЯ стали аустенитного класса, взамен применив сталь марки 10X2М [19].

³ Имеется в виду сопротивление разрушению материала околошовной зоны.

1.4 Требования к конструкционному материалу парогенератора РУ с натриевым теплоносителем большой мощности

Как уже было отмечено ранее, в конструкции парогенератора РУ БН-600 применяется сталь двух марок различных структурных классов, что обусловлено различными условиями эксплуатации модулей и, соответственно, требованиями, предъявляемыми к конструкционным материалам. Для модуля испарителя одним из основных требований является коррозионная стойкость, в особенности стойкость к хлоридному коррозионному растрескиванию. Для модулей основного и промежуточного пароперегревателей основным требованием являются свойства материала, обеспечивающие эксплуатацию конструкции в условиях повышенных температур.

В виду того, что корпусной парогенератор, проектируемый для РУ БН-1200М, объединяет функции как испарителя, так и пароперегревателей, к применяемым в его конструкции материалам предъявляется совокупный уровень требований. Таким образом, конструкционный материал корпусного парогенератора РУ с натриевым теплоносителем большой мощности должен обладать коррозионной стойкостью к общей, язвенной (питтинговой) коррозии и против коррозионного растрескивания как хлоридного (в процессе нормальной эксплуатации), так и щелочного (в случае взаимодействия воды с натрием), а также работоспособностью при повышенной температуре.

Высокая температура эксплуатации приводит к изменению свойств стали за счет процессов термического старения, проявляющихся в изменении структуры и фазового состава. Стабильность механических свойств в эксплуатационном диапазоне температур является обязательным требованием, предъявляемым к конструкционным материалам [20, 21]. Кроме того, температура эксплуатации свыше 500 °C согласно ГОСТ Р 50.04.06-2018 [22] превышает температуру начала ползучести (T_{Π}) сталей различного класса, применяемых для изготовления оборудования АЭУ:

- 450 °С для коррозионно-стойких сталей аустенитного класса, жаропрочных хромомолибденовых сталей;
- 350 °С для углеродистых и легированных сталей (кроме жаропрочных хромомолибденовых сталей).

Таким образом, конструкционные материалы, применяемые для оборудования РУ с натриевым теплоносителем, должны обладать требуемым уровнем жаропрочности.

В соответствии с целевым назначением парогенератора должны быть созданы условия для передачи тепла от теплоносителя II контура (натрий) теплоносителю III контура (вода, пар), что выдвигает дополнительное требование для материала теплообменных труб по уровню теплопроводности.

Обеспечение необходимого комплекса служебных характеристик является обязательным. но не достаточным требованием, предъявляемым к конструкционному материалу. Корпусной парогенератор представляет собой сварную конструкцию большой металлоемкости, для изготовления которой используется широкий сортамент металлургических заготовок, в том числе листовых заготовок в толщинах до 180 мм и кованых заготовок сечением до 500 мм. Технологичность материала, а именно возможность его горячей деформации пластической И свариваемость, позволяющая ИЗГОТОВИТЬ оборудование заданной конструкции, является также весьма значительным требованием.

Таким образом, конструкционный материал корпусного парогенератора РУ с натриевым теплоносителем должен рассматриваться с позиции соответствия следующими критериям:

- термическая стабильность и жаропрочность при температурах до 550 °C;
- коррозионная стойкость, включая стойкость против коррозионного растрескивания;

- теплопроводность;

- технологичность (деформируемость, свариваемость).

Ha проработки этапе эскизного проекта при выборе основных геометрических размеров И предварительного обоснования конструкции АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС» парогенератора использовал характеристики механических свойств длительной прочности стали при растяжении и Z10 CDVNb 9.1 согласно [23]. Эти свойства следует рассматривать в качестве минимально допустимых значений нового конструкционного материала на этапе обоснования его работоспособности в условиях эксплуатации парогенератора.

1.5 Постановка задачи

Изменение принципиальной конструкции парогенератора нового поколения реакторных установок с натриевым теплоносителем, а именно переход от секционно-модульного ПГ, в котором процессы испарения воды и перегрева пара разнесены по отдельным модулям, к корпусному ПГ, в котором функции испарителя и пароперегревателя совмещены в едином корпусе, повышение максимальной температуры эксплуатации до 527 °C, а также увеличение проектного срока службы до 30 лет (240 000 ч), предъявляют повышенный уровень требований к конструкционным материалам, тем самым ставя под сомнение возможность применения материалов, использованных в предыдущих проектах.

Исходя из особенностей конструкции вертикального парогенератора и условий его эксплуатации в составе РУ БН-1200М, конструкционный материал должен быть жаропрочным и коррозионно-стойким, в том числе против коррозионного растрескивания как хлоридного (эксплуатация в номинальном режиме), так и щелочного (продукт взаимодействия воды с натрием в результате протечек), обладать удовлетворительным уровнем теплопроводности и технологичности (деформируемость, свариваемость). Несмотря на многолетний и безопасный опыт эксплуатации, а также накопленную информацию по свойствам применяемых в конструкции ПГ материалов, данные, позволяющие обосновать их применение в ПГ новой конструкции, отсутствуют, при этом, есть основания полагать, что эти материалы не оптимальны, сталь марки 10Х2М – вследствие недостаточной жаропрочности, а сталь марки 10Х18Н9 (09Х18Н9) – в виду склонности к коррозионному растрескиванию.

Тем не менее, выбор конструкционного материала для парогенератора РУ БН-1200М целесообразно начинать с оценки возможности применения используемых на предыдущих проектах конструкционных материалов, и только в приступать отрицательного результата разработке случае к нового конструкционного материала, включая его промышленное освоение.

Наиболее точная оценка работоспособности конструкционных материалов получается в результате исследования фрагментов оборудования, прошедшего эксплуатацию в требуемых или близких к ним условиях. Исследование материалов фрагментов модулей парогенератора РУ БН-600 позволит получить однозначный ответ на вопрос о возможности применения стали марок 10Х2М и 10Х18Н9 (09Х18Н9) для ПГ РУ БН-1200М.

В случае принятия окончательного решения о нецелесообразности применения стали марок 10Х2М и 10Х18Н9 (09Х18Н9) для изготовления парогенератора новой конструкции, необходимо проведение комплекса работ по созданию нового конструкционного материала, разработке технологии его изготовления и промышленного освоения в требуемом сортаменте и оценки работоспособности в условиях эксплуатации корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем (БН-1200М).

Таким образом, целью диссертационной работы является: создание жаропрочной коррозионно-стойкой стали и технологии ее производства для парогенератора реакторной установки большой мощности (БН-1200М) с натриевым теплоносителем со сроком службы не менее 240 тыс. ч.

Для решения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

1. Исследование повреждения и старения материалов, эксплуатирующихся в составе ПГ действующих РУ с натриевым теплоносителем, оценка возможности их применения для изготовления ПГ РУ большой мощности.

2. Аналитическое обоснование выбора класса конструкционного материала для ПГ РУ большой мощности на основании анализа обеспечения требуемого уровня служебных характеристик в условиях эксплуатации.

3. Разработка химической композиции новой стали на основании системного подхода, направленного на обеспечение требуемого уровня служебных характеристик и технологичности материала.

4. Разработка технологии изготовления заготовок из новой марки стали.

5. Промышленная апробация разработанных технологических режимов, разработка схем производства и изготовление опытных партий заготовок новой стали в сортаменте, необходимом для изготовления парогенератора РУ БН-1200М.

6. Проведение исследований новой стали, направленных на подтверждение работоспособности материала применительно к условиям эксплуатации ПГ РУ большой мощности с натриевым теплоносителем (РУ БН-1200М).

Глава 2 Материал и методика исследования

2.1 Материал исследования

В качестве объекта исследований, представленных в настоящей работе, использовался широкий спектр материалов лабораторной и промышленной выплавки, в том числе фрагменты узлов парогенератора после длительной эксплуатации, при этом ряд материалов актуален только на определенном этапе исследования:

- металл фрагментов модулей парогенератора ПГН-200М РУ БН-600 после эксплуатации (сталь марок 10Х2М, 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11М3) Глава 3;
- лабораторные плавки 12 % хромистой стали мартенситного класса с различным соотношением аустенито- и ферритостабилизирующих элементов – Главы 4 и 5;
- промышленная плавка в вакуумной индукционной печи 12 % хромистой стали мартенситного класса с различным содержанием азота – Глава 4;
- промышленные плавки стали марки 07Х12НМФБ Главы 5 и 6;
- сварочная проволока марки Cв-10X12HMФT Глава 6.

С целью удобства восприятия результатов выполненной работы, подробные сведения о материалах (объектах) исследования приводятся непосредственно в разделе, посвященном их изучению. Обобщенные данные по химическому составу исследованных плавок 12 % хромистой стали мартенситного класса приведены в таблице 2.1

Плариа	Содержание химических элементов, мас. %												
Плавка	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	Р	Ν	Al	B*
266	0,110	0,13	0,77	12,08	1,13	0,92	0,105	0,18	0,008	0,009	0,05	0,045	0,005
267	0,085	0,13	0,63	12,44	1,06	0,93	0,11	0,19	0,008	0,009	0,046	0,045	0,004
268	0,083	0,17	0,77	11,64	1,24	0,82	0,06	0,11	0,008	0,008	0,059	0,04	0,005
269	0,054	0,16	0,36	12,96	0,83	1,0	0,16	0,19	0,009	0,008	0,045	0,13	0,004
270	0,068	0,16	0,54	12,56	1,03	0,93	0,11	0,15	0,010	0,008	0,051	0,09	0,004
32B2594	0,072	0,106	0,58	12,24	1,14	0,90	0,11	0,12	0,0063	0,005	0,017	0,074	0,005
5B8948	0,061	0,07	0,74	12,54	1,25	0,95	0,14	0,12	0,008	0,006	0,061	0,06	0,005
186588	0,05	0,12	0,73	12,40	0,96	0,95	0,12	0,20	0,004	0,009	0,060	0,05	0,005
186588- 10259	0,05	0,17	0,72	12,30	0,97	0,97	0,13	0,20	0,002	0,010	0,60	0,020	0,005
187630	0,08	0,29	0,70	12,10	1,06	0,94	0,11	0,20	0,003	0,013	0,059	0,029	0,003
5B0960	0,09	0,30	0,71	12,12	1,07	0,88	0,10	0,24	0,004	0,012	0,060	0,03	0,005
5B1068	0,08	0,28	0,69	11,59	0,98	0,89	0,11	0,21	0,004	0,011	0,042	0,04	0,005
5B1067	0,08	0,27	0,71	11,9	0,98	0,89	0,11	0,20	0,002	0,012	0,043	0,04	0,005
5B0961	0,06	0,30	0,53	12,3	1,09	0,84	0,10	0,22	0,003	0,012	0,054	0,01	0,005
* по расчету													

Таблица 2.1 – Химический состав исследованных плавок 12 % хромистой стали мартенситного класса

2.2 Методики исследования

В работе использовались результаты термодинамического моделирования фазового состава стали с помощью программного пакета FactSage, являющегося результатом совместной работы Thermfact/CRCT (Монреаль, Канада) и GTT-Technologies (Аахен, Германия).

Определение критических точек фазовых превращений выполнялось с помощью дилатометрических исследований, дифференциально сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного фазового анализа.

Дилатометрические исследования проводились на дилатометре закалочном и деформирующим DIL 805 A/D фирмы «BÄHR-Thermoanalyse GmbH» (Германия) на цилиндрических образцах диаметром 5 мм, длиной 10 мм по режиму: нагрев от комнатной температуры до 1250 °C со скоростью 10 °C/мин. При испытаниях регистрировали удлинение образца в зависимости от
температуры и времени. Положение температур фазовых и структурных превращений определяли методом касательной при отклонении от монотонного хода кривой теплового расширения. Отклонения от прямой на кривой расширения (перегибы) соответствуют температурам фазовых и структурных превращений.

Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449F1 фирмы Netzsch (Германия) на образцах в виде дисков диаметром 5 мм, высотой 2 мм по режиму: нагрев от комнатной температуры до 1250 °C со скоростью 10 °C/мин. За температуру начала фазового превращения принималась точка экстраполированного начала теплового пика, которой соответствует температура максимума второй производной ДСК – кривой, а в качестве температуры окончания стадии превращения – температура максимума первой производной ДСК – сигнала по времени [25].

Пластометрические измерения выполнялись на пластометре конструкции НИИ Металлургии г. Челябинск. В ходе испытаний пятикратные образцы с диаметром рабочей части 5 мм растягивались в продольном направлении до разрушения, при этом снимались показания сопротивления деформации материала в зависимости от его удлинения, после разрушения определялось относительное сужение образцов. Пластометрические измерения проводились при температурах 850, 900, 950, 1000, 1100, 1150 и 1200 °C со скоростью деформации 1,0 сек⁻¹.

Металлографические исследования проведены использованием с оптического инвертированного микроскопа AxioObserver.A1m (Zeiss) на микрошлифах после электролитического травления в 10 %-ном водном растворе щавелевой кислоты. Количественная оценка феррита в структуре проводилась в программе ClemexVision PE по «Методике оценки содержания ферритной фазы в сталях мартенситного класса методами оптической металлографии с помощью цифрового анализатора изображений», разработанной НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Величина исходного аустенитного зерна оценивалась по ГОСТ 5639-82. Для выявления микроструктуры проводилось

37

электрохимическое травление шлифов в 10%-ном водном растворе щавелевой кислоты, при силе тока 5А.

Для исследования структуры материала также применялся сканирующий растровый электронный микроскоп Vega TESCAN, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 INCA.

Тонкую структуру стали исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G2 30 S-TWIN производства фирмы FEI, при ускоряющем напряжении 200 кВ на тонких фольгах. Тонкие фольги изготавливали методом электролитического утонения в хлорно-спиртовом электролите при напряжении 22 В и температуре 5 °С при помощи установки Struers Tenupol-5. Плотность дислокаций определяли по методу секущих. Идентификация фаз проводилась методом одиночных рефлексов. Определение локального элементного состава производили с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора EDAX.

Рентгеноструктурный фазовый анализ выполнен на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ULTIMA IY фирмы Rigaku Corporation на образце в виде прямоугольной пластины высотой 1 мм, длиной 25 мм, шириной 10 мм. Рентгенографирование осуществлялось в фильтрованном СиКа – излучении с режимом работы рентгеновской трубки 40 кВ и 40 мА, шагом перемещения сцинтилляционного детектора 0,02° и экспозицией в точке 2 или 3 секунды в дифракционных отражений. интенсивности исследуемых зависимости ОТ Коллимация первичного И дифрагированного рентгеновских пучков осуществлялась с помощью щелей: DivSlit = 2/3°, DivH.L.Slit = 10 мм, SctSlit = $2/3^{\circ}$, RecSlit = 0,3 мм. Исследование фазовых превращений в образце стали марки 07Х12НМФБ проводилось в диапазоне температур от 700 до 1250 °С.

Измерения микротвердости выполнены на автоматическом микротвердомере DM-8 фирмы AFFRI при нагрузке 2 Н.

Исследование механических свойств при статическом растяжении проведено на образцах с диаметром рабочей части 6 мм при температуре 20 °С и

при повышенных температурах в соответствии с ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84, соответственно.

Испытания на длительную прочность проводились в соответствии с ГОСТ 10145-81 на образцах с диаметром рабочей части 6 мм на машинах модели АИМА-5-2.

Исследование ударной вязкости проводилось при испытании на ударный изгиб образцов сечением 10×10 мм с концентраторами видов V и U в соответствии с ГОСТ 9454-78.

Испытания на сплошную (общую), питтинговую коррозию и коррозионное растрескивание применительно к рабочим режимам парогенератора проводили в требованиями ГОСТ 9.905-2007, ГОСТ 9.908-85 соответствии с И ОСТ 108-901-01-79 [24] при температурах (290 \pm 3) °С (температура питательной воды), (335 ± 3) °C (температура в зоне кипения) и (550 ± 3) °C ПГ (температура перегретого пара⁴). Испытания проводили в автоклавах с автоматическим контролем и регулированием температуры и давления. В качестве сред испытания использовали растворы с повышенным (относительно рабочих сред) содержанием хлоридов (50 и 5000 мг/л NaCl) в дистиллированной воде с добавкой гидроксида аммония (NH₄OH) до pH = 8,0. Исходное содержание кислорода 6 мг/л. Базовая продолжительность испытаний образцов до 5000 ч. Промежуточные осмотры образцов через 500, 1000, 2000, 3000 и 5000 ч.

Замеры глубины язв на теплообменных трубах, прошедших эксплуатацию, выполнялись с помощью игольчатого индикатора с ценой деления шкалы 0,01 мм.

Капиллярный контроль выполнялся в соответствии с ГОСТ 18442-80 II класс чувствительности.

⁴ Для обеспечения консерватизма проводимого исследования, температура испытания превышает расчетную.

Глава 3 Исследование старения и повреждения конструкционных материалов после эксплуатации в составе парогенератора

Широкие возможности для оценки работоспособности конструкционных материалов в заданных условиях эксплуатации при ограничении по временной базе длительных испытаний (длительные механические свойства, коррозионная стойкость) предоставляют результаты исследований материалов после длительной эксплуатации в составе оборудования РУ.

В настоящей главе представлены результаты исследования стали марок 10Х2М, 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11МЗ после длительной эксплуатации в составе модулей парогенератора ПГН-200М РУ БН-600. Полученные данные позволяют не только оценить влияние эксплуатации на свойства стали и подтвердить правильность выбранных материалов для ПГ РУ БН-600, но и получить однозначный ответ на вопрос о возможности применения этих материалов для ПГ РУ большой мощности (БН-1200М).

3.1 Материалы модулей парогенератора после эксплуатации

Исследование стали марок 10Х2М, 10Х18Н9 и 08Х16Н11МЗ после длительной эксплуатации проводилось на металле фрагментов модулей парогенератора РУ БН-600 ПГН-200М (рисунок 3.1), демонтированных в 2010 г, после выработки ресурса⁵.

Назначенный ресурс модулей ПГ РУ БН-600 составляет:

- испаритель (ИСП) 125 000 ч;
- основной пароперегреватель (ОП) и промежуточный пароперегреватель (ПП) 200 000 ч.

⁵ В настоящей работе приведены отдельные результаты полномасштабных исследований модулей парогенератора ПГН-200М РУ БН-600 после эксплуатации, имеющие непосредственное отношение к тематике диссертации.



Рисунок 3.1 – Секция парогенератора ПГН-200М РУ БН-600 [26]: 1 – модуль испарителя; 2 – модуль основного пароперегревателя;

3 – модуль промпароперегревателя.

41

Основные эксплуатационные характеристики модулей ПГ приведены в таблице 3.1.

II	Значение (номинальное)			
паименование параметра	ИСП	ОП	ПП	
Температура питательной воды (пара) на входе в модуль, °С	241	385	300	
Давление питательной воды (пара) на входе в модуль, МПа	14,6	13,3	2,75	
Температура пара на выходе из модуля, °С	385	505	505	
Давление пара на выходе из модуля, МПа	13,6	12,3	2,59	
Расход пара, кг/с	22,5	22,5	19,4	
Температура теплоносителя (натрия) на входе в модуль, °С	460	515	515	
Температура теплоносителя (натрия) на выходе из модуля, °С	315	460	460	
Расход теплоносителя (натрия), кг/с	243	134	109	
Давление расчетное по пароводяному тракту, МПа	15,7	15,2	3,16	
Давление расчетное по тракту теплоносителя (натрия), МПа (кгс/см ²)	1,96	1,96	1,96	

Таблица 3.1 – Параметры эксплуатации модулей ПГН-200М	
---	--

Перечень заготовок, используемых для изготовления элементов парогенератора, из которых вырезаны фрагменты для исследований, приведен в таблице 3.2, химический состав материалов приведен в таблице 3.3.

Модуль	Элемент ПГ	Марка стали ⁶ ,	Стандарт на	Заготовка
		плавка	поставку	
Испаритель	Обечайка	10X2M,	ТУ 14-1-3409-82	Лист 30 мм
-		305307		
	Теплообменная	10X2M, 83878	127-ТУ-025М	Труба 16×2,5
	труба			
Основной	Корпусная труба	X18H9, 267376	127-ТУ-007	Лист 20 мм
пароперегреватель	Переходник	X18H9, 216603	ТУ 14-1-345-72	Лист 32 мм
	Верхняя трубная	X18H9,	ТУ 24-1-11-993-	Кованая заготовка
	доска	139772-2	69	диаметр 960 мм, высота
				495 мм
	Теплообменная	1X18H9, 002	127-ТУ-026М	Труба 16×2,5
	труба			
	Обечайка	X16H11M3,	ТУ 14-1-345-72	Лист 32 мм
		212248		
Промежуточный	Верхняя трубная	X18H9,	ТУ 24-1-11-993-	Кованая заготовка
пароперегреватель	доска	135845-2-2	69	диаметр 640 мм, высота
				630 мм
	Теплообменная	1X18H9, 81614	127-ТУ-026С	Труба 25×2,5
	труба			
	Обечайка	X16H11M3,	ТУ 14-1-345-72	Лист 32 мм
		212294		
	Переходник	X16H11M3,	ТУ 14-1-345-72	Лист 32 мм
		212248		

Талица 3.2 – Материал фрагментов модулей ПГН-200М

Таблица 3.3 – Химический состав стали исследованных фрагментов модулей ПГН-200М

Manka ata III. HHADKA	Содержание элементов, мас. %							
марка стали, плавка	С	Si	Mn	Cr	Ni	S	Р	Mo
10X2M, 305307	0,12	0,24	0,50	2,04	0,17	0,012	0,011	0,71
10X2M, 83878	0,10	0,21	0,59	2,40	0,18	0,013	0,011	0,68
X18H9, 267376	0,09	0,46	1,52	17,64	8,92	0,010	0,015	_
X18H9, 216603	0,08	0,41	1,59	17,70	9,00	0,010	0,015	_
Х18Н9, 139772-2	0,008	0,28	1,07	18,15	9,18	0,012	0,013	—
X18H9, 135845-2-2	0,05	0,20	1,08	17,00	9,64	0,015	0,13	_
1X18H9, 002	0,064	0,40	1,40	18,63	9,60	0,004	0,012	—
1X18H9, 81614	0,07	0,62	1,35	18,2	8,7	0,018	0,015	—
X16H11M3, 212248	0,07	0,48	1,27	16,00	10,02	0,007	0,014	2,12
X16H11M3, 212294	0,08	0,59	1,41	16,23	10,20	0,010	0,015	2,22

⁶ Марки сталей приведены согласно паспортам на модули. В настоящие время сталь марок X18H9 и 1X18H9 обозначается 09X18H9, за исключением стали марки X18H9 по ТУ 24-1-11-993-69 – обозначается 10X18H9 (ТУ 108.11.937-87), сталь марки X16H11M3 – 08X16H11M3.

3.2 Исследование стали марки 10Х2М перлитного класса после эксплуатации

Модуль испарителя 5И-А1 (№ 2538) демонтирован после выработки 120 178 ч. Оценка коррозионного повреждения стали марки 10Х2М выполнялась на теплообменных трубах, влияние эксплуатации на механические свойства исследовалось на фрагментах корпуса модуля. Перечень материалов и их химический состав приведен в таблицах 3.2 и 3.3, соответственно.

3.2.1 Коррозионные повреждения стали марки 10Х2М со стороны пароводяного контура

Оценка коррозионного повреждения стали марки 10Х2М со стороны пароводяного контура проводилось на внутренней поверхности теплообменных труб размером 16×2,5 мм как элементе, наиболее подверженном коррозионному повреждению в результате питтинговой и язвенной коррозии под наносными отложениями, образовавшимися в процессе досыхания остаточной влаги на их внутренней поверхности. Процесс образования отложений и коррозионное повреждение материалов под ними подробно рассмотрены в разделе 1.2.

Исследования проводились на отрезках труб из центральной и периферийной зон трубного пучка №№ 171, 175, 176, 179 и 180 (рисунок 3.2) после продольной разрезки вдоль образующей, схема разрезки труб приведена на рисунке 3.3.

Визуальный осмотр показал наличие отложений на всей внутренней поверхности, характер отложений меняется в зависимости от зоны трубы. В зонах подогрева и кипения отложения преимущественно сплошные, темного матового цвета (рисунок 3.4 а). Бугристые отложения характерны для зон ухудшенного теплообмена и доупаривания (рисунок 3.4 б), темно-бурого цвета для последней. Ближе к верхней части трубы отложения становятся более гладкими.

44



Рисунок 3.2 – Расположение труб в трубном пучке



Рисунок 3.3 – Схема разрезки и маркировки участков труб

Отложения на внутренней поверхности труб стравливали кипячением в растворе 2-х замещенного лимоннокислого аммония, после чего проводили визуальный осмотр. В зоне ухудшенного теплообмена, начиная с участка 4–5 и выше, и в зоне доупаривания на поверхности труб обнаружены язвы в виде отдельных, неглубоких поражений в крайних участках и крупных скоплений большей глубины в средних участках. Язвы максимальной глубины 0,41 мм обнаружены на участке 3–4, этот участок характеризуется максимальным уровнем отложений толщиной от 0,05 до 0,8 мм.



Рисунок 3.4 – Структура поперечного сечения трубы 176 в зоне подогрева (а) и трубы 179 в зоне ухудшенного теплообмена (б).

3.2.2 Изменение свойств стали марки 10Х2М в результате эксплуатации

Образцы для исследования микроструктуры и механических свойств стали марки 10Х2М вырезали из фрагментов верхней обечайки корпуса возле патрубка входа теплоносителя в испаритель (рисунок 3.5 а) и нижней обечайки с патрубком выхода теплоносителя (рисунок 3.5 б), маркировка фрагментов И4 и И7, соответственно.

Температура нормальной эксплуатации металла составляла 450 °C для фрагмента И4 и 315 °C для фрагмента И7.

б

a



Рисунок 3.5 – Схема фрагментов верхней (а) и нижней (б) обечаек с патрубками входа и выхода теплоносителя (натрия).

Оба фрагмента изготовлены из стали одной плавки следующего химического состава, масс. %: 0,12 C; 0,50 Mn; 0,24 Si; 2,04 Cr; 0,17 Ni; 0,71 Mo; 0,012 S; 0,011 P; 0,13 Cu; 0,02 Ti.

Результаты испытаний на статическое растяжение стали марки 10Х2М после эксплуатации рассматриваются в сравнении со свойствами в состоянии поставки⁷ и гарантированными значениями в соответствии с ПНАЭ Г-7-002-86 [27]. Как видно из рисунка 3.6, в результате длительной высокотемпературной эксплуатации произошло существенное снижение кратковременной прочности стали, в особенности, предела текучести, значения которого стали ниже гарантированных. Максимальное снижение предела текучести показал металл фрагмента, эксплуатировавшегося при температуре 450 °C, что указывает на влияние температуры на процесс изменения свойств стали и обозначает процесс термического старения как наиболее вероятную причину обнаруженного явления. Пластичность стали осталась на достаточно высоком уровне, при этом даже наблюдается некоторое увеличение значений относительного удлинения при комнатной температуре.

⁷ Свойства взяты из паспорта на изделие.



Рисунок 3.6 – Временное сопротивление (а), предел текучести (б) и относительное удлинение (в) стали марки 10Х2М после эксплуатации при температурах 450 °С и 315 °С (□) в исходном состоянии (■) и гарантированные значения [27].

Высокотемпературная эксплуатация стали марки 10Х2М наряду со снижением кратковременной прочности привела к снижению длительной прочности (рисунок 3.7). Картина снижения аналогична обнаруженной для предела текучести, а именно, наблюдается более сильное снижение времени до разрушения материала фрагмента, прошедшего эксплуатацию при более высокой температуре, кроме того, для него отмечено снижение ряда значений ниже гарантированного уровня. Таким образом, подтверждается, что изменение свойств стали произошло вследствие термического старения, и это изменение тем сильнее, чем выше температура эксплуатации.



Рисунок 3.7 – Длительная прочность при температурах 450 °С (а) и 500 °С (б) стали марки 10Х2М после эксплуатации при температуре 450 °С (□) и 315 °С (○) в сравнении с гарантированными (—) и средними (– –) значениями по ПНАЭ Г-7-002-86 [27].

б

а

Одним из наиболее чувствительных к термическому старению свойств стали является сопротивление хрупкому разрушению [28, 29, 30]. Результаты испытаний на ударную вязкость КСИ при температуре 20 °C приведены на рисунке 3.8, на рисунках 3.9 и 3.10 представлены значения ударной вязкости КСV с определением критической температуры хрупкости (T_к) по методике [27]. Критериальные значения ударной вязкости, выбранные на основании исходных значений предела текучести фрагмента И4, составляют 39 Дж/см² и 59 Дж/см² для температур T_к и T_к+30 °C, соответственно.



Рисунок 3.8 – Ударная вязкость КСU стали марки 10Х2М при температуре 20 °С после эксплуатации при температурах 450 и 315 °С (□) в исходном состоянии (■).

Снижение сопротивления хрупкому разрушению стали марки 10Х2М установлено для обоих фрагментов. Однако, если для металла фрагмента после эксплуатации при температуре 315 °C снижение значений ударной вязкости КСU при 20 °C по сравнению с исходным состоянием не превышает 10 % (170–233 Дж/см² против 225–242 Дж/см²), а критическая температура хрупкости повышается до 30 °C, то для металла фрагмента после эксплуатации при температуре 450 °C наблюдается двукратное снижение значений ударной вязкости КСU при 20 °C до 105–114 Дж/см² с 210–237 Дж/см², а критическая температура хрупкости повышается до значения, превышающего 60 °C.

Примечательно значительное, примерно трехкратное, различие в значениях ударной вязкости (KCV) металла двух фрагментов.



Рисунок 3.9 – Температурная зависимость ударной вязкости КСV стали марки 10Х2М после эксплуатации при температурах 450 °C (○) и 315 °C (●) с критериальным значением ударной вязкости при T_к (—) и T_к+30 °C (− −)



Рисунок 3.10 – Температурная зависимость вязкой составляющей в изломе для стали марки 10Х2М после эксплуатации при температурах 450 °C (°) и 315 °C (•) с критериальным значением, равным 50 % вязкой составляющей (волокна) в изломе (—)

Таким образом, на основании кратковременных и длительных механических испытаний, а также испытаний на ударную вязкость установлено снижение прочности и сопротивления хрупкому разрушению стали марки 10Х2М как следствие термического старения в процессе эксплуатации. Данное снижение ярко выражено для металла после эксплуатации при температуре 450 °C и не существенно для металла после эксплуатации при температуре 315 °C.

Наблюдаемое в результате термического старения изменение свойств стали марки 10Х2М связано с изменением структуры и фазового состава стали. Исследования влияния старения на свойства близких по химическому составу материалов показали, что в результате коагуляции карбидов в процессе старения происходит охрупчивание стали и снижение уровня прочности [29, 31].

Металлографический анализ стали марки 10Х2М после эксплуатации (рисунок 3.11) показал, что структура стали состоит из феррита с карбидами (ферритно-карбидной смеси) и отпущенного бейнита. При ЭТОМ после эксплуатации при температуре 450 °С (рисунок 3.11 а, б) содержание ферритной фазы (СФФ) ~20–25 %, средний размер ферритных зерен соответствует G_{10} по ГОСТ 5639. При температуре эксплуатации 315 °С (рисунок 3.11 e, z) СФФ ~50 %, средний размер ферритных зерен соответствует G₈ по ГОСТ 5639-82. Также из представленных изображений видно, что в образцах после эксплуатации при температуре 450 °С количество карбидных выделений существенно больше, чем после эксплуатации при температуре 315 °С. С учетом относительно невысокой температуры эксплуатации парогенератора наблюдаемое отличие в размере и количестве СФФ в структуре стали двух фрагментов по всей видимости связано с различием структуры в исходном состоянии и не является следствием термического воздействия, в то время как повышенное количество карбидов в структуре стали после эксплуатации при температуре 450 °C однозначно является результатом повышения температуры, активизировавшей процесс диффузии углерода.

Очевидно, что повышение температуры старения приведет к более интенсивному процессу изменения структуры стали, и, как следствие, может привести к еще более существенному снижению как механических свойств при растяжении, так и длительной прочности, что делает применение стали марки

52

10Х2М для парогенератора РУ с температурой эксплуатации свыше 520 °С и сроком службы 240 тыс. ч нецелесообразным.



Рисунок 3.11 – Микроструктура стали марки 10Х2М после эксплуатации в течение 120 тыс. ч при температуре 450 °С (а, б) и при температуре 315 °С (в, г).

Для оценки наличия иных факторов, приводящих к снижению свойств стали марки 10Х2М в процессе эксплуатации, помимо термического старения, а также подтверждения уровня свойств в исходном состоянии проведена термическая обработка металла фрагмента после эксплуатации при температуре 450 °C по двум режимам:

Режим 1 – окончательная термическая обработка стали марки 10Х2М в соответствии с техническими условиями на поставку: закалка при температуре 970 °C, выдержка 1 ч 25 мин, охлаждение на воздухе, отпуск при температуре 730 °C, выдержка 2,5 ч, охлаждение на воздухе.

Режим 2 (соответствует указанному в паспорте на изделие) – Режим 1 с последующим послесварочным отпуском: нагрев до 700 °C, выдержка 6 ч, охлаждение на воздухе.

Восстановление свойств стали до исходного состояния с помощью термической обработки широко используется как при исследовании материалов после эксплуатации [32, 33], так и при продлении срока службы оборудования АЭУ [34, 35].

Результаты испытаний механических свойств стали марки 10Х2М после имитационной термической обработки, приводящей металл в исходное состояние, в сравнении со свойствами после эксплуатации и паспортными значениями приведены на рисунке 3.12.



Рисунок 3.12 – Временное сопротивление и предел текучести стали марки 10Х2М после эксплуатации при температуре 450 °C, с последующей имитационной термической обработкой по двум режимам и в исходном состоянии.

В результате имитационной термической обработки по режиму 1 произошло полное восстановление свойств стали марки 10Х2М до значений, превышающих исходное состояние. Превышение паспортных значений, по всей

видимости, связано с существенно меньшим сечением заготовок металла после эксплуатации перед термической обработкой по сравнению с исходным состоянием. Меньшее сечение позволяет достичь более высокой скорости охлаждения металла после закалки, что, в конечном счете, приводит к уменьшению содержания структурно-свободного феррита и повышению свойств стали [36, 37].

Свойства стали марки 10Х2М после термической обработки по режиму 2, существенно ниже как свойств стали после режима 1, так и паспортных свойств и находятся на уровне гарантированных значений. Таким образом, в паспорте на изделие приведены свойства стали, не учитывающие проведение послесварочного отпуска, что является серьезным упущением.

Микроструктура образцов после термообработки по режимам 1 и 2 (рисунок 3.13) представляет собой структуру отпущенного бейнита. После термообработки по режиму 1 (рисунок 3.13 а, б) наблюдаются карбидные выделения как по границам бывшего аустенитного зерна, так в теле зерна (по границам структурных составляющих), при этом следует отметить, что преимущественно карбиды распределены равномерно. После термообработки по (рисунок 3.13 в, г) режиму 2 значительно увеличивается количество карбидов, наблюдается увеличение количества выделившихся карбидных выделений по границам зерен в виде «оторочек», что, по всей видимости, и вызывает снижение свойств. Отсутствие в структуре стали после имитационной термической обработки структурно-свободного феррита подтверждает сделанный ранее вывод о более высокой скорости ее охлаждения по сравнению с металлом после эксплуатации.

Таким образом, на основании проведенных исследований металла корпуса испарителя парогенератора ПГН-200М РУ БН-600 установлено, что длительная высокотемпературная эксплуатация в составе модуля испарителя парогенератора РУ БН-600 привела к снижению служебных характеристик стали марки 10Х2М. При этом, если для металла фрагмента после эксплуатации при температуре 315 °C снижение свойств незначительно, то для металла фрагмента после

эксплуатации при температуре 450 °C наблюдается снижение предела текучести стали ниже гарантированных значений, длительной прочности до гарантированного уровня и существенное снижение ударной вязкости с повышением критической температуры хрупкости до значения свыше 60 °C.



Рисунок 3.13 – Микроструктура стали марки 10Х2М после эксплуатации при температуре 450 °С с последующей имитационной термической обработкой по режиму 1 (а, б) и режиму 2 (в, г).

Изменения свойств и микроструктуры стали связаны с процессами термического старения, заключающимися главным образом в выделении и увеличении размера карбидных фаз, и полностью обратимы, принимая исходные значения после стандартной окончательной термической обработки.

В целом сталь марки 10Х2М хорошо показала себя в условиях эксплуатации испарителя РУ БН-600 и, несмотря на обнаруженное снижение служебных

характеристик, может быть рассмотрен вопрос об увеличении его срока службы, однако рассматривать применение ее для парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем большой мощности нецелесообразно ввиду существенного увеличения температуры эксплуатации.

3.3 Исследование стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11М3 аустенитного класса после эксплуатации

Модули ОП 4ОПАЗ (зав. № 8998) и ПП 5ППА1 (зав. № 8989) демонтированы после выработки ресурса 195 642 и 195 699 ч, соответственно. Оценка коррозионного повреждения стали марки 09Х18Н9 выполнялась на теплообменных трубах трубного пучка, включая зеркало верхней трубной доски (со стороны входа пара, «Холодная камера»), влияние эксплуатации на механические свойства стали марок 09Х18Н9 и 08Х16Н11М3 исследовалось на металле фрагментов нижней части (высокотемпературной, со стороны входа натрия) корпуса модулей. Перечень материалов и их химический состав приведен в таблицах 3.2 и 3.3, соответственно.

3.3.1 Коррозионные повреждения стали марки 09Х18Н9 со стороны пароводяного контура

Оценка коррозионного повреждения стали марки 09Х18Н9 в результате эксплуатации исследовалась на теплообменных трубах №№ 35, 113, 115, 121 и 125 размером 16×2,5 мм модуля ОП и трубах №№ 123, 128, 129, 133 и 228 размером 25×2,5 мм модуля ПП. Исследования проводились на отрезках труб после продольной разрезки вдоль образующей, схема разрезки труб приведена на рисунке 3.14, а также в области выхода труб из трубной доски (рисунок 3.15)



Рисунок 3.14 – Схема разрезки и маркировки участков труб.



Рисунок 3.15 – Фрагменты верхней трубной доски модуля ПП парогенератора ПГН-200М.

Визуальный осмотр внутренней поверхности труб показал наличие внутренних отложений, и если на поверхности труб модуля ОП отложения в основном фиксируются со стороны входа пара («Холодная» камера) до фрагмента 2–3, то на поверхности трубы № 228 модуля ПП отложения зафиксированы по всей ее длине, с уменьшением их содержания по мере приближения к «горячей» камере, что свидетельствует о большем количестве примесей в паре поступающем в промежуточный пароперегреватель.

В результате 100 % капиллярного контроля трубных досок со стороны приварки теплообменных труб на верхней трубной доске модуля ПП на теплообменных трубах №№ 190, 203, 204, 215 были обнаружены линейные индикации, располагающиеся поперек труб (рисунок 3.16).

Металлографические исследования теплообменной трубы № 203 позволили установить природу трещины, характерную для коррозионного растрескивания

(рисунок 3.17). Трещина распространяется по основному металлу на 0,56 мм вдоль трубы и на 2 мм по толщине трубы.



Рисунок 3.16 – Капиллярный контроля фрагмента верхней трубной доски модуля ПП парогенератора ПГН-200М



Рисунок 3.17 – Поперечное сечение трубы из стали марки 09Х18Н9 модуля ПП парогенератора ПГН-200М в области трещины, обнаруженной при капиллярном контроле

Коррозионное растрескивание нержавеющей стали аустенитного класса может являться следствием попадания в пароводяную камеру верхней трубной

доски влажного пара, обогащенного примесями, в том числе хлоридами. В результате доупаривания пара на поверхности теплообменных труб образуются отложения, идентифицированные при визуальном осмотре, под поверхностью которых происходит накопление хлоридов, и их содержание может в десятки раз превысить, допустимое в теплоносителе третьего контура.

Коррозионного растрескивания теплообменных труб модуля ОП не обнаружено, что в совокупности с данными визуального контроля свидетельствует о низком содержании влаги в паре на выходе из модуля испарителя.

3.3.2 Изменение свойств стали марок 09X18H9 и 08X16H11M3 в результате

эксплуатации

Жаропрочность и стойкость к тепловому старению стали аустенитного класса существенно превосходит сталь перлитного класса [36, 38], что в первую с кристаллической структурой, соответствующей очередь связано кубической гранецентрированной решетке (ГЦК) первой для И объемноцентрированной кубической решетке (ОЦК) для второй [36]. Высокая стойкость к тепловому старению делает нецелесообразным исследование металла низкотемпературных фрагментов, поэтому оценка влияния длительной эксплуатации на свойства стали марок 09Х18Н9 и 08Х16Н11МЗ проведена на материале фрагментов с максимальной температурой эксплуатации.

Образцы для исследований вырезались из фрагментов № 6 (ОП) корпусной трубы с переходником – сталь марки 10Х18Н9 (рисунок 3.18 а), № 7 (ОП, ПП) и № 4 (ПП) обечайка с патрубком входа теплоносителя – сталь марки 08Х16Н11МЗ (рисунок 3.18 б), № 5 (ПП) обечайка с переходником – сталь марки 08Х16Н11МЗ (рисунок 3.18 в).

Температура нормальной эксплуатации металла фрагментов составляла 510 °С. Химический состав стали исследованных фрагментов приведен в таблице 3.3.



Рисунок 3.18 – Схема фрагментов ОП № 6 корпусной трубы с переходником (а), ОП и ПП № 7 обечайка с патрубком входа теплоносителя (б), ПП № 5 обечайка с переходником (в).

Значения механических свойств стали марок 10X18H9 (09X18H9) (рисунок 3.19) и 08X16H11M3 (рисунок 3.20) после термического старения существенно превышают гарантированный уровень, за исключением незначительного снижения относительного удлинения на одном образце из стали марки 10Х18Н9 (рисунок 3.19 в). Для стали марки 10Х18Н9 также можно отметить существенное увеличение предела текучести при повышенных температурах сравнению с паспортным значением (рисунок 3.19 б). ПО Ограниченные данные по свойствам материалов в исходном состоянии не позволяют сделать однозначные выводы по характеру изменения механических

свойств, можно лишь говорить о том, что их значения лежат на уровне или превышают исходные.



Рисунок 3.19 – Временное сопротивление (а), предел текучести (б), относительное удлинение (в) и относительное сужение (в) стали марки 10Х18Н9 (09Х18Н9) после эксплуатации при температуре 510 °C в сравнении с исходными (паспортными) и гарантированными значениями [27].



Рисунок 3.20 – Временное сопротивление (а), предел текучести (б), относительное удлинение (в) и относительное сужение (в) стали марки 08X16H11M3 после эксплуатации при температуре 510 °C в сравнении с исходными и гарантированными значениями [27].

Результаты длительных механических испытаний в условиях ползучести, представленные на рисунках 3.21 и 3.22, показывают, что несмотря на длительное термическое воздействие, длительная прочность стали марки 10X18H9 существенно превышает гарантированные значения, а стали марки 08X16H11M3 находится на уровне средних значений. Таким образом, сталь этих марок термическую стабильность демонстрирует высокую при температуре эксплуатации 510 °С.







Рисунок 3.22 – Длительная прочность при температурах 550 °C (а) и 600 °C (б) стали марки 08Х16Н11М3 после эксплуатации в составе ПГ РУ БН-600 в сравнении с гарантированными и средними значениями по ПНАЭ Г-7-002-86 [27].

Структура стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11М3 в процессе старения претерпела изменения в основном связанные с выделением карбида хрома Cr₂₃C₆, (рисунок 3.23 a, 3.24 a), помимо них, обнаружены зерна феррита И интерметаллидных соединений: G-фаза в структуре стали марки 10X18H9 (рисунок 3.23 б) и χ -фаза в структуре стали марки 08Х16Н11М3 (рисунок 3.24 в). Выделение вторичных фаз происходит преимущественно по границам зерен.

64



Рисунок 3.23 – Структура стали марки 10Х18Н9 после эксплуатации в составе ПГ РУ БН-600: а – оптическая металлография; б – РЭМ.



Рисунок 3.24 – Структура стали марки 08Х16Н11М3 после эксплуатации в составе ПГ РУ БН-600: а – оптическая металлография; б – РЭМ.

На основании сравнительного анализа микроструктуры, механических свойств и ударной вязкости материалов после эксплуатации и в исходном состоянии, полученным термической обработкой (аустенизация при температуре 1050 °C) заготовок после эксплуатации, установлено [39, 40]:

1. В процессе эксплуатации при температуре 510 °С в стали марок 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11МЗ происходит изменение структуры с образованием

вторичных фаз, инициированное выделением элементов с ограниченной растворимостью из пересыщенного твердого раствора, в результате чего происходит тепловое охрупчивание: снижение пластичности и ударной вязкости.

2. Наибольшее влияние эволюция структуры при длительном тепловом старении оказывает на ударную вязкость, изменение кратковременных механических свойств незначительно – прочность близка к исходному состоянию, пластичность незначительно снижена.

3. Изменение структуры стали в процессе старения в первую очередь заключается в выделении карбидов, преимущественно по границам зерен, кроме того, обнаружены зерна феррита и интерметаллидных фаз. Структура обоих материалов близка к равновесной.

4. Результаты термодинамического моделирования равновесного состояния, экспериментального определения фазового состава и сопоставления его с литературными данными [41, 42, 43], а также экспериментальное подтверждение стабилизации процесса теплового охрупчивания свидетельствуют о том, что структура стали обеих марок находится в состоянии, близком к равновесному.

5. Структурные изменения не привели к недопустимому снижению служебных характеристик материалов. Кратковременные механические свойства стали марок 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11М3 лежат на уровне и выше гарантированных значений, а длительные существенно превышают гарантированный уровень, что подтверждает их высокий уровень стойкости к тепловому старению в условиях эксплуатационного уровня температур модулей ПГН-200М РУ БН-600 (до 510 °C).

3.4 Выводы по главе 3

В результате проведенных исследований металла фрагментов модулей парогенератора ПГН-200М реакторной установки БН-600 после длительной эксплуатации установлено:

1. Длительная высокотемпературная эксплуатация привела к снижению служебных характеристик стали марки 10Х2М. При этом, если для металла после эксплуатации при температуре 315 °C снижение свойств незначительно, то для металла после эксплуатации при температуре 450 °C наблюдается снижение предела текучести стали ниже гарантированных значений, длительной прочности до гарантированного уровня и существенное снижение ударной вязкости с повышением критической температуры хрупкости до значения свыше 60 °C.

2. Снижение свойств стали марки 10Х2М связано со структурными и фазовыми превращениями в металле в результате термического старения в процессе эксплуатации и заключаются главным образом в выделении и увеличении размера карбидных фаз. Изменения свойств и микроструктуры стали полностью обратимы и принимают исходные значения после стандартной окончательной термической обработки.

3. Свойства стали марки 10Х2М, приведенные в паспорте на изделие, не учитывают проведение послесварочного отпуска.

4. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о необходимости проведения дополнительных расчетно-экспериментальных работ для подтверждения возможности использования стали марки 10Х2М в условиях длительной эксплуатации при повышенных сверх 450 °C температур.

5. В целом, сталь марки 10Х2М хорошо показала себя в условиях эксплуатации при температурах до 450 °С и, несмотря на обнаруженное снижение служебных характеристик, может быть рассмотрен вопрос об увеличении срока службы испарителя РУ БН-600.

6. Наличие отложений, формирующихся на поверхности теплообменных труб промежуточного пароперегревателя в результате доупаривания влажного пара, приводит к накоплению хлоридов под ними и в дальнейшем вызывает коррозионное растрескивание стали аустенитного класса.

7. В процессе термического старения стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11М3 при температуре около 510 °C происходит изменение фазового состава, заключающееся в первую очередь в выделении карбидов, также имеет место

выделение интерметаллидных фаз и феррита. Выделения новых фаз происходит преимущественно по границам зерен. Структура стали близка к равновесной.

8. Изменения структуры стали аустенитного класса марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11М3 в результате длительной эксплуатации привели к незначительному снижению пластичности и ударной вязкости, уровень прочности материалов близок к исходным значениям и находится существенно выше гарантированных значений.

В целом, проведенные исследования подтвердили правильность выбора конструкционных материалов для парогенератора ПГН-200М РУ БН-600. Сталь марок 10Х2М, 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11МЗ не только обеспечила работоспособность модулей ПГ в течение проектного ресурса, но и может быть рассмотрен вопрос о его увеличении.

Однако применяемые для ПГ РУ БН-600, РУ БН-800 материалы не в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам вертикального парогенератора, совмещающего функции испарителя и перегревателя в едином корпусе:

- сталь марки 10Х2М не рекомендуется для применения в конструкции ПГ РУ БН-1200М вследствие недостаточного уровня жаропрочности (термической стабильности) и склонности к тепловому охрупчиванию;
- применение стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11МЗ недопустимо для теплообменных труб ПГ РУ БН-1200М вследствие склонности к хлоридному коррозионному растрескиванию, при этом допускается ее использование для элементов, работающих в контакте с натрием или сухим паром.

Глава 4 Разработка нового конструкционного материала для корпусного парогенератора РУ с натриевым теплоносителем

Для оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок применяется широкий спектр конструкционных материалов различного класса, приведенный в Приложении № 1 к Сводному перечню документов по стандартизации «Перечень основных материалов И крепежных изделий, АЭУ в для изготовления оборудования и трубопроводов применяемых соответствии с требованиями федеральных норм И правил В области использования атомной энергии "Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок" НП-089-15». К ним относятся углеродистые стали перлитного класса, высокохромистые ферритные стали, высокохромистые мартенситные и мартенситно-ферритные стали, стали аустенитного класса, сплавы на железоникелевой и никелевой основах. Каждый класс материалов характеризуется своими особенностями и для изготовления конкретного оборудования, является оптимальным работающего в определенных условиях эксплуатации.

В настоящей главе на основании анализа соответствия свойств, характерных для стали и сплавов различных классов, требованиям, предъявляемых к материалам корпусного парогенератора РУ с натриевым теплоносителем, выбирается оптимальный класс конструкционного материала с последующей разработкой композиции легирования, обеспечивающей необходимый уровень служебных характеристик.

4.1 Выбор класса нового конструкционного материала для парогенератора

4.1.1 Коррозионная стойкость конструкционных материалов

Коррозионная стойкость — это способность материалов сопротивляться коррозии в заданных условиях. В коррозионно-активной среде коррозионная

стойкость в первую очередь определяется химическим составом, и может повышаться путем легирования определенными химическими элементами.

Легированная сталь, устойчивая к коррозии в атмосфере и в некоторых агрессивных средах, называется нержавеющей. В соответствии с положением ГОСТ Р 54384 [44] нержавеющие стали – это стали с минимальной массовой долей хрома 10,5 %⁸. И хотя в действующих парогенераторах применяется сталь марки 10Х2М с регламентированным содержанием Cr от 2,0 мас. % до 2,5 мас. %, как уже было сказано ранее, срок службы модулей ПГ, в том числе, ограничен в связи с недостаточным уровнем ее коррозионной стойкости. Таким образом, для обеспечения заданного срока службы парогенератора РУ большой мощности с натриевым теплоносителем в качестве конструкционного материала целесообразно применение нержавеющей марки стали (сплава). Согласно ГОСТ 5632 [45] нержавеющие (коррозионно-стойкие) стали И сплавы подразделяются на:

- стали мартенситного класса;

- стали мартенситно-ферритного класса;

стали ферритного класса;

- стали аустенитно-мартенситного класса;

стали аустенитно-ферритного класса;

стали аустенитного класса;

- сплавы железоникелевые;

- сплавы на никелевой основе.

Материалы, входящие в стандарт, довольно сильно различаются по сопротивлению коррозии в различных средах, что определяется не только содержанием хрома, но и другими легирующими элементами, а также классом материала.

К материалам с базовым уровнем коррозионной стойкости относится сталь мартенситного и мартенситно-ферритного классов, содержащие, как правило,

⁸ У ограниченного количества легированных нержавеющих сталей допускается минимальная массовая доля хрома 7,5 %.

от 9 мас. % до 12 мас. % Сг. Стали этих классов широко применяются в тепловой энергетике, их коррозионная стойкость к общей коррозии в водной среде превосходит коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей.

Дальнейшее увеличение содержание хрома до (17–25) мас. % способствует повышению коррозионной стойкости стали, однако приводит к формированию ферритной структуры в стали во всем диапазоне температур. То есть сталь ферритного класса не претерпевает аустенитно-ферритного превращения при нагреве и охлаждении. Хромистая сталь обладает высокой стойкостью к общей и атмосферной коррозии и против коррозионного растрескивания [46].

Дополнительное легирование никелем другими ИЛИ аустенитостабилизирующими⁹ элементами приводит к формированию устойчивой структуры аустенита, которая при сохраняется комнатной температуре. Сталь аустенитного класса обладает высокой стойкостью к общей коррозии, превосходящей стойкость мартенситной и мартенситно-ферритной сталей. однако она характеризуется склонностью как К хлоридному коррозионному растрескиванию [47, 48], так и к щелочному [49]. Повреждение аустенитной стали марки 09Х18Н9 в результате коррозионного растрескивания эксплуатации было обнаружено в процессе при исследовании модуля перегревателя парогенератора ПГН-200М РУ БН-600 (раздел 3.3). С учетом формирования в теплообменных трубах ПГ в зонах ухудшенного теплообмена областей с повышенным содержанием хлоридов, использование в качестве материала парогенератора стали, склонной к хлоридному коррозионному растрескиванию, является недопустимым.

Подавление склонности стали аустенитного класса к хлоридному коррозионному растрескиванию в водной среде достигается за счет повышения содержания никеля до (40–45) мас. % [49, 50, 51]. Большинство сплавов на железоникелевой и никелевых основах характеризуются более высокой стойкостью против хлоридного коррозионного растрескивания.

⁹ Подробнее о аустенитостабилизирующих элементах рассмотрено в разделе 5.7.

Аустенитно-мартенситные стали относятся к переходному классу и содержат как правило (12–17) мас. % Сг, что обеспечивает им достаточно высокий уровень коррозионной стойкости в водной среде, близкий по стойкости к стали аустенитного класса марки 12Х18Н10Т [49]. Стойкость против коррозионного растрескивания стали это класса зависит от многих параметров, причем максимальный ее уровень достигается после высокого отпуска в материалах, содержащих в структуре δ-феррит [49], и все же он может быть недостаточным в условиях эксплуатации парогенератора.

За счет высокого содержания хрома и наличия в структуре феррита двухфазные аустенитно-ферритные стали обладают не только высокой стойкостью к общей коррозии, но и значительно превосходят аустенитные стали по стойкости против межкристаллитной коррозии [36] и коррозионного растрескивания [49, 52, 53], что обеспечило им широкое применение в судостроении, нефтегазовой и химической промышленностях.

Таким образом, за исключением нержавеющей стали аустенитного и аустенитно-мартенситного классов, по критерию коррозионной стойкости все классы материалов, приведенные в ГОСТ 5632, могут применяться для парогенератора натриевой реакторной установки.

4.1.2 Жаропрочность материалов различного класса

Жаропрочность – способность материалов сопротивляться пластической деформации и разрушению при высоких температурах в течение определенного времени.

С учетом высокой эксплуатационной температуры ПГ РУ большой мощности с натриевым теплоносителем, достигающей в рабочем режиме модуля 527±5 °C, обеспечение требуемого уровня жаропрочности на весь срок службы парогенератора является обязательным требованием к конструкционному материалу.
Сталь мартенситного и мартенситно-ферритного классов за счет сложной системы легирования обладает достаточно высоким уровнем жаропрочности при температурах до 600 °C [20, 54, 55], отдельные марки – до 620 °C и выше [56, 57], что обеспечило их широкое применение в тепловой энергетике. Формирование в структуре стали наряду с отпущенным мартенситом зерен феррита может приводить к снижению длительной прочности, при этом эффект тем сильнее, чем выше содержание последнего [58, 59]. Из этого следует, что сталь мартенситно-ферритного класса, содержащая в свой структуре более 10 % феррита, является менее предпочтительным материалом для парогенератора РУ БН.

Наименьшим уровнем жаропрочности отличается однофазная сталь ферритного класса с ОЦК кристаллической решеткой [36], кроме того данному классу стали свойственна так называемая 475-градусная хрупкость [49], что также накладывает ограничения на ее применение для ПГ.

Сплавы на железоникелевой и никелевой основах характеризуются высокой жаропрочностью, что в первую очередь связано с их кристаллической структурой (гранецентрированной кубической решеткой) [36], температура начала ползучести этих материалов превышает 450 °C [27], а высокий уровень длительной прочности сохраняется до температуры 700 °C и выше.

Жаропрочность двухфазной стали аустенитно-мартенситного и аустенитноферритных классов существенно ниже, чем однофазной аустенитного класса [36]. Кроме того, фазовые превращения при температурах свыше 250 °C, приводящие к снижению механических свойств в том числе к существенному охрупчиванию аустенитно-ферритных сталей [60, 61], делают невозможным их применение в условиях работы ПГ.

Исходя из уровня жаропрочности рассматриваемых материалов и возможного их теплового охрупчивания, для изготовления парогенератора могут использоваться сталь хромистая мартенситного класса, а также сплавы на железоникелевой и никелевой основах.

4.1.3 Теплопроводность как критерий выбора конструкционного материала

Эффективность работы парогенератора не в последнюю очередь зависит от теплотехнических характеристик материала трубной системы, а именно его теплопроводности – способности передавать тепло через свою толщину при возникновении разницы температур. Для спроектированного парогенератора снижение теплопроводности материла труб приведет к падению его КПД, потребует повышения рабочих сохранение уровня которого параметров теплоносителей (натрий, вода), либо уменьшения толщины стенки трубы. При прочих равных условиях (температура, давление, скорость потока теплоносителя) применение для теплообменных труб материала с низким уровнем теплопроводности приводит к существенному увеличению массогабаритных результат необходимости характеристик оборудования как увеличения поверхности теплопередачи.

Теплопроводность при заданной температуре в первую очередь зависит от химического состава и кристаллической решетки материала, при этом у сплавов теплопроводность несколько ниже, чем у чистых металлов.

Среднее значение теплопроводности при комнатной температуре составляет для углеродистой стали (50-90) Bт/(м·град), для нержавеющих, жаростойких и жаропрочных марок стали мартенситного класса – лежит в диапазоне от 30 до 45 Вт/(м·град), для нержавеющей стали аустенитного класса — в диапазоне от 12 до 22 Вт/(м·град) [62]. Снижение теплопроводности стали/сплава происходит с увеличением содержания никеля до значений около 35 %, дальнейшее его повышение приводит к восстановлению уровня теплопроводности [63], который, однако, все равно существенно ниже уровня стали мартенситного класса. Высокая использования теплопроводность одна ИЗ причин широкого хромистой мартенситной стали в тепловой энергетике и котельном оборудовании [64].

На основании вышеизложенного, применение стали мартенситного класса является наиболее целесообразным решением, так как применение сплава на железоникелевой и никелевой основах для трубной системы парогенератора РУ

с натриевым теплоносителем, с учетом высоких тепловых потоков и отсутствия возможности кардинального уменьшения толщины стенки трубы, потребовало бы значительного увеличения площади теплообмена и, как следствие, размера и массы парогенератора.

4.1.4 Технологичность высокохромистой стали мартенситного класса

материала Технологичность характеризует возможные методы его обработки, которые должны быть достаточны для изготовления деталей и конструкций. Парогенератор РУ БН-1200М представляет собой прямоточный теплообменный аппарат с большой металлоемкостью высотой свыше 25 м, диаметром около 2 м и массой более 100 т. Для его изготовления требуется использование широкой номенклатуры полуфабрикатов, в том числе листового проката в толщинах от 4 до 180 мм, кованых заготовок сечением до 500 мм, бесшовных теплообменных труб с толщиной стенки 2 мм, длиной до 24 м. Сборка парогенератора выполняется с применением сварки. Таким образом, наиболее важными технологическими требованиями к конструкционному материалу парогенератора являются возможность его горячей пластической деформации и свариваемость.

Способность высокохромистой стали деформироваться без разрушения зависит от ее структуры в момент деформации (соотношения α и γ фаз), определяющейся химическим составом и температурой [65], при ЭТОМ максимальный уровень пластичности соответствует температурному интервалу существования однофазной области у-фазы [66]. Опасность трещинообразования процессе горячей пластической деформации, связанная В со снижением результате превышения температуры фазового пластичности В начала превращения аустенита в δ-феррит (A_{c4}), ограничивает допустимую температуру нагрева, тем самым сужая допустимый температурный интервал обработки материала давлением [66, 67]. Несмотря на данное ограничение, широкий полуфабрикатов, требуемый сортамент В том числе для изготовления

парогенератора, в настоящее время освоен и изготавливается металлургической промышленностью для оборудования тепловой энергетики и нефтехимической отрасли за рубежом и в нашей стране [68, 69, 70].

Сварка является важнейшей технологической операцией при изготовлении парогенератора, что делает свариваемость одним из критических требований к конструкционному материалу. Термин свариваемость имеет широкий спектр определений, обычно под ним понимают сопротивляемость металла шва и околошовной зоны образованию трещин и степень соответствия свойств сварных соединений одноименным свойствам основного металла [71]. Более комплексным является определение свариваемости как показателя легкости, с которой металл может быть сварен без ухудшения микроструктуры и свойства сварного соединения в процессе и после сварки, и в течение планируемого срока службы [72].

Это особенно актуально для сварных соединений стали мартенситного класса, так как для них может иметь место не только образование холодных трещин непосредственно после сварки [72, 73], но и существует и опасность разрушения при эксплуатации в условиях ползучести: так называемое трещинообразование по IV типу (классификация трещинообразования по месту зарождения трещины в сварном соединении, IV тип – трещинообразование в зоне термического влияния сварных соединений мартенситных сталей) [72] связано с особенностями фазовых превращений в околошовной зоне в процессе термического цикла сварки и последующего послесварочного отпуска [74].

Образование холодных трещин в сварных соединениях мартенситной стали связано с образованием в результате сварки неотпущенного мартенсита в сочетании с высокой прочностью основного металла, что делает их склонными к водородному растрескиванию [73]. Для предотвращения данных дефектов необходимо применение предварительного и сопутствующего подогревов, промежуточной и окончательной термической обработки [68, 73], которая, кроме того, снижает остаточные послесварочные напряжения [72]. Снижение склонности сварных соединений к разрушению в условиях ползучести достигается за счет минимизации тепловложения в процессе сварки. Несмотря на то, что для достижения высокого качества сварных швов стали мартенситного класса необходима оптимизация и тщательное соблюдение параметров сварки, сварка стали данного класса может успешно выполняться с применением различных способов, как ручных, так и автоматических [68].

4.1.5 Выводы по оценке соответствия материалов различного класса требованиям, предъявляемым к материалам парогенераора

В результате сравнительного анализа материалов различного класса по критериям: коррозионная стойкость, жаропрочность и теплопроводность – установлено, что сталь мартенситного класса характеризуется комплексом свойств, в наибольшей степени отвечающим требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам парогенератора реакторной установки большой мощностью с натриевым теплоносителем. Сталь этого класса не является высокотехнологичным материалом, однако тщательный подход к разработке технологических режимов металлургических переделов и сварки, а также неукоснительное их соблюдение позволяет изготовить крупногабаритное оборудование из данного материала.

Таким образом, нержавеющая сталь мартенситного класса с содержанием хрома 9–12 % является оптимальным базовым материалом для создания на его основе новой марки стали, предназначенной для изготовления парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем.

Сделанный вывод подтверждает нецелесообразность применения конструкционных материалов, использованных ранее в реакторных установках с натриевым теплоносителем и относящихся к стали перлитного и аустенитного классов.

4.2 Разработка схемы легирования новой марки стали

Нержавеющая сталь мартенситного класса с 9–12 % Сг широко применяется в отечественном и зарубежном энергомашиностроении. Промышленностью освоены десятки марок стали этого класса, каждая из которых характеризуется своими достоинствами и недостатками, что в первую очередь связано с системой легирования материала.

Обеспечение получения требуемой структуры и уровня служебных характеристик мартенситной стали достигается за счет комплексного легирования различными химическими элементами, при этом оптимальное содержание каждого из них определяется с учетом взаимодействия с другими элементами.

Чтобы получить сталь химического состава, обеспечивающего оптимальное сочетание длительных свойств и сопротивления хрупкому разрушению (ударной вязкости), следует решить как минимум две задачи [75]:

1. Разработка композиции легирования новой стали, обеспечивающей повышение длительной прочности, за счет твердорастворного упрочнения и упрочнения дисперсными частицами;

2. Минимизация содержания структурно-свободного δ-феррита.

Решение этих задач осложняется тем, что жаропрочная хромистая сталь содержит легирующие элементы, иногда прямо противоположные по своему действию. В первую очередь это касается влияния на положение критических точек фазовых превращений, в зависимости от направленности этого влияния легирующие элементы могут как расширять область существования аустенита (γ), сужая область существования феррита (α , δ), так и оказывать обратное действие.

Комплексный подход при разработке новых марок высокохромистой стали должен учитывать соотношение между аустенито- и ферритостабилизирующими элементами. Баланс этих элементов должен обеспечивать получение аустенитной структуры при нагреве под горячую деформацию и закалку и мартенситной структуры после закалки.

4.2.1 Выбор оптимального содержания хрома

Хром является легирующим элементом, наиболее эффективно повышающим стойкость стали против окисления [76], что однозначно определяет его как наиболее важный легирующий элемент в 9–12 % Сг стали, давший свое имя целому классу материалов [77].

Хромистые стали мартенситного класса условно можно разделить на две группы в зависимости от содержания хрома: материалы с содержанием Cr около 9 % и около 12 %. В первую очередь содержание хрома оказывает влияние на формирование, состав и толщину оксидной пленки, обеспечивающей защиту стали от коррозионного воздействия со стороны пароводяной среды.

Снижение скорости коррозии при увеличении содержания хрома свыше 9 % в мартенситной стали происходит как во влажном паре при температуре 335 °C [9], так и в паре при температуре 500 °С [78]. Повышение содержания хрома в стали с 9 до 12 % привело к уменьшению толщины оксидной пленки после испытаний длительностью 200 000 ч при температуре 560 °C с 260 до 160 мкм [79]. Резкое снижение скорости окисления в паре мартенситной стали при повышении содержания хрома свыше 9 % связано с образованием оксидного слоя, насыщенного хромом, взамен оксидов на основе магнетита [80]. С учетом парогенератора условий эксплуатации вертикального РУ с натриевым теплоносителем, а именно коррозионных процессов, протекающих в водной среде, целесообразно применение конструкционного материала с повышенной коррозионной стойкостью, то есть оптимальным является применение 12 % хромистой стали мартенситного класса.

Содержание хрома отвечает не только за коррозионную стойкость, но и оказывает существенное влияние на жаропрочность. Известно положительное влияние содержания хрома для стали grade 91 (9 % Cr) на длительную прочность, которое, однако, наиболее эффективно реализуется в совокупности с увеличением размера зерна [81]. Механизм положительного влияния хрома довольно сложный и в основном обусловлен двумя процессами [65]:

- формирование в структуре 12 %-ных хромистых сталей карбида М₂₃С₆, являющегося термически более устойчивым чем карбид М₇С₃, формирование которого происходит в стали с 6–9 % хрома;
- упрочнение стали за счет фазового наклепа, связанного с повышением степени переохлаждения аустенита при закалке, в результате снижения температуры начала мартенситного превращения.

При выборе оптимального содержания хрома необходимо иметь в виду, что его высокое содержание приводит к появлению в структуре стали δ -феррита, снижающего длительную прочность и ударную вязкость [59, 76, 82]. Максимально допустимое содержание Сг должно определяться с учетом соотношения феррито- и аустенитостабилизирующих элементов в стали. Кроме того, хром является элементом, провоцирующим образование Z-фазы, при температуре 650 °C в стали с 11–12 % Сг Z-фаза может быть обнаружена после нескольких тысяч часов выдержки, при содержании Сг 9 % длительность может достигать 100 000 ч [83]. Z-фаза выделяется в виде крупных включений, которые не вносят существенного вклада в упрочнение, в результате чего длительная прочность стали значительно снижается [55, 83].

4.2.2 Повышение стабильности аустенита за счет легирования никелем и марганцем

Никель и марганец являются сильными аустенитостабилизирующими элементами, способствующими получению свободной от δ-феррита структуры стали после закалки [77], таким образом, они необходимы для компенсации ферритостабилизирующего эффекта, вызванного хромом.

Снижая критическую скорость охлаждения, никель и марганец повышают восприимчивость к закалке и способность к улучшению по всему сечению [65].

Введение этих элементов в сталь расширяет *γ*-область, повышает критическую точку A_{C4} и снижает точку A_{C3}, что благоприятно сказывается на

возможности горячей пластической деформации материала [66]. Однако никель (а также марганец), снижая температуру $\alpha \rightarrow \gamma$ (A_{C1}) превращения, ограничивает предельную температуру применения стали [65]. Легирование стали никелем и марганцем приводит к снижению температуры критической точки фазового превращения A_{C1} на 30 °C и 25 °C на 1 мас. % элемента, соответственно [54]. Концентрация никеля должна быть ограничена примерно 2 мас. %, чтобы предотвратить аустенитизацию при температурах ниже примерно 700 °C и обеспечить возможность проведения отпуска при приемлемых температурах [54].

Результаты исследования критических точек фазовых превращений 12 % Сг стали с различным содержанием никеля, приведенные в таблице 4.1, показывают, что повышение содержания Ni до 1,25 мас. % приводит к снижению температуры начала фазового превращения A_{C1} до 740 °C, а, следовательно, с учетом допустимых отклонений по температурному полю термических печей, ограничивает температуру отпуска стали температурой 720 °C

Таблица 4.1 – Исследование влияния Ni на значение критической точки фазового превращения A_{C1} 12 % Cr стали

N⁰		A _{C1} , °C				
п/п	Ni	Mn	Cr	С	Ν	
1	1,17	0,68	12,17	0,013	0,067	770
2	1,13	0,73	12,23	0,014	0,054	760
3	1,25	0,74	12,54	0,06	0,061	740

Снижая растворимость углерода [84], Ni оказывает существенное влияние на процессы фазовых превращений в стали. Увеличение его содержания свыше ~0,4 мас. %, а марганца свыше ~0,5 мас. % [85] снижает стабильность фаз при повышенных температурах и способствует их коагуляции [58, 84], кроме того способствует образованию Z-фазы [58], что приводит к снижению длительной прочности [55].

Таким образом, содержание Ni и Mn в жаропрочной хромистой стали должно быть минимально возможным, но в тоже время достаточным для формирования структуры стали, свободной от δ-феррита в области высоких температур (нагрев под закалку, пластическую деформацию) и получения структуры стали в исходном состоянии (после основной термической обработки), содержащей менее 10 % структурно-свободного феррита.

4.2.3 Упрочнение стали за счет легирования молибденом и вольфрамом

Молибден и вольфрам – элементы, повышающие жаропрочность материалов за счет реализации твердорастворного упрочнения, карбидного и образования фазы Лавеса [77].

В процессе длительной высокотемпературной эксплуатации происходит выделение вольфрама и молибдена из твердого раствора с образованием фазы Лавеса ((Fe, Cr)₂(Mo, W)), в результате и так незначительный эффект от твердорастворного упрочнения уменьшается со временем [55].

Выделение фазы Лавеса в процессе ползучести приводит к упрочнению стали [55]. На основании данного механизма были разработаны несколько марок стали, включая NF616 (P92), E911, HCM12A, однако цель получения высокой длительной прочности не была достигнута. Так, при длительных временах свыше 30 000 ч происходит интенсивная коагуляции частиц фазы Лавеса [77, 86], в результате чего упрочняющий эффект снижается.

Негативным эффектом от формирования крупных частиц фазы Лавеса является существенное снижение пластичности и ударной вязкости стали, по причине этого допустимое содержание молибденового эквивалента (Mo + 0,5W) ограничивают значением (1–1,5) мас. %. [87, 88].

При выборе оптимального содержания молибдена и вольфрама в стали следует иметь в виду, что они являются ферритостабилизирующими элементами. В результате повышения содержания (Mo + 0,5W), более чем 1,5–1,7 мас. % в 9–12 % Сг стали может иметь место снижение длительной прочности, что связано с образованием δ-феррита в структуре [75].

В целом влияние молибдена и вольфрама на свойства стали достаточно близки, однако для материала парогенератора более предпочтительным все-таки

является молибден, который более эффективно повышает длительную прочность стали при температурах до 600 °C, при этом его эффект на характеристики вязкости и циклической прочности менее негативный [87], кроме того, вольфрам отрицательно влияет на длительную пластичность (сужение) [89]. Молибден, являясь сильным карбидообразующим элементом, эффективно тормозит коагуляцию карбидов типа M₂₃C₆, что благоприятно сказывается на длительной прочности на больших временных базах. Аналогичный эффект, связанный с введением вольфрама, слабее [85].

С учетом вышеизложенного – для получения упрочняющего эффекта при минимизации возможного отрицательного влияния – оптимальное содержание молибдена в стали следует установить равным 1 мас. %,

4.2.4 Оптимизация содержания углерода

Расширяя область γ-твердого раствора и образуя карбиды с высокой прочностью межатомных связей, углерод эффективно упрочняет железные сплавы [65]. Его упрочняющее действие зависит от типа (термической стабильности) и размера карбидной фазы, и снижается в результате ее коагуляции при повышенных температурах.

Содержание в хромистой стали около 0,1 мас. % углерода обеспечивает выделение карбидов $M_{23}C_6$, обогащенных хромом, и МХ, обогащенных ванадием и ниобием, в процессе отпуска [90]. Карбид $M_{23}C_6$ является термически менее стабильным и склонен к коагуляции. При снижении содержания углерода в стали до уровня менее 0,05 мас. % происходит увеличение доли термически более стабильных карбидов МХ [90, 91], в результате чего происходит увеличение длительной прочности, максимальный уровень жаропрочности достигается при содержании углерода 0,002 мас. % [90]. При этом с целью компенсации снижения эффекта стабилизации аустенита, связанного со снижением содержания углерода, сталь необходимо дополнительно легировать дорогостоящим и ограниченно используемым для оборудования АЭУ, вследствие наведенной активности, кобальтом в количестве до 3 мас. %. Дальнейшие исследования влияния содержания углерода на длительную прочность показали, что повышение ее значений происходит лишь на ограниченной временной базе, с увеличением времени до разрушения влияние не обнаруживается [92].

С учетом сильного аустенитостабилизирующего эффекта при отсутствии отрицательного влияния на жаропрочность, содержание углерода рекомендуется установить в пределах от 0,07 мас. % до 0,1 мас. %. Дальнейшее повышение содержания углерода в стали нецелесообразно, так как приведет к снижению коррозионной стойкости стали за счет обеднения твердого раствора хромом [49], а также к ухудшению свариваемости за счет образования менее пластичного мартенсита [36].

4.2.5 Влияние азота на структуру и свойства 12 % хромистой стали

Азот, как и углерод, является сильным стабилизатором аустенита, оказывая при этом даже более сильный эффект [65]. Имея большое сродство с титаном, ниобием, ванадием, алюминием, хромом и другими элементами, азот образует прочные нитриды и специальные карбиды и при оптимальном содержании (0,05 – 0,06) мас. % оказывает существенное влияние на прочность стали [65, 90, 93, 94].

В условиях отсутствия мероприятий по введению азота в сталь его содержание в готовой продукции может существенно отличаться в зависимости от способа выплавки. Так, содержание азота в 12 % хромистой стали, выплавленной в плазменной печи с керамическим тиглем, определенное в металле 15 плавок, получено на уровне 0,034 мас. %. При использовании вакуумно-индукционной печи или дуговой сталеплавильной печи с последующим рафинированием и вакуумированием металла на установке внепечного рафинирования и вакуумирования в результате десорбции азота с поверхности расплава, его содержание в стали может быть существенно ниже.

С учетом изложенных выше рекомендаций в промышленных условиях было изготовлено 2 плавки 12 % хромистой стали в вакуумной индукционной печи с различным содержанием азота.

Для оценки влияния содержания азота на структуру и свойства 12 % хромистой стали мартенситного класса было проведено исследование двух плавок 32В2594 и 5В8948 (таблица 4.2), содержащих 0,017 мас. % и 0,061 мас. % азота, соответственно. Полный химический состав приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Химический состав плавок стали марки 07Х12НМФБ, используемых при исследовании влияния азота

Плавка	Содержание химических элементов, мас. %												
	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	Р	Ν	Al	B*
32B2594	0,072	0,106	0,58	12,24	1,14	0,90	0,11	0,12	0,0063	0,005	0,017	0,074	0,005
5B8948	0,061	0,07	0,74	12,54	1,25	0,95	0,14	0,12	0,008	0,006	0,061	0,06	0,005
* по расчету													

Содержание азота в металле плавки 32В2594 не регламентировано и определяется технологическим процессом выплавки стали в вакуумной индукционной печи. Для получения заданного содержания азота в металле плавки 5В8948 при выплавке в шихту вводился азотированный феррохром. Обточенные слитки ковали на молотах на цилиндрические заготовки диаметром 120 мм с последующей обточкой до диаметра 105 мм. Общий уков составлял не менее 12. Режим окончательной термической обработки – закалка от температуры 1050 °C с последующим отпуском при температуре 750 °C.

По результатам проведенных механических испытаний на статическое растяжение установлено существенное повышение прочностных свойств (рисунок 4.1 *a*, *б*), наряду с некоторым снижением пластичности (рисунок 4.1 *в*, *г*) стали марки 07Х12НМФБ, легированной азотом, во всем диапазоне температур испытаний.



Рисунок 4.1 – Механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при различных температурах, плавка 32В2594 (1) и плавка 5В8948 (2): а – временное сопротивление; б – предел текучести; г – относительное удлинение, д – относительное сужение.



Рисунок 4.1 – Продолжение

87

Испытания на длительную прочность показали значительное увеличение времени до разрушения за счет повышения содержания азота в стали, как при температуре 550 °C, так и при температуре 600 °C (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при различных температурах 550 °С (а) и 600 °С (б).

Таким образом, легирование стали марки 07Х12НМФБ азотом имеет положительный эффект с точки зрения повышения механических свойств. Причины этого явления очевидно должны быть связаны с изменением структуры и фазового состава стали.

Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ обеих плавок после окончательной термической обработки состоит преимущественно из отпущенного мартенсита и структурно-свободного феррита (рисунок 4.3). Введение в сталь азота не приводит к изменению размера зерна исходного аустенита, однако существенно снижает долю феррита в структуре с (15–20) % до (5–7) %, а также размер ферритных зерен. В обеих плавках феррит представляет собой преимущественно вытянутые вдоль основного направления деформации зерна.



Рисунок 4.3 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ в продольном (а, б) и поперечном (в, г) направлении деформации после травления: а, в – плавка 32В2594, б, г – плавка 5В8948.

Снижение содержания феррита связано с тем, что азот является сильным аустенитостабилизирующим элементом. Более низкое содержание феррита оказывает благоприятное влияние на уровень жаропрочности, что связано с сильным разупрочнением феррита в условиях ползучести [58, 92, 95], а также может являться причиной повышения кратковременных прочностных свойств.

Помимо различного содержания феррита исследование стали марки 07X12HMФБ с помощью ПЭМ выявило дополнительные отличия в морфологии структурных составляющих. Структура металла обеих плавок состоит из отпущенного реечного мартенсита, гранулярного бейнита и полигонального 4.4). Преобладающей феррита (рисунок структурой является реечная составляющая, однако доля ее в плавке, легированной азотом (5В8948), составляет 80 % против (50-70) % в плавке с низким азотом (32В2594). Данное отличие связано с тем, что азот, повышая стабильность аустенита, сдвигает промежуточное (бейнитное) превращение в область более низких температур [36], сужая его интервал. В результате уменьшается доля гранулярного бейнита в структуре. Кроме того, средняя ширина реек мартенсита в плавке 32B2594 составляет 0,57 мкм, что в 1,5-2 раза больше чем в плавке 5В8948, где средняя ширина составляет 0,31 мм. Это также связано с повышением стабильности аустенита и протеканием мартенситного превращения в области более низких температур. Измельчение реечной структуры мартенсита также может быть связано с выделением высокодисперсных нитридов и карбонитридов.

Легирование азотом приводит не только к измельчению структуры, но и к сохранению более высокой плотности дислокаций после отпуска. Плотность дислокаций в реечном мартенсите и гранулярном бейните плавки 5В8948 равна $2,4\times10^{14}$ м⁻² и $1,8\times10^{14}$ м⁻², соответственно, против $1,5\times10^{14}$ м⁻² и $1,1\times10^{14}$ м⁻² в плавке 32В2594. Таким образом, сталь марки 07Х12НМФБ плавки 5В8948 характеризуется большим фазовым наклепом, что является одной из причин повышения кратковременной прочности, однако практически не оказывает влияния на длительную прочность [65]. Повышение длительной прочности возможно только в том случае, если в структуре стали присутствуют

высокодисперсные, термически устойчивые фазы, стабилизирующие субграницы и дислокации. В результате анализа дислокационных структур стали плавок 5В8948 и 32В2594 отмечены хорошо заметные признаки полигонизации в структуре последней, например, появление дислокационных субграниц внутри реек (рисунок 4.4 а). Это позволяет говорить о большей устойчивости структуры стали плавки 5В8948 к термическому воздействию в процессе отпуска и является косвенным свидетельством наличия в ее структуре фаз, закрепляющих дислокации.



Рисунок 4.4 – Структура стали марки 07Х12НМФБ, ПЭМ: а – реечная мартенситно-бейнитная структура, плавка 32В2594; б – гранулярный бейнит, плавка 32В2594; в – реечный мартенсит, плавка 5В8948; г – полигональный феррит, плавка 5В8948

По границам реек в мартенсите и фрагментов в гранулярном бейните в обеих плавках обнаружены карбидные частицы со средним размером 55-75 нм По результатам кристаллографического (рисунок 4.5). фазового анализа установлено, что эти карбиды являются частицами типа M₂₃C₆, имеющими ГЦК решетку с параметром 10,62 Å. Аналогичные частицы обнаружены и по границам ферритных зерен, однако, в этом случае их размер достигает 240 и 360 нм для плавок 5В8948 и 32В2594 соответственно. Карбидные частицы типа M₂₃C₆ склонны к коагуляции, что снижает их эффективность в качестве барьеров при пластической деформации [92, 96]. Тем не менее, дисперсность и общее этих карбидов может оказывать положительное количество влияние на кратковременные механические свойства, а также длительную прочность при ограниченных временах испытаний. Этот эффект, возможно, и наблюдается для стали плавки 5В8948, поскольку ее структура за счет большей доли реечной мартенситно-бейнитной компоненты и меньшего размера реек характеризуется большей протяженностью границ, и как следствие большим количеством карбидов типа М₂₃С₆.

Отдельно необходимо отметить частицы мелкодисперсной фазы размером 5–10 нм, равномерно распределенные в структуре мартенсита и бейнита стали марки 07X12HMФБ плавки 5B8948 (рисунок 4.6 а, б). Эти частицы идентифицированы как карбонитрид ванадия и ниобия типа MX (Nb, V (C, N)) и практически не встречаются в структуре мартенсита и бейнита плавки 32B2594. Выделения этой фазы, являясь эффективными барьерами для перемещения дислокаций и субграниц, служат основной причиной повышения жаропрочности стали с содержанием азота 0,061 мас. %.



Рисунок 4.5 – Карбид типа M₂₃C₆в структуре реечного мартенсита стали марки 07X12HMФБ плавка 5В8948, ПЭМ: а – светлопольное изображение структуры; б – темнопольное изображение карбида в рефлексе (222) M₂₃C₆ и электронограмма от места расположения частицы.

В полигональном феррите как стали плавки 32В2594, так и в стали плавки 5B8948 также обнаружены дисперсные частицы типа MX, однако их размер несколько больше и достигает 30 нм и более (рисунок 4.6 в, г). Такая разница в морфологии дисперсных частиц в реечной мартенситно-бейнитной компоненте и в полигональном феррите может быть обусловлена тем, что частицы внутри реек выделялись из твердого раствора на стадии отпуска, а частицы в феррите образовались еще в момент формирования зерен. В феррите отсутствует субструктура, кроме того, плотность дислокаций здесь существенно ниже и составляет 0,14×10¹⁴ м⁻² и 0,17×10¹⁴ м⁻² в 5B8948 плавках 32B2594 И соответственно, то есть в феррите существенно меньше центров кристаллизации. Увеличение доли феррита в структуре стали приводит к существенному уменьшению количества мелкодисперсных выделений типа МХ размером до 10 нм и, как следствие, к снижению длительной прочности [97].



Рисунок 4.6 – Частицы типа МХ в стали марки 07Х12НМФБ плавки 5В8948, ПЭМ светлопольное (а, в) и темнопольное (б, г) изображения: а, б – гранулярный бейнит; в, г – полигональный феррит.

На основании выполненных исследований установлено, что повышение содержания азота в стали марки 07Х12НМФБ на ~0,04 мас. % привело к существенному изменению структуры, проявляющемуся в уменьшении содержания феррита, увеличении доли реечной мартенситно-бейнитной составляющей, возрастании дисперсности структуры (уменьшению ширины реек

мартенсита), увеличении плотности дислокаций и выделении мелкодисперсных нитридов и карбонитридов ванадия и ниобия. В результате значительно повысились прочностные свойства стали. Дальнейшее повышение содержания азота в хромистой мартенситной стали свыше 0,06 мас. % нецелесообразно, так как может приводить к ускоренному образованию Z-фазы и, соответственно, снижению длительной прочности материала [90, 93].

Таким образом на основании результатов проведенного исследования установлено, что в 12 % хромистой жаропрочной стали оптимальным является содержание азота 0,05±0,01 мас. %.

4.2.6 Оптимизация содержания ванадия, ниобия и алюминия

Роль ванадия и ниобия в формировании структуры (свойств) мартенситной стали многогранна и имеет колоссальное значение. Оба этих элемента образуют термически стабильные нитриды, карбиды и карбонитриды, в том числе комплексный Nb, V (C, N) типа МХ. При этом температурные условия формирования соединений ванадия и ниобия различны, что определяет их отличия в дисперсности. Фазы, обогащенные ниобием, начинают формироваться при более высоких температурах (свыше 1250 °C), и сохраняются при нагреве под закалку, за счет чего оказывают положительный эффект на подавление роста зерна аустенита [54, 88]. Нитриды ванадия растворяются при нагреве под закалку [54] и формируются преимущественно при отпуске стали, образовавшиеся дисперсные частицы являются эффективными барьерами для перемещения дислокаций и субграниц и служат основной причиной повышения жаропрочности стали [88, 98].

Ограничение роста зерна аустенита и, как следствие, повышение ударной вязкости стали, несомненно, составляют положительный эффект от легирования ниобием, однако имеются данные о его негативном влиянии на длительную прочность.

95

Так, повышение содержания ниобия от 0,1 до 0,5 мас. % в стали с 10,5 % Сг приводит к снижению длительной прочности на временной базе 100 000 ч при температуре 600 °C на величину около 30 %, вероятной причиной которого считается коагуляция NbC [88]. Данное предположение может быть подвергнуто сомнению с учетом более поздних исследований, показавших, что в ниобийсодержащих сталях с 10 % Сг и более при температуре 600 °C может образовываться Z-фаза. Исследования влияния старения при температуре 650 °C на микроструктуру стали с 12 % Сг показали, что ниобий существенно ускоряет образование Z-фазы. В стали, легированной ниобием в количестве 0,08 мас. %, Z-фаза обнаруживается уже после 300 ч старения, в стали, его не содержащей, не обнаруживается вплоть до старения длительностью 10 000 ч [99].

Гипотеза, объясняющая суть обнаруженного явления, связана с размером атома ниобия, превосходящим размер атомов хрома и ванадия (которые близки). Известно, что образование Z-фазы контролируется диффузией хрома [83] и происходит в результате замены в кристаллической решетке нитрида (V, Nb) N атомов Nb на атомы Cr, что приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки и снижению межфазной энергии частицы в результате уменьшения когерентного несоответствия с матрицей материала [99]. Есть все основания полагать, что при отсутствии Nb Z-фаза образовываться не может [100].

Таким образом, несмотря на то, что нитриды ниобия являются термически более стабильными, его содержание в стали должно быть ограничено из-за опасности образования Z-фазы. Полное исключение ниобия из состава стали нецелесообразно, из-за его благотворного влияния на размер зерна аустенита, способствующего ограничению его роста. Кроме того, Z-фаза обнаруживается при температуре 600 °C и выше, что существенно превосходит температуру эксплуатации парогенератора в номинальном режиме. Минимальное содержание ниобия, необходимое для формирования Nb (C, N), контролирующего рост зерна аустенита, составляет 0,04 мас. %, однако оптимальным является содержание около 0,10 мас. % [88]. Дальнейшие повышение содержания ниобия может привести к снижению содержания свободного азота в стали, и, как следствие, к уменьшению в структуре стали нитридов ванадия, а значит, и длительной прочности.

Содержание ванадия в стали должно быть близким к стехиометрическому отношению V:N, то есть равным примерно 3,64 [75, 88], что с учетом рекомендованного ранее оптимального содержания азота (0,05 мас. %), составляет 0,182 мас. %. Необходимо учитывать, что с ванадием взаимодействует только азот, растворенный в твердом растворе, содержание которого уменьшается при образовании NbN и AlN. Повышение содержания ванадия от 0,3 до 0,8 мас. % приводит к снижению длительной прочности [75].

Введение алюминия при выплавке стали проводится с целью ее раскисления, таким образом, алюминий является не легирующим элементом, а относится к примесям. Связывая азот, алюминий снижает доступное для образования нитридов ванадия его содержание, тем самым существенно снижая длительную прочность стали [88, 101, 102]. Снижение содержания алюминия в хромистой стали с 0,045 до 0,005 мас. % приводит к повышению длительной прочности примерно на 30 % [88]. Для стали марки grade 91 (Gr. 91), содержащей около 9 мас. % хрома, установлено, что длительная прочность перестает снижаться при превышении значения отношения содержания азота к алюминию (N ат. % / Al ат. %) более 4 [81]. В соответствии с этим условием при содержании азота в стали 0,05 мас. % содержание алюминия 0,025 мас. % уже приводит к максимальному снижению длительной прочности.

Таким образом, содержание алюминия в хромистой мартенситной стали должно быть минимальным и не превышать необходимого для ее раскисления.

4.2.7 Легирование бором

Механизм влияния бора на структуру и свойства хромистой мартенситной стали не совсем ясен, тем не менее установлена возможность повышения таких свойств как длительная прочность, сопротивление ползучести, длительная пластичность и прокаливаемость при введении бора в количестве тысячных долей процента [36, 55, 65, 103].

Считается, что влияние бора связано с его растворением в граничных зонах первичного аустенитного зерна, в результате чего происходит упрочнение границ зерен, замедление протекания диффузионных процессов на этих участках, стабилизация распределения мелкодисперсных карбидов типа $M_{23}C_6$ и снижение скорости их коагуляции, что в совокупности позволяет обеспечить улучшение жаропрочности на длительной временной базе [65, 104].

Легирование бором оказывает положительное влияние лишь ДО определенного его содержания. Имеются данные, что при содержании бора свыше 0,01 мас. % предел длительной прочности снижается [55]. При этом в стали с ограниченным содержанием азота – менее 0,01 мас. % (100 ррт), положительное влияние бора сохраняется и при более высокой концентрации [105]. Влияние азота на эффект от легирования бора связано с их высоким химическим сродством, приводящим к образованию нитридов бора (BN). В результате не только снижается содержание бора в твердом растворе, что существенно снижает эффект от его введения, но и в случае формирования крупных частиц BN происходит снижение длительной прочности и пластичности [105, 106].

С целью исключения негативного влияния содержание бора в стали, легированной азотом, следует ограничить 0,005 мас. % (50 ppm).

4.2.8 Микролегирование стали щелочными и редкоземельными элементами

Введение в сталь малых количеств щелочноземельных (Mg, Ca, Ba) и редкоземельных элементов (La, Ce), а также циркония и бора оказывает положительное влияние на жаропрочность по следующим основным причинам. Эти элементы очень незначительно растворяются в стали и концентрируются в приграничных объемах, замедляя приграничную диффузию; они имеют большое

химическое сродство к кислороду, сере, азоту, водороду и образуют тугоплавкие оксиды и сульфиды; эти элементы способны образовывать тугоплавкие химические соединения с примесями легкоплавких цветных металлов и частично нейтрализовать их отрицательное влияние [36].

Содержание данных элементов не должно превышать тысячных, в отдельных случаях сотых процентов, превышение оптимального количества не только снижает жаропрочность, но и технологическую пластичность стали [36].

4.2.9 Композиция легирования новой жаропрочной стали, предназначенной для длительной эксплуатации в составе корпусного парогенератора

реакторной установки с натриевым теплоносителем

Химическая композиция жаропрочной хромистой стали мартенситного класса должна обеспечивать получение в исходном состоянии (после окончательной термической обработки) отпущенного мартенсита (бейнита) с минимальным содержанием структурно-свободного феррита, а также реализацию упрочнения стали по трем механизмам [107]:

- 1) твердорастворное упрочнение за счет элементов замещения;
- дисперсионное упрочнение границ зерен карбидами M₂₃C₆ и фазой Лавеса;
- 3) дисперсионное упрочнение субструктуры и торможение подвижных дислокаций карбонитридами М (C, N).

При этом должна обеспечиваться максимально возможная стабильность структуры стали в процессе термического старения при температурах эксплуатации, то есть снижение скорости коагуляции карбидов и уменьшения вероятности выделения Z-фазы. Z-фаза представляет собой комплексный нитрид типа Cr, (V, Nb) N, который является наиболее термодинамически стабильным и является основной причиной микроструктурной нестабильности хромистой стали, связанной с длительной эксплуатацией в условиях ползучести [83]. Содержание феррита в стали контролируется за счет изменения количества аустенито- и ферритостабилизирующих элементов. Упрочнение по первому механизму достигается за счет легирования Мо, по второму за счет Cr, C, Mo, B, третий механизм реализуется за счет V, Nb, N, C.

На основании проведенного анализа влияния легирующих элементов на свойства хромистой мартенситной стали, а также с учетом возможности получения заданного содержания легирующих элементов при выплавке стали, определено оптимальное содержание следующих химических элементов, мас. %: C -0.08 ± 0.2 ; Cr -12 ± 0.5 ; Mo -0.95 ± 0.05 ; Nb -0.1 ± 0.05 ; V -0.2 ± 0.05 ; N -0.05 ± 0.01 . Кроме того, для ограничения содержания феррита в сталь должны быть введены Ni и Mn, при этом с целью обеспечения стабильности структуры стали в процессе термического старения их содержание должно быть минимальным. Дополнительно для повышения термической стабильности и длительной прочности сталь легируется В в количестве 0.005 мас. % (по расчету).

Структура стали (содержание феррита) после охлаждения с температуры закалки предварительно может быть оценена с помощью диаграммы Шефлера – Шнайдера (рисунок 4.7), с использованием следующих формул для определения никелевого (Ni_{3KB}) и хромового (Cr_{3KB}) эквивалентов легирующих элементов [54]:

$$Ni_{\text{HKB}} = Ni + Co + 0,5Mn + 0,3Cu + 30C + 25N; \tag{4.1}$$

$$Cr_{_{3KB}} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 5V + 1,75Nb + 0,75W + 1,5Ti + 5,5Al +$$
(4.2)

$$1,2Ta + 1,2Hf + 1,0Ce + +0,8Zr + 1,2Ge$$

где содержание химических элементов в мас. %.



Рисунок 4.7 – Диаграмма Шефлера – Шнайдера [54].

Разработанная на основе исследования плавок конкретных марок стали (базовый химический состав) диаграмма Шефлера – Шнайдера позволяет провести качественную сравнительную оценку структуры стали различных марок с определенной погрешностью, величина которой зависит от того, насколько сильно отличается химический состав исследуемых материалов от базового. Кроме того, необходимо учитывать, что содержание феррита в структуре мартенситной стали зависит не только от химического состава, но и от температурных режимов ковки и окончательной термической обработки.

Согласно диаграмме Шефлера – Шнайдера сталь с химической композиций 12Cr – 0,9Mo – 0,10Nb – 0,2V – 0,05N – 0,08C соответствует середине мартенситно-ферритной области (рисунок 4.8), что свидетельствует о значительном содержании феррита в ее структуре. Сопоставление результатов металлографического анализа стали лабораторных плавок (таблица 4.3) и положения стали на диаграмме Шефлера – Шнайдера (рисунок 4.8), показывает, что содержание феррита в структуре стали разработанного химического состава при отсутствии Ni и Mn будет около (40–50) %. При введении в разработанную химическую композицию Ni и Mn в количестве 1 мас. % и 0,6 мас. %, соответственно, содержание феррита уменьшается до ~5 %.



Рисунок 4.8 – Положение лабораторных плавок на диаграмме Шефлера – Шнайдера [54], с указанием содержания феррита

Таблица 4.3 – Химический состав и содержание феррита в лабораторных плавках композиции 12Cr – 0,9Mo – 0,10Nb – 0,2V – 0,05N – 0,08C

Плавка		Соде	ржание	Содержание	Сг _{экв} (ур. 4.3),						
	С	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ν	Al	феррита, %	мас. %
266	0,110	0,77	12,08	1,13	0,92	0,11	0,18	0,05	0,045	< 1	7,7
267	0,085	0,63	12,44	1,06	0,93	0,11	0,19	0,046	0,045	8,1	10,0
268	0,083	0,77	11,64	1,24	0,82	0,06	0,11	0,059	0,040	< 1	6,5
269	0,054	0,36	12,96	0,83	1,00	0,16	0,19	0,045	0,130	56	14,9
270	0,068	0,54	12,56	1,03	0,93	0,11	0,15	0,051	0,090	15,5	11,1

Считается, что подавление выделения в стали δ-феррита достигается при обеспечении значения хромового эквивалента менее 9 мас. % согласно уравнению [54]:

$$Cr_{_{3KB}} = Cr + 6Si + 4Mo + 11V + 5Nb + 1,5W + 8Ti + 12Al - 4Ni - -2Co - 2Mn - Cu - 40C - 30N$$
(4.3)

Использование уравнения (4.3) дает значение хромового эквивалента стали разработанного химического состава при её легировании Ni и Mn равное 10,0. С учетом хорошей корреляции расчетных значений хромового эквивалента и фактического содержания феррита в стали лабораторных плавок (таблица 4.3), можно утверждать, что содержание феррита в стали системы 12Cr – 1,0Ni – 0,9Mo – 0,6Mn – 0,10Nb – 0,2V – 0,05N – 0,08C не превысит 10 %.

Таким образом, на основании комплексного исследования разработана новая марка стали 07Х12НМФБ. Обобщенная концепция легирования и влияние изменения содержания химических элементов представлены на рисунке 4.7. Допустимые пределы содержания легирующих элементов установлены исходя из возможностей современной металлургии.

104



Рисунок 4.7 – Композиция легирования жаропрочной хромистой стали.

4.3 Анализ соответствия используемых марок стали разработанной схеме легирования

Жаропрочные 12 % хромистые стали широко используются в различных отраслях промышленности для изготовления оборудования тепловых

электростанций, котельного оборудования, элементов турбин, а также ограниченно – для оборудования АЭУ.

В отечественной тепловой энергетике имеется большой опыт применения стали марок 14X12B2MФ (ЭИ756), 1X12BHMФ (ЭИ802), 2X12BMБФР (ЭИ993) и 15Х12ВМ1БФР (ЭП752) [65], однако он ограничивается температурой 545 °С [100]. Сталь этих марок относится к мартенситно-ферритному классу, кроме того, ее система легирования не соответствуют разработанной выше: не предусмотрено легирование азотом, содержание углерода и вольфрама – повышенное, не ниобия, оптимальное содержание ванадия и _ указанные отклонения свидетельствуют об ограниченном уровне жаропрочности, термической стабильности и технологичности материала.

Согласно приложению № 1 к Сводному перечню документов по стандартизации «Перечень основных материалов И крепежных изделий, применяемых для изготовления оборудования и трубопроводов АЭУ в требованиями И с федеральных норм правил В области соответствии использования атомной энергии «Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» НП-089-15» допущены к применению следующие марки высокохромистой стали: 08X13, 12Х13, 30Х13, 30Х13, 05Х12Н2М, 20Х12ВНМФ, 06Х12Н3Д, 06Х13Н7Д2.

При этом предельная температура применения первых 4 марок и последней составляет 300 °C, для стали марки 06Х12Н3Д – 350 °C, для стали марки 20Х12ВНМФ – 500 °C и только для стали марки 05Х12Н2М удовлетворяет требуемому уровню – 550 °C. Сталь марки 05Х12Н2М относится к мартенситноферритному классу, что уже может свидетельствовать о недостаточном уровне ее жаропрочности, кроме того отсутствие в химическом составе стали Nb и V лишает материал одного из наиболее эффективных способов повышения жаропрочности. Высокое содержание Ni в этой стали также накладывает ограничения на ее применение при высоких температурах, как вследствие повышения склонности к тепловому старению, так и снижения температуры отпуска. Таким образом, допущенного для оборудования и трубопроводов АЭУ материала, удовлетворяющего требуемым критериям, нет.

Для активной зоны быстрых реакторов, в том числе для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), перспективной является высокохромистая сталь марок 16Х12В2ФТаР (ЭК-181), 20Х12НМВБФАР (ЧС-139), 16Х12МВСФБР (ЭП-823) и 13Х12НМБВФ [108, 109], однако эти материалы относятся к ферритно-мартенситному классу, а их химический состав также не оптимизирован для условий эксплуатации ПГ РУ с натриевым теплоносителем.

Таким образом, используемые отечественной промышленностью жаропрочные 12 % хромистые стали, имеющие длительный опыт эксплуатации, не отвечают разработанной концепции легирования и их применение для парогенератора РУ с натриевым теплоносителем нецелесообразно.

4.4 Выводы по главе 4

В ходе выполненных работ по выбору класса конструкционного материала для корпусного парогенератора РУ с натриевым теплоносителем и разработке композиции легирования новой марки стали получены следующее результаты:

1. Сравнительный анализ стали и сплавов различного класса по критериям – коррозионная стойкость, жаропрочность и теплопроводность – показал, что высокохромистая сталь мартенситного класса характеризуется комплексом свойств, в наибольшей степени отвечающим требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем, и является оптимальным материалом для его изготовления.

2. В результате комплексного анализа влияний различных химических элементов на структуру и свойства жаропрочной хромистой стали мартенситного класса разработан химический состав конструкционного материала для парогенератора РУ с натриевым теплоносителем. Содержание основных легирующих элементов в мас. % составляет: С – 0,08±0,2, Cr – 12±0,5;

 $Mn - (0,5 - 0,8); Ni - 1,0\pm0,1; Mo - 0,95\pm0,05; Nb - 0,1\pm0,05; V - 0,2\pm0,05; N - 0,05\pm0,01; B - 0,005 (по расчету). Сг обеспечивает коррозионную стойкость стали, Ni и Mn введены для снижения содержания феррита, легирование Mo позволяет реализовать упрочнение стали по твердорастворному механизму и за счет выделения фазы Лавеса, C, N, V, Nb вносят основной вклад в упрочнение стали за счет упрочнения границ зерен и субзерен, торможения перемещения дислокаций, B закрепляет границы зерен и замедляет протекания диффузионных процессов, препятствует коагуляции упрочняющих фаз. В соответствии с представленной химической композицией марка стали получила следующее обозначение – 07X12HMФБ.$

3. Несмотря на широкое использование 12 % хромистой стали различных химических композиций отечественной промышленностью, опыт применения материалов, отвечающих разработанной схеме легирования, отсутствует, а используемые марки стали не оптимальны для применения в качестве конструкционного материала ПГ РУ БН как с точки зрения структурного класса, так и с точки зрения оптимального содержания легирующих элементов.

Таким образом, для корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем, требуется применение нового конструкционного материала, не освоенного отечественной промышленностью и не имеющего опыта эксплуатации.

Глава 5 Разработка технологии изготовления заготовок из стали марки 07X12HMФБ

Сталь марки 07Х12НМФБ мартенситного класса является новым конструкционным материалов, опыт изготовления которого отсутствует на металлургических предприятиях. При этом структурные особенности этой марки стали в температурных областях горячей пластической деформации, а также многокомпонентный химический состав требуют тщательной проработки технологических режимов ее изготовления с последующей апробацией в условиях промышленного производства.

В настоящей главе приводятся исследования, направленные на разработку технологических режимов горячей пластической деформации и окончательной термической обработки заготовок из стали марки 07Х12НМФБ. Представлены схемы производства кованых и листовых заготовок, бесшовных холодно- и горячедеформированных труб, а также перечень металлургических предприятий, на которых прошла апробация разработанных технологических режимов изготовления стали марки 07Х12НМФБ. При промышленном освоении была поставлена задача максимально унифицировать технологические процессы изготовления заготовок из стали марки 07Х12НМФБ с действующими на предприятиях.

5.1 Разработка рекомендаций по выплавке стали

Качество и механические свойства заготовок в значительной степени (при одном и том же химическом составе металла) определяются свойствами литого металла слитков. В свою очередь, свойства литого металла определяются свойствами расплава, определяемыми параметрами обработки расплава:

- качеством шихтовых материалов;
- режимом термовременной обработки расплава при внепечной обработке;
- технологией раскисления, обработки модификаторами;
- обработкой вакуумом и инертным газом.

Кроме того, заметное влияние оказывают также и параметры сформированной структуры, чистоты и природы неметаллических включений в литом металле слитка.

Наиболее эффективное воздействие на литую структуру оказывают модификаторы. Модификаторы искусственно изменяют структуру расплава и тем самым влияют на величину переохлаждения расплава, скорость кристаллизации и поверхностное натяжение жидкого металла. Кроме того, модификаторы (в частности, ЩЗМ и РЗМ) являются поверхностно-активными элементами и воздействуют на рост первичных кристаллов, определяя степень их дисперсности и дендритной ликвации. РЗМ и ЩЗМ оказывают благоприятные воздействия на природу, форму и количество неметаллических включений в стали, что положительно сказывается на технологической пластичности металла при его термодеформационной обработке, а также на пластические характеристики готового металла.

На первом этапе разработки новой 12 % хромистой стали мартенситного класса плавка опытных составов проводилась в вакуумно-индукционной печи ПАО «Челябинский металлургический комбинат».

С целью получения качественного металла, содержащего минимального количество примесей, оказывающих отрицательное влияния на свойства стали, в том числе на длительную прочность, выставлено требование проводить плавку на свежей шихте с использованием чистого железа.

С учетом технологических особенностей выплавки стали в вакуумноиндукционной печи, а именно вероятности дегазации азота, на первом этапе плавку следует доводить по всем элементам, кроме марганца, хрома и азота. Далее в атмосфере аргона 200 мм рт. ст. вводят по расчету хром азотированный, марганец металлический. За 10 мин до слива металла присаживают ферробор ФБ 20 на 0,005 % и ферроцерий на 0,05 %. Введение Се оказывает модифицирующее действие, связанное с его способностью образовывать тугоплавкие химические соединения с примесями легкоплавких цветных металлов и частично нейтрализовать их отрицательное влияние. Разливку проводить при температуре 1580 °C.

вакуумной Высокая стоимость индукционной металла плавки И ограничение по массе слитка не позволяют использовать данный способ выплавки стали в качестве основного. Выплавка стали дуплекс-процессом: выплавка полупродукта (железная жидкая шихтовая электропечная заготовка) в дуговой сталеплавильной печи последующим рафинированием, с легированием, дегазацией, модифицированием ЩЗМ и РЗМ расплава металла на установке печьковш (установка внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ) или VD/VOD), - позволяет получить металл высокого качества в слитках массой более 100 т.

Основными рекомендациями при выплавке стали марки 07Х12НМФБ для получения высококачественных заготовок, с учетом обеспечения требуемого содержания химических элементов являются:

– использовать чистые шихтовые материалы по содержанию примесей цветных металлов Sb, Sn, As, Bi, Co и заданному содержанию P и Si;

вводить N в расплав с помощью азотированного феррохрома марок
ФХ800А, ФХ010А;

 для лучшего усвоения В вводить с помощью порошковой проволоки при финишной операции корректировки химического состава;

– вводить в процессе внепечной обработки перед выездом на разливку в расплав металла с конечным химическим составом полой проволоки (ПП) с наполнителем марки Insteel 10.1, с содержащим в своем составе ЩЗМ и РЗМ – Са, Sr, Ba и Ce c La;

в процессе вакуум-углеродное рафинирования (ВУР) расплав разогреть до температур свыше 1700 °С и выдерживать в перегретом состоянии 90 мин.

Окончательной операцией выплавки стали является введение специального модификатора Insteel 10.1 в виде порошковой проволоки, имеющего в своем составе: Ca – 14,8 %, Sz – 7,1 %, Ba – 10,0 %, P3M (La + Ce) – 8,6 %. Количество вводимой ПП с Insteel 10.1 определять из расчета ввода в расплав (0,005–0,006) % P3M. Полученные содержания в расплаве кальция и P3M в количестве 0,001 % и 0,002 % соответствует практическим степеням их усвоения ~10 % и ~30 %. Известно, что даже незначительные концентрации ЩЗМ и P3M – (0,001–0,010) % оказываются достаточными для получения модифицирующего эффекта как в части изменения природы и формы неметаллических включений, так и влияния на процессы затвердевания.

Высокий перегрев расплава над температурой ликвидуса (свыше 200 °С для стали марки 07Х12НМФБ), с длительной выдержкой способствует разрушению микронеоднородных комплексов (в основном ферросплавных комплексов легирующих элементов) и получению микрооднородного строения. Микрооднородное строение расплава ведет к повышению механических свойств (особенно пластических) и их однородности.

5.2 Разработка режима горячей пластической деформации

5.2.1 Особенности горячей пластической деформации хромистой стали мартенситного класса

Высокохромистая сталь мартенситного класса характеризуются пониженной пластичностью при горячей пластической деформации вследствие наличия двух структурных составляющих с различными свойствами (аустенит – δ-фаза) [110]. Способность γ-фаза, феррит высокохромистой стали деформироваться без разрушения зависит от ее структуры в момент деформации (соотношения δ- и γ-фаз), определяющейся химическим составом и температурой деформации. Наличие 15-20 % б-феррита в аустените снижает пластические свойства при высокой температуре в 1,5-2,5 раза [65], что может затруднить

получение заготовок требуемого сортамента. Назначение режима ковки и прокатки без учета структурных особенностей высокохромистой стали может привести к растрескиванию заготовок в процессе деформации, что и происходило на начальных этапах промышленного освоения изготовления полуфабрикатов из стали марки 07Х12НМФБ (рисунок 5.1).





Рисунок 5.1 – Трещины в заготовках из стали марки 07Х12НМФБ, связанные с деформацией в двухфазной области:

а, б – вид трещин на горячей заготовке; в – вид трещин после остывания.

На этапе разработки схемы легирования новой марки стали исследования проводились на металле кованных на молотах слитках вакуумно-индукционной плавки массой ~300 кг. Небольшой размер слитка, а также особенности поверхностного динамического воздействия молота позволяли получить бездефектные цилиндрические заготовки диаметром 105 мм. Увеличение массы слитка и геометрических размеров заготовок вскрыли ошибки, назначенного технологического режима ковки стали марки 07Х12НМФБ, что потребовало детального анализа ее деформационной способности и корректировки технологии

Очевидно, что наименьшая вероятность разрушения в процессе металлургического передела достигается при деформации металла в области однофазной структуры, что может обеспечиваться правильным выбором температуры нагрева и оптимизацией химического состава стали.

5.2.2 Влияние фазового состава стали на горячую деформируемость

Оценка влияния температуры и химического состава стали марки 07X12HMФБ на ее деформационную способность выполнена на металле лабораторных плавок, химический состав приведен в таблице 5.1.

Ππορικο	Содержание химических элементов, мас. %												
Плавка	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	Р	Ν	Al	B*
266	0,110	0,13	0,77	12,08	1,13	0,92	0,105	0,18	0,008	0,009	0,05	0,045	0,005
267	0,085	0,13	0,63	12,44	1,06	0,93	0,11	0,19	0,008	0,009	0,046	0,045	0,004
268	0,083	0,17	0,77	11,64	1,24	0,82	0,06	0,11	0,008	0,008	0,059	0,04	0,005
269	0,054	0,16	0,36	12,96	0,83	1,0	0,16	0,19	0,009	0,008	0,045	0,13	0,004
270	0,068	0,16	0,54	12,56	1,03	0,93	0,11	0,15	0,010	0,008	0,051	0,09	0,004
* - по ра	^с - по расчету												

Таблица 5.1 – Химический состав лабораторных плавок стали марки 07Х12НМФБ

После выплавки слитки развесом около 15 кг были прокатаны на универсальном стане 250/105×350 на полосы сечением 22×100 мм. Из полос в

продольном направлении были изготовлены образцы для проведения пластометрических измерений. В ходе испытаний пятикратные образцы с диаметром рабочей части 5 мм растягивались в продольном направлении до разрушения. Пластометрические измерения проводились при температурах 850, 900, 950, 1000, 1100, 1150 и 1200 °C со скоростью деформации 1,0 сек⁻¹.

Результаты пластометрических измерений, представленные на рисунке 5.2, показывают значительное влияние химического состава стали марки 07Х12НМФБ на ее деформационную способность. Максимальные значения относительного сужения наблюдаются на плавках 266 и 268, минимальные значения – на плавках 269 и 270. Кривые зависимости сопротивления деформации от температуры неоднократно пересекаются, что, по-видимому, связано с погрешностью методики проведения измерений. Однако в целом максимальные значения сопротивления деформации наблюдаются на стали плавок 266 и 268, минимальные на стали плавок 269 и 270. То есть, материал, характеризуемый наилучшей пластичностью, обладает при этом и максимальным сопротивлением деформации. Следует отметить, что для ряда температур максимальные значения сопротивления деформации превышают минимальные от 1,5 до 2 раз, разброс значений относительного сужения существенно меньше.

Влияние химического состава стали марки 07Х12НМФБ на ее деформационную способность связано с изменением фазового состава, а именно соотношения аустенита и феррита. Металлографический анализ плавок стали марки 07Х12НМФБ (рисунок 5.3) показал разброс содержания феррита (зерна белого цвета) в структуре материала при комнатной температуре после окончательной термической обработки (закалка 1050 °C, отпуск 750 °C) в пределах от < 1 до 56 %.

114



Рисунок 5.2 – Относительное сужение (а) и сопротивление деформации (б) стали марки 07X12HMФБ в зависимости от температуры.



Рисунок 5.3 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ: а – плавка 266, феррит <1 %; б – плавка 267, феррит 8,1 %; в – плавка 268, феррит < 1 %; г – плавка 269, феррит 56,0 %; д – плавка 270, феррит 15,5 %.

Термодинамическое моделирование является ценным инструментом при разработке стали и сплавов, способствующим безэкспериментальному изучению влияния содержания различных химических элементов на кристаллизацию, структуру и стабильность фаз. Результаты термодинамического моделирования содержания феррита в структуре пяти исследуемых плавок, приведенные на рисунке 5.4, соответствуют данным металлографического контроля и показывают существенное влияние химического состава на фазовый состав стали.



Рисунок 5.4 – Содержание феррита в стали марки 07Х12НМФБ в зависимости от температуры.

Анализ результатов моделирования (таблица 5.2) показал существенное различие значений критических точек фазовых превращений разных плавок стали. При этом изменяется протяженность температурного интервала существования однофазной области аустенита, а для плавок № 269 и 270 эта область отсутствует, то есть материал в процессе охлаждения и нагрева не попадает в «петлю аустенита», характерную для стали данного типа (рисунок 5.5).

Таблица 5.2 – Результаты расчета значений критических точек фазовых превращений

Плавка	Температура окончания фазового превращения α→γ (А ₃), °С	Температура начала фазового превращение γ→ α (A ₄), °C	$A_4 - A_3,$ °C
266	850	1160	310
267	900	1055	155
268	820	1205	385
269	-	980	_
270	-	990	-



Рисунок 5.5 – Диаграмма состояния Fe-Cr при содержании 0,1 мас. % C [54].

Представление результатов пластометрических измерений в зависимости от содержания феррита, определенного по результатам термодинамического

5.6 демонстрирует моделирования, на рисунке очевидную зависимость деформационной способности стали марки 07Х12НМФБ от ее фазового состава. Наблюдается снижение пластичности с увеличением содержания феррита при одновременном снижении сопротивления деформации. То есть появление в структуре стали феррита снижает ее пластичность и приводит к более раннему разрушению. Наблюдаемое явление связано с тем, что в процессе пластической деформации двухфазной стали феррит подвергается более значительным локальным деформациям и перенапряжениям, чем аустенит и, несмотря на более высокую пластичность, по ферриту избирательно происходит нарушение сплошности деформируемого тела. Материал, как правило, разрушается по δ-феррита границам раздела составляющим ИЛИ ПО двух структурных составляющих [65, 110]. Таким образом, для обеспечения максимальной деформационной способности стали марки 07X12HMФБ температурный режим ее горячей пластической деформации должен лежать в пределах существования однофазной области у-фазы, допускается лишь незначительное содержание феррита – не более 5 %.

Как уже рассматривалось в разделе 4.2.9, содержание феррита в структуре хромистой стали зависит от содержания аустенито- и ферритостабилизирующих элементов, которое может выражаться через никелевый ($Ni_{3\kappa B}$) и хромовый ($Cr_{3\kappa B}$) эквиваленты по формулам (4.1) и (4.2), соответственно. Результаты расчета $Ni_{3\kappa B}$ и $Cr_{3\kappa B}$ металла исследуемых плавок показали, что содержание феррита в стали марки 07Х12НМФБ при комнатной температуре, наличие однофазной области аустенита в интервале температур горячей пластической деформации и протяженность этого температурного интервала коррелирует с отношением ферритостабилизурующих элементов к аустенитостаблизирующим (таблица 5.3).



Рисунок 5.6 – Относительное сужение (а) и сопротивление деформации (б) стали марки 07X12HMФБ в зависимости от содержания феррита.

Таблица 5.3 – Величина однофазной области аустенита (A₄ – A₃) и значения хромового и никелевого эквивалентов для плавок с различным содержанием феррита

Плавка	Содержание феррита при комнатной температуре, %	$A_4 - A_3, ^{\circ}C$	Ni _{экв} , мас. %	Сг _{экв} , мас. %	Cr _{экв} /Ni _{экв}
266	< 1	310	6,08	15,08	2,48
267	8,1	155	5,08	15,52	3,05
268	< 1	385	5,60	14,12	2,52
269	56,0	_	3,76	16,75	4,46
270	15,5	_	4,62	15,73	3,41

В соответствии с ГОСТ 5632, а также с учетом обеспечения требуемого уровня механических свойств содержание феррита в структуре мартенситной стали не должно превышать 10 %, этому требованию соответствуют плавки 266, 267, 268 с отношением Cr_{экв}/Ni_{экв} 3,05 и менее. При значениях отношения $Cr_{3KB}/Ni_{3KB} > 3,1$ величина оптимального температурного интервала горячей пластической деформации стали марки 07Х12НМФБ (температурный интервал существования однофазной области аустенита) не превышает 150 °С, при этом температура нагрева слитков и заготовок под горячее прессование не должна быть выше 1100 °C. Повышение температуры нагрева выше указанного значения вызовет образование в структуре стали свыше 5 % феррита, что приведет к существенному снижению деформационной способности [110]. Значение отношения хромового эквивалента к никелевому 3,1 следует считать граничным, его превышении резко уменьшается, а затем и исчезает область при существования аустенита при повышенных температурах. При значениях Cr_{экв}/Ni_{экв} менее 3,1 расширяется допустимый температурный интервал горячей пластической деформации. Таким образом, принятие в качестве критерия $Cr_{_{3KB}}/Ni_{_{3KB}} \leq 3.1$ позволяет обеспечить химического состава значения

возможность проведения горячей пластической обработки стали марки 07X12HMФБ.

Введение в требование к химическому составу стали марки 07Х12НМФБ, разработанного критерия отношения $Cr_{_{3KB}}/Ni_{_{3KB}}$, при соблюдении температурного режима пластической деформации, обеспечивающего пребывание металла в однофазной области, позволит существенно снизить вероятность образования трещин в процессе передела.

5.2.3 Исследование образования и растворения б-феррита

Высокотемпературная аллотропная модификация железа – δ-феррит отличается высокой стабильностью и может сохраняться в структуре стали после охлаждения до комнатной температуры [65, 111], оказывая тем самым существенное отрицательное влияние как на механические свойства, так и на сопротивление хрупкому разрушению. Кроме того, наличие в структуре стали δ-феррита препятствует успешному выполнению горячей деформации. Как было показано, выше для обеспечения высокого уровня пластичности температурный режим нагрева под горячую пластическую деформацию должен обеспечить формирование в стали однофазной структуры, то есть, температура нагрева стали не должна превышать температуру Ac₄ – температуру начала фазового превращения аустенита в δ-феррит.

Результаты термодинамического моделирования, представленные в разделе 5.2.2, показали существенное влияние химического состава стали марки 07Х12НМФБ в пределах марочного на положения критических точек фазовых превращений. Определение фактического значения температуры Ac₄ металла промышленной плавки позволит более точно установить рекомендуемое значение температуры нагрева под горячую пластическую деформацию.

Определение температуры начала фазового превращения аустенита в δ-феррит (критической точки Ac₄) стали марки 07Х12НМФБ проводилось на металле трех плавок – 186588, 187630, 5В1067, химический состав которых приведен в таблице 5.4.

Плариа	Содержание химических элементов, мас. %												
Плавка	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	Р	Ν	Al	B*
186588	0,05	0,12	0,73	12,40	0,96	0,95	0,12	0,20	0,004	0,009	0,060	0,05	0,005
187630	0,08	0,29	0,70	12,10	1,06	0,94	0,11	0,20	0,003	0,013	0,059	0,029	0,003
5B1067	0,08	0,27	0,71	11,9	0,98	0,89	0,11	0,20	0,002	0,012	0,043	0,04	0,005
* - по ра	^к - по расчету												

Таблица 5.4 – Химический состав стали марки 07Х12НМФБ

Выплавка и разливка стали марки 07Х12НМФБ (плавка 186588 и 187630) проводилась на АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» (г. Колпино, г. Санкт-Петербург) в 50 т дуговой электропечи с последующим рафинированием и вакуумированием металла на установке внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ). Плавка 5В1067, выплавлена на ПАО «Челябинский металлургический комбинат» (г. Челябинск) в вакуумной индукционной печи с разливкой в слиток массой 0,5 т.

Исследование выполнено с использованием следующих методов измерений:

- дилатометрический;
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК);
- рентгеноструктурный фазовый анализ.

Дилатометрические кривые в диапазоне от 1100 °C до 1200 °C с указанием температуры начала фазового превращения Ac₄ стали марки 07X12HMФБ приведены на рисунке 5.7 Положение температуры начала фазового превращения определено методом касательной при отклонении от монотонного хода кривой теплового расширения в области температур близких к значениям, полученным в результате термодинамического моделирования.



Рисунок 5.7 – Дилатометрические кривые нагрева стали марки 07Х12НМФБ со скоростью 10 °С/мин: а – плавка 186588; б – плавка 187630; в – плавка 5В1067.

124

б

Полученные температурные значения достаточно близки. Разброс составляет порядка 25 °C (≈ 2 %), разница обусловлена различным содержанием аустенито- и ферритостабилизирующих элементов в пределах марочного состава. Следует отметить, что отклонение дилатометрической кривой от линейности, обусловленное фазовым превращением Ac₄ – очень плавное и незначительное, что затрудняет определение температуры. В данном случае вероятно точность определения может быть повышена за счет цифровой обработки результатов [112].

Значения Ac₄, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии близки к значениям, полученным дилатометрическим методом (таблица 5.5), разница для каждой плавки не превышает 3 °C (\approx 0,25 %), что говорит о достаточно высокой точности определения температуры фазового превращения и о взаимозаменяемости методов. Однако в целом температура начала фазового превращения Ac₄ фиксируется на кривой ДСК отчетливее (рисунок 5.8), и соответствует точке экстраполированного начала теплового пика, которой соответствует температура максимума второй производной ДСК – кривой.

Таблица 5.5 – Температура начала фазового превращения Ac₄ стали марки 07X12HMФБ

No HHODINI	Температура начала фазового превращения Ас4, °С					
л⊍ плавки	Дилатометрический анализ	ДСК				
186588	1179	1181				
187630	1171	1168				
5B1067	1155	1157				



Рисунок 5.8 – Термограммы стали марки 07Х12НМФБ, скоростью нагрева 10 °С/мин: а – плавка 186588; б – плавка 187630; в – плавка 5В1067.

б

а



Рисунок 5.8 – Продолжение

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводился на образце плавки 186588 стали марки 07Х12НМФБ. Прецизионные съемки проводились в интервале брэгговских углов дифракции, в котором присутствуют дифракционные отражения с максимальной интенсивностью следующих фаз: от серии плоскостей (110) ОЦК решетки, соответствующей α-Fe (феррит) и δ-Fe (δ – феррит), и от серии плоскостей (111) ГЦК решетки, соответствующей γ-Fe (аустенит). По данным отражениям определялся фазовый состав и процентное содержание присутствующих фаз.

Согласно результатам рентгеноструктурного фазового анализа, приведенным в таблице 5.6, при температуре 1150 °C в стали присутствует феррит в количестве не менее 4 %, выделение которого очевидно начало происходить при температуре менее 1150 °C, что входит в противоречие с результатами дилатометрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, которые дают более высокие значения температуры начала фазового превращения Ас₄. Необходимо отметить, что рентгеноструктурный фазовый анализ, являясь прямым методом определения фаз, дает более точные результаты температуры фазовых превращений.

Taymanamina °C	(110)	(111)	(220)	(222)	
Температура, С	Количе	ство, %	Параметр р	ешетки, А	
900	19	81	2,907	3,651	
950	0	100	-	3,656	
1000	0	100	-	3,658	
1050	0	100	-	3,662	
1100	0	100	-	3,665	
1150	4	96	2,924	3,669	
1200	6	94	2,925	3,674	
1250	1	99	2,930	3,679	

Таблица 5.6 – Результаты рентгеноструктурного исследования

По-видимому, и дилатометрический анализ, и дифференциальная сканирующая калориметрия фиксируют фазовые превращения с неким температурным гистерезисом, связанным с непрерывным нагревом, при наличии уже некоторого содержания новой фазы в момент регистрации отклонения.

На рисунке 5.9 представлена зависимость параметра кристаллической решетки α -Fe, расчетная и экспериментальная, и δ -Fe, экспериментальная, от температуры исследования. Отличие расчетной кривой линейного расширения параметра кристаллической решетки α -Fe от экспериментальных значений не превышает 5 %. На графике видно явное отличие параметра кристаллической ОЦК-решетки, вычисленного по линии (220) до 900 °C и после 1150 °C, что свидетельствует о том, что фаза при температурах выше 1150 °C, является высокотемпературной аллотропной модификацией железа – δ -ферритом. Таким образом, с целью исключения в структуре стали марки 07Х12НМФБ δ -феррита в процессе горячей пластической деформации температура нагрева не должна превышать 1150 °C.



Рисунок 5.9 – Зависимость параметра кристаллической решетки α – Fe (расчетная и экспериментальная) и δ – Fe (экспериментальная) в стали марки 07Х12НМФБ плавка 186588 от температуры.

В процессе различных технологических операций металлургического передела возможно формирование структуры стали с высоким содержанием δ-феррита. Это может быть связано как с замедленным охлаждением слитка после разливки, так и с превышением рекомендуемой температуры нагрева под пластическую деформацию при формировании садки из стали нескольких марок, что особенно актуально при нагреве под прокатку брам (кованая заготовка под прокатку) в условиях производства стана 5000 АО «Северсталь». Во втором случае металл подстуживают до рекомендуемой температуры непосредственно перед деформацией, однако содержание δ-феррита при этом может остаться на довольно высоком уровне и послужить причиной разрушения материала. Так, в структуре стали марки 07Х12НМФБ плавка 5В1067 после выдержки один час при температуре 1200 °C, зафиксированной с помощью охлаждения в потоке гелия со скоростью 300 °C/с, идентифицируется 38,5 % δ-феррита (рисунок 5.10), нагрев и охлаждение выполнялись с помощью дилатометра DIL 805.



Рисунок 5.10 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ плавка 5В1067 после выдержки 1 час при температуре 1200 °С и охлаждения со скоростью 300 °С/с, травление в растворе Мураками. Количество феррита 38,5 %.

Определение условий растворения δ-феррита в аустените стали марки 07Х12НМФБ проводилось на металле двух плавок – 186588, 187630 химический состав которых приведен в таблице 5.4.

Образцы из стали марки 07Х12НМФБ с заданным содержанием δ-феррита (исходное состояние) нагревали в высокоскоростном закалочно-деформационном дилатометре до температуры 1150 °C с последующей выдержкой 15 мин., 30 мин., 1 ч, 2 ч. Охлаждение после выдержки проводилось в потоке гелия со скоростью 300 °C/с с целью фиксации структурного состояния.

Для получения исходного состояния (заданного количества δ-феррита) образцы нагревали до температуры 1250 °C в лабораторной печи, выдерживали 2,0 часа, охлаждали в воду. Содержание δ-феррита в стали марки 07Х12НМФБ плавок 186588 и 187630 составило 22 и 14 % (рисунок 5.11), соответственно.



Рисунок 5.11 – Микроструктура образцов из стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии (с заданным содержанием δ-феррита): а – плавка 186588 б – плавка 187630.

Полученное содержание δ-феррита для металла в исходном состоянии плавок 186588 и 187630 существенно меньше обнаруженного в плавке 5В1067, что связано с отличием в скорости охлаждения после выдержки. В результате охлаждения в воду скорость снижения температуры недостаточна для полного подавления превращения δ-феррита в аустенит и фиксации высокотемпературной структуры. Отличие в содержании феррита в структуре стали плавок 186588 и 187630 обусловлено различным содержанием феррито- и аустенитостабилизирующих элементов.

б

а

Структура стали марки 07Х12НМФБ плавок 186588 и 187630 после выдержки при температуре 1150 °С представлена на рисунках 5.12 и 5.13, обобщенные результаты исследования приведены в таблице 5.7 и на рисунке 5.14.



Рисунок 5.12 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ плавка 186588 после выдержки при температуре 1150 °С и охлаждения со скоростью 300 °С/с, длительность выдержки составляла: а – 15 мин., б – 30 мин., в – 1 ч, г – 2 ч.

Таблица 5.7 – Содержание δ-феррита в стали марки 07Х12НМФБ после выдержки при температуре 1150 °C

Время выдержки при	Содержание феррита, %				
температуре 1150 °С, ч	Плавка 186588	Плавка 187630			
0,25	12	3			
0,5	11	2,5			
1	10,5	1,7			
2	7	2,7			



Рисунок 5.13 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ плавка 187630 после выдержки при температуре 1150 °С и охлаждения со скоростью 300 °С/с, длительность выдержки составляла: а – 15 мин., б – 30 мин., в – 1 ч, г – 2 ч.

Как видно из рисунка 5.14, основное снижение содержания феррита происходит уже после 15 мин. выдержки при температуре 1150 °C, дальнейшая выдержка практически не влияет на его содержание. Тем не менее, это может быть связано не только с высокой скоростью фазового превращения в условиях высоких температур, но и со скоростью нагрева до температуры выдержки, составляющей 10 °/мин. При такой скорости нагрева сталь находится около 30 мин в однофазной области существования аустенита (между температурами критических точек фазовых превращений Ac₃ и Ac₄), что очевидно повлияло на условия эксперимента. Таким образом, с целью гарантированного снижения содержания δ-феррита в структуре стали марки 07X12HMΦБ при температуре

нагрева под горячую пластическую деформацию (1150 °C) рекомендуется выдержка не менее 1 ч после прогрева заготовки, независимо от ее размеров.



Рисунок 5.14 – Содержание δ-феррита в стали марки 07Х12НМФБ после выдержки при температуре 1150 °С.

5.2.4 Влияние технологических параметров горячей пластической деформации на свойства стали марки 07Х12НМФБ

Структура и свойства стали зависят не только от ее химического состава, но и во многом определяются историей термодеформационного воздействия в процессе горячего металлургического передела [65, 110]. Температура и степень деформации, скорость охлаждения после прокатки относятся к важнейшим параметрам, которые оказывают влияние на процессы формирования структуры металла заготовок.

Исследования влияния технологических параметров горячей пластической деформации на свойства стали марки 07X12HMФБ проводилось на металле двух

плавок – 186588, 187630, химический состав приведен в таблице 5.4, после прокатки с различных температур нагрева при заданных степенях деформации.

Прокатке подвергались заготовки двух типов: прямоугольные и ступенчатые. Прямоугольные заготовки размером 30×80×110 мм использованы для оценки влияния температуры прокатки. Ступенчатый образец позволяет оценить влияние степени деформации, исключая влияние других технологических факторов. Расчет геометрии ступенчатого образца для обеспечения заданной степени деформации выполнен по методике [113], размеры приведены в таблице 5.8.

Ступень заготовки	1	2	3		
Длина, мм	110 91,7		73,3		
Ширина, мм	80				
Толщина, мм	20	24	30		
Заданная степень деформации, %	10	25	40		

Таблица 5.8 – Параметры ступенчатой заготовки

Заготовки прокатаны на опытно-промышленном стане ДУО-600 за 1 проход. Диаметр валков 600 мм, скорость прокатки – 213 об/мин. Температура нагрева прямоугольных образцов изменялась в диапазоне от 1150 до 1240 °C при постоянной степени деформации 40 %. Для ступенчатых образцов диапазон температур составлял от 950 до 1150 °C, при степени деформации от 10 до 40 %.

После прокатки заготовки охлаждали на воздухе, после чего проходили термическую обработку по режиму: закалка (1050±10) °C, охлаждение на воздухе; отпуск (750±10) °C, охлаждение на воздухе.

Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ после окончательной термической обработки значительно отличается от сформировавшейся непосредственно после охлаждения с температуры прокатки. В первом случае структура стали представляет собой отпущенный мартенсит с незначительной

долей гранулярного бейнита и структурно-свободный феррит (рисунки 5.15 б, c; 5.16 б, c). Охлаждение на воздухе с температуры прокатки, в свою очередь, приводит к закалке стали и образованию соответствующей структуры, основными составляющими которой являются реечный мартенсит и структурно-свободный феррит (рисунки 5.15 *a*, *b*; 5.16 *a*, *b*).



Рисунок 5.15 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ плавка № 186588 после прокатки с температуры нагрева 1050 °С (а, б) и 1250 °С (в, г): а, в – охлаждение с температуры окончания прокатки; б, г – термическая обработка после прокатки.



Рисунок 5.16 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ плавка № 187630 после прокатки с температуры нагрева 1050 °С (а, б) и 1250 °С (в, г): а, в – охлаждение с температуры окончания прокатки; б, г – термическая обработка после прокатки.

Для обеих плавок характерно повышение доли феррита в структуре нетермообработанного металла с ростом температуры нагрева под прокатку: с 7 до 17 % в структуре стали плавки № 186588 и с 0,2 до 5 % в структуре стали плавки № 187630 (рисунок 5.17). Структура стали после окончательной термической обработки не зависит от температуры нагрева под прокатку, содержание феррита составляет ~ 10 % и 1 % для плавок № 186588 и № 187630 соответственно. Однако для металла плавки № 186588 наблюдаются структурные отличия, связанные с размером и дисперсностью зерен феррита. В структуре стали после прокатки с температуры нагрева 1250 °С и последующей термической обработки зерна феррита крупнее, а их дисперсность меньше.



Рисунок 5.17 – Влияние температуры нагрева под прокатку на содержание феррита в стали марки 07Х12НМФБ (степень деформации 40 %).

Содержание структурно-свободного феррита в стали после охлаждения с температуры прокатки зависит от структуры стали при нагреве под горячий пластический передел. Температура нагрева в диапазоне от 1050 до 1100 °С лежит в однофазной области аустенита, ее повышение приводит к переходу в двухфазную аустенито-ферритную область, при этом содержание феррита увеличивается с ростом температуры. Дельта феррит, образовавшийся в высокотемпературной области, является устойчивой фазой и сохраняется в структуре стали после охлаждения с температуры прокатки (рисунок 5.18 а). В процессе окончательной термической обработки при нагреве под закалку 1050 °C) (температура сталь выдерживается В температурной области однофазного состояния, в результате чего б-феррит растворяется и образуется однородная аустенитная структура. Феррит, наблюдаемый в структуре материала после окончательной термической обработки, образовался из аустенита при охлаждении с температуры закалки и/или распада мартенсита в процессе отпуска,

в связи с чем, размер его зерен меньше (рисунок 5.18 б), а содержание определяется исходным соотношением феррито- и аустенитостабилизирующих элементов в стали.



Рисунок 5.18 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ плавка № 186588 после прокатки с температуры нагрева 1240 °С: а – охлаждение с температуры прокатки; б – термическая обработка после прокатки.

В структуре стали как до, так и после термической обработки, наблюдается текстура прокатки, проявляющаяся в ориентации зерен феррита по направлению деформации (рисунки 5.15, 5.16). Толщина зерен феррита увеличивается (снижается дисперсность) с увеличением температуры нагрева под прокатку. Данная морфологическая особенность наблюдается для обеих плавок стали (рисунок 5.15 б, 5.15 г, 5.16 б, 5.17 г), для плавки № 187630 картина менее отчетливая в связи с меньшим равновесным содержанием феррита.

Влияния температуры нагрева под прокатку на размер исходного аустенитного зерна в стали марки 07Х12НМФБ после окончательной термической обработки не обнаружено. При этом наблюдается существенный разброс в размере исходного аустенитного зерна в структуре исследованных образцов, который находится в пределах от 2 до 75 мкм (номер зерна 4–14), средний размер составляет 19 мкм (номер зерна 8).

Исследование структуры образцов, прокатанных с различным обжатием, показало, что степень деформации не оказывает влияния на содержание феррита. В диапазоне температур от 950 °C до 1050 °C наблюдается незначительное уменьшение размера зерна с увеличением степени обжатия, при температуре 1150 °C данная зависимость отсутствует.

Таким образом, температура нагрева под прокатку и степень обжатия не оказывают влияния на общее содержание феррита в стали после окончательной термической обработки. Тем не менее, следует учитывать, что повышение температуры свыше 1150 °C приводит к снижению технологичности стали вследствие выделения в структуре феррита, а также вызывает снижение дисперсности феррита – увеличение толщины прослоек, максимальная толщина которых достигает 60 мкм, что приводит к повышению анизотропии свойств листовых заготовок.

Испытания вязкость KCV (рисунки 5.19. 5.20) на ударную продемонстрировали, что сопротивление хрупкому разрушению стали марки 07X12HMФБ является характеристикой, чувствительной к технологическим параметрам прокатки. Соотношение максимальных и минимальных значений ударной вязкости превышает 5 раз. Максимальные значения ударной вязкости получены при температуре прокатки 1150 °С и степени деформации 40 %, минимальные при температуре 1200 °C. Независимо от температуры прокатки минимальные значения ударной вязкости получены при минимальной степени деформации. Следует отметить, что ударная вязкость плавки с более низким содержанием феррита (плавка 187630) не только характеризуется более высокими значениями, но и в целом оказывается более чувствительной к изменению параметров прокатки.

140



Рисунок 5.19 – Влияние температуры нагрева под прокатку на ударную вязкость при температуре 20 °C KCV стали марки 07Х12НМФБ при степени деформации при прокатке 40 %.



Рисунок 5.20 – Влияние степени деформации при прокатке на ударную вязкость при температуре 20 °С КСV стали марки 07Х12НМФБ: а – плавка № 186588; б – плавка № 187630.



Рисунок 5.20 – Продолжение.

Влияние технологических параметров прокатки на механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при испытаниях на разрыв не столь ярко выражено (рисунки 5.21-5.23), при этом поведение материала двух плавок несколько различается. При температуре испытания 20 °C наблюдается тенденция повышения прочностных характеристик стали при увеличении температуры нагрева под прокатку до 1050 °С для плавки № 186588 и 1150 °С для плавки № 187630, при дальнейшем повышении температуры они снижаются. При температуре испытаний 550 °C для плавки № 187630 тенденция сохраняется, для плавки № 186588 максимальное значение временного сопротивления достигаются при температуре нагрева под прокатку 1200 °С, предел текучести – постоянен. Различие в характере зависимости прочности от температуры прокатки двух плавок, по всей видимости, связано с различным содержанием б-феррита в процессе деформации, что оказывает влияние на его морфологию. Влияние степени деформации не столь однозначно, картина меняется для различных плавок и температур прокатки.



Рисунок 5.21 – Влияние температуры нагрева под прокатку на прочностные свойства стали марки 07Х12НМФБ (степень деформации 40 %): а – температура испытаний 20 °C; б – температура испытаний 550 °C.

143






Рисунок 5.23 – Влияние степени деформации при прокатке на прочностные свойства стали марки 07Х12НМФБ при температуре испытаний 550 °C: а – плавка № 186588; б – плавка № 187630.

Однако при всех степенях деформации сохраняется тенденция, обозначенная выше – максимальный уровень прочностных свойств плавки № 186588 достигается при температуре прокатки 1050 °С, плавки № 187630 – при 1150 °С. При этом прочность плавки № 187630 в целом превосходит прочность плавки № 186588. Следует отметить, что разброс значений прочности минимален, и в ряде случаев может быть связан с погрешностью измерений.

Влияния технологических параметров прокатки на пластические свойства стали не обнаружено, значения находятся в пределах погрешности измерений (рисунок 5.24), при этом пластичность стали плавки 187630 в большинстве случаев превосходит пластичность плавки 186588.

Исследование влияния технологических параметров прокатки на структуру и свойства стали марки 07Х12НМФБ двух плавок показало, что повышение содержания феррита приводит не только к снижению ударной вязкости, но и к снижению механических свойств.

С учетом того, что после окончательной термической обработки в пределах одной плавки содержание феррита после прокатки при различных технологических параметрах не меняется, размер зерна также постоянен, изменение свойств стали связано с иными структурными и фазовыми превращениями. Основным фактором в этом случае является морфология феррита, которая определяется содержанием феррита при прокатке и зависит от температуры нагрева. Отсюда и обнаруженное отличие в поведении стали двух плавок, связное С различным значением температуры начала фазового превращения аустенита в δ-феррит (Ас₄).

На основании проведенных исследований установлено, для получения удовлетворительных значений ударной вязкости, повышения дисперсности ферритных зерен и технологичности стали в процессе горячего передела температура нагрева под горячую деформацию не должна превышать 1150 °C, рекомендуемая степень деформации не ниже 25 %.





5.3 Разработка режима окончательной термической обработки

Как уже было показано ранее, жаропрочность 12 % Сг стали мартенситного класса достигается путем комплексного легирования за счет твердорастворного упрочнения и выделения мелкодисперсных нитридов и карбонитридов, причем второй механизм за счет эффективного торможения движения дислокаций и границ субзерен является наиболее эффективным [55, 90, 100]. То есть, жаропрочность стали обеспечивается путем формирования определенного структурного состояния, которое образуется в результате термической обработки.

Для получения требуемого уровня механических свойств и сопротивления хрупкому разрушению обязательным режимом термической обработки стали этого класса является закалка с последующим высоким отпуском [65, 114]. Задачей первого этапа обработки является растворение избыточных фаз, выделившихся в процессе кристаллизации и последующего металлургического передела стали, для формирования однородного по химическому составу пересыщенного твердого раствора. Очевидное решение этой задачи обеспечивается максимальным повышением температуры нагрева под закалку, что, однако, может приводить не только к росту первичного аустенитного зерна [115, 116], но и к появлению в структуре б-феррита [117, 118].

В результате укрупнения первичного аустенитного зерна происходит повышение температуры начала мартенситного превращения (M_H) [119] и увеличение размера блоков мартенсита, что приводит к снижению ударной вязкости [115, 116] и отрицательно сказывается на формировании структуры с равномерно распределенными дисперсными фазами [115], в результате чего снижается длительная прочность [120]. Структурно-свободный δ-феррит также отрицательно влияет на жаропрочность и ударную вязкость стали [58, 82, 95]. Важной является не только температура закалки, но и длительность выдержки, недостаточность которой может приводить к ускоренному разрушению стали вследствие неполного растворения δ-феррита [58].

В процессе отпуска происходит распад мартенсита с выделением различных вторичных фаз, в том числе карбидов и нитридов на базе V и Nb. Частицы карбидов и нитридов выделяются на границах первичного аустенитного зерна, субграницах и дислокациях внутри границ [55], то есть чем дисперснее структура стали после закалки, тем дисперснее распределение вторичных фаз. Режим отпуска (температура, продолжительность) должен обеспечить формирование максимально стабильной к тепловому старению на весь срок эксплуатации структуры стали. Для этого температура отпуска должна как минимум на (100 – 150) °С превосходить температуру эксплуатации [77, 121], то есть температура отпуска ограничивает температуру эксплуатации.

Проведение отпуска при температуре, близкой к температуре A_{C1}, обеспечивает выделение максимального вторичной количества фазы, стабилизирующей субструктуру и дислокации, сформировавшиеся в результате распада мартенсита. Превышение этой температуры приводит к образованию мартенсита в процессе охлаждения и резкому снижению ударной вязкости стали [68]. При снижении температуры отпуска взамен фаз типа MX (VN, NbN) выделение фаз типа М₂Х, являющихся происходит термически менее стабильными, что приводит к снижению длительной прочности стали [122]. Продолжительность отпуска, определяемая экспериментально, зависит от устойчивости мартенсита, то есть от системы легирования стали и режима предшествующей закалки [123], при этом карбидообразующие элементы (Cr, Mo, V, Nb), присутствующие в стали марки 07Х12НМФБ, сильно замедляют распад мартенсита [36]. Выделения Z-фазы, отрицательно влияющей на длительную прочность хромистой стали, при отпуске не происходит, так как для ее образования требуется наличие частиц типа МХ с последующей диффузией хрома к этим частицам, скорость диффузии хрома недостаточна для совершения данного процесса в условиях отпуска [83].

Таким образом, требуемый комплекс служебных характеристик стали достигается проведением термической обработки, режим которой зависит от

149

химической композиции материала и должен разрабатываться для конкретной марки стали с учетом условий эксплуатации.

Исследование влияния режима термической обработки на структуру и свойства стали марки 07Х12НМФБ проводилось на образцах из листового проката толщиной 16 мм, изготовленном на филиале АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» плавка 187630, следующего химического состава, мас. %: 0,08 C; 0,29 Si; 0,70 Mn; 12,10 Cr; 1,06 Ni; 0,94 Mo; 0,11 Nb; 0,20 V; 0,003 S; 0,013 P; 0,059 N; 0,029 Al; 0,003 B (по расчету).

Заготовки под образцы вырезали из листового проката в поперечном направлении, после чего подвергали термической обработке с вариацией по температуре и длительности нагрева под закалку, закалочной среде, температуре и длительности отпуска (таблица 5.9).

	Режим закалки	Режим отпуска		
Температура	Длительность	Среда	Температура	Длительность
нагрева, °С	выдержки,	охлаждения	нагрева, °С	выдержки, ч
	МИН.			
1050	40	Вода/воздух	700–750	1–10
1050	40	Вода/воздух	750	1–20
1000-1150	40	Вода/воздух	750	1–10
1050	10–120	Вода/воздух	750	10

Таблица 5.9 – Режимы термической обработки стали марки 07Х12НМФБ

В связи с тем, что окончательное формирование структуры и свойств стали происходит после ее отпуска, исследование образцов, прошедших термическую обработку по различным режимам, должно проводиться в отпущенном состоянии. Исходя из этого, на первом этапе работа была направлена на выбор режима отпуска стали после закалки. Режим отпуска должен обеспечивать сочетание высокого уровня сопротивления стали хрупкому разрушению и прочности при образцах растяжении. Исследование выполнялось на после закалки OT температуры 1050 °C на воздухе, и хотя температура нагрева под закалку хромистых сталей мартенситного класса варьируется от 1000 °C до 1150 °C, для

большинства марок ее значение принято равным 1050 °C [55, 124], длительность нагрева под закалку составляла 40 мин. Максимальная температура отпуска стали 750 °C установлена с учетом недопущения превышения температуры начала фазового превращения феррита в аустенит (A_{C1}), находящейся в диапазоне от 777 °C до 805 °C для стали марки 07X12HMФБ различных плавок.

Следующий этап работы был посвящен выбору температуры нагрева под закалку. На заключительном этапе работы проведено исследование влияния продолжительности нагрева под закалку и среды охлаждения на свойства стали.

Результаты испытаний на статическое растяжение при температурах 20 °C и 550 °C, представленные на рисунке 5.25, отчетливо демонстрируют тенденцию снижения прочности стали марки 07Х12НМФБ с увеличением температуры отпуска. Влияние температуры отпуска на пластичность стали не столь отчетливо, тем не менее можно наблюдать, что значения относительного удлинения и сужения после отпуска при температуре 750 °C преимущественно лежат в верхней полосе разброса. Обращает на себя внимание немонотонность изменения прочностных характеристик стали с увеличением продолжительности времени отпуска, причем для всех температур отпуска наблюдается повышение прочности при его длительности 8 ч.

Дальнейшее увеличение времени отпуска до 10 ч приводит к получению минимальных значений прочности. Наиболее сильно обнаруженный эффект проявляется при температуре отпуска 750 °C. Влияние продолжительности отпуска на пластичность сталь не столь очевидно, и только для относительного температуре 20 °C отчетливо наблюдается эффект удлинения при немонотонности, характерный для прочностных свойств. При длительности отпуска 8 ч происходит заметное снижение удлинения при температуре испытания 20 °C, при увеличении длительности отпуска до 10 ч значения удлинения восстанавливаются, достигая максимальных значений при температуре отпуска 750 °С.

151



Длительность отпуска, ч

Рисунок 5.25 – Влияние температуры и длительности отпуска на механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при температурах 20 °С (——, отрытые символы) и 550 °С (——, символы с перекрестием) после закалки с температуры 1050 °С: а – временное сопротивление; б – предел текучести; в – относительное удлинение; г – относительное сужение.



Рисунок 5.25 – Продолжение Способность стали марки 07Х12НМФБ сопротивляться хрупкому разрушению в целом возрастает с увеличением температуры и длительности

Г

В

отпуска (рисунок 5.26). Исключение демонстрируют результаты исследований, полученные после отпуска продолжительностью 8 ч, в результате которого происходит заметное, особенно для отпуска при температуре 750 °C, снижение значений ударной вязкости (KCV) и доли вязкой составляющей в изломе. Максимальные значения сопротивления хрупкому разрушению стали марки 07X12HMФБ получены после отпуска длительностью 10 ч, причем среднее значения ударной вязкости (KCV) после отпуска при температуре 750 °C в 2,4 раза и в 1,8 раза превосходит значения после отпуска при температурах 730 °C и 700 °C, соответственно. Необходимо отметить двухкратное повышение энергии удара при увеличении продолжительности отпуска с 8 ч до 10 ч при его температуре 750 °C.

а



Рисунок 5.26 – Влияние температуры и длительности отпуска на сопротивление хрупкому разрушению стали марки 07Х12НМФБ при температуре 20 °С после закалки с температуры 1050 °С:

а – ударная вязкость, KCV; б – вязкая составляющая в изломе.



Рисунок 5.26 – Продолжение

Немонотонный характер изменения механических свойств и сопротивления хрупкому разрушению исследуемого материала в зависимости от длительности отпуска выявил необходимость проведения дополнительных испытаний по оценке его влияния. Продолжительность отпуска при температуре 750 °C была доведена до 20 ч. Как показано на рисунках 5.27 и 5.28, иных, кроме 8-часового, отклонений от монотонности зависимостей свойств стали марки 07Х12НМФБ от длительности отпуска не обнаружено. Увеличение продолжительности отпуска до 20 ч демонстрирует затухающее его влияние на изменение свойств стали.



Рисунок 5.27 – Влияние продолжительности отпуска при температуре 750 °C после закалки с температуры 1050 °C на механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при температурах 20 °C и 550 °C: а – временное сопротивление, предел текучести; б – относительное удлинение, относительное сужение.

б



Рисунок 5.28 – Влияние продолжительности отпуска при температуре 750 °C после закалки с температуры 1050 °C на сопротивление хрупкому разрушению стали марки 07Х12НМФБ при температуре 20 °C: а – ударная вязкость, КСV; б – доля волокна в изломе.

a

Максимальный сопротивления уровень хрупкому разрушению (оцениваемый по величине ударной вязкости KCV) стали марки 07X12HMФБ достигается при температуре отпуска 750 °C, что позволяет выбрать эту температуру как наиболее эффективную и использовать ее при последующих исследованиях оценки влияния режима свойства закалки на стали. Продолжительность отпуска 10 ч обеспечивает сбалансированный уровень свойств стали, дальнейшее ее увеличение дает незначительный эффект при существенном увеличении трудоемкости.

Влияние температуры закалки на свойства исследуемой марки стали при статическом растяжении представлено на рисунке 5.29. Максимальная прочность достигается после закалки с температур 1100 °C и 1150 °C, при этом если при комнатной температуре свойства находятся на одном уровне – временное сопротивление после отпуска 10 ч 857 МПа и 861 МПа, соответственно, то при температуре 550 °С преимущество имеет температура закалки 1150 °С, временное сопротивление 549 МПа против 537 МПа. Прочность стали при комнатной температуре после закалки с температуры 1000 °С ниже чем после закалки с 1050 °C при длительности отпуска менее 10 ч, при достижении продолжительности отпуска 10 ч свойства находятся на одном уровне – временное сопротивление 814 МПа и 826 МПа, соответственно, средние значения предела текучести 684 МПа для обеих температур. При температуре испытания 550 °С прочность стали после закалки с температуры 1050 °С (523 МПа) превосходят прочность после закалки с температуры 1000 °C (502 МПа), хотя для предела текучести отличие менее существенное, 470 МПа против 458 МПа. В целом, наиболее сильно положительное влияние температуры закалки на прочность стали (в относительных значениях) проявляется при температуре испытания 550 °C, разница между максимальными и минимальными значениями достигает 11 %, в то время как при температуре 20 °C, разброс прочностных характеристик стали после отпуска длительностью 10 ч полученных при всех режимах закалки составляет 6,5 %. Обращает на себя внимание факт, что при закалке стали с температуры 1000 °С отсутствует явление аномального

повышения прочности при длительности отпуска 8 ч, обнаруженное ранее и также характерное для других температур закалки. Существенной зависимости влияния температуры закалки на пластичность стали марки 07Х12НМФ не обнаружено, свойства находятся практически на одном уровне.



Рисунок 5.29 – Влияние температуры нагрева под закалку на механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при температурах 20 °С (отрытые символы) и 550 °С (символы с перекрестием): а – временное сопротивление; б – предел текучести; в – относительное удлинение; г – относительное сужение.

б



Рисунок 5.29 – Продолжение

160

Г

В

Влияние температуры закалки на прочность стали по критерию истинного сопротивления разрыву (рисунок 5.30) несколько хаотично после отпуска длительностью до 8 ч. После отпуска длительностью 10 ч отчетливо выявляется тенденция повышения прочности стали при увеличении температуры закалки. Необходимо отметить, что при температуре испытания 550 °C среднее значение истинного сопротивления разрыву стали, закаленной с температуры 1000 °C, равное 792,6 МПа, существенно ниже, чем после закалки с более высоких температур, а средние значения последних довольно близки и лежат в диапазоне от 840 МПа до 852 МПа.



Рисунок 5.30 – Влияние температуры нагрева под закалку на истинное сопротивление разрыву стали марки 07Х12НМФБ при температурах 20 °С (а) и 550 °С (б).



Рисунок 5.30 – Продолжение

Повышение температуры нагрева под закалку приводит к снижению значений ударной вязкости КСV стали (рисунок 5.31 а), при длительности отпуска 10 ч величина снижения составляет 36,8 % – с 64,6 Дж/см² до 40,8 Дж/см². Максимальное количество вязкой составляющей в изломе, равное 40 %, определено для образцов после закалки с температуры 1000 °С, для всех других температур закалки с последующим отпуском продолжительностью 10 ч доля волокна ниже и находится в диапазоне от 31,6 % до 35 % (рисунок 5.31 б). Для всех температур нагрева под закалку происходит увеличение значений ударной вязкости и доли волокна в изломе с увеличением продолжительности отпуска, за исключением отпуска длительностью 8 ч после закалки с температуры 1050 °С и выше, в результате которого происходит резкое снижение вязкости материала.



Рисунок 5.31 – Влияние температуры нагрева под закалку на сопротивление хрупкому разрушению стали марки 07Х12НМФБ при температуре 20 °C: а – ударная вязкость, KCV; б – доля волокна в изломе.

б

Влияние длительности нагрева под закалку и скорости охлаждения исследовалось на образцах, закаленных с температуры 1050 °C, после отпуска при температуре 750 °C длительностью 10 ч. Среда охлаждения оказывает большее влияние на свойства стали марки 07X12HMФБ при статическом растяжении (рисунок 5.32), чем длительность выдержки при температуре закалки. Наблюдается некоторая тенденция к повышению прочности при длительности выдержки более 20 мин с последующим снижением при времени более 60 мин. Однако изменение прочности при этом не превышает 6 % и 2 % при температурах испытания 20 °C и 550 °C, соответственно. Зависимость пластичности от времени выдержки перед закалкой проявляется лишь в снижении значений относительного удлинения при температуре 550 °C. Увеличение скорости охлаждения при закалке приводит к повышению прочности с одновременным снижением пластичности стали. Наиболее сильно данная зависимость проявляется для предела текучести, увеличение на 9 - 11 % при комнатной температуре и 8 - 9 % при температуре 550 °C, а также относительного удлинения, снижение на 9-14 % при комнатной температуре и до 11 % при температуре 550 °C.



Рисунок 5.32 – Влияние длительности нагрева под закалку на механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при температурах 20 °С (——, отрытые символы) и 550 °С (–––, символы с перекрестием): а – временное сопротивление; б – предел текучести; в – относительное удлинение;

г – относительное сужение.

б



Рисунок 5.32 – Продолжение

166

Г

Также как и механические свойства, сопротивление стали хрупкому разрушению более чувствительно к скорости охлаждения (рисунок 5.33). Можно ударной констатировать снижение вязкости материала С увеличением длительности выдержки при закалке, тем не менее наблюдается некоторое ее повышение при увеличении длительности с 40 мин. до 60 мин. Закалка в воду 26-40 % ударной вязкости на приводит К снижению И практически к двухкратному снижению доли вязкой составляющей в изломе по сравнению с охлаждением на воздухе.



Рисунок 5.33 – Влияние длительности нагрева под закалку на сопротивление хрупкому разрушению стали марки 07Х12НМФБ при температуре 20 °C: а – ударная вязкость, КСV; б – доля волокна в изломе.



Рисунок 5.33 – Продолжение

Микроструктура исследуемого материала после всех режимов термической обработки за исключением закалки с температуры 1150 °С - отпущенная мартенситно-бейнитная (рисунок 5.34). В структуре стали, закаленной с температуры нагрева 1150 °С, независимо от среды охлаждения и режимов отпуска дополнительно обнаружен структурно-свободный феррит, среднее содержание которого составляет ~1,5 %, максимальное достигает 4,5 % (рисунок 5.34 г). Структурно-свободный феррит распределен как в виде скоплений, так и мелких отдельных ферритных зерен округлой формы, размером от (1-2) мкм до 30 мкм, расположенных на стыках и по границам бывших аустенитных зерен. По границам зерен феррита наблюдаются выделения карбидов.

Средняя величина первичного аустенитного зерна для образцов, закаленных с температур нагрева 1000 °C и 1050 °C (рисунок 5.34 а, б), независимо от остальных параметров режима термической обработки составляет 20 мкм (номер зерна 8), для образцов, закаленных с температур нагрева 1100 °C и 1150 °C

168

б

(рисунок 5.34 в, г), составляет она 27 мкм (номер зерна 7) и 46 мкм (номер зерна 5–6), соответственно, также независимо от остальных параметров режима термической обработки.



Рисунок 5.34 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ после термической обработки по режиму закалка с температур 1000 °C (а), 1050 °C (б), 1100 °C (в) и 1150 °C (г) после выдержки 40 мин. охлаждение в воду с последующим отпуском при температуре 750 °C в течение 10 ч

При всех скоростях охлаждения (средах охлаждения) при закалке с температуры 1050 °C в структуре стали не обнаружен структурно-свободный феррит, который мог образоваться в результате диффузионного распада аустенита по схеме $A \rightarrow \Phi + K$, что свидетельствует о достаточно длительном времени минимальной устойчивости аустенита.

Стабильность аустенита подтверждается термокинетической диаграммой стали марки 07X12HMФБ (плавка 187630), полученной при скоростях

охлаждения от 0,01 °C/с до 20 °C/с (рисунок 5.35). Минимальное время устойчивости аустенита согласно рисунку 5.36 превышает 3 000 с (50 мин.).



Рисунок 5.35 – Термокинетическая диаграмма стали марки 07X12HMФБ (плавка 187630).

С целью выявления причин отклонения закономерностей изменения свойств стали марки 07Х12НМФБ от длительности отпуска при его значении, равном 8 ч, проведены дополнительные структурные исследования с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Для определения размера первичного аустенитного зерна выполнено сканирование участка 200 × 200 мкм с шагом 0,2 мкм образцов после закалки от температуры 1050 °C с последующим отпуском длительностью 6 и 8 ч методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD). Карты контраста дифракционных полос (Image Quality Maps) приведены на рисунке 5.36, цветом выделены границы первичных аустенитных зерен, полученные на основе данных о превращенной структуре по кристаллогеометрическим соотношениям фаз при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении.



Рисунок 5.34 – Карты контраста дифракционных полос (Image Quality Maps) стали марки 07Х12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С и отпуска 6 ч (а) и 8 ч (б) с выделенными границами первичных аустенитных зерен.

Размер первичного аустенитного зерна (рисунок 5.34) определялся как эквивалентный диаметр окружности той же площади, что и выделенное зерно. Для образцов после отпуска длительностью 6 и 8 ч выделено 84 и 70 зерен, соответственно. Средний размер зерна составил 20 мкм после отпуска 6 ч и 22 мкм после отпуска 8 ч. Гистограммы распределения зерен по размерам, приведенные на рисунке 5.35, показывают, что распределение первичных образцах аустенитных зерен ПО размерам В после отпуска разной продолжительности практически идентично. Разницы в морфологии и размерах первичного аустенитного зерна не обнаружено.

В результате исследования на просвечивающем электронном микроскопе покачано, что независимо от продолжительности отпуска структура всех исследованных образцов представлена тремя морфологическими типами (рисунок 5.36): реечный мартенсит (PM), доля которого составляет около 70%, гранулярного бейнита (ГБ) и полигонального феррита (ПФ) (менее 10%).



Рисунок 5.35 – Распределение первичных аустенитных зерен стали марки 07Х12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С и отпуска 6 ч (а) и 8 ч (б) по размерам.

Ширина реек в реечном мартенсите около 0,3 мкм. Плотность дислокаций при увеличении длительности отпуска при температуре 750 °C изменяется незначительно, оставаясь равной $1,5 \times 10^{14}$ м⁻². Тем не менее, после 10 ч отпуска в структуре реечного мартенсита наблюдается существенная полигонизация дислокационной структуры (рисунок 5.36 в), отсутствующая при отпуске меньшей продолжительности.

Размер фрагментов в гранулярном бейните при отпуске длительностью 6 ч и 8 ч остается равным 0,8 мкм, в то время как при отпуске 10 ч снижается до 0,5 мкм (рисунок 3.36 е). Данное уменьшение размера фрагментов можно объяснить полигонизацией дислокационной структуры гранулярного бейнита, при наличии которой уже существующие фрагменты, разделенные малоугловыми границами, дополнительно дробятся на части формирующимися дислокационными стенками. При этом плотность дислокаций в гранулярном бейните остается на уровне 1,5×10¹⁴ м⁻².

172



Рисунок 5.36 – Структурные компоненты стали марки 07Х12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С и отпуска 6 ч (а, г, ж), 8 ч (б, д, з) и 10 ч (в, е, и), ПЭМ: а, б, в – реечный мартенсит; г, д, е – гранулярный бейнит; ж, з, и – полигональный феррит.

Плотность дислокаций в полигональном феррите ниже, чем в мартенситной и бейнитной структурных компонентах и составляет около $1,2 \times 10^{14}$ м⁻². Следует отметить, что для полигонального феррита это достаточно высокая плотность дислокаций, которая сформировалась, предположительно, вследствие фазового наклепа при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении.

В исследованных образцах было обнаружено несколько типов карбидов. Основную долю карбидной фазы составляют частицы M₂₃C₆, расположенные преимущественно по границам реек в мартенсите и фрагментов в гранулярном бейните. Их эквивалентный диаметр при отпуске длительностью 6 ч и 8 ч составляет около 65 нм, аспектное соотношение (отношение ширины частицы к ее длине) -0.62 - 0.64 при отпуске 6 ч. При увеличении длительности отпуска до 8 ч в гранулярном бейните размер и аспектное соотношение практически не изменяются, тогда как в реечном мартенсите при том же эквивалентном диаметре 65 нм аспектное соотношение уменьшается до 0,56, что может свидетельствовать о формировании новых карбидов, вытянутых вдоль границ. При увеличении отпуска до 10 ч в реечном мартенсите происходит уменьшение размера частиц М₂₃С₆ с сохранением соотношения ширины к длине 0,56, что, судя по форме частиц, говорит скорее о формировании новых карбидов (рисунок 5.37). В гранулярном бейните при увеличении длительности отпуска до 10 ч происходит рост частиц M₂₃C₆ до среднего размера 71 нм и увеличение аспектного соотношения до 0,71, что говорит о коагуляции или росте частиц в данной структурной составляющей.

В полигональном феррите после отпуска длительностью 6 ч обнаружены дисперсные частицы длиной около 13 нм объемной плотностью распределения $3,9 \times 10^{20}$ м⁻³ (рисунок 5.37 ж). После отпуска длительностью 8 ч карбидные частицы в полигональном феррите имеют длину 63 нм при объемной плотности распределения $2,2 \times 10^{20}$ м⁻³ (рисунок 5.37 з). Аспектное соотношение при увеличении длительности отпуска с 6 до 8 ч уменьшается с 0,67 до 0,38, что говорит о том, что частицы склонны к продольному росту. Объемная доля частиц в ферритной структурной составляющей многократно увеличивается с 0,029 % до 0,84 %. При отпуске длительностью 10 ч длина карбидов в полигональном феррите снижается до 20 нм при сохранении объемной плотности распределения на уровне $2,3 \times 10^{20}$ м⁻³ с одновременным снижением объемной доли до 0,21 % (рисунок 5.37 и). Судя по элементному составу, который отличается от состава матрицы незначительно повышенным содержанием хрома и ванадия, это частицы легированного цементита. Судя по уменьшению размера частиц в полигональном феррите и их форме, после отпуска в течение 10 ч. они растворяются (рисунок 5.37 и).

В таблице 5.10 представлены обобщенные данные о параметрах структурных составляющих исследованных образцов.



Рисунок 5.37 – Темнопольные изображения карбидов в структурных компонентах стали марки 07Х12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С и отпуска 6 ч (а, г, ж), 8 ч (б, д, з) и 10 ч (в, е, и), ПЭМ:

а, б, в – M₂₃C₆ в реечном мартенсите; г, д, е – M₂₃C₆ в гранулярном бейните; ж, з, и – легированный цементит в полигональном феррите.

Длительност	Характеристика компоненты		Компоненты структуры		
ь отпуска, ч			PM	ГБ	ΠΦ
6	Объемная доля, %		70 %	> 20 %	< 10 %
	Размер реек (фрагментов), мкм		0,29	0,82	1,5 ÷ 2
	Плотность дислокаций, м ⁻²		1,43×10 ¹⁴	1,51×10 ¹⁴	1,15×10 ¹⁴
	Карбиды на границах (экв.д. ¹⁰), нм		67 нм асп. ¹¹ 0,62	64 нм асп. 0,64	-
	Частицы внутри зерен	Длина / Экв. диам., нм	-	12,8 / 10,2 нм асп. 0,67	
		Об. плотн., м ⁻³	-	3,88×10 ²⁰ м ⁻³	
		Об. доля, %	-	0,029%	
8	Объемная доля, %		70 %	> 20 %	< 10 %
	Размер реек (фрагментов), мкм		0,31	0,82	> 3
	Плотность дислокаций, м ⁻²		1,48×10 ¹⁴	1,61×10 ¹⁴	1,17×10 ¹⁴
	Карбиды на границах (экв.д.), нм		65 нм асп. 0,56	66 нм асп. 0,68	-
	Частицы внутри зерен	Длина / Экв. диам., нм	-	63 / 36,7 нм асп. 0,38	
		Об. плотн., м ⁻³	-	2,17×10 ²⁰ м ⁻³	
		Об. доля, %	-	0,84%	
10	Объемная доля, %		70 %	> 20 %	< 10 %
	Размер реек (фрагментов), мкм		0,33	0,49	2
	Плотность дислокаций, м ⁻²		1,52×10 ¹⁴	1,51×10 ¹⁴	1,20×10 ¹⁴
	Карбиды на границах (экв.д.), нм		56 нм 0,56	77 нм 0,71	-
	Частицы внутри зерен	Длина / Экв. диам., нм	-	20,1 / 1- асп. (4,8 нм 0,62
		Об.плотн., м ⁻³	-	2,33×10 ²⁰ м ⁻³	
		Об.доля, %	-	0,21%	

Таблица 5.10 – Параметры структурных составляющих исследованных образцов

¹⁰ Экв. диам. – Эквивалентный диаметр – диаметр окружности такой же площади, что и частица произвольной формы. ¹¹ Асп. – аспектное соотношение.

Во всех исследованных образцах встречаются отдельные частицы карбонитридов ниобия и ванадия размерами до 200 нм (рисунок 5.38). Их количество составляет незначительную долю от общего числа карбидных частиц.



Рисунок 5.38 – Темнопольные изображения карбонитридов ниобия и ванадия в стали марки 07Х12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С и отпуска 6 ч (а), 8 ч (б) и 10 ч (в), ПЭМ.

Таким образом, единственным установленным структурным отличием в стали марки 07Х12НМФБ после отпуска различной продолжительности являются наличие частиц легированного цементита, обнаруженные в образцах после отпуска 8 ч.

Задача термической обработки – получить сбалансированный уровень механических свойств и сопротивления хрупкому разрушению конструкционного материала. В целом, прочность стали марки 07Х12НМФБ находится на достаточно высоком уровне после всех проведенных режимов термической обработки, чего нельзя сказать о значениях ударной вязкости (КСV). Из всех варьируемых параметров термической обработки наиболее сильное влияние на сопротивление стали хрупкому разрушению оказывает режим отпуска, приводя к более чем двухкратному увеличению ударной вязкости с повышением его температуры, при этом происходит некоторое снижение прочности стали, однако менее существенное. Полученные результаты с учетом известных данных о повышении стабильности свойств стали в условиях эксплуатации при высоких температурах с увеличением температуры отпуска позволяют рекомендовать для стали марки 07Х12НММБ отпуск при температуре 750 °C. При этом длительность

выдержки во время отпуска должна быть не менее 10 ч, во избежание резкого охрупчивания материала.

Согласно литературным данным [125, 126, 127] эффект охрупчивания стали марки 07Х12НМФБ с одновременным повышением прочности может быть связан с выделением различных вторичных фаз в процессе отпуска, которые на этапе зарождения и начального роста сохраняют высокую когерентность с матрицей, приводя к сильным микроискажениям кристаллической решетки. Однако данная гипотеза вызывает сомнения, связанные с существенным изменением свойств. Проведенные исследования показали, что при увеличении длительности отпуска при 750 °C с 6 ч до 8 ч происходит рост дисперсных частиц легированного цементита, вызывающих резкое изменение свойств стали марки 07Х12НМФБ. Увеличение длительности отпуска более 8 ч приводит к растворению этих частиц, резкому снижению прочности стали и повышению ударной вязкости.

Влияние температуры нагрева под закалку на сопротивление стали хрупкому разрушению существенно слабее, чем влияние температуры отпуска. Наибольшие значения ударной вязкости достигаются для температуры нагрева под закалку 1000 °C. Однако для этой температуры наблюдаются наименьшие значения прочности, в том числе истинного сопротивления разрыву. Кроме того, для стали, отпущенной после закалки с этой температуры, отсутствует отклонение от монотонного характера изменения свойств при длительности отпуска 8 ч, что свидетельствует о неполном растворении избыточных фаз в процессе выдержки при температуре закалки. Увеличение размера зерна стали в результате выдержки перед закалкой при температурах 1100 °C и 1150 °C не только является причиной снижения ударной вязкости, но и свидетельствует о снижении дисперсности выделений, тормозящих процессы ползучести. При этом в случае закалки с температуры 1150 °С в структуре материала обнаруживается структурно-свободный δ-феррит, фаза, оказывающая отрицательное влияние как на ударную вязкость, так и на длительную прочность. Исходя из проведенного анализа, целесообразной температурой нагрева под закалку является 1050 °С.

Продолжительность выдержки при нагреве под закалку оказывает наименьшее влияние на свойства стали марки 07Х12НМФБ. Однако, исходя из обнаруженных закономерностей, можно рекомендовать, eë что продолжительность должна быть ~1 ч. За это время, исходя из характера изменения прочности, происходит растворение основного количества вторичных фаз. Дальнейшие увеличение выдержки нерационально, учитывая трудозатраты, и кроме того, может приводить к росту первичного аустенитного зерна. Время начала выдержки следует отсчитывать от момента прогрева заготовки по всему сечению.

Отсутствие в структуре продуктов диффузионного распада аустенита и высокий уровень механических свойств независимо от среды охлаждения от высокой устойчивости температуры закалки, свидетельствуют 0 переохлажденного аустенита и достаточной прокаливаемости стали. При этом, в результате закалки на воздухе повышается сопротивление исследуемой стали хрупкому разрушению. Тем не менее, однозначно рекомендовать закалку на воздухе при проведении окончательной термической обработки стали марки 07X12HMФБ было бы не верно: во-первых, в результате закалки в воду повышается уровень прочностных свойств, в том числе при высокой температуре; во-вторых, исследования проведены на листовом прокате толщиной 16 мм, с увеличением сечения заготовок под термическую обработку при замедленном охлаждении с температуры нагрева под закалку возможно попадание в область диффузионного распада аустенита, что может привести к существенному снижению механических свойств [95, 128, 129]. Таким образом, на основании проведенных исследований можно рекомендовать закалку на воздухе стали марки 07Х12НМФБ в толщинах 16 мм и менее.

5.4 Разработка технологических схем производства и промышленное освоение опытных партий полуфабрикатов из стали марки 07Х12НМФБ

Широкая номенклатура необходимых для сборки парогенератора полуфабрикатов требует вовлечения в производственный цикл поставки стали марки 07Х12НМФБ большого количества металлургических предприятий с проработкой соответствующих схем изготовления и апробации разработанных технологических режимов в условиях промышленного производства.

Разработанные рекомендации по режимам ковки и окончательной термической обработки оформлены в виде технологической инструкции «Горячая пластическая обработка и термическая обработка основного металла и сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ» АЕИШ.25221.00045, положения которой использовались при разработке технологических указаний в процессе промышленного освоения технологии изготовления заготовок из стали марки 07Х12НМФБ.

5.4.1 Выплавка стали марки 07Х12НМФБ

Разработанная технология выплавки стали марки 07X12HMФБ ориентирована на два способа:

выплавка в вакуумно-индукционной печи;

 выплавка в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) с последующим рафинированием и вакуумированием металла на установке внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ).

Кроме того, разработана технологии выплавки слитков электрошлакового переплава (ЭШП).

Промышленная апробация технологии выплавки выполнялась на трех предприятиях: ПАО «Челябинский металлургический комбинат», входящем в Группу «Мечел», филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» и ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ», входящем в состав Объединенной металлургической компании (АО «ОМК»).
5.4.1.1 Промышленное освоение выплавки стали марки 07Х12НМФБ в вакуумно-индукционной печи

Выплавка стали марки 07Х12НМФБ на ПАО «Челябинский металлургический комбинат» проводилась в вакуумно-индукционной печи ИСВ-1,0-ПИ с разливкой на слитки 500 и 750 кг.

С целью снижения содержания вредных примесей металл выплавлялся в вакууме на свежей шихте с использованием чистого железа ЖЧК, никеля H1, феррохрома Фх015, ФМо58, никель-ниобиевой лигатуры, феррованадия 50, боя электродов.

После полного расплавления шихты отбирали пробу на экспресс анализ и доводили плавку по всем элементам, кроме марганца, хрома и азота.

В атмосфере аргона 200 мм рт. ст. вводили по расчету хром азотированный, марганец металлический, делали выдержку 20 мин. За 10 мин до слива металла присаживали ферробор ФБ 20 на 0,005 % и ферроцерий на 0,05 %. Температура разливки 1580 °C.

После отливки и термической обработки обточенные слитки передавали в ковку на молота для получения трубной заготовки и сутунки (кованая заготовка под прокатку листов).

5.4.1.2 Промышленное освоение выплавки стали марки 07Х12НМФБ в ДСП с последующей обработкой на УВРВ на филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-

Спецсталь»

Выплавка стали на «АЭМ-Спецсталь» осуществлялась дуплекс-процессом с учетом рекомендаций, представленных в разделе 5.1:

- выплавка полупродукта в дуговой сталеплавильной печи ДСП-120;

рафинирование, легирование, дегазация, модифицирование ЩЗМ и
РЗМ расплава металла на установке печь-ковш (УВРВ).

Для снятия переокисленности металла в ковш УВРВ при выпуске металла из печи ДСП-120 присажен алюминий в количестве 1,0 кг/т (0,1 %).

Рафинирование на установке «ковш-печь» проводилось с продувкой кислородом. Перед продувкой кислородом и аргоном в расплав подавались ферросплавы – феррохром, ферромарганец, никель, молибден ниже нижнего предела заданного химического состава.

Для повышения микрооднородности в процессе вакуум-углеродное рафинирование (ВУР) расплав разогрели до температуры свыше 1700 °С, что более чем на 208 °С превышает температуру ликвидуса стали марки 07Х12НМФБ.

Низкое содержание серы в металле было обеспечено глубоким раскислением расплава алюминием и высокой обессеривающей и восстановительной способностью шлака.

Ввод N в расплав осуществлялся с помощью азотированного феррохрома марок ФХ800А, ФХ010А. Для лучшего усвоения бора (В) он вводился с помощью порошковой проволоки при финишной операции корректировки химического состава.

Модификатор Insteel 10.1 введен на последней стадии выплавки в виде порошковой проволоки в количестве, определенном из расчета ввода в расплав (0,005-0,006) % РЗМ, что обеспечило, согласно результатам анализа химического состава ковшевой пробы, полученные содержания в расплаве кальция и РЗМ в количестве 0,001 % и 0,002 %, соответственно. Данное количество достаточно для получения модифицирующего эффекта как в части изменения природы и формы неметаллических включений, так и влияния на процессы затвердевания.

Разливка стали марки 07Х12НМФБ выполнена с отливкой сифонным способом на воздухе с защитой струи металла из ковша и поверхности металла в изложнице с помощью инертного газа Ar. Указанным способом были получены и успешно использованы в дальнейшей работе слитки массой до 36,6 т. Слитки использовали для изготовления кованых заготовок (трубная доска, обечайка, патрубки), брам, предназначенных для изготовления листовых заготовок на стане 5000, трубных заготовок для последующего изготовления холоднодеформированных и горячедеформированных труб.

Для стали марки 07Х12НМФБ также была опробована разливка через промежуточный ковш с отливкой слитка в вакуумной камере, в результате которой получен слиток массой 37,0 т. Однако, при ковке этого слитка произошло образование крупных поверхностных трещин размерами, превышающими кузнечные допуски, в результате чего поковка была забракована. Возможной причиной образования трещин при ковке послужили подповерхностные трещины, зародившиеся в процессе разливки и кристаллизации слитка.

При отливке в вакууме скорость подъема металла в изложнице более чем в 2 раза выше, чем при отливке сифонным способом. Скорость движения металла влияет на условия формирования кристаллизующейся поверхностной корочки Ha слитка. сформировавшуюся корочку воздействуют растягивающие напряжения, источником которых являются усадочные явления. Чем выше скорость подъема металла, тем тоньше начальная поверхностная корочка и тем вероятность возникновения подповерхностных трещин. Возникшие выше дальнейшем получают трещины В значительное развитие при горячей пластической деформации. При сифонной отливке не только низкая скорость подъема металла, но и формирующаяся на поверхности слитка корочка шлака из шлакообразующей смеси, даваемой на зеркало металла в изложницу, также снижает склонность металла слитка к образованию трещин, что позволяет рекомендовать этот способ разливки как основной для получения крупных слитков.

5.4.1.3 Промышленное освоение выплавки стали марки 07Х12НМФБ в ДСП
с последующей обработкой на УВРВ на ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ»

Выплавка стали на ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» проводилась аналогичным, применяемым на филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» дуплекс-процессом:

 выплавка полупродукта осуществляется одновременно в двух ДСП-5 номинальной вместимостью по 5 т металла каждая; – рафинирование, легирование, дегазация расплава металла проводится на установке печь-ковш (VD/VOD) с набором металла до 15,0 т.

Было отлито два слитка массой по 7,6 т каждый. Слитки предназначены для горячего прессования с целью получения кованых заготовок для изготовления труб методом сверления.

5.4.1.4 Промышленное освоение электрошлакового переплава стали марки 07Х12НМФБ

Для изготовления наиболее ответственных изделий может потребоваться металл повышенной чистоты по примесям, эффективным способ снижения включениями, измельчения И уровня загрязненности ИХ равномерного распределения в металлической матрице является электрошлаковый переплав (ЭШП). Выплавка слитка ЭШП стали марки 07Х12НМФБ-Ш массой 18 т осуществлялась на установке ОКБ-1111 «АЭМ-Спецсталь». Электрошлаковый переплав проводился в кристаллизаторе диаметром 1100 мм. Для переплава использовался литой электрод массой 19,5 т со средним диаметром 850 мм. Литой электрод был изготовлен из металла, выплавленного по технологической схеме дуговая сталеплавильная печь (ДСП) с рафинированием металла на установке внепечного рафинирования и вакуумирования.

Электрошлаковый переплав осуществлялся на жидком старте. Гранулированный флюс марки АНФ-6 перед расплавлением во флюсоплавильной печи проходил высокотемпературную прокалку при температуре (850-900) °С в течение 12 ч. Сразу после прокалки флюс расплавляли в графитовом тигле и через сифонное устройство в поддоне заливали в нижнюю часть кристаллизатора.

Технические особенности управления электрическим режимом на установке ОКБ-1111 в случае переплава сталей с более высоким омическим сопротивлением, чем низко и среднелегированные марки стали, каковыми являются высокохромистые стали, обусловили внесение изменений в химический состав шлака АНФ-6 – снижение содержания в нем Al₂O₃ с ~30 % до (22–24) %. Шлак АНФ-6 представляет собой в основном двухкомпонентную систему CaF_2 -Al₂O₃ со средним содержанием $CaF_2 \sim (68-72)$ % и Al₂O₃ – (23-32) %. В состав шлака как сопутствующие компоненты чаще всего входят такие окислы, как SiO₂, CaO, MgO, MnO, FeO. Их содержание, как правило, не превышает Однако ЭТИ нескольких процентов. именно окислы совместно С высокореактивными элементами состава стали и элементами-раскислителями являются активными участниками окислительно-восстановительных реакций в процессе ЭШП, которые определяют химический состав стали в слитке ЭШП по всей его высоте, природу и количество неметаллических включений.

Для обеспечения требований к качеству металла слитка ЭШП по содержанию газов (O₂, N₂, H₂), количеству и природе неметаллических включений, однородности по химическому составу металла слитка в процессе ЭШП проводился комплекс технологических операций. Для защиты металла от насыщения водородом из паров воды атмосферы воздуха, а также от образования дополнительной окалины на поверхности электрода в плавильное пространство кристаллизатора под давлением подавался инертный газ аргон с расходом 6,0 м³/т стали. Для предотвращения образования конденсированной влаги на поверхности кристаллизатора, переходящей затем в металл в виде водорода и кислорода, перед заливкой шлака в поддон и кристаллизатор подавалась вода, подогретая до температуры (50 – 60) °С. После заливки шлака температура воды была снижена до нормальной.

Выбранный режим комбинированного раскисления – цериевая лигатура в количестве 1,5 кг/т и гранулированный алюминий в количестве 0,25–0,30 кг/т – обеспечил высокую стабильность состава шлака на всем протяжении плавки ЭШП – более 16 часов активного процесса, что гарантировало получение заданного химического состава стали, хорошую поверхность слитка, требуемое содержание азота в стали.

После выплавки слиток ЭШП был помещен в отжиговую термическую печь для выравнивания температуры по сечению и высоте слитка, а также для нагрева

под передачу «нагоряче» в кузнечнопрессовый цех для изготовления трубной доски – кованая заготовка диаметром 1730 мм высотой 200 мм.

5.4.2 Промышленное освоение производства кованых заготовок

Изготовление поковок выполнялось в кузнечно-прессовых цехах «АЭМ-Спецсталь» на прессах с усилием 3 200 тс, 6 000 тс и 12000 тс. Температура нагрева слитков и промежуточных заготовок под ковку, в соответствии с результатами проведенных исследований, установлена (1150^{+0}_{-20}) °С. Температура конца ковки ограничена значением 900 °С.

Установленный температурный режим ковки обеспечил успешное проведение горячей пластической деформации и получение заготовок из стали марки 07Х12НМФБ требуемого сортамента.

Всего в результате промышленной апробации технологических режимов изготовления и промышленного освоениях кованых заготовок из стали марки 07Х12НМФБ на «АЭМ-Спецсталь» было изготовлено 17 кованых заготовок (таблица 5.10), а также, отковано 4 брамы для последующей прокатки листовых заготовок.

Заготовки подвергали окончательной термической обработке по разработанному режиму: закалка от температуры 1050 °C в воду с последующим отпуском при температуре 750 °C.

На основании сдаточных испытаний, в том числе по результатам проведенного после термический обработки ультразвукового контроля (ОСТ 108.958.03), поковки признаны годными.

Таблица 5.10 – кованные заготовки из стали марки 07Х12НМФБ, изготовленные

N⁰	Наименование			Macca
Π/Π	заготовки	газмеры, мм	л⊍ плавки	заготовки, т
1	диск	диаметр 1000, высота 230	186588-10259	1,510
2	диск	диаметр 1730, высота 200	186588-10259	3,790
3	диск	диаметр 1730, высота 440	187630	8,171
4	диск	диаметр 2010, высота 510	199143	12,784
5	обечайка	наружный диаметр 1730,	187630	6,905
		внутренний диаметр 1265,		
		высота 810		
6	патрубок	наружный диаметр 870,	199143	2,656
		внутренний диаметр 440,		
		длина 760		
7	патрубок	наружный диаметр 480,	199143	0,744
		внутренний диаметр 290,		
		длина 820		
8	вал	диаметр 210, длина 2190	186588-10259	0,595
9	вал	диаметр 210, длина 2190	186588	2×0,595
10	вал	диаметр 230, длина 2010	187630	0,656
11	вал (трубная	диаметр 189, длина 500	187630	3×0,111
	заготовка)	-		
12	вал (трубная	диаметр 610, длина 1640	199143	3×3,786
	заготовка)	-		

«АЭМ-Спецсталь»

5.4.3 Промышленное освоение производства листового проката и листовых заготовок из стали марки 07Х12НМФБ

Промышленное освоение производства листового проката выполнялось на различных предприятия в соответствии с их технологическими возможностями:

– тонколистовой холоднокатаный прокат толщиной 1 мм и 3 мм и горячекатаный прокат толщиной 8 мм на ПАО «Ашинский метзавод»;

– листовые заготовки толщиной от 16 до 180 мм на филиал АО «АЭМтехнологии» «АЭМ-Спецсталь» по кооперации с АО «Северсталь».

5.4.3.1 Изготовление проката в толщинах от 1 до 8 мм

Изготовление листового проката на ПАО «Ашинский метзавод» выполнялось из сутунки – плоской кованой заготовки, поставки ПАО «Челябинский металлургический комбинат».

Сутунка изготавливалась из обточенных до полного удаления дефектов слитков массой 0,5 т и 0,75 т ковкой на молотах.

Температура нагрева слитков под ковку была назначена (1200^{+20}_{-50}) °C, температура посадки в печь не более 400 °C, нагрев со скоростью 100 °C/ч и выдержкой 10 часов. Температура нагрева промежуточных заготовок снижена до (1160 ± 20) °C. Температура поверхности слитка перед началом ковки была ~ 1150 °C, температура конца ковки не ниже 900 °C.

Ковка слитка на сутунку осуществляли в два передела через промежуточную заготовку сечением 100 × 210 мм. Первый передел на молоте с 7 т падающей, частью, второй передел на молоте с 3 т падающей частью. Размер сутунки составлял:

- для холоднокатаного листа толщиной 1 мм $50 \times 100 \times 1010$ мм;
- для холоднокатаного листа толщиной 3 мм $-40 \times 180 \times 1010$ мм;

- для горячекатаного листа толщиной 8 мм – 65×275×1010 мм.

Охлаждение металла после ковки: термическая обработка в колодцах (загрузка в колодец по накоплению пакета) с последующей термообработкой в печах по режиму: температура посадки не более 400 °C, нагрев со скоростью не более 100 °C/ч до 750 °C, выдержка 10 ч, охлаждение до 400 °C с печью, затем на воздухе.

После проведения контроля химического состава, макроструктуры, механических свойств (от пробы после термической обработки по режиму закалка с последующим отпуском), неметаллических включений сутунки передавали на ПАО «Ашинский метзавод» для проведения прокатки.

После прокатки листы проходили окончательную термическую обработку: закалка от температуры 1050 °С на воздухе с последующим отпуском при температуре 750 °С.

Листовой прокат толщиной 1 мм предназначен для изготовления многослойного сильфонного компенсатора, в связи с чем к нему предъявляются особые требования по пластичности, значение относительного удлинения при комнатной температуре должно быть не менее 26 %. Стандартный режим термической обработки не обеспечивает требуемый уровень относительного удлинения, таким образом, для листового проката толщиной 1 мм необходимо разработать специальный режим отпуска.

Для оценки возможности повышения значения относительного удлинения листового проката из стали марки 07Х12НМФБ толщиной 1 мм были проведены работы по оценке влияния температуры и длительности отпуска на механические свойства (таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Влияние режима отпуска на механические свойства при температуре 20 °С листа из стали марки 07Х12НМФБ толщиной 1,0 мм

Температура	Длительность	Временное	Предел	Относительное
отпуска, °С	отпуска, ч	сопротивление, МПа	текучести, МПа	удлинение, %
740	3	705,6	588	20
740	4	705,6	568,4	21
740	8	656,6	470,4	20
750	3	715,4	529,2	24
750	4	705,6	548,8	23
760	3	735	588	23
760	4	754,6	597,8	25
760	4	(5()	470 4	26
740	4	030,0	470,4	20

Увеличение температуры отпуска оказывает положительное влияние на пластичность листового проката. Однако, при температуре 760 °С наряду с увеличением относительного удлинения, наблюдается рост временного сопротивления, что может являться следствием нагрева стали выше температуры

начала фазового превращения феррита в аустенит (A_{c1}) и последующим образованием мартенсита в процессе охлаждения. Содержание Ni в металле листового проката составляет 1,28 мас. %, что превышает рекомендованное для значение 07Х12НМФБ 1.0 мас. %. Ni. стали марки в являясь аустенитостабилизирующим элементом, снижает значение температуры A_{c1}, что и привело к обнаруженному эффекту. Высокий уровень пластичности после отпуска при температуре 760 °С свидетельствует о том, что превышение температуры A_{c1} было незначительным и привело к глубокому распаду мартенсита закалки с образованием небольшого количества аустенита. Последующий отпуск при температуре 740 °С привел к распаду вновь образовавшегося мартенсита и получению максимального уровня пластичности. Таким образом, для получения требуемого уровня относительного удлинения целесообразно проведение двухступенчатого листового проката отпуска: 1 ступень при температуре выше критической точки A_{c1}, с охлаждением до комнатной температуры, 2 ступень при температуре ниже критической точки A_{c1}.

Дополнительный отпуск листового проката из стали марки 07X12HMФБ толщиной 1,0 мм проведен по режиму:

нагрев до температуры (760 ± 10) °С, выдержка в течение 4 ч, охлаждение на воздухе;

нагрев до температуры (740 ± 10) °С, выдержка в течение 6 ч,
охлаждение на воздухе.

В результате дополнительного отпуска средние значения относительного удлинения составило 30 %.

5.4.3.2 Изготовление листовых заготовок в толщинах от 16 до 180 мм

Изготовление листовых заготовок в толщинах от 16 до 180 мм выполнялось по кооперации двух предприятий: изготовление кованых заготовок – брам на филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь», прокатка брам на стане 5000 ПАО «Северсталь». По подобной схеме изготовлен листовой прокат в толщинах 16 мм, 20 мм, 40 мм, 150 мм и 180 мм. Температура нагрева брамы под прокатку и

температура окончания прокатки аналогичны соответствующим температурам при ковке. На основании выданных рекомендаций выпущены технологические указания, согласованные НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей».

Листовые заготовки получены прокаткой брам следующих размеров:

- лист 16 мм – брама 300 × 700 × 2150 мм;

- лист 20 мм брама 300 × 700 × 2000 мм;
- лист 40 мм брама 350 ×950 × 2450 мм;
- лист 150 мм брама 400 × 850 × 2450 мм;
- лист 180 мм брама 700 × 1800 × 2600 мм.

С целью снижения твердости перед прокаткой откованные брамы проходили отжиг при температуре (730 ± 10) °C с выдержкой не менее 10 ч на 100 мм сечения. Перед прокаткой брамы подвергали механической обработке для удаления дефектов на всех плоскостях заготовки. С целью снижения затрат и ускорения производственного цикла, нагрев брам под прокатку выполняли в одной садке с другими марками стали при температуре 1190 °C. Перед началом прокатки брамы подстуживали.

Прокатка листовых заготовок проходила со скоростью (1,10 – 2,9) м/с за 14– 16 проходов. Температура металла при начале прокатки составляла (1000– 1010) °C, температура металла при окончании прокатки составила ~ 900 °C, повторного нагрева не требовалось. Полученные листовые заготовки по качеству поверхности и размерам отвечают заданным требованиям.

После прокатки листы подвергали противофлокенной термообработке и окончательной термической обработке по режиму аналогичному, рекомендованному для кованных заготовок и представляющему собой закалку от температуры 1050 °C с последующим отпуском при температуре 750 °C. При проведении УЗК листов недопустимых дефектов не обнаружено.

5.4.4 Промышленное освоение технологии изготовления бесшовных горячедеформированных труб из стали марки 07Х12НМФБ

Бесшовные горячедеформированные трубы размером 436×50 мм из стали марки 07Х12НМФБ предназначены для трубопроводов острого пара. Промышленное освоение технологии их изготовления выполнялось при изготовлении труб по двум технологическим схемам производства:

1) прокатка заготовки после горячей прошивки;

2) сверление кованой заготовки.

Освоение производства труб по первой схеме проводили на Челябинском трубопрокатном заводе (АО «ЧТПЗ»), входящим в состав Трубной Металлургической Компании (ТМК), вторая схема производства опробована на ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ».

5.4.4.1 Изготовление бесшовных горячедеформированных труб из стали марки 07Х12НМФБ на АО «ЧТПЗ»

Для изготовления труб на АО «ЧТПЗ» поставлялась кованая трубная заготовка диаметром 610, длиной 1640, изготовленная в филиале АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь».

После высверливания отверстия диаметром 100 мм гильзы передавали на нагрев под прошивку. Нагрев проводился в проходной печи по режиму:

- третья зона при температуре (1060–1080) °С в течение 3 ч;

- вторая зона при температуре (1140–1160) °С в течение 3 ч;

- первая зона при температуре (1160–1180) °С в течение 3 ч.

Температура в центре гильз при их выдаче из печи составляла (1120–1140) °С. Удельное время нагрева труб составляло 1,4 мин/мм сечения.

Низкая температура нагрева (1120–1140) °С и малое время выдержки привели к повышенному напряжению деформирования, что в условиях недостаточной мощности оборудования не позволило прошить первую гильзу на оправке 350 мм полностью. Вторая гильза была полностью прошита при диаметре оправки 225 мм.

По результатам опытной прошивки с целью снижения сопротивления металла деформации до требуемого уровня температура гильзы перед деформированием должна составлять (1150–1170) °C, при этом для прогрева гильзы удельная выдержка должна быть установлена 2,2 мин/мм сечения.

В соответствии с откорректированной технологией были изготовлены трубы наружным диаметром 436 мм, толщиной стенки 50 мм.

В результате прокатки получены трубы размером 451×65 мм, которые доведены до заданного размера (436×50 мм) механической обработкой.

5.4.4.2 Изготовление бесшовных горячедеформированных труб из стали марки 07Х12НМФБ на ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ»

В условиях производства ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» трубы изготавливались из кованой заготовки методом сверления.

Из слитков массой 7,6 т собственной выплавки на прессе усилием 2000 тс были изготовлены поковки в виде валов диаметром 475 мм длиной 4600 мм. Операционно-технологическая карта ковки, разработана на основании рекомендаций представленных выше рекомендаций.

Ковка заготовок выполнена за 4 выноса: биллетировка, осадка, первая протяжка, вторая протяжка (проглаживание). Бойки и плиты перед работой подогревали до температуры (350–450) °C. Суммарный уков заготовок превысил 9. В процессе ковки отмечена хорошая пластичность металла, образование трещин и развитие подкорковых дефектов не наблюдалось. После механической обработки и сверления откованных заготовок получены трубы диметром 436 мм с толщиной стенки 50 мм, длиной 3500 мм.

5.4.5 Промышленное освоение технологии изготовления бесшовных холоднодеформированных труб из стали марки 07Х12НМФБ

Бесшовные холоднодеформированные трубы размером 16×2,0 мм предназначены для изготовления трубного пучка парогенератора, длина труб должна быть не менее 24 м. Для промышленного освоения изготовления труб

выбран Первоуральский новотрубный завод (в настоящее время цеха холодной прокатки труб выделены в предприятие ООО «Киберсталь»), имеющий большой опыт поставки аналогичной продукции для парогенераторов РУ БН.

Трубная заготовка диаметром 105 мм для прокатки труб изготовлена Челябинским металлургическим комбинатом из слитков вакуумно-индукционной плавки. Ковка слитков осуществлялась в два передела, при этом суммарный уков не менее 12:

- первый передел на молоте с 7-т падающей частью слиток откован на заготовку квадратного сечения 160 мм;
- второй передел на молоте с 3-т падающей частью откована цилиндрическая заготовка диаметром 120 мм.

Параметры нагрева под ковку аналогичны применяемым для изготовления сутунки. Температура нагрева слитков под ковку (1200^{+20}_{-50}) °C, температура нагрева промежуточных заготовок снижена до (1160 ± 20) °C. Температура поверхности слитка перед началом ковки была ~ 1150 °C, температура конца ковки не ниже 900 °C.

После охлаждения металла на воздухе не более чем через 15 ч проводили термообработку по режиму: температура посадки – не более 400 °C, нагрев со скоростью не более 100 °C/ч до 750 °C, выдержка 10 ч, охлаждение до 400 °C с печью, затем на воздухе. Далее кованую заготовку диаметром 120 мм резали на мерные длины ((1200–1500) мм) и обтачивали на диаметр 105 мм.

После проведения контроля в объеме: химический состав, макроструктура, механические свойства при температурах 20 °C и 550 °C, ударная вязкость, и неметаллические включения, – трубная заготовка передавалась на ООО «Киберсталь».

Прокатку передельных горячедеформированных труб размером 102×12 мм проводили на стане ТПА 140 со следующими параметрами:

- температура центра во втором сварочном окне 1135 °C
- температура прошивки (1170 ± 5) °C

- диаметр валков прошивного стана 730 мм;
- угол наклона валков прошивного стана 10°;
- диаметр оправок прошивного стана 76 мм;
- частота вращения ротора двигателя валков прошивного стана (160 ± 5) об/мин;
- температура редуцирования (930–950) °С.

После обточки и расточки предельная заготовка размером 100 × 10,5 мм передавалась на прокатку. Изготовление труб выполнялось по следующему маршруту:

- 1) размер 76 × 8,1 мм, стан ХПТ 75, термообработка;
- 2) размер 57 × 5,6 мм, стан ХПТ 55, термообработка;
- 3) размер 38 × 3,8 мм, стан ХПТ 55, термообработка;
- 4) размер $18,3 \times 2,9$ мм, стан ХПТ 32, термообработка;
- 5) размер 16,2×2,25 мм, стан –ХПТР 15–30.

Для снятия напряжений после обточки и расточки, заготовка (передельные трубы) перед прокатом, была подвергнута термообработке в электрической проходной роликовой печи типа ОКБ 4121 по режиму: температура печи по зонам: І – 750 °C, ІІ – ІV – 750 °C, скорость движения труб в печи 0,15–0,20 м/мин, охлаждение на воздухе.

Теплая прокатка на ХПТ проходила удовлетворительно без осложнений, без растрескивания концов, без налипания на инструмент. Заготовку подогревали в индукторе в интервале (80–90) °C. Температура в очаге деформации находилась в пределах (170–210) °C. Прокат вели из осветленной заготовки. Линейное смещение составило (35–37) мм (первый прокат), 25 мм (второй прокат) и 20 мм при прокате на размер 38 × 3,8 мм и 18,3 × 2,9 мм.

Режим термической обработки труб готового размера был разработан исходя из условий обеспечения температуры металла 1050 °C при закалке и 750 °C при отпуске.

Для достижения максимальной продолжительности отпуска была установлена минимальная скорость движения труб в печи, в результате выдержка при температуре отпуска составила 3 ч, что, однако, недостаточно для стали марки 07Х12НМФБ. Для снижения прочностных характеристик и повышения технологичности труб при вальцовке и прочих технологических операциях был проведен дополнительный отпуск по аналогичному режиму, в результате чего суммарная продолжительность отпуска составила 6 ч.

Результаты механических свойств труб после отпуска различной продолжительности, приведенные в таблице 5.12, показали целесообразность проведения дополнительного отпуска, поскольку осталась необходимость снижения прочностных характеристик.

С целью оценки возможности ускорения процессов отпуска металла труб за счет повышения температуры печи до (760 ± 10) °C была проведена дополнительная термическая обработка фрагментов труб в лабораторных печах по режимам:

– отпуск при температуре (750 \pm 5) °С, выдержка 3 ч, охлаждение на воздухе;

– отпуск при температуре (765 ± 5) °C, выдержка 3 ч, охлаждение на воздухе (температура отпуска (765 ± 5) °C установлена исходя из необходимости имитации максимально возможной температуры в проходной печи с учетом допустимого перепада температур ± 10 °C).

Анализ результатов испытаний труб (таблица 5.12), прошедших второй дополнительный отпуск показал, что повышение температуры отпуска до (765 ± 5) °C привело к незначительному росту прочностных свойств при комнатной температуре, что, по-видимому, связано с появлением в струкутре мартенсита в результате нагрева выше температуры A_{c1} .

В ходе анализа механических свойств после термической обработки в проходной и лабораторной печах установлен следующий режим окончательной термической обработки:

- закалка: I − 1080 °C, II − 1060 °C, III−1040 °C;

– отпуск 750 °C – выдержка не менее 9 ч (достигается за счет трех проходов в печи).

Таблица 5.12 –	Результаты	механических	испытаний	труб	на	различных	стадиях
изготовления							

Размер труб,	Режим термообработки	Режим термообработки Механические свойств					
ММ		$T_{\mu c \Pi} = 20 \ ^{\circ}C \qquad T_{\mu c \Pi} = 55$					°C
		σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ _{5,} %	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ _{5,} %
18,3×2,9	по режиму	647	392	33–	-	-	-
(пром.)	I – 750 °C, II–IV – 730 °C	666	412	35			
16×2	закалка: I – 1080 °С,	789	666	20,5	617	353	18
(гот.)	II – 1060 °C, III – 1040 °C	809	691	22,5	657	343	15
	отпуск 750 °С – выдержка 3 ч						
16×2	закалка: I – 1080 °С,	818	666	24,5	647	397	17
(гот.)	тот.) II – 1060 °С, III – 1040 °С				657	421	17,5
	отпуск 750 °С – выдержка 6 ч						
16×2	закалка: I – 1080 °С,	715	534	24,5	-	-	-
(гот.)	II – 1060°C, III – 1040 °C	701	524	25			
	отпуск 750 °С – выдержка 6 ч +						
16×2	закалка: I – 1080 °С.	715	519	25	_	_	_
(гот.)	II – 1060 °C, III – 1040 °C	760	559	28.5			
	отпуск 750 °С – выдержка 6 ч +			- 9 -			
	отпуск 765 °С – выдержка 3 ч						
	лабораторная печь						
16×2	закалка: I – 1080 °С,	725	568	25	593	338	20
(гот.)	II – 1060°C, III – 1040 °C	725	573	25	559	377	20
	отпуск 750 °С – выдержка 6 ч						
	+ 3 4						

Для удаления окалины с труб готовых размеров была предложена комбинированная технология, основанная на предварительном подтравливании термообработанных труб в растворах неорганических кислот с последующей механической очисткой. Подтравливание труб проводили в сернокислом и азотнокислом растворах с промежуточной и окончательной промывкой холодной водой.

Электрохимическое полирование внутренней поверхности труб производилось в соответствии с технологической инструкцией завода.

Шероховатость внутренней поверхности составила – (0,84–1,13) мкм, наружной – (1,15–1,50) мкм.

В результате проведенной работу была освоена технология и изготовлена промышленная партия труб из стали марки 07Х12НМФБ размером 16×2,0 мм длиной от 19 до 19,5 м.

5.4.6 Разработка технологии штамповки крышки парогенератора

Крышка парогенератора РУ БН-1200М представляет собой полусферу толщиной 180 мм, для изготовления которой требуется отработка технологии 07Х12НМФБ. штамповки стали марки Работа выполнялась на ПАО обладающим прессовым «Уралхиммаш» предприятии необходимым оборудованием и оснасткой, обеспечивающей получение полусферы с размерами близкими к требуемым.

На основании проведенных ранее исследований и опыта ковки заготовок из стали марки 07X12HMФБ были разработаны следующие рекомендации к технологическому процессу штамповки модели крышки ПГ:

– температура посадки в печь заготовки перед штамповкой не должна превышать 650 °C, скорость нагрева до температуры штамповки не более 70 °C/ч.

 время выдержки при температуре штамповки из расчета 2,2 мин на 1 мм сечения.

 после штамповки передать изделие на термическую обработку не позднее чем через 3 ч.

 время между первым и вторым переходом штамповки не должно превышать 3 ч.

В результате длительной выдержки при температуре 1100 °C в процессе нагрева под штамповку, происходит рост аустенитного зерна, при этом рекристаллизация структуры стали после штамповки не происходит из-за незначительного уровня деформации. Крупное первичное аустенитное зерно влияет на структуру мартенсита и может приводить к снижению ударной вязкости

стали [115, 116]. Существует возможность измельчения структуры стали в результате формирования аустенитного зерна в процессе нагрева под закалку металла с равновесной структурой, полученной в результате диффузионного распада аустенита.

Распад аустенита по диффузионному механизму ($A \to \Phi + K$) для стали 07Х12НМФБ согласно рисунку 5.35 происходит в температурном марки диапазоне (600-700) °С. Для выбора оптимальной температуры изотермической выдержки заготовок из стали марки 07X12HMФБ выполнена выдержка образцов длительностью 70 ч в диапазоне температур от 600 °C до 700 °C на дилатометре. Кривые охлаждения после изотермической выдержки, представленные на рисунке 5.36, свидетельствуют о наличии мартенситного превращения для всех температур выдержки, что не должно наблюдаться при диффузионном распаде аустенита. Однако, после изотермической выдержки при температуре 650 °С пик превращения выражен, свидетельствует мартенситного наименее что 0 максимальной степени распада аустенита по диффузионному механизму.



Рисунок 5.36 – Дилатометрические кривые охлаждения стали марки 07X12HMФБ (плавка 187630) после изотермической выдержки.

Таким образом, для стали марки 07Х12НМФБ после штамповки был рекомендован изотермический отжиг по режиму:

- температура посадки в печь не выше 300 °C;
- нагрев до температуры (1050 ± 10) °C, время выдержки 7,0 ч;
- охлаждение со скоростью (40-50) °С/ч до 650 °С;
- выдержка при температуре (650 ± 10) °C, время выдержки 70,0 ч;
- охлаждение на воздухе;

После проведения изотермического отжига проводится окончательная термическая обработка по стандартному режиму: закалка 1050 °C с последующим отпуском 750 °C.

Ультразвуковой контроль модели крышки ПГ, выполненный после окончательной термической обработки, не зафиксировал недопустимых дефектов в металле.

5.5 Выводы по главе 5

При выполнении работ по разработке технологии изготовления заготовок из стали марки 07Х12НМФБ и их промышленного освоения в сортаменте, необходимом для корпусного парогенератора РУ с натриевым теплоносителем установлено:

1. Основным фактором, влияющим на технологичность стали марки 07Х12НМФБ при горячей пластической деформации, является содержание δ-феррита в структуре заготовки в процессе передела. Этот фактор также оказывает влияние на ударную вязкость и механические свойства стали.

2. Минимизация или полное исключение δ-феррита достигается регулированием химического состава (соотношением аустенито- и ферритостабилизирующих элементов) и ограничением температуры нагрева под горячую пластическую деформацию.

3. Введение в качестве дополнительного требования к химическому составу стали марки 07Х12НМФБ ограничения по значению $Cr_{_{3KB}}/Ni_{_{3KB}} \leq 3,1$, наряду с

ограничением максимальной температуры нагрева 1150 °C позволяет обеспечить возможность бездефектного проведения горячей пластической обработки стали марки 07Х12НМФБ. При этом с целью растворения δ-феррита, выдержка при нагреве под горячую деформацию должная быть не менее 1 ч после прогрева заготовки (слитка).

1050 °C обеспечивает 4. Температура нагрева под закалку удовлетворительный уровень сопротивления стали хрупкому разрушению (KCV) и прочностных свойств. Снижение этой температуры приводит к падению уровня прочности, повышение – К уменьшению значений ударной вязкости. Длительность выдержки при нагреве под закалку должна быть не менее 1 ч.

5. Закалка в воду, приводит к повышению прочности стали с одновременным снижением сопротивления хрупкому разрушению. Выбор среды охлаждения определяется сечением заготовок, при толщине менее 16 мм охлаждение на воздухе является более целесообразным.

6. В результате отпуска стали марки 07Х12НМФБ при температурах (700– 750) °С длительностью до 8 ч после закалки происходит резкое охрупчивание материала, связанное с выделением частиц легированного цементита. Увеличение продолжительности отпуска приводит к растворению этих частиц. Во избежание охрупчивания стали длительность отпуска должна быть не менее 10 ч. Температура отпуска 750 °С обеспечивает максимальный уровень сопротивления стали хрупкому разрушению (КСV) при сохранении высокого уровня прочностных свойств.

7. С целью снижения вероятности образования подповерхностных трещин, приводящих к разрушению заготовок в процессе ковки, разливку крупных слитков рекомендуется выполнять сверху с отливкой сифонным способом.

Технология 07Х12НМФБ изготовления заготовок ИЗ стали марки апробирована на различных предприятиях в ходе промышленного освоения требуемого изготовления парогенератора сортамента. Основным для предприятием по изготовлению заготовок из стали марки 07Х12НМФБ выбран Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь». Предприятие располагает современным сталеплавильным оборудованием, достаточно мощным прессовым (3 200, 6 000 И 12 000 тс) и имеет доступ к прокатному стану 5000 ПАО «Северсталь». На этом предприятии было освоено получение стали в сталеплавильной печи последующим рафинированием дуговой с И вакуумированием металла на УВРВ и отливкой слитков массой до ~37 т, ковка заготовок сечением до 700 мм и массой до ~13 т, прокатка листовых заготовок в толщинах от 16 мм до 180 мм. Кроме того, выплавка стали в вакуумноиндукционной печи была освоена на ПАО «Челябинский металлургический комбинат», с последующим изготовлением кованых на молотах трубной заготовки, сутунки, и в ДСП печи с внепечной обработкой на ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» с последующей ковкой заготовок и их сверлением для получения труб размером 436 × 50 × 3500 мм.

Изготовление бесшовной холоднокатаной трубы диаметром 16,0 мм с толщиной стенки 2,0 мм для трубного пучка парогенератора освоено на ООО 105 мм «Киберсталь» ИЗ трубной заготовки диаметром поставки ПАО «Челябинский металлургический комбинат». Изготовление бесшовных горячепрессованных труб наружным диаметром 436 мм, толщиной стенки 50 мм освоено на АО «Челябинский трубопрокатный завод» из трубной заготовки диаметром 610 мм, длинной 1640 мм, изготовленной Филиалом АО «АЭМтехнологии» «АЭМ-Спецсталь».

Холоднокатаные и горячекатаные листы в толщинах от 1 до 8 мм изготовлены на ПАО «Ашинский метзавод» из сутунки поставки ПАО «Челябинский металлургический комбинат».

Технология штамповки стали марки 07Х12НМФБ отработана на ПАО «Уралхиммаш» при изготовлении модели крышки парогенератора РУ БН-1200М – полусферы диаметром 2000 мм, толщиной 180 мм и высотой 1170 мм.

На основании результатов выполненной исследовательской работы и изготовления заготовок из стали марки 07Х12НМФБ в условиях промышленного производства разработана и оформлена технологическая инструкция

АЕИШ.25221.00045 «Горячая пластическая обработка и термическая обработка основного металла и сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ».

По результатам изготовления заготовок из стали марки 07X12HMФБ в условиях промышленного производства разработаны и оформлены технические условия:

 ТУ 0912-047-07516250-2016 «Заготовки из стали марок 07Х12НМФБ и 07Х12НМФБ-Ш»;

ТУ 0981-056-07516250-2016 «Листовые заготовки из стали марок
07Х12НМФБ и 07Х12НМФБ-Ш»;

ТУ 24.10.33-280-07516250-2023 «Прокат толстолистовой из стали марки 07Х12НМФБ»;

- ТУ 1308-173-07516250-2016 «Трубы бесшовные холоднодеформированные из стали марки 07Х12НМФБ»;

– ТУ 24.20.13-269-07516250-2022 «Трубы бесшовные горячедеформированные из стали марки 07Х12НМФБ»;

– ТУ 24.10.22-279-07516250-2023 «Заготовка кованая прямоугольная (сляб) из стали марки 07Х12НМФБ»;

– ТУ 24.10.22-273-07516250-2023 «Заготовка трубная из стали марки 07Х12НМФБ. Опытная партия».

Таким образом, проведенные исследования, направленные на разработку технологии изготовления стали марки 07Х12НМФБ, позволили выполнить промышленное освоение и изготовить опытные партии требуемого для парогенератора РУ БН-1200М сортамента заготовок, с последующим оформлением технической и технологической документации.

Глава 6 Оценка работоспособности новой марки стали

Для применения конструкционного материала в составе парогенератора РУ с натриевым теплоносителем требуется проведение широкого спектра исследовательских работ, направленных на исследование поведения материала в условиях эксплуатации ПГ, включая аварийные режимы, а также получение требуемых для обоснования конструктивных узлов и оборудования в целом характеристик.

В первую очередь должны быть получены значения кратковременных механических свойств при растяжении, значения длительной прочности, сопротивления хрупкому разрушению и коррозионной стойкости в рабочих средах. Причем значения механических свойств должны быть получены не только в исходном состоянии, но и с учетом влияния эксплуатационных факторов – теплового старения, контакта с теплоносителем (водной средой, натрием).

6.1 Материалы, используемые при обосновании работоспособности новой марки стали

Для обоснования работоспособности стали марки 07X12HMФБ в условиях эксплуатации парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем использовался металл промышленного выплавки:

- ПАО «Челябинский металлургический комбинат» г. Челябинск в вакуумно-индукционной печи ИСВ-1,0-ПИ отлит в тигле емкостью до 0,75 т;
- Филиал «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» г. Колпино. Санкт-Петербург в дуговой сталеплавильной печи ДСП-50 с последующим рафинированием и вакуумированием металла на установке внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ);

- Филиал «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» электрошлаковый переплав (ЭШП) на установке ОКБ-1111 в кристаллизаторе диаметром 1100 мм литого электрода со средним диаметром 850 мм, выплавленного в ДСП-50 с последующим рафинированием и вакуумированием металла на УВРВ;
- Филиал «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» в дуговой сталеплавильной печи ДСП-120 с последующим рафинированием и вакуумированием металла на УВРВ.

Химический состав исследованных заготовок стали марки 07Х12НМФБ приведен в таблице 6.1. Сталь исследована в широком сортаменте полуфабрикатов, представленном в таблице 6.2.

Плавка		Содержание химических элементов, мас. %												
	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	Р	Ν	Al	B*	
5B8948	0,061	0,07	0,74	12,54	1,25	0,95	0,14	0,12	0,008	0,006	0,061	0,06	0,005	
186588	0,05	0,12	0,73	12,40	0,96	0,95	0,12	0,20	0,004	0,009	0,060	0,05	0,005	
186588 -10259	0,05	0,17	0,72	12,30	0,97	0,97	0,13	0,20	0,002	0,010	0,60	0,020	0,005	
187630	0,08	0,29	0,70	12,10	1,06	0,94	0,11	0,20	0,003	0,013	0,059	0,029	0,003	
5B0960	0,09	0,30	0,71	12,12	1,07	0,88	0,10	0,24	0,004	0,012	0,060	0,03	0,005	
5B1068	0,08	0,28	0,69	11,59	0,98	0,89	0,11	0,21	0,004	0,011	0,042	0,04	0,005	
5B1067	0,08	0,27	0,71	11,9	0,98	0,89	0,11	0,20	0,002	0,012	0,043	0,04	0,005	
5B0961	0,06	0,30	0,53	12,3	1,09	0,84	0,10	0,22	0,003	0,012	0,054	0,01	0,005	
* по рас	чету													

Таблица 6.1 – Химический состав стали марки 07Х12НМФБ

N⁰	Сортамент	Плавка	Изготовитель
п/п			
1	Трубная заготовка диаметром	5B8948	ОАО «Челябинский
	105 мм		металлургический
			комбинат»
2	Листовые заготовки толщиной	186588	«АЭМ-Спецсталь»
	20 мм и 40 мм		
3	Диск: диаметр1730, высота	186588-10259	«АЭМ-Спецсталь»
	200 мм		
4	Диск: диаметр1730, высота	187630	«АЭМ-Спецсталь»
	440 мм		
5	Листовые заготовки толщиной	187630	«АЭМ-Спецсталь»
	16 мм и 150 мм		
6	Обечайка: наружный диаметр	187630	«АЭМ-Спецсталь»
	1730 мм, внутренний диаметр		
	1265 мм, высота 810 мм		
7	Лист толщиной 3 мм	5B0960, 5B1068	ПАО «Ашинский
			метзавод»
8	Лист толщиной 8 мм	5B1067	ПАО «Ашинский
			метзавод»
9	Вал диаметром 230 мм	187630	«АЭМ-Спецсталь»

Таблица 6.2 – Перечень исследованных заготовок

Для изготовления исследованных сварных соединений использовалась сварочная проволока марки Св-10Х12НМФТ, поставляемая АО «Металлургический завод «Электросталь». Химический состав сварочной проволоки приведен в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Химический состав сварочной проволоки марки Св-10Х12НМФТ.

Содержание химических элементов, мас. %										
C Si Mn Cr Ni Mo V N S P Ti									Ti	
0,12	0,22	0,91	12,06	0,88	0,65	0,16	0,07	0,006	0,004	0,07

6.2 Механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при растяжении

Механические свойства стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии определялись в диапазоне температур от 20 °C до 600 °C на листовых заготовках

в толщинах от 3 мм до 150 мм, кованых заготовках сечением до 440 мм и холоднокатаных трубах диаметром 16 мм, толщиной стенки 2,0 мм. Результаты испытаний и определения гарантированных и средних свойств приведены на рисунках 6.1 – 6.8, свойства сгруппированы по видам заготовок. Гарантированные и средние значения механических свойств определены по результатам статистической обработки данных испытаний с вероятностью P=0,95 и 0,5, соответственно.



Рисунок 6.1 – Временное сопротивление стали марки 07Х12НМФБ (трубы, листы) в зависимости от температуры испытаний







Рисунок 6.3 – Относительное удлинение стали марки 07Х12НМФБ (трубы, листы) в зависимости от температуры испытаний



Рисунок 6.4 – Относительное сужение стали марки 07Х12НМФБ (трубы, листы) в зависимости от температуры испытаний



Рисунок 6.5 – Временное сопротивление стали марки 07Х12НМФБ (поковки) в зависимости от температуры испытаний

209







Рисунок 6.7 – Относительное удлинение стали марки 07Х12НМФБ (поковки) в зависимости от температуры испытаний



Рисунок 6.8 – Относительное сужение стали марки 07Х12НМФБ (поковки) в зависимости от температуры испытаний

С ростом температуры наблюдается снижение прочности и пластичности стали марки 07X12HMФБ, при этом пластичности до температуры (350–400) °C с последующим увеличением, интенсивность которого возрастает от 500 °C, при этой же температуре скорость падения прочности увеличивается. Вероятно, что несмотря на большую скорость нагружения при одноосном растяжении, для стали марки 07X12HMФБ при температуре 500 °C начинают проявляться механизмы деформации, связанные с процессами ползучести.

Сопоставление полученных значений гарантированных свойств стали марки 07X12HMФБ и стали Z10 CDVNb 9.1 [23], свойства которой использовались для выбора геометрических размеров конструкции ПГ на этапе эскизного проекта, показало, что разработанная сталь характеризуется более высоким временным сопротивлением разрыва и пределом текучести.

6.3 Длительная прочность стали марки 07X12HMФБ

Сталь марки 07Х12НМФБ является жаропрочным материалом, В соответствии с пунктом 12 Приложения N 2 НП-89-15 [130], а также пунктом 3.3 подпунктом 4 ПНАЭ Г-7-002-86 [27] сведения по длительной прочности, пластичности и ползучести приводятся при температуре экспликации свыше 450 °С (T_n). При этом характеристики жаропрочности должны быть представлены при температурах от T_n до T_{max} (максимальная температура эксплуатации), а также температурах $(T_{max} + 25)$ °С и $(T_{max} + 50)$ °C. С целью обоснования при температуры начала ползучести нижняя граница температуры испытаний установлена 425 °C. Допустимая температура применения хромистой стали мартенситного класса составляет (600-620) °С [20, 54, 55, 56, 57], с учетом значения T_{max} равного 600 °C, испытания при температуре (T_{max} + 50) °C лишены смысла. Таким образом, испытания на длительную прочность проводились в диапазоне температур от 425 °C до 625 °C.

6.3.1 Длительная прочность стали марки 07X12HMФБ

Результаты длительных испытаний стали марки 07Х12НМФБ, представленные на рисунках 6.9-6.14, показывают, что значения длительной разработанной находится требуемого прочности стали выше уровня, соответствующего Z10 CDVNb 9.1 [23], минимальным значениям стали используемым АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС» для обоснования конструкции парогенератора на этапе эскизного проекта. Анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением температуры испытаний изменяется наклон кривых длительной прочности. При температуре 425 °C сталь марки 07Х12НМФБ демонстрирует высокий уровень длительной прочности, при уровне нагружения, близком к пределу текучести, материал демонстрирует высокое сопротивление ползучести, время до разрушения испытанных образцов составляет ~10 тыс. ч. Очевидно, что испытания на длительную прочность при более низких значениях

температуры лишены смысла, то есть температура 425 °С может быть принята в качестве температуры начала ползучести (*T_n*) стали марки 07Х12НМФБ.



Время до разрушения, ч

Рисунок 6.9 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 425 °C.



Рисунок 6.10 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 450 °С.



Рисунок 6.11 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 500 °С.



Рисунок 6.12 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 550 °С.



Время до разрушения, ч

Рисунок 6.13 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 600 °С.



Рисунок 6.14 – Длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 625 °С.

При температуре испытаний 600 °С наблюдается излом кривой длительной прочности (средние значения) при времени до разрушения ~5000 ч, что может быть связано либо с изменением механизма разрушения стали с зависимости от уровня приложенного напряжения, либо с существенным изменением свойств материала, произошедшим как следствие фазовых превращений в процессе термического старения. Наклон кривой длительной прочности при температуре 625 °С аналогичен правой части кривой при 600 °С, что также свидетельствует об изменение свойств стали в результате эволюции ее структуры, так при повышении температуры скорость данного процесса существенно интенсифицируется.

Таким образом, длительная прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 600 °C и выше имеет тенденцию к резкому снижению, что необходимо учитывать при оценке возможности ее применения, при этом в температурных условиях эксплуатации парогенератора материал демонстрирует удовлетворительную стабильность свойств. Обращает на себя внимание большой разброс значений длительной прочности материала различного сортамента одной плавки, что подтверждает большое влияние условий термодеформационного воздействия при металлургическом переделе заготовок на свойства мартенситной стали.

6.3.2 Исследование снижения длительной прочности сварных соединений

В рамках аттестации новой марки стали испытаниям на длительную прочность должен подвергаться не только основной металл, но и сварные соединения, в связи с возможным, согласно [71, 131], снижением длительной прочности последних.

Для сварки стали марки 07Х12НМФБ специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» разработаны сварочная проволока марки Св-10Х12НМФТ и электроды на ее основе марки ЭМ-99. Освоены технологии автоматической сварки под флюсом, ручной дуговой сварки покрытыми
электродами, аргонодуговой сварки. В результате испытаний на длительную прочность (рисунок 6.15) установлено, что жаропрочность сварных соединений уступает жаропрочности основного металла.



Время до разрушения, ч

Рисунок 6.15 – Длительная прочность основного металла (○) и сварных соединений (□) при температуре 550 °С. Линией обозначены гарантированные значения.

прочности Исследования причин длительной сварного снижения соединения проводились на образцах из листового проката стали марки 07Х12НМФБ толщиной 40 мм (плавка 186588). Сварные пробы изготовлены методом автоматической дуговой сварки под флюсом с «V»-образной разделкой кромок. Угол разделки – 30°. Заполнение разделки производилось проволокой марки Св-10Х12НМФТ диаметром 4 мм. Для обеспечения защиты металла шва применялся плавленый флюс марки ФЦ-19. Химический состав основного таблицах сварочной проволоки представлены в 6.1 И 6.3. металла И соответственно.

Сварка производилась с предварительным и сопутствующим подогревом до (150–180) °С по режиму: сила тока (350 – 400) А, напряжение на дуге (28–30) В, скорость сварки (45–50) см/мин. Послесварочный отпуск проводился при температуре 740 °С, длительность 20 ч. Схема вырезки образцов для испытаний на длительную прочность из сварной пробы представлена на рисунке 6.16.



Рисунок 6.16 – Схема вырезки образцов из сварного соединения для испытаний на длительную прочность.

Визуальный осмотр и металлографический анализ показали, что на всех разорвавшихся образцах из сварных соединений разрушение локализуется на расстоянии (1,5–2,2) мм от границы сплавления и сопровождается интенсивной пластической деформацией (рисунки 6.17, 6.18).



Рисунок 6.17 – Общий вид зоны локализации пластической деформации во фрагменте образца после испытаний на длительную прочность.



Рисунок 6.18 – Зона пластической деформации симметричная относительно сварного шва месту разрушения.

Для установления причин локализации деформации был проведен анализ микротвердости по сечению образца в продольном направлении, включая сварной шов, зону термического влияния (ЗТВ) и основной металл. Измерение микротвердости ЗТВ проводилось на противоположной стороне от места разрушения, которая идентична зоне, по которой произошло разрушение, ввиду симметричности разделки под сварку. Значения микротвердости в зоне термического влияния (рисунок 6.19) находятся значительно ниже уровня микротвердости основного металла и металла шва.



Расстояние от линии сплавления, мкм

Разупрочнение металла ЗТВ связано со структурными превращениями в условиях термического цикла сварки и последующего послесварочного отпуска. В ходе металлографического анализа структуры стали марки 07X12HMФБ в исходном состоянии и в зоне разупрочнения изменения в материале были выявлены (рисунок 6.20). Структура стали марки 07Х12НМФБ как в исходном состоянии, так и в ЗТВ представляет собой отпущенный мартенсит и отдельные зерна феррита. Однако, структура отпущенного мартенсита в ЗТВ существенно грубее, больше доля феррита, его зерна более четко проявляются, и при этом, судя по осветлению центральных областей, свободны от карбидной фазы. Подобная наблюдалась В работе [132] для 13ХФА картина стали марки после кратковременной выдержки в межкритическом интервале и связывалась с недостаточным для перераспределения углерода временем. В работе [133] отмечено существенное влияние на структуру и свойства стали повторной закалки

Рисунок 6.19 – Распределение микротвердости в сварном соединении.

от низких температур (при температуре незначительно выше A_{C3}), одной из причин которого явилось неполное растворение специальных карбидов. Наблюдаемые в ЗТВ структурные изменения стали марки 07Х12НМФБ могут иметь такую же природу.



Рисунок 6.20 – Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии и в зоне термического влияния на участке разупрочнения: а, б – основной металл; в, г – зона разупрочнения.

В результате исследования стали марки 07Х12НМФБ с помощью растровой сканирующей электронной микроскопии отличий в структуре металла 3ТВ от исходного состояния не было обнаружено.

Для более детального выявления особенностей структуры зоны разупрочнения потребовалось проведение анализа тонкой структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для такого исследования структура, аналогичная образовавшейся в зоне термического влияния, была получена на образцах-имитаторах, при изготовлении которых моделировались температурновременные условия формирования различных областей ЗТВ. Исследование структуры и свойств отдельных областей ЗТВ сварного соединения на образцах имитаторах является широко распространенным приемом, связанным с невозможностью исследовать эти области в реальных сварных соединениях вследствие их относительно малых размеров. Для имитации ЗТВ применяется высокоскоростной закалочно-деформационный дилатометр либо, как в работе [134], пластометр Gleeble.

На рисунке 5.5 представлена диаграмма состояния Fe-Cr при содержании углерода 0,1 мас. %. Сталь марки 07Х12НМФБ при нагреве претерпевает полиморфные фазовые превращения при температурах 774 °C и 861 °C, соответствующих критическим точкам A_{c1} и A_{c3}, соответственно. Температура отпуска стали марки 07Х12НМФБ лежит под критической точкой A_{c1}, суммарная выдержка образцов (отпуск после закалки, послесварочный отпуск) составляет 30 ч, что вполне достаточно для получения равновесной структуры. Таким образом, наблюдаемое снижение микротвердости связано с нагревом материала в зоне термического влияния выше точки A_{c1}.

В связи с тем, что температура полиморфных превращений зависит от скорости нагрева, в условиях сварки она будет отличаться от равновесной. На рисунке 6.21 представлены результаты измерения значений температур критических точек A_{c1} и A_{c3} с использованием дилатометра в диапазоне скоростей нагрева от 5 до 300 °C/с. Результаты измерений показывают, что при скоростях нагрева более 200 °C/с значения критических точек фазовых превращений слабо зависят от скорости нагрева, с учетом погрешности методики измерения ±10 °C.



Рисунок 6.21 – Зависимость температуры фазовых превращений A_{c1} (1) и A_{c3} (2) от скорости нагрева.

По результатам экспериментальных исследований термических циклов в рассматриваемых областях зоны термического влияния при автоматической сварке под флюсом скорость нагрева соответствует значениям 200 °C/с и выше, для моделирования термического цикла сварки в различных точках 3TB принята скорость нагрева 200 °C/с. При этом очевидно, что снижение микротвердости стали марки 07X12HMФБ произошло при нагреве выше температуры 890 °C (выше точки A_{c1}).

Моделирование структуры, соответствующей различным областям зоны термического влияния, проведено в диапазоне температур от 780 °C до 1386 °C. На рисунке 6.22 представлена зависимость микротвердости образцов имитаторов от температуры нагрева, которая качественно совпадает с полученной при измерении микротвердости в 3TB сварного образца (рисунок 6.19). Эти данные показывают, что снижение свойств наблюдается в областях 3TB, претерпевавших нагрев до температур, находящихся в межкритическом интервале (выше A_{c1} и

ниже A_{c3}). Анализ структуры методом просвечивающей электронной микроскопии выполнен на фольгах, полученных из образца с минимальными значениями микротвердости (после нагрева до 995 °C); принято, что структура этого образца аналогична структуре участка разупрочнения зоны термического влияния. Кроме того исследована структура стали в исходном состоянии.



Рисунок 6.22 – Зависимость микротвердости образцов имитаторов от температуры нагрева.

Структура стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии (после термической обработки) состоит из отпущенного реечного мартенсита и гранулярного бейнита (рисунок 6.23), с преобладанием последнего.



Рисунок 6.23 – Структура стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии: а – гранулярный бейнит; б – реечный мартенсит.

Гранулярный бейнит представляет собой зерна размером (4–5) мкм, разделенные на фрагменты размером (0,5–1,5) мкм. Плотность дислокаций в гранулярном бейните около 0,8×10¹⁴ м⁻², при этом существуют фрагменты, полностью свободные от дислокаций (рисунок 6.23 а), что свидетельствует о полигонизации дислокационной структуры.

Реечный мартенсит представляет собой ряды реек (пакеты). Средняя ширина реек в пакетах около 0,35 мкм. Плотность дислокаций в среднем $1,2 \times 10^{14}$ м⁻², что выше, чем в гранулярном бейните. В отдельно взятых рейках плотность дислокаций значительно ниже, чем в соседних, что свидетельствует о процессах перераспределения дислокаций, характерных для полигонизации при высоком отпуске.

По границам реек в реечном мартенсите (рисунок 6.24 а) и фрагментов в гранулярном бейните (рисунок 6.24 б, в) обнаружены карбидные частицы. Средний размер частиц в бейните несколько превышает размер карбидов в мартенсите: 150 нм и 120 нм, соответственно.



Рисунок 6.24 – Карбидные частицы в стали марки 07Х12НМФБ (исходное состояние) по границам реек мартенсита (а) и по границам зерен глобулярного бейнита (б – светлопольное изображение; в – темнопольное изображение). Цифрами обозначены карбидные частицы.

Проведенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии локальный микроанализ элементного состава частиц и кристаллогеометрическая идентификация фазы методом одиночных рефлексов позволяет предположить, что обнаруженные частицы являются легированными карбидами хрома типа $M_{23}C_6$.

После нагрева до температуры 995 °C с последующим охлаждением со скоростью 20 °C/с без наложения послесварочного отпуска структура стали марки 07Х12НМФБ состоит преимущественно из реечного мартенсита (рисунок 6.25 а, б) с небольшой долей гранулярного бейнита (рисунок 6.25 в). Кроме этих компонент в структуре встречается около 5 % первичной структуры, сохранившейся после быстрого нагрева до 995 °C.



Рисунок 6.25 – Структура стали марки 07Х12НМФБ после моделирования 3ТВ (нагрев до 995 °C со скоростью 200 °C/с, охлаждение со скоростью 20 °C/с): а, б – реечный мартенсит; в – гранулярный бейнит; г – карбидные частицы (1, 2).

Ширина реек в мартенсите около 0,19 мкм, плотность дислокаций 2,3×10¹⁴ м⁻². Размер фрагментов в гранулярном бейните около 0,5 мкм, а плотность дислокаций приблизительно такая же, как в реечном мартенсите – 2,7×10¹⁴ м⁻². Оставшиеся участки первичной структуры представляют собой области гранулярного бейнита, где плотность дислокаций составляет около 1,1×10¹⁴ м⁻², либо участки альфа-фазы размером около 0,2 мкм почти круглой формы, где дислокации практически отсутствуют. Наличие первичной структуры свидетельствует о том, что нагрев не превышал точку A_{c3} .

В реечном мартенсите и гранулярном бейните обнаружены карбидные частицы (рисунок 6.25 г), средний размер которых около 99 нм. По характеру расположения частиц (как на границах, так и внутри реек), равно как и по их элементному составу, можно утверждать, что они являются первичными карбидами хрома, не растворившимися после нагрева до 995 °C.

Тонкая структура стали 07Х12НМФБ в образце после нагрева до температуры 995 °C с последующим охлаждением со скоростью 20 °C/с и отпуском при температуре 740 °C в течение 10 ч состоит преимущественно из крупных зерен (рисунок 6.26 а). Эта компонента представляет из себя зерна α -фазы размером более 10 мкм, в связи с чем получить изображение целого зерна и оценить его размеры с помощью просвечивающего электронного микроскопа представляется затруднительным. Плотность дислокаций внутри этих зерен около 0.15×10^{14} м⁻².

Другой структурной компонентой, содержание которой составляет около 20 %, является гранулярный бейнит (рисунок 6.26 б). Области бейнита разделены на фрагменты размером от 0,4 мкм до 1,1 мкм (средний размер 0,8 мкм). Плотность дислокаций в гранулярном бейните примерно 1,1×10¹⁴ м⁻².

В структуре содержится около 10 % мартенситно-бейнитных островков, расположенных по границам зерен α-фазы. Размер самих островков около 2 мкм. Внутренняя структура островков представляет собой реечный мартенсит (рисунок 6.26 в) с шириной реек (0,1–0,2) мкм и плотностью дислокаций 4,3×10¹⁴ м⁻². Другая разновидность внутреннего строения островков —

гранулярный бейнит, где целое зерно разделено на фрагменты размером около 0,3 мкм, а плотность дислокаций составляет около 3,5×10¹⁴ м⁻². Следует отметить, что плотность дислокаций в мартенситно-бейнитных островках существенно выше, чем в феррите и отпущенном гранулярном бейните.





В

Рисунок 6.26 – Структура стали марки 07Х12НМФБ после моделирования ЗТВ (нагрев до 995 °C со скоростью 200 °C/с, охлаждение со скоростью 20 °C/с, отпуск 740 °С, 10 ч):

а – зерна α-фазы; б – гранулярный бейнит; в – реечный мартенсит

По границам фрагментов в гранулярном бейните обнаружены карбидные частицы, средний размер которых 110 нм. Проведенный элементный рентгеноспектральный микроанализ позволяет предположить, что эти частицы являются карбидами хрома типа M₂₃C₆.

Внутри зерен феррита также обнаружены карбидные частицы, средний размер которых около 160 нм, что несколько больше среднего размера частиц в бейните. Объемная плотность распределения частиц внутри зерна около 0,16×10²⁰ м⁻³. По элементному составу они аналогичны карбидам, встречающимся в гранулярном бейните, и содержат значительное количество хрома. Характер расположения этих частиц напоминает линии, образованные бывшими границами фрагментов в гранулярном бейните.

Таким образом, на основании сравнительного анализа тонкой структуры стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии и после термического воздействия, моделирующего ЗТВ, установлена следующая причина образования зоны разупрочнения. В результате нагрева до температуры межкритического интервала (A_{c1} – A_{c3}) происходит превращение исходной отпущенной структуры в аустенит, однако данное превращение неполное, о чем свидетельствуют наличие около 5% структуры, аналогичной исходной. В результате последующего охлаждения происходит бездиффузионное полиморфное превращение аустенита в мартенсит, содержание которого достигает 70 %. Этот мартенсит является обедненным легирующими элементами и практически не содержит растворенного углерода, так как в условиях быстрого нагрева и малого времени нахождения материала ЗТВ в межкритическом интервале при сварке карбиды хрома, присутствующие в исходном состоянии, не успевают раствориться в аустените. При последующем отпуске происходит перераспределение дислокаций и растворение межреечных границ в мартенсите, поскольку в обедненном углеродом и легирующими элементами растворе перемещение дислокаций облегчено. В конечном итоге это приводит к распаду обедненного мартенсита до структуры, аналогичной равновесному ферриту, характеризующейся низкой прочностью. При этом расположение карбидов, наследуемых из исходного

состояния, повторяет контуры зерен и фрагментов исходной структуры (рисунок 6.26 а).

В зависимости от расстояния до линии сплавления изменяется температура и, как следствие, степень превращения исходной структуры в аустенит, чем больше в структуре сохраняется исходной составляющей, тем выше значения микротвердости. Значения микротвердости также повышаются при повышении температуры выше критической точки Ac₃, что связано с процессами растворения первичных карбидов.

Таким образом, снижение длительной прочности сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ связано с образованием в процессе термического цикла сварки и последующего послесварочного отпуска разупрочненной прослойки в зоне термического влияния на расстоянии (1,5 – 2,2) мм от линии сплавления, в которой происходит локализация деформации и последующее разрушение.

Уровень разупрочнения зависит от температуры и, как следствие, от расстояния до линии сплавления. При скорости нагрева 200 °C/с максимальное снижение микротвердости наблюдается при температуре около 995 °C, лежащей в температурном интервале между значениями критических точек A_{c1} – A_{c3}.

Снижение жаропрочности сварного соединения вызвано структурными изменениями на участке ЗТВ, термический цикл которого характеризуется высокой скоростью нагрева до температур между значениями $A_{c1} - A_{c3}$ и малой длительностью выдержки. В аустените, образовавшемся на данном участке при сварочном нагреве, не успевают раствориться первичные карбиды, и после охлаждения он превращается в обедненный по углероду и другим легирующим элементам мартенсит, который в процессе проведения послесварочного отпуска распадается до практически равновесного феррита, обладающего низкой прочностью.

Снижение длительной прочности сварных соединений в результате ускоренного разрушения мартенситной стали в условиях ползучести в зоне термического влияния классифицируют как трещинообразование по IV типу [72] и учитывают при прочностных расчетах при помощи понижающего коэффициента [23]. Значение этого коэффициента для сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ, обеспечивающее консервативный подход, принято равным 0,7.

6.4 Сопротивление хрупкому разрушению

В соответствии с ПНАЭ Г 7-002-86 [26] для сосудов давления необходимо проведение расчета на сопротивление разрушению.

Оценка сопротивления разрушению корпуса парогенератора должна проводиться на основе критериев сопротивления хрупкому или вязкому разрушению в зависимости от температуры эксплуатации. Для этого в качестве основной характеристики материала используется температурная зависимость трещиностойкости.

Хрупкое разрушение имеет стохастическую природу и может быть описано с использованием теории наислабейшего звена. Современные исследования показывают, что трещиностойкость в области хрупкого разрушения должна быть построена с учетом масштабного фактора, то есть учитывать длину фронта трещины. Следовательно, температурная зависимость вязкости разрушения должна определяться для некоторой заданной вероятности хрупкого разрушения с учетом размеров испытываемых образцов.

Ниже представлены результаты прямых испытаний на трещиностойкость с определением температурной зависимости, основанной на методе Master Curve [136, 139, 140], с последующим расчетом кривой, отвечающей вероятности Также хрупкого разрушения образца Р_f=0,05. представлены результаты испытаний на ударную вязкость основного металла и металла шва для критической температуры хрупкости сопоставления определения И критериальных значений T_k и T₀.

6.4.1 Критическая температура хрупкости

Критическая температура хрупкости стали марки 07X12HMФБ определялась на заготовках следующего сортамента:

- обечайка, плавка 187630;

- диск диаметром 1730 мм высотой 440 мм, плавка 187630;
- листовой прокат толщиной 8 мм, плавка 5B1067;
- листовой прокат толщиной 16 мм, плавка 187630;
- листовая заготовка толщиной 20 мм, плавка 186588;
- листовой прокат толщиной 150 мм, плавка 187630.

На рисунках 6.27–6.32 приведены результаты испытаний на ударную вязкость КСV. В таблице 6.4 приведены значения критической температуры хрупкости (T_{κ}) заготовок из стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии. Критериальное значение ударной вязкости (КСV) в соответствии с таблицей П2.1 ПНАЭ Г-7-002-86 [27] при температуре T_{κ} составляет 59 Дж/см².



Рисунок 6.27 – Результаты испытаний на ударную вязкость радиальных (а, б) и тангенциальных (в, г) образцов из обечайки стали марки 07Х12НМФБ, плавка 187630: а, в – значения KCV; б, г – вязкая составляющая в изломе.



Рисунок 6.28 – Результаты испытаний на ударную вязкость тангенциальных образцов из диска стали марки 07Х12НМФБ, плавка 187630: а – значения KCV; б – вязкая составляющая в изломе.



Рисунок 6.29 – Результаты испытаний на ударную вязкость листового проката толщиной 8 мм стали марки 07Х12НМФБ, плавка 5В1067: а – значения KCV; б – вязкая составляющая в изломе.



Рисунок 6.30 – Результаты испытаний на ударную вязкость листовой заготовки толщиной 16 мм стали марки 07Х12НМФБ, плавка 187630: а – значения KCV; б – вязкая составляющая в изломе.

234



Рисунок 6.31 – Результаты испытаний на ударную вязкость листовой заготовки толщиной 20 мм стали марки 07Х12НМФБ, плавка 186588: а – значения KCV; б – вязкая составляющая в изломе.

Таблица 6.4 – Критическая температура хрупкости стали марки 07Х12НМФБ

		Ударная вязкость (средние значения)		
Вид полуфабриката	<i>Т</i> _к , °С	направление вырезки	КСV, Дж/см ²	
Обонойка, пларка 187620	50	радиальное	65,7	
Обечанка, плавка 167030		тангенциальное	73,4	
Диск, плавка 187630	40	тангенциальное	61,5	
Листовой прокат толщиной 8 мм, плавка 5B1067	-30	поперечное	68,4	
Листовая заготовка толщиной 16 мм, плавка 187630	-20	поперечное	73,9	
Листовая заготовка толщиной 20 мм, плавка 186588	0	поперечное	134,1	
Листовая заготовка толщиной 150 мм, плавка 187630	40	поперечное	87,2	

235



Рисунок 6.32 – Результаты испытаний на ударную вязкость листовой заготовки толщиной 150 мм стали марки 07Х12НМФБ, плавка 187630: а – значения KCV; б – количество волокна в изломе.

6.4.2 Методика исследования статической трещиностойкости

Исследование статической трещиностойкости стали марки 07Х12НМФБ проводилось в соответствии с требованиями ASTM Е 1820-09 [136]. Полученные результаты представлены в виде температурной зависимости статической трещиностойкости с определение референсной температуры T₀ и значениями статической трещиностойкости на верхнем шельфе.

Испытания проводились на образцах, приведенных на рисунке 6.33 после выращивания усталостной трещины от исходного механического надреза. Наведение усталостной трещины выполнялось на высокочастотном магнитнорезонансном пульсаторе Zwick HFP 5100 при комнатной температуре с коэффициентом асимметрии цикла R равным 0,1.

При выращивании усталостной трещины соблюдались следующие условия:

1) Длина усталостной трещины, включая механический надрез, должна находиться в пределах, обозначенных соотношением (6.1):

$$a_0/W = 0.45 - 0.55 \tag{6.1}$$

где а₀ – длина усталостной трещины, включающая глубину механического надреза, мм; W – ширина образца, мм.



Рисунок 6.33 – Компактный образец (СТ-0.5) для испытаний на статическую трещиностойкость.

2) Угол отклонения усталостной трещины от вертикальной оси должен составлять не более 5°.

3) Разница в длине усталостной трещины с двух сторон образца не должна превышать 10 %.

4) Скорость роста усталостной трещины не выше 2,5×10⁻⁸ м/цикл.

5) Число циклов (N) для наведения усталостной трещины зависит от глубины надреза, но должно быть не менее 5×10⁴ циклов.

6) Коэффициент интенсивности напряжений К_I в вершине выращенной трещины не превышает 0,6 коэффициента интенсивности напряжений К_{Ic}, полученному по результатам испытаний. Величина К_I для данного типа образца рассчитана по формуле (6.2):

$$K_I = [P/(BB_N W)]^{1/2} f(a_0/W), (6.2)$$

237

где Р – нагрузка; В – брутто-толщина образца; В_N – нетто-толщина образца; f(a₀/W) – поправочная функция рассчитывается по формуле (6.3):

$$f(a_0 / W) = \frac{(2 + a_0 / W)}{(1 - a_0 / W)^{3/2}} \left[0,886 + 4,64 \left(\frac{a_0}{W} \right) - 13,32 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 + 14,72 \left(\frac{a_0}{W} \right)^3 - 5,6 \left(\frac{a_0}{W} \right)^4 \right], \tag{6.3}$$

1) Начальная нагрузка, приложенная к образцу, чтобы вывести трещину из механического надреза была рассчитана по формуле (6.4):

$$P_f = \frac{0.4Bb_0 \sigma_y}{(2W+a_0)},\tag{6.4}$$

где P_f – начальная нагрузка; b₀ = W-a₀; σ_y – половина суммы предела текучести и предела прочности при температуре выращивания усталостной трещины.

Контроль длины трещины осуществлялся с помощью оптического стереомикроскопа Olympus SZX – 7.

После выращивания усталостной трещины в соответствии с требованиями РД ЭО 1.1.2.09.0789-2009 [137] на образцы наносились боковые надрезы, в результате механической обработки поперечное сечение образцов вдоль фронта трещины было уменьшено на 20 %.

Испытания на статическую трещиностойкость проводились в диапазоне температур от минус 50 °C до 20 °C. Нагружение образцов осуществлялось при постоянной скорости перемещения захватов равной 0,02 мм/сек, согласно требованиям ГОСТ 25.506-85 [138]. В процессе испытаний выполнялась запись изменения нагрузки и перемещения захватов испытательной машины.

Испытания проведены на универсальной испытательной машине STM-10. Испытания при отрицательной температуре проводили в специальной криокамере, оснащенной платиновыми терморезисторами. Охлаждение образца в камере проводилось парами азота. Зонд одного терморезистора был помещен на расстоянии ~35 мм от образца и использовался для контроля и поддержания температуры в камере. Второй терморезистор использовался для регистрации температуры в образце. Перед испытаниями в течение 20 мин выполнялась выдержка образца в криокамере при температуре испытаний, при этом температура в камере поддерживалась автоматически с погрешностью ±2 °C от заданной.

6.4.3 Методика обработки результатов испытаний на статическую трещиностойкость

Определение температурной зависимости статической трещиностойкости $K_{JC}(T)$ и оценка температуры T_0 проводились в соответствии с концепцией Master Curve.

Для обработки результатов испытаний был применен метод, описанный в стандарте ASTM Е 1820-09 [136] и методике, представленной в РД ЭО 0350-02 (МКс-КР-2000) [139].

После проведения испытаний был выполнен предварительный анализ диаграмм «нагрузка – перемещение». Он показал, что диаграммы нагружения всех образцов принадлежат к одному из двух типов, показанных на рисунках 6.34 и 6.35. При обработке диаграмм обоих типов рассчитывалась величина Ј-интеграла, соответствующая точке срыва нагрузки Рс. Вязкость разрушения в терминах коэффициента интенсивности напряжений рассчитывалась согласно [136, 137] по формуле:

$$K_{JC} = \sqrt{\frac{J_C E}{1 - v^2}},\tag{6.5}$$

где Е – модуль упругости; v – коэффициент Пуассона; J_C – критическое значение J-интеграла.

Для расчета величины Ј-интеграла использовалось соотношение:

$$J_{C} = J_{e} + J_{p} = \frac{\kappa_{I}^{2}(1-\nu^{2})}{E} + J_{p},$$
(6.6)

где K_I – значение коэффициента интенсивности напряжений, соответствующее нагрузке, при которой проводится расчет.

Для расчета К_I использовалась формулы (6.2) и (6.3).

Для расчета величины J_P использовалось выражение [130]:

$$J_p = \frac{A_p}{B_N(W-a_0)} \cdot \eta, \tag{6.7}$$

где A_P – работа пластического деформирования, определяемая по диаграмме «нагрузка – перемещение».



Рисунок 6.34 – Тип I кривой «нагрузка – перемещение» согласно [139], 1 – 5% секущая.



Рисунок 6.35 – Тип III кривой «нагрузка – перемещение» согласно [139], 1 – 5% секущая.

$$\eta = 2 + 0.522 \frac{(W - a_0)}{W}.$$
(6.8)

Результаты испытаний были обработаны и представлены в форме, принятой при получении Master Curve. Согласно [136, 139, 140] концепция построения Master Curve базируется на следующих основных положениях:

 Вероятность хрупкого разрушения P_f для произвольно выбранного образца из какого-либо набора образцов описывается трехпараметрической моделью Вейбулла, взятой в виде [140]:

$$P_{f} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{K_{IC} - K_{\min}}{K_{0} - K_{\min}}\right)^{4}\right],$$
(6.9)

где P_f – вероятность разрушения при $K_I \leq K_{IC}$ для произвольно выбранного образца набора; K_0 – масштабный параметр, зависящий от температуры испытаний и толщины образца; K_{min} – минимально возможная статическая трещиностойкость. В соответствии с [140] K_{min} =20 МПа \sqrt{M} .

Следует отметить, что K_{IC} в уравнении (6.9) есть статическая трещиностойкость, определенная по методам линейной (K_{IC}) или нелинейной (K_{JC}) механики разрушения.

 Влияние толщины образца на вязкость разрушения описывается уравнением [136, 140]:

$$\frac{K_{IC}^{X} - K_{\min}}{K_{IC}^{Y} - K_{\min}} = \left(\frac{B_{Y}}{B_{X}}\right)^{1/4},$$
(6.10)

где K_{1C}^X , K_{1C}^Y – статическая трещиностойкость для образцов с толщиной B_X и B_Y , соответствующие одной и той же вероятности разрушения P_f .

 Медианное значение статической трещиностойкости (при P_f = 0,5) как функция температуры для образца 1Т-СТ (B=25 мм) – Master Curve – может быть представлена в виде:

$$K_{IC} = K_{JC} = 30 + 70 exp(0.019(T - T_0)), \qquad (6.11)$$

Параметр T₀ в зависимости (6.11) позволяет сравнить материалы по температурным зависимостям вязкости разрушения.

Согласно [140] существует ограничение, что полученные значения К_{JC} не должны превышать значение К_{JC(lim)}, рассчитанного по формуле:

$$K_{JC(\lim)} = \sqrt{\frac{Eb_0 \sigma_{0,2}}{30(1-\nu^2)}},$$
(6.12)

где b₀ – минимальный размер нетто-сечения; $\sigma_{0,2}$ – предел текучести.

Если экспериментальное значение K_{JC} , рассчитанное по формулам (6.5) – (6.7), превышает значение $K_{JC(lim)}$, то при обработке результатов эксперимента принимают $K_{JC} = K_{JC(lim)}$.

Испытания при температуре выше 20 °С проводились с целью определения уровня верхнего шельфа статической трещиностойкости. Объектом испытаний на трещиностойкость были заготовки из стали марки 07Х12НМФБ плавка № 187630 (диск сечением 440 мм) и плавка №186588 (листовой прокат толщиной 40 мм), при этом образцы из плавки № 187630 были испытаны по однообразцовому методу, а из плавки №186588 по однообразцовому методу с применением расчета по методу нормализации и многообразцовому методу в соответствии с рекомендациями [136]. Согласно полученным результатам, значение статической трещиностойкости на верхнем шельфе для обеих плавок не менее 150МПа√м.

Полученные экспериментальные данные для всех исследованных материалов представлены в таблице 6.5–6.6 и на рисунках 6.36–6.37.

Таблица 6.5 – Результаты испытаний на статическую трещиностойкость, обработанные в соответствии с концепцией Master Curve.

Объект	Температура	K_{-} $\pi\pi\sigma R = 25$ MM	Т.	
исследования	испытания, °С	\mathbf{K}_{Jc} для $\mathbf{D} = 2.5 $ мм.	10	
	-50	50,1		
Листовая	50	52,4		
заготовка		127,9	+14.6	
толщиной 40 мм,	20	108,7	114,0	
плавка 186588	20	126,1		
		105,2		
		108,3		
		107,6		
Дисковая		86,8		
заготовка толщиной 440 мм, плавка № 187630	20	99,1	120.5	
		127,2	+20,3	
		75,6		
		106,7		
		116,8		

Таблица 6.6 – Результаты испытаний для определения значения статической трещиностойкости на верхнем шельфе

Объект исследования	Температура испытания, °С	K_{Jc}^{12}
Листовая заготовка толщиной 40 мм, плавка 186588	550	190.0 256.8 234.2 234.6
Диск, плавка № 187630	160	158.3
	170	170.0
	550	152.9 167.7

 $^{^{12}}$ Значения K_{Jc} представлены для испытанных образцов толщиной B = 12,5 мм в соответствии с указаниями приложения A 9 п.9 [136].



Рисунок 6.36 – Экспериментальные результаты и расчетные зависимости КJC (Т) для стали марки 07Х12НМФБ плавка № 187630 (дисковая заготовка) по методу Master Curve.



Рисунок 6.37 – Экспериментальные результаты и расчетные зависимости КJC (Т) для стали 07Х12НМФБ плавка № 186588 (лист 40 мм), по методу Master Curve.

Сопоставление результатов испытаний на статическую трещиностойкость и ударную вязкость показывает:

- для материала кованой заготовки (плавка № 187630) значения T₀, ниже T_{k0} на 19,5 °C
- для материала листовой заготовки (плавка № 186588) значения T₀,
 выше T_{k0} на 14,6 °C.

Из полученных данных видно, что для стали марки 07Х12НМФБ разность $\delta = (T_{k0} - T_0)$ не только не соответствует стали перлитного класса, применяемой для корпусов BBЭP, где $\delta = 38$ °C, но и может иметь противоположный знак.

Таким 07Х12НМФБ образом, марки сталь характеризуется удовлетворительным сопротивлением хрупкому разрушению, однако, ДЛЯ проведения расчетов на сопротивление разрушению изделий из стали марки 07Х12НМФБ необходимо проводить прямые испытания на статическую трещиностойкость. Отсутствие устойчивой корреляции T_{k0} и T₀ не позволяет использовать данные по критической температуре хрупкости для расчета температурной зависимости трещиностойкости. Принимая во внимание, что более высоким значениям ударной вязкости (KCV) соответствуют более высокие значения Т₀, в качестве гарантированного значения Т₀ для стали марки 07Х12НМФБ принимается значение 20 °С.

6.5 Влияние теплового старения на структуру и свойства стали марки

07Х12НМФБ

Оценка стабильности механических свойств стали марки 07Х12НМФБ и сдвиг критической температуры хрупкости в условиях эксплуатации ПГ, проведены экспериментально на металле, подвергнутом термическому старению.

В соответствии с Нормами расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок ПНАЭ Г-7-002-86 [27] температура термического старения задается в соответствии с нормативнотехнической документацией на изделие или материал и не должна быть меньше расчетной температуры или превышать ее более чем на 100 °C. Максимальная расчетная температура эксплуатации парогенератора РУ БН-1200 в номинальном режиме составляет 527 °C. С целью выполнения требований нормативной документации и сохранения фазового состава стали (исходя из термодинамического расчета) температура старения была назначена 600 °C.

На основании полученных результатов испытаний на длительную прочность стали марки 07Х12НМФБ по ОСТ 108.901.102 [135] была построена условная параметрическая диаграмма длительной прочности (рисунок 6.37).



Рисунок 6.37 – Условная параметрическая диаграмма длительной прочности стали марки 07Х12НМФБ.

Параметр (*Р*_{Д.П.}) рассчитывался для каждого испытания по уравнению:

$$P_{\rm g.n.} = T(\lg \tau_{\rm K} - 2\lg T - a) \cdot 10^{-3}, \tag{6.13}$$

где T – температура испытания, К; т_к – время до разрушения образца, ч; а – постоянная величина, зависящая от материала, определяемая на основании полученных результатов испытаний на длительную прочность по формуле:

$$a = -\sqrt{\frac{N\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{N} x_i)^2}{N\sum_{i=1}^{N} T_i^2 - (\sum_{i=1}^{N} T_i)^2}},$$
(6.14)

где $x_i = T_i(2\lg T_i - \lg \tau_k).$

Для стали марки 07Х12НМФБ значение величины постоянной а, рассчитанное по формуле (6.14) равно минус 16,6793.

Значение параметра длительной прочности для стали марки 07Х12НМФБ при температуре 527 °C в течение назначенного срока эксплуатации 240 000 ч в соответствии с уравнением (6.13) составляет 13,0. Длительность испытания при температуре T₂, исходя из определенных значений параметра P при температуре T₁ определяется из выражения:

$$\tau_k^{T_2} = 10^{\frac{P}{T_2} \cdot 10^3 + 2lgT_2 + a}.$$
(6.15)

На основании уравнения (6.15) определена длительность старения заготовок – 12 501 ч, соответствующая эксплуатации заготовок в течение 240 000 ч при рабочей температуре 527 °C. Для повышения консервативности длительность старения установлена 20 000 ч. Старение проводилось на заготовках из листового толщиной 16 мм.

С целью оценки динамики изменения свойств стали марки 07Х12НМФБ дополнительно было проведено термическое старение при температуре 550 °C длительностью 3000 ч и 5000 ч.

Старение по указанному режиму подвергался:

- листовой прокат толщиной 16 мм;

– листовой прокат толщиной 150 мм;

– заготовка диска диаметром 1730 мм высотой 440 мм.

Следует отметить имеющее место расслоение линии условной параметрической диаграммы (рисунок 6.37), что подтверждает сделанный ранее вывод о смене механизма разрушения в результате структурных изменений в стали марки 07Х12НМФБ при температуре 600 °С и выше.

6.5.1 Влияние теплового старения на механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при растяжении

Результаты контроля механических свойств заготовок после старения (рисунок 6.38–6.39) показали высокую устойчивость стали марки 07Х12НМФБ к тепловому старению. Отмечено повышение прочностных характеристик заготовок из листа толщиной 16 мм при температуре 550 °C, при незначительном снижении пластичности. Влияние старения как на заготовки из листа толщиной 16 мм при температуре 550 °C при температуре 550 °C не отмечено, все свойства удовлетворяют гарантированным значениям.



Рисунок 6.38 – Влияние старения на механические свойства при растяжении стали марки 07Х12НМФБ (трубы, листы): а – временное сопротивление; б – предел текучести; в – относительное

248



Рисунок 6.39 – Влияние старения на механические свойства при растяжении стали марки 07Х12НМФБ (поковки):

 а – временное сопротивление; б – предел текучести; в – относительное удлинение; г – относительное сужение.

6.5.2 Влияние теплового старения на критическую температуру хрупкости

Результаты испытаний стали марки 07Х12НМФБ при температурах, равных значениям критических температур хрупкости соответствующих заготовок после термического старения приведены в таблице 6.7.

По результатам испытаний установлено снижение вязких характеристик стали марки 07Х12НМФБ после термического старения при 550 и 600 °C. Так в результате старения в течение 3000 ч при температуре 550 °C ударная вязкость металла листа толщиной 16 мм (при температуре испытания минус 20 °C) снизилась с 73,9 Дж/см² до 26,9 Дж/см² увеличение времени старения до 5000 ч не привело к дальнейшему снижению вязких характеристик. При этих же выдержках

249

ударная вязкость металл листа толщиной 150 мм (при температуре испытаниях 40 °C) снизилась с 87,1 Дж/см² до 56,8 Дж/см², при этом увеличение времени старения с 3000 до 5000 ч так же, как и в случае с листом толщиной 16 мм, не привело к снижению вязких характеристик. Термическое старение листовой заготовки толщиной 16 мм привело к падению значений ударной вязкости аналогичному старению при 550 °C (снижение с 73,9 Дж/см² до 29,3 Дж/см²). Таким образом основные процессы фазовых превращений в стали марки 07Х12НМФБ, вызывающие снижение ударной вязкости, происходят в течение первых 3000 ч выдержки при температуре 550 °C, дальнейшее увеличение длительности старения, а также температуры старения не приводит к заметному изменению свойств.

Таблица 6.7 – У	/дарная вязкость ((KCV) стали марки	07Х12НМФБ после	теплового
старения при те	емпературах 550 °	Си 600 °С.		

		Температура старения, °С					
Полуфабрикат Температура испытаний, °С		550				600	
	Температура испытаний °С	Длительность старения, ч					
		3000		5000		20 000	
		Дж/см ²	В, %	Дж/см ²	В, %	Дж/см ²	B, %
Лист 16 мм	-20	23,4 21,0 20,4	10 10 10	22,5 36,6 32,9	15 15 5	28,0 27,9 32,1	10 10 10
Плита 150 мм	40	53,2 66,4 50,8	35 40 35	60,6 67,5 69,2	45 45 50	-	-
Диск	40	45,9 53,5 41,9	30 40 30	49,9 56,7 44,1	40 40 35	-	-

Сдвиг критической температуры хрупкости листа толщиной 150 мм и диска, определенный на основании изменения значений KCV при температуре испытаний T_{k0} составит не более 10 °C. Критическая температура хрупкости листа

толщиной 16 мм, подвергнутого старению (T_{kT}), определенная при испытаниях в диапазоне температур от -20 °C до 50 °C, равна 30 °C. Сдвиг критической температуры хрупкости листа толщиной 16 мм составляет 50 °C.

Таким образом, максимальный сдвиг критической температуры хрупкости в результате старения наблюдается для металла с минимальными значениями этой температуры в исходном состоянии. После термического старения температура хрупко-вязкого перехода стали марки 07Х12НМФБ имеет близкие значения для заготовок различного сортамента и не превышает 50 °C.

6.5.3 Изменение структуры стали марки 07Х12НМФБ в результате термического старения

Изменение микроструктуры в процессе эксплуатации при повышенных температурах может приводить к существенному изменению свойств материала, в том числе к снижению сопротивляемости деформации в условиях ползучести [122, 141]. Для множества марок стали с оптимальной микроструктурой после термической обработки имеет место существенное снижение длительной прочности при времени около 10 000 ч [142], что проявляется в перегибе на графике зависимости напряжения от времени до разрушения и, прежде всего, связано с эволюцией микроструктуры стали, в процессе которой происходит коагуляция и растворение фаз, выделение новых фаз, изменение параметров микроструктуры отпущенного мартенсита. Даже испытания на временной базе 4·10⁴ ч не являются залогом достоверной экстраполяции свойств на время свыше 1·10⁵ ч [100]. В 2001 году на опытном парогенераторе датской электростанции в результате образования крупных включений Z-фазы (комплексный нитрид Cr (V, Nb) N), взамен мелкодисперсных нитридов типа МХ, произошло разрушение труб из стали марки TP122 (12 % Cr) при сроке эксплуатации около 10 % от ожидаемого срока службы [55]. Таким образом, данные по изменению микроструктуры необходимы для оценки работоспособности стали

мартенситного класса с 9–12 % Сг в условиях ползучести и корректного прогнозирования ее длительной прочности.

Исследования эволюции структуры стали марки 07Х12НМФБ в условиях термического старения в интервале температур от 450 °C до 600 °C проводились на заготовках стали марки 07Х12НМФБ различного сортамента (листовая заготовка толщиной 150 мм, кованая заготовка диаметром 1730 мм высотой 440 мм) плавки 187630, химический состав приведен в таблице 6.1.

Сталь подвергалась термическому старению в процессе испытаний на длительную прочность. Оценка влияния температуры старения на структуру стали выполнялась на образцах, испытанных при температурах 450, 500, 550 и 600 °С при времени до разрушения около 5000 ч. Соответствие испытанных образцов конкретному сортаменту заготовок приведена в таблице 6.8. Исследование образцов, вырезанных из различного сортамента, обусловлено подбором материалов с требуемой продолжительностью термического воздействия.

Состояние материала, °С	Сортамент заготовки
Исходное состояние,	Кованая заготовка
старение при температурах 550 и 600 °C	
Старение при температурах 450 и 500 °С	Листовая заготовка

Таблица 6.8 – Соответствие испытанных образцов сортаменту заготовок.

Поверхность изломов, разрушившихся в результате испытаний образцов, а также структуру стали после старения на электролитически полированных шлифах, растровых электронных (PAM) исследовали микроскопах на Tescan Mira 3 LM и Tescan Vega II LM. Элементный состав определяли энергодисперсионного рентгеновского Oxford с помошью спектрометра Instruments X-Max-50.
Тонкую структуру стали исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Теспаі G² 30 S-TWIN производства фирмы FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ на фольгах, изготовленных методом электролитического утонения в хлорно-спиртовом электролите при напряжении 22 В и температуре 5 °C при помощи установки Struers Tenupol-5. Плотность дислокаций определяли по методу секущих. Идентификация фаз проводилась методом одиночных рефлексов [143]. Определение локального элементного состава производили с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора EDAX.

Для исключения возможного влияния напряжений на процесс фазовых превращений шлифы для РЭМ и тонкие фольги для исследований на ПЭМ изготавливали из головок образцов после испытаний на длительную прочность.

Исследование поверхности излома образцов после разрушения при испытаниях на длительную прочность (рисунок 6.40) свидетельствует о вязком характере разрушения стали марки 07Х12НМФБ во всем температурном диапазоне исследования. Однако, при температурах испытания (450–550) °C (рисунок 6.40 a, б, в) размер чашек на изломах существенно меньше, чем на образце, испытанном при температуре 600 °C (рисунок 6.40 г). Увеличение размера чашек на изломе образца после испытаний при температуре 600 °C свидетельствует о наличии в исследуемом образце областей локализации пластической деформации. Такими областями могут являться области металла близ недеформируемых частиц, сформировавшихся в процессе термического старения.

Для получения данных о размерах и распределении частиц карбидных фаз, в структуре стали марки 07Х12НМФБ, поверхность образцов исследована методами растровой электронной микроскопии. Обнаружено, что крупные пластинчатые карбонитриды ниобия длиной до 5 мкм в структуре стали исходного состояния сохраняются при всех температурах после 5000 ч старения. Так же сохраняются круглые частицы карбида ниобия размером до 250 нм, зернограничные карбиды хрома (рисунок 6.41) и вытянутые частицы размером

253

около 300 нм с повышенным содержанием ванадия по границам реек и зерен (рисунок 6.41 а).



Рисунок 6.40 – Поверхности изломов образцов, разрушившихся после испытаний на длительную прочность при: (а) 450 °C; (б) 500 °C; (в) 550 °C; (г) 600 °C.

Кроме этого, в образцах после старения при температурах 550 °С и 600 °С были обнаружены частицы с повышенным содержанием молибдена, идентифицированные как выделения фазы Лавеса Fe₂Mo (рисунки 6.41 в, 2 г). Следует отметить, что размер данных частиц возрастает с увеличением температуры старения.



Рисунок 6.41 – Частицы на поверхности образцов из стали марки 07Х12НМФБ после испытаний на длительную прочность в течение ~5000 ч: а – карбиды ниобия и ванадия в исходном состоянии; б – карбиды ниобия и хрома после старения при 550 °C; в – карбиды ниобия и фаза Лавеса после старения при 550 °C.

Микроструктура образцов стали 07Х12НМФБ в исходном состоянии состоит преимущественно из реечного мартенсита (объемная доля 40%), гранулярного бейнита (объемная доля 55%) и незначительного (менее 5%) количества полигонального феррита. Размер реек в реечном мартенсите (0,25–0,30) мкм (рисунок 6.42 а), фрагментов гранулярного бейнита – (0,4–0,5) мкм (рисунок 6.42 б). Плотность дислокаций в реечном мартенсите составляет

255

4,1×10¹⁴ м⁻², в гранулярном бейните – 2,9×10¹⁴ м⁻². Среди дислокационных субструктур в основных структурных компонентах превалирует ячеисто-сетчатая неразориентированная.





Рисунок 6.42 – Структура стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии: а – реечный мартенсит; б – гранулярный бейнит.

По границам мартенситных реек и фрагментов гранулярного бейнита идентифицированные как карбиды типа обнаружены выделения, $M_{23}C_{6}$ 3-5 ат. % Мо; их средняя 160 нм, содержащие длина около аспектное соотношение поперечных размеров 0,45, то есть частицы имеют слегка вытянутую форму (рисунок 6.43 а). Формирование этих карбидов связано с отпуском после закалки. Кроме частиц М₂₃С₆ по границам реек, внутри самих реек обнаружены частицы, идентифицированные по картинам микродифракции и по данным локального рентгеноспектрального микроанализа как карбиды ниобия (рисунок 6.43 б) и карбонитриды ванадия (рисунок 6.43 в). Распределение частиц карбида ниобия NbC по размерам характеризуется большой дисперсией, их диаметр находится в диапазоне от 50 нм до 350 нм, аспектное соотношение поперечных размеров стремится к 1, то есть частицы имеют форму, близкую к сферической. Наличие титана в составе карбидов ниобия в количестве до 2 % ат. Ті, может указывать на формирование этой фазы на стадии кристаллизации [144].



Рисунок 6.43 – Вторичные фазы в структуре стали марки 07Х12НМФБ в исходном состоянии:

а – карбиды типа $M_{23}C_6$ по границам реек; б – карбиды NbC; в – V (C, N) внутри зерен; г – V₂ (C, N) на границе первичного аустенитного зерна

Внутри реек обнаружены карбонитриды ванадия V (C, N) (рисунок 6.43 в), их размер находится в диапазоне от 20 нм до 50 нм. Стабильность данных карбидов обеспечивает устойчивые барьеры для перемещения дислокаций в процессе ползучести [96, 145, 146], однако ввиду того, что данные частицы крайне малочисленны и встречаются лишь в отдельных рейках, их вклад в прочность материала при длительном старении нельзя назвать основным.

По границам первичных аустенитных зерен обнаружены частицы, идентифицированные как карбонитриды ванадия V₂ (C, N) (орторомбическая решетка, a = 4,58 Å, b = 5,74 Å, c = 5,04 Å). Размер этих частиц составляет (200 – 300) нм (рисунок 6.43 г). Следует отметить, что карбиды ванадия составляют лишь малую долю от общего числа карбидных частиц в исследованном материале, основной массой которых являются карбиды хрома M₂₃C₆.

В результате старения в течение ~5000 ч происходит снижение плотности дислокаций как в мартенситной, так и в бейнитной структурах (рисунок 6.44). Некоторое повышение плотности дислокаций после температуры старения 550 °C, по всей видимости, связано с отличием в исходной структуре заготовок различного сортамента. Однако общая тенденция при длительных температурных выдержках не нарушается: имеет место более чем двукратное снижение плотности дислокаций уже после старения при 450 °C, при дальнейшем увеличении температуры снижения плотности дислокаций практически не происходит.



Рисунок 6.44 – Зависимость плотности дислокаций от температуры старения.

Выдержка при температурах испытаний на длительную прочность приводит не только к увеличению среднего размера межреечных карбидов типа $M_{23}C_6$, но и к их сфероидизации – происходит незначительное увеличение аспектного соотношения поперечных размеров частиц с 0,45 до 0,55 (Рисунок 6.45). Немонотонный характер изменения длины частиц, по-видимому, следствие различия в исходной структуре образцов: образец после испытаний при 550 °C был изготовлен из кованой заготовки, в отличие от образцов, испытанных при 450 °C и 500 °C, изготовленных из листовых заготовок (прокат). Максимальный эффект достигается уже при температуре старения 500 °C, дальнейшее увеличение температуры до 600 °C не вносит существенных изменений в морфологию карбидов $M_{23}C_6$.



Рисунок 6.45 – Изменение длины и аспектного соотношения поперечных размеров карбидов типа M₂₃C₆ в результате термического старения.

Термическое старение не вызывает существенного изменения размеров частиц карбида ниобия (рисунок 6.46). Данные ПЭМ показывают наличие незначительной фракции частиц NbC размером менее 100 нм в исходном состоянии и отсутствие частиц такого размера после старения при 600 °C, что

можно связать с их растворением. По данным РЭМ средний размер частиц карбида ниобия практически не изменяется. При сравнении данных о размерах частиц карбида ниобия, полученных при помощи ПЭМ и РЭМ следует учитывать, что вследствие высокой локальности ПЭМ размер выборки составляет около 10 частиц, тогда как при исследовании на РЭМ – 40–60 частиц. Вместе с тем РЭМ обладает существенно меньшим разрешением, вследствие чего частицы менее 100 нм могут быть сложно различимы на снимках полированных шлифов, полученных этим методом.



Рисунок 6.46 – Распределение карбонитридов ниобия в стали марки 07Х12НМФБ по размерам.

(♦) – среднее значение; (---) – медиана; прямоугольник – межквартильный размах; ° – отдельные измерения.

При всех режимах термического старения не зафиксировано изменения размера и количества внутризеренных частиц V (C, N).

Известно, что в жаропрочных сталях, легированных молибденом, при температуре 600 °C и длительной выдержке образуются интерметаллидные соединения – фаза Лавеса (Fe₂Mo) [122, 145, 147, 148]. В стали марки

07Х12НМФБ уже после выдержки при температуре 500 °C была выявлена зернограничная фаза с повышенным содержанием молибдена и никеля (таблица 6.9), равным 2,8 ат. % Мо и 6,7 ат. % Ni, соответственно (рисунок 6.47 a). По всей видимости, данные частицы являются выделениями фазы Лавеса, которые были обнаружены при исследовании на растровом электронном микроскопе шлифов образцов после старения. Частицы имеют неправильную форму, их характерный размер составляет 200 нм. Процесс формирования интерметаллидной молибденсодержащей фазы при температуре 500 °C характеризуется низкой скоростью – на изученных при помощи ПЭМ тонких фольгах были обнаружены единичные частицы с повышенным содержанием молибдена.

Старение при температуре 550 °С приводит к образованию фазы Лавеса с содержанием молибдена в 10 раза выше относительно температуры 500 °С (таблица 6.9), кроме того, отмечается увеличение размера частиц более чем в 2 раза – до 420 нм (рисунок 6.47 б). Повышение температуры старения до 600 °С способствовало значительному увеличению концентрации молибдена до 33,6 ат. % в фазе Лавеса при одновременном снижении содержания железа и никеля (таблица 6.9). Размеры интерметаллидной фазы достигают 1,4×1 мкм (рисунок 6.47 в).

Таблица 6.9 – Элементный состав фаз Лавеса после выдержки при температурах 500 °C, 550 °C и 600 °C в течение 5000 ч.

Температура		Содержание химических элементов, ат. %						
старения, °С	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
500	4,28	0,43	18,25	0,00	67,59	6,67	0,00	2,78
550	5,10	0,05	15,55	2,40	53,83	1,12	0,24	21,72
600	6,30	0,00	10,26	1,56	47,08	0,95	0,22	33,64





Рисунок 6.47 – Фаза Лавеса в стали марки 07Х12НМФБ после старения при температурах 500 °C (а), 550 °C (б) и 600 °C (в).

Помимо фаз, рассмотренных выше, по границам первичных аустенитных зерен в образце после старения при температуре 600 °C обнаружен комплексный нитрид, идентифицированный по параметрам тетрагональной решетки (a = 2,86 Å; c = 7,39 Å) как Z-фаза, достигающий в размерах 300 нм (рисунок 6.48). Результаты рентгеноспектрального микроанализа частицы Z-фазы в образце после старения при 600 °C приведены в таблице 6.10. Для сравнения в таблице указан элементный состав частицы V₂ (C, N) на границе первичного аустенитного зерна в исходном состоянии и окружающей матрицы (рисунок 6.43 г).

		Содержание химических элементов, ат. %						
Участок	Ν	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
Z-фаза Стар. 600 °С	41,42	18,49	12,47	0	22,87	0,18	4,53	0,04
V ₂ (CN) Исх. сост.	6,75	10,68	20,72	2,05	57,18	0,79	1,24	0,58
Матрица	0,00	0,03	12,49	1,11	85,26	0,78	0,00	0,33









Рисунок 6.48 – ПЭМ-изображения частицы Z-фазы на границе первичного аустенитного зерна в стали марки 07Х12НМФБ после выдержки при температуре 600 °C в течение ~5000 ч: (а, б) – светлопольные изображения; (в) – темнопольное изображение в рефлексе (1 -1 0)_z

В частице Z-фазы, судя по данным элементного анализа, содержится значительное количество азота. Как было указано выше, наличие в структуре материала Z-фазы является неблагоприятным фактором, свидетельствующим о резком снижении длительной прочности. Считается, что образование и рост частиц Z-фазы происходит за счет структурных изменений карбонитридов ванадия типа M₂X по границам первичных аустенитных зерен [144].

Помимо образования Z-фазы в области границ первичных аустенитных зерен при старении при температуре 600 °C в течение ~5000 ч происходит формирование большого количества карбидных частиц – на участке границы на рисунке 6.3 г количество карбидов существенно меньше.

В результате термического старения стали 07Х12НМФБ длительностью ~5000 ч. происходит двукратное снижение плотности дислокаций: в мартенсите с 4×10^{14} м⁻² до 2×10^{14} м⁻² и в бейните с 3×10^{14} м⁻² до $1,5 \times 10^{14}$ м⁻². Снижение плотности дислокаций наблюдается при температуре 450 °C, при дальнейшем увеличении температуры термического старения до 600 °C снижения плотности дислокаций не происходит, что позволяет заключить, что дислокационная структура приходит в стабилизированное состояние.

Основную массу частиц в исследуемой стали составляют карбиды хрома $M_{23}C_6$, расположенные преимущественно по границам зерен и мартенситных реек. Средняя длина этих карбидов при температурах термического старения до (450–500) °C существенно больше, чем в исходном состоянии – 250 нм и 160 нм, соответственно, тогда как при температуре (550–600) °C размер частиц составляет 190 нм. При увеличении температуры старения размер карбидов хрома $M_{23}C_6$ увеличивается от 160 нм в исходном состоянии до 190 нм после старения при температуре 600 °C. Значительно больший размер карбидов хрома в интервале температур старения (450–500) °C (около 250 нм), вероятно, связан с различным исходным состояние материала в образцах, старившихся при этих температурах (таблица 6.8). Форма частиц при этом изменяется несущественно – аспектное соотношение сторон частиц увеличивается с 0,45 в исходном состоянии до 0,55

после термического старения при всех исследованных температурах, что означает, что частицы незначительно сфероидизируются.

Карбиды ниобия NbC и внутризеренные карбонитриды ванадия V (C, N) существенно не изменяют размер в результате старения при температурах (450–600) °C длительностью ~5000 ч. Снижение количества частиц карбидов ниобия размером менее 100 нм, отмечаемое на рисунке 6.46, возможно связано с растворением частиц меньшего размера в процессе старения при температуре 600 °C.

ФазаЛавесаможетиметьсложныймногокомпонентныйсоставс варьируемымстехиометрическимсоотношением $(Mo_{9-26}W_{5-23}Nb_{1,0-1,5})(Fe_{38-45}Cr_{21-25}Ni_{1,7-2.0})_{1,98-2,12})$

(Мо₉₋₂₆W₅₋₂₃Nb_{1,0-1,5})(Fe₃₈₋₄₅Cr₂₁₋₂₅Ni_{1,7-2,0})_{1,98-2,12} [149]. Повышенное содержание никеля, вероятно, обусловлено частичным замещением им атомов железа в процессе первичного зарождения фазы (таблица 6.9).

Формирование фазы Лавеса (Fe₂Mo) в стали 07Х12НМФБ при тепловом базе ~5000 ч начинается при температуре более 500 °C. старении на С увеличением температуры старения от 500 °С до 600 °С происходит резкий рост размеров частиц от 200 нм до более чем 1 мкм с одновременным обогащением их молибденом (рисунок 6.49), которое происходит за счет снижения содержания его в окружающей матрице. Крупные частицы на границах зерен способствуют локализации пластической деформации, признаки которой наблюдаются на изломе образца, испытанного при 600 °C (рисунок 6.40 г), а обеднение прилежащих к частицам участков матрицы дополнительно способствует ее локальному разупрочнению. Следует отметить, что на изломе образца, разрушившегося при температуре 550° С (рисунок 6.40 в) не выявлено крупных очагов локализации пластической деформации и объединения пор, зародившихся на частицах, характерных для образца, испытанного при 600 °C. Таким образом, наличие в структуре частиц фазы Лавеса размером не более 500 нм при температуре испытаний на длительную прочность при 550° С на базе ~5000 ч не приводит структуру в нестабильное состояние, приводящее к снижению эксплуатационных характеристик.



Рисунок 6.49 – Зависимость размера частиц фазы Лавеса и содержания в них Мо от температуры старения.

Частицы V₂ (C, N) по границам первичного аустенитного зерна были обнаружены как в исходном состоянии, так и при температурах старения до 550 °C включительно. В образце, состаренном при температуре 600 °C, на границах были обнаружены частицы Z-фазы, формирование которой связывают с эволюцией фаз типа M₂X [144]. По всей видимости, при меньших температурах старения эволюция карбидной фазы протекает без образования в структуре стали Z-фазы. Несмотря на имеющиеся данные, что наличие в структуре материала Z-фазы сигнализирует о возможном резком снижении длительной прочности [55, 145], такие частицы составляют лишь малую долю от общего числа карбидных частиц и сами по себе не могут служить причиной разрушения на исследуемой временной базе. Тем не менее, наличие Z-фазы в структуре образца, испытанного при 600 °C, и отсутствие ее при меньших температурах испытаний

говорит о качественном изменении в эволюции структуры стали при старении при данной температуре и переходе ее в нестабильное состояние.

В целом можно заключить, что при температуре старения до 550 °С на временной базе ~ 5000 ч структура стали марки 07Х12НМФБ хотя и претерпевает структурные изменения, но остается достаточно стабильной. Повышение температуры старения до 600 °С приводит к резкому росту размеров частиц фазы Лавеса, образованию частиц Z-фазы по границам первичных аустенитных зерен и увеличению общего числа карбидных частиц по границам зерен (рисунок 6.46 б). Эти изменения свидетельствуют о существенной деградации структуры, приводящей к снижению длительной прочности стали 07Х12НМФБ в случае испытаний при 600 °С.

6.6 Коррозионная стойкость стали марки 07Х12НМФБ в условиях эксплуатации парогенератора

Исследования коррозионной стойкости стали марки 07Х12НМФБ направлены на получение значения прибавки на коррозию в условиях эксплуатации парогенератора РУ БН-600, а также оценку работоспособности материала в условиях отличных от нормальной эксплуатации – поведение материала в продуктах взаимодействия натрия с водой.

6.6.1 Коррозионная стойкость в водной среде

Разработка 07Х12НМФБ методики исследования стали марки на коррозионную стойкость выполнена на основании результатов анализа повреждающих факторов при воздействии эксплуатационных сред и результатов оценочного расчета концентрирования солей под отложениями. Испытания на сплошную (общую), питтинговую коррозию и коррозионное растрескивание применительно к рабочим режимам парогенератора проводили при температурах

 (290 ± 3) °C – температура питательной воды, (335 ± 3) °C – температура в зоне кипения и (550 ± 3) °C – температура перегретого пара.

Для ускорения коррозионных процессов в качестве сред испытания использовали растворы с повышенным (относительно рабочих сред) содержанием хлоридов (50 мг/л и 5000 мг/л NaCl) в дистиллированной воде с добавкой гидроксида аммония (NH₄OH) до pH = 8,0. Исходное содержание кислорода 6 мг/л. Базовая продолжительность испытаний образцов до 5000 ч. Промежуточные осмотры образцов через 500, 1000, 2000, 3000 и 5000 ч.

Основной объем испытаний на коррозионную стойкость стали марки 07Х12НМФБ выполнен на образцах, изготовленных из трубной заготовки диаметром 105 мм (плавка 5В8948), для испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию при постоянной скорости деформирования и стойкость против водородного охрупчивания использовали образцы, вырезанные в поперечном направлении из листа толщиной 16 мм (плавка 187630). Химический состав исследованных материалов приведен в таблице 6.1.

Испытания стали марки 07Х12НМФБ на сплошную (общую) и питтинговую коррозию проводились на плоских образцах (рисунок 6.50 а) в соответствии с ГОСТ 9.905-2007, ГОСТ 9.908-85. Внутри автоклавов образцы подвешивали с помощью проволочных стоек, изготовленных из проволоки марки Св-10Х12НМФБ. Характеристики стойкости к сплошной коррозии оценивали по методу увеличения массы образцов при их периодическом извлечении и взвешивании в процессе испытаний с пересчетом на потери массы. Для определения стойкости против питтинговой коррозии в рабочих средах при извлечении образцов проводили осмотр их поверхности с применением лупы с увеличением ×10.

Стойкость против хлоридного коррозионного растрескивания исследовалась на плоских (рисунок 6.50 б), кольцевых (рисунок 6.50 в), U-образных (рисунок 6.50 г) образцах в соответствии с ОСТ 108-901-01-79 [24]. Испытания образцов проводили при заданной деформации, рассчитывая соответствующие начальные уровни напряжений по методике [24].



Рисунок 6.50 – Эскизы образцов для автоклавных испытаний: а – сплошная (общая) и питтинговая коррозия; б, в, г – хлоридное коррозионное растрескивание.

Кольцевые образцы нагружали путем сжатия с помощью винтового соединения до заданного уровня напряжений (рисунок 6.51 a). U-образные образцы нагружали путем изгиба с заданным радиусом и компенсацией упругой деформации с помощью винтового соединения до заданного уровня напряжений (рисунок 6.51 б). Плоские образцы нагружали с помощью шпилек, гаек и штифта изгиба (рисунок 6.51 в). трехточечного Шпильки И гайки ПО методу изготавливаются из того же материала, что и образец. Величина деформации кольцевых и плоских образцов определялась по величине сближения берегов прорези ΔL , а для плоских образцов по средней величине сближений краев двух помощью образцов с электронного штангенциркуля MATRIX 31611 с погрешностью измерения $\pm 0,02$ мм. Величина ΔL определялась по среднему значению из трех параллельных измерений.



Рисунок 6.51 – Схемы нагружения плоских, кольцевых и U-образных образцов для автоклавных испытаний на стойкость против хлоридного коррозионного растрескивания в соответствии с ОСТ 108-901-01-79 [24]. Плоский образец: 1 – образец, 2 – вставка, 3 – шпилька, 4 – гайка; Кольцевой образец: 1 – шпилька, 2 – гайка, 3 – образец; U-образный образец: 1 – образец, 2 – гайка, 3 – шпилька.

Для плоских образцов величину напряжений в наружных растянутых волокнах образца определяли по среднему значению сближения торцевых кромок образцов по формуле [24]:

$$\sigma = \frac{\Delta L \cdot l^2}{6Eh},\tag{6.16}$$

где ΔL –среднее значение сближения кромок по проведенным измерениям, где l – расстояние между центрами нагружающих шпилек, мм; Е – модуль упругости (E = 22000 кгс/мм²); h – толщина образца, h = 2,0 мм.

Поскольку измерение значений ΔL производится не в точках приложения нагрузки (по оси шпильки), а между торцевыми кромками образцов, измеренная величина ΔL_{cp} уменьшена до расчетного значения ΔL (приблизительно на 30 %, то есть $l^2/L^2 = 2500/3600 \cong 0,7$).

Для кольцевых образцов величину напряжений в наружных растянутых волокнах определяли по сближению берегов прорези ΔL в соответствии с выражением [24]:

$$\sigma = \frac{6\pi R^3 \Delta L}{Eh(h+6R)},\tag{6.17}$$

где R – средний радиус кольца, R = 24 мм (рисунок 6.50 в).

Для U-образных образцов величину относительной деформации є, соответствующую заданному максимальному уровню растягивающих напряжений о на наружной поверхности, определяли по формуле [24]:

$$\varepsilon = h/(D+h), \tag{6.18}$$

где D – диаметр загиба образца, D = 5 мм.

Подставляя численные значение в уравнение 6.18, получаем:

$$\varepsilon = \frac{2}{5+2} = 0,286.$$

После снятия с оправки для изгиба в U-образном образце упругая деформация и напряжение существенно снижаются. Для их восстановления после изгиба U-образные образцы догружали с помощью винтового соединения таким образом, чтобы усилие затяга превышало уровень напряжений, полученный при изгибе образца на оправке.

Уровень максимальных нормальных напряжений в изогнутой части образца, определенный по диаграмме деформирования, при комнатной температуре составил 890 МПа, что соответствует 1,4·σ_{0,2}. После нагрева образца до температуры испытания 550 °C из-за снижения предела текучести уровень максимальных напряжений составил 600 МПа. Это значение напряжений принято в качестве исходного для расчета релаксации напряжений.

Испытания стали марки 07Х12НМФБ при температуре 550 °С проходят в условиях ползучести, в процессе которой при фиксированной деформации в нагруженном образце происходит снижение уровня напряжений, то есть реализуется механизм релаксации напряжений.

Зависимость релаксации напряжений от времени построена исходя из условия, что полная деформация остается постоянной во времени и является суммой упругой деформации, пластической деформации и деформации ползучести:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\rm e} + \varepsilon_{\rm \pi} + \varepsilon_{\rm c} = 0,286,\tag{6.19}$$

где $\varepsilon_{\rm e}$ – упругая деформация; $\varepsilon_{\rm n}$ – пластическая деформация; $\varepsilon_{\rm c}$ – деформация ползучести.

При релаксации деформация ползучести ε_c возрастает со временем, и, следовательно, упругая деформация ε_e уменьшается. Пластическая деформация при этом не изменяется. Таким образом, в течение времени составляющие полной деформации перераспределяются, а полная деформация остается постоянной во времени.

По теории старения [150] кривая релаксации напряжений может быть построена с помощью изохронных кривых ползучести, для чего были построены изохронные кривые ползучести стали марки 07Х12НМФБ по данным [151]. На изохронных кривых (рисунок 6.52 a) при определенном ранее значении $\varepsilon = 0,286$, соответствующем максимальной полной деформации в наружных волокнах изогнутого образца, были определены значения напряжений при релаксации в зависимости от времени (точки пересечения изохронных кривых и вертикального сечения). Найденные значения напряжений были построены на графике в зависимости от времени изохронной кривой (рисунок 6.52 б). Таким образом, по теории старения была получена зависимость релаксации напряжений от времени в наиболее нагруженных наружных волокнах U-образного образца.



Рисунок 6.52 – Изохронные кривые ползучести (а) и кривая релаксации напряжений (б), построенные по теории старения. Кривая релаксации напряжений построена для наружных волокон образца при температуре 550 °C.

Учитывая гипотезу плоских сечений при изгибе [17], принято, что распределение деформации по толщине образца – линейное. Для линейного распределения деформации по толщине образца, используя диаграмму деформирования, можно построить эпюру упругопластических напряжений (рисунок 6.53 – 0 ч). По приведенной выше схеме с помощью изохронных кривых для распределения начальных напряжений был произведен расчет релаксации, и построена эпюра напряжений после релаксации в течение 2000 ч. Результаты расчета показывают, что максимальное изгибное напряжение в образце после релаксации 2000 ч составляет 320 МПа.



Рисунок 6.53 – Эпюра напряжений в сечении образца (рисунок 6.50 г) в начальный момент времени и после релаксации при температуре 550 °C в течение 2000 ч.

Исходя из полученного значения, уровень напряжений в конце испытаний несколько ниже гарантированного значения предела текучести стали марки 07Х12НМФБ при температуре 550 °С ($\sigma_{0,2}^{550}$ = 390 МПа). Однако, в условиях ползучести металла в окислительной среде перегретого пара коррозионное растрескивание может происходить при уровне растягивающих напряжений значительно ниже предела текучести, что связано с локальным растрескиванием защитной оксидной пленки при выходе на поверхность ступенек скольжения дислокаций и взаимодействием активной поверхности металла с коррозионной

средой. Таким образом, данного уровня напряжений достаточно для проведения испытаний на коррозионное растрескивание, учитывая при этом, что средний уровень напряжений в течение испытаний превышал значения предела текучести.

Оценку стойкости против коррозионного растрескивания производили по наличию или отсутствию трещин при периодических осмотрах образцов в процессе испытаний с применением лупы с увеличением ×10.

Кроме того, в соответствии с ГОСТ 9.908-85 по методике, разработанной НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», стойкость стали против хлоридного коррозионного растрескивания оценивалась ПО изменению механических свойств (временного сопротивления разрыву, относительного удлинения) при разрыве медленно деформируемого образца (постоянная скорость температуре 290 °C деформации). Испытания при были проведены на пятикратных цилиндрических образцах, соответствующих ГОСТ 1497-84. с диаметром рабочей части 5 мм, при двух значениях скорости деформирования 1.10⁻⁶ и 3.10⁻⁷ 1/с. Растягивающая нагрузка образца до его разрушения АИМА 5-1, испытательной оснащенной осуществлялось машине на дополнительным сервоприводом с электрическим двигателем и редуктором. В качестве дополнительного критерия стойкости против коррозионного растрескивания использовался анализ характера излома (% вязкого разрушения в изломе) с использованием сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega II».

Перед началом всех испытаний образцы, шпильки, гайки, стойки крепления образцов и внутреннюю поверхность автоклавов обезжиривали этиловым спиртом, после чего высушивали.

В процессе испытаний стали марки 07Х12НМФБ на сплошную (общую) и питтинговую коррозию на поверхности всех образцов образовалась плотная однородная оксидная пленка. Локальные коррозионные дефекты в виде питтингов и язв, не обнаружены. Внешний вид образцов после автоклавных испытаний при температурах 290 °C и 550 °C приведен на рисунке 6.54. Процесс образования

оксидной пленки также фиксируется увеличением массы (привесом) образцов при их периодических и окончательном взвешиваниях. Данные по изменению массы образцов (Δm) в зависимости от продолжительности испытаний при температуре 290 °C приведены на рисунке 6.55.





Рисунок 6.54 – Образцы из стали марки 07Х12НМФБ, после испытаний на сплошную и питтинговую коррозию в водной с содержанием 50 мг/л NaCl: а – температура 290 °С, длительность 4612 ч; б – температура 550 °С, длительность 1939 ч.



Рисунок 6.55 – Изменение массы образцов из стали марки 07Х12НМФБ при испытаниях на сплошную и питтинговую коррозию в водном растворе 50 мг/л NaCl + NH4OH до pH 8 при температуре 290 °C.

С увеличением продолжительности испытаний скорость изменения массы образцов снижается, что связано с торможением коррозионных процессов во времени по мере роста толщины оксидной пленки, отдельные выпады значений привеса образцов существенно ниже средней кривой, могут быть связаны с осыпанием отдельных частиц оксидной пленки. Динамика изменения массы образцов, отражающая скорость роста оксидной пленки, достаточно точно подчиняется логарифмическому закону и хорошо описывается уравнением вида:

$$\Delta m = k \ln(a\tau + b), \tag{6.20}$$

где τ – время, ч; k, a, b – постоянные.

Аналогичный характер поведения демонстрируют результаты испытаний на общую коррозию, полученные при температуре 335 °C (рисунок 6.56), что позволяет экстраполировать, полученные значения на большую временную базу, на основании логарифмической зависимости того же вида. При температурах свыше 500 °C динамика окисления хромистой стали подчиняется параболическому закону [68, 78, 152] и описывается уравнением вида:

$$\Delta m = k_p \tau^n, \tag{6.21}$$

где k_p – постоянная скорости окисления, мг/см² τ^n ; τ – время, ч; n – степень равная для параболического закона 0,5.

Сравнивая динамику изменения массы образцов при различных температурах испытаний, можно наблюдать, что при повышении температуры пароводяной среды с 290 °C до 335 °C прирост массы образцов возрастает приблизительно в 1,5 раза, а при перегреве пара до 550 °C прирост массы возрастает в 3–4 раза. При этом скорость окисления стали 07X12HMФБ в паровой среде при 550 °C во времени снижается в значительно меньшей степени, чем при 290 °C и 335 °C.



Рисунок 6.56 – Изменение массы образцов из стали марки 07Х12НМФБ при испытаниях на сплошную и питтинговую коррозию в водном растворе 50 мг/л NaCl + NH4OH до pH 8 и паре при температурах 290 °C (1), 335 °C (2) и 550 °C (3).

Полученные результаты испытаний и литературные данные, показывают, что сталь с 12 % хрома марки 07Х12НМФБ обладает высокой коррозионной стойкостью в рабочих средах парогенераторов перспективных реакторных установок с натриевым теплоносителем большой мощности: против сплошной коррозии в перегретом паре (значительно выше, чем сталь с 9 % хрома, [80]), против питтинговой и язвенной коррозии в питательной и испаряемой воде.

Условия испытаний результаты на хлоридное коррозионное И растрескивание образцов, нагруженных при постоянной деформации, приведены в таблице 6.11. Разрушения всех типов образцов и образования коррозионных трещин на них не выявлено даже при начальном уровне напряжений, существенно превосходящем предел текучести стали при температуре 20 °С, в том числе при концентрации NaCl 5000 мг/л, что в 5 раз превосходит максимально возможный уровень накопления хлоридов под отложениями с удельной загрязненностью поверхности до 150 г/м². Внешний вид образцов, представлен на рисунке 6.57.

Таблица 6.11 – Результаты испытаний стали марки 07Х12НМФБ на коррозионное растрескивание при постоянной деформации.

Вид образца	Температура испытаний, °С	Содержание NaCl, мг/л	Начальное напряжение при 20 °C, Мпа (σ/σ _{0,02})	Время испытаний, ч	Наличие трещин
кольцевой	290	50	810 (1,27)	4612	нет
кольцевой	290	50	627 (1,0)	4612	нет
кольцевой	290	50	503 (0,8)	4612	нет
кольцевой	290	5000	765 (1,2)	500	нет
кольцевой	290	5000	890 (1,4)	500	нет
плоский	290	50	790 (1,24)	4193	нет
плоский	290	50	790 (1,24)	4193	нет
U-образный	335	50	765 (1,2)	1939	нет
U-образный	335	50	890 (1,4)	1939	нет
U-образный	550	50	890 (1,4)	1939	нет
U-образный	550	50	890 (1,4)	1939	нет

Подтвержден высокий уровень стойкости стали марки 07Х12НМФБ против хлоридного коррозионного растрескивания и по результатам испытаний при постоянной скорости деформирования (таблица 6.12). Значения пластичности образцов после испытаний в коррозионной среде находятся на среднем уровне значений, полученных на воздухе для аналогичного сортамента. Более низкие значения временного сопротивления связаны с известной зависимостью снижения значений данной характеристики при снижении скорости деформирования [153, 154]. Вид диаграммы растяжения, представленной на рисунке 6.68, характерен для разрушения при статическом растяжении хромистой стали, признаки хрупкого разрушения отсутствуют. Характер изломов образцов вязкий с выраженной шейкой.



Рисунок 6.57 – Внешний вид образцов после испытаний на стойкость к хлоридному коррозионному растрескиванию при постоянной деформации: а – температура 290 °C, 50 мг/л NaCl, длительность 3261 ч; б – температура 335 °C, 50 мг/кг NaCl, длительность 1939 ч; в – температура 290 °C, 50 мг/кг NaCl, длительность 4193 ч; г – температура 290 °C, 5000 мг/кг NaCl, длительность 500 ч.

Таблица 6.12 – Результаты испытаний стали марки 07X12HMФБ на коррозионное растрескивание при постоянной скорости деформирования

Вид	Темпе-	Скорость	Максимальное	Относительное	Относительное
испытаний	ратура,	деформирования,	напряжение σ_{max} ,	удлинение,	сужение,
	°C	c ⁻¹	МПа	%	%
автоклав	290	$1 \cdot 10^{-6}$	414	15,2	55,5
автоклав	290	3.10-7	408	14,8	55
воздух ¹³	300	2 мм/мин	610	15,5	57

На основании результатов ускоренных коррозионных испытаний образцов стали марки 07X12HMФБ была проведена оценка значений прибавки на коррозию C_2 для трубок парогенераторов перспективных реакторных установок с натриевым теплоносителем большой мощности на срок эксплуатации до 240 тыс. ч (30 лет) при работе в питательной воде с температурой до 270 °C, в пароводяной смеси при температуре кипения 335 °C и в перегретом паре при температуре до 515 °C.

¹³ Приведены средние значения свойств стали марки 07Х12НМФБ согласно разделу 6.2.



Рисунок 6.68 – Диаграмма растяжения стали марки 07Х12НМФБ при испытании на стойкость к хлоридному коррозионному растрескиванию при постоянной скорости деформирования 1·10⁻⁶ с⁻¹

Прибавка на коррозию соответствует глубине коррозионного повреждения материала со стороны эксплуатационной среды. В соответствии с ГОСТ 6130-71 глубина проникновения коррозии (*h*) в миллиметрах вычисляется на основании экспериментальных данных, полученных по методу увеличения массы, по формуле:

$$h = \frac{\Delta g_{\tau}}{\rho \cdot 100} \cdot C, \tag{6.22}$$

где Δg_{τ} – увеличение массы образца за заданное время, полученное прямыми испытаниями или экстраполяцией опытных данных, мг/см²; ρ – плотность металла, равная для стали марки 07Х12НМФБ 7,77 г/см³; *С* – коэффициент соответствия увеличения массы образца – уменьшению массы металла образца.

В процессе эксплуатации проводится химическая промывка парогенератора по третьему контуру для снятия отложений с внутренней поверхности теплообменных труб. После промывки скорость коррозии стали возрастает, в связи с удалением/повреждением образовавшейся за межпромывочный интервал оксидной пленки. Для учета влияния данного процесса на величину прибавки на коррозию значение Δg_{τ} экстраполируется на время межпромывочного интервала.

Коэффициент *C* может определяться как экспериментально, так и расчетным способом. При формировании и росте оксидной пленки, состоящей в основном из оксидов железа и хрома (Fe₃O₄, Cr₂O₃), коэффициент *C* можно рассчитать по формуле:

$$C = \left(A_{Fe_3O_4} \cdot n_{Fe_3O_4} + A_{Cr_2O_3} \cdot n_{Cr_2O_3} - \sum A_O\right) / \sum A_O, \tag{6.23}$$

где: $A_{Fe_3O_4}$, $A_{Cr_2O_3}$ – атомная масса оксидов Fe₃O₄ и Cr₂O₃, равная 232 и 152, соответственно; $n_{Fe_3O_4}$, $n_{Cr_2O_3}$ – массовая доля оксидов железа и хрома в оксидной пленке, консервативно принята равной массовой доле железа и хрома к легирующим элементам стали марки 07X12HMФБ, что составляет 0,86 и 0,14, соответственно; $\sum A_O$ – суммарная атомная масса кислорода в оксидной пленке, равная 62.

Подставляя численные значения в уравнение (6.23), получаем значение коэффициента *C* равное 2,6. Результаты расчета глубины проникновения коррозии в зависимости от продолжительности межпромывочного интервала приведены в таблице 6.12. При увеличении межпромывочного интервала в 1,5 раза с 20 000 ч до 30 000 ч глубина, коррозионного повреждения возрастает в 1,11–1,25 раза. Пониженное значение относительного изменения глубины коррозионного повреждения связано со снижением скорости коррозии при увеличении толщины оксидной пленки, формирующейся как по логарифмическому, так и по параболическому законам.

Таблица 6.12 – Расчетные значения глубины коррозионного повреждения стали марки 07Х12НМФБ в воде и паре при температурах 290, 335 и 550 °C за межпромывочный интервал.

	Увеличение ма	ассы образца	Глубина проникновения		
Температура	за межпромывоч	ный интервал,	коррозии за межпромывочный		
°C	мг/с	M ²	интервал, мм		
	20 000 ч	30 000 ч	20 000 ч	30 000 ч	
290	0,40	0,45	0,0013	0,0015	
335	1,20	1,49	0,0040	0,0050	
550	2,13	2,61	0,0071	0,0087	

В таблице 6.13 представлены результаты расчета скорости коррозии и величины прибавки на коррозию в зависимости от межпромывочного интервала. Для обеспечения консервативности, в расчете для температуры 290 °C использованы экстраполированные значения увеличения массы образца с повышающим коэффициентов 2, что позволяет получить верхнюю огибающую экспериментальных данных. Для температур 335 °C и 550 °C коэффициент увеличен до 3 в связи с ограниченных количеством экспериментальных данных. При длительности межпромывочного интервала 30 000 ч, значение прибавки на коррозию за срок службы 30 лет на (17–25) % меньше, чем при межпромывочном интервале 20 000 ч. Полученные значения прибавки на коррозию существенно меньше значений для стали марки 10Х2М, применяемой в настоящее время для парогенератора РУ БН-800.

Таблица 6.13 – Расчетные значения скорости коррозии и прибавки на коррозию C₂ (срок службы 30 лет) стали марки 07Х12НМФБ в воде и паре при температурах 290 °C, 335 °C и 550 °C.

Температура	Расчетная скоро	ость коррозии	Прибавка на коррозию С2		
	с учетом межп	ромывочного	с учетом межпромывочного		
°C	интервала	, мм/год	интервала, мм		
	20 000 ч	30 000 ч	20 000 ч	30 000 ч	
290	0,0012	0,0009	0,036	0,03	
335	0,0053	0,0044	0,15	0,125	
550	0,0094	0,0077	0,3	0,25	

На основании полученных результатов испытаний можно заключить, что сталь марки 07Х12НМФБ проявляет высокую стойкость против сплошной, локальной коррозии и хлоридного коррозионного растрескивания в различных температурных зонах парогенератора перспективных реакторных установок с натриевым теплоносителем большой мощности в номинальном режиме эксплуатации.

6.6.2 Коррозионная стойкость в продуктах взаимодействия натрия с водой

Конденсация даже незначительных количеств влаги в системах II контура приводит к образованию в локальных объемах парогенератора концентрированных растворов щелочи, оксида натрия и водорода образуемых по реакциям:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2; \tag{6.25}$$

$$2Na + NaOH \leftrightarrow Na_2O + NaH; \tag{6.26}$$

$$2NaH \leftrightarrow 2Na + H_2. \tag{6.27}$$

Попадание воды в натриевый контур также возможно при разгерметизации сварных швов труба – трубная доска. Возможный контакт конструкционного материала с продуктами взаимодействия натрия с водой необходимо учитывать при обосновании его работоспособности.

6.6.2.1 Стойкость против водородного охрупчивания

Оценка стойкости стали марки 07Х12НМФБ против водородного охрупчивания проводилась путем сравнительного анализа результатов испытаний на статическое растяжение при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 1497-84 предварительно наводороженных пятикратных образцов с диаметром рабочей части 6 мм и образцов в исходном состоянии той же партии. Наводороживание образцов проводили методом катодной поляризации в 15 % серной кислоте при плотности тока 1 А/см² в течение 3 ч.

Для испытаний использовали образцы, вырезанные в поперечном направлении из листа толщиной 16 мм (плавка 187630). Химический состав исследованных материалов приведен в таблице 6.1.

Результаты испытаний на статическое растяжение исследуемого материала в исходном состоянии и после наводороживания представлены в таблице 6.14. Из представленных данных видно, что сталь марки 07Х12НМФБ не снижает своих свойств даже при сильном наводороживании, что свидетельствует о ее высокой стойкости против водородного охрупчивания.

Состояние Временное		Предел	Относительное	Относительное
образца	сопротивление,	текучести,	удлинение,	сужение,
	МПа	МПа	%	%
Исходное	813	660	19,1	65,0
Исходное	836	722	18,0	63,4
Наводорожен	864	758	19,9	64,2
Наводорожен 815		659	22,0	66,2

Таблица 6.14 – Результаты испытаний наводороженных и ненаводороженных образцов стали марки 07X12HMФБ на статическое растяжение

6.6.2.2 Стойкость против щелочного коррозионного растрескивания

Щелочь, образованная в результате взаимодействия натрия с водой, разносится потоком натрия по II контуру и накапливается в застойных зонах, в частности в зонах, примыкающих к трубным доскам. Учитывая, что плотность щелочи NaOH (2,02 г/см³ при 25 °C) примерно вдвое превышает плотность натрия (0,928 г/см³ при 100 °C и 0,854 г/см³ при 400 °C), максимальное накопление щелочи возможно в районе нижних трубных досок, а также в узлах, имеющих щелевые зазоры. При наличии щелевых зазоров между трубными досками и теплообменными трубами, в этих зазорах также может происходить накопление щелочи, которая в этом случае может воздействовать на сварное соединение теплообменной трубы с трубной доской. В местах накопления щелочи возникают условия для коррозионного растрескивания и других видов коррозионных повреждений.

Коррозия стали различных классов в щелочных расплавах протекает однотипно в результате растворения защитной пленки оксидов и последующего растворения самой стали с образованием ферратов, ферритов, хроматов и других солей натрия. Отличия для стали различных классов и с разной степенью легирования наблюдаются только в скоростях коррозии.

При одновременном наличии в местах скопления щелочи высоких растягивающих напряжений возникает опасность коррозионного растрескивания, которое может привести к разрушению высоконагруженных элементов парогенератора. Вероятность КР возрастает в местах концентрации напряжений, в частности там, где рабочие и термические напряжения суммируются с остаточными напряжениями от сварки.

Для проведения испытаний по стойкости стали марки 07Х12НМФБ против щелочного коррозионного растрескивания был спроектирован трубчатый образец, представленный на рисунке 6.69. Образцы изготавливалась НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», материалы, используемые для их изготовления, приведены в паспорте (Приложение Б).



Рисунок 6.69 – Эскиз образца для испытаний на щелочное коррозионное растрескивание. 1 – штуцер, 2 – трубка, 3 – вкладыш, 4 – заглушка.

Трубчатые образцы нагружаются внутренним давлением путем закачки аргона до заданного начального уровня максимальных окружных напряжений σ_τ, рассчитываемых в соответствии с п. 4.1.8 ОСТ 108.901.01-79 [24]:

$$\sigma_{\tau} = \frac{\beta+1}{\beta-1} \cdot \frac{P}{200},\tag{6.28}$$

где: β – отношение наружного диаметра рабочего участка образца D к его внутреннему диаметру d; P – внутреннее давление, МПа.

Испытания трубчатых образцов из стали марки 07Х12НМФБ на коррозионное растрескивание в расплаве щелочи в натрии проводились в автоклавах АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» по программе согласно таблице 6.15.

N⁰	Количество образцов	Температура	Состав коррозионной	Продолжительность
Π/Π	(уровень напряжений)	испытаний, °С	среды	испытаний, ч
1	3 шт:	530±10	90% NaOH	500
	$(0,2,0,25,0,3\sigma_{02})$		+ 10% Na	
2	3 шт:	450±10	90% NaOH	500
	$(0,2,0,25,0,3\sigma_{02})$		+ 10% Na	
3	3 шт:	350±10	90% NaOH	500
	$(0,2,0,25,0,3\sigma_{02})$		+ 10% Na	

Таблица 6.15 – Параметры испытаний трубчатых образцов из стали марки 07X12HMФБ на стойкость против щелочного растрескивания

Основной характеристикой стойкости стали против щелочного коррозионного растрескивания является время до образования трещин при заданных уровнях напряжений и параметрах испытаний. Время до образования коррозионных трещин определяется на основании периодических осмотров нагруженных образцов после планируемых или внеплановых остановок автоклавов.

После испытаний при температурах 350 °С и 450 °С, трещин на образцах не обнаружено. В процессе испытаний при температуре 530 °С после выдержки длительностью 581 ч потерял герметичность образец № 01Х, нагруженный до расчетных растягивающих напряжений 80 МПа (~0,23 · $\sigma_{0,2}^{530}$), а после выдержки длительностью 386 ч потерял герметичность образец № 02Х, нагруженный до расчетных растягивающих напряжений 100 МПа (~0,29 · $\sigma_{0,2}^{530}$). Внешний вид разгерметизировавшихся образцов приведен на рисунке 6.70.

Как видно из рисунка 6.70, трубчатые образцы из стали марки 07Х12НМФБ при испытаниях в расплаве щелочи подвергались заметному коррозионному воздействию. Коррозионные потери основного металла трубок, определяемые по уменьшению наружного диаметра в средней части образца, составляют от 0,1 мм для образца 02Х до 0,5 мм для образца 01Х. В пересчете на глубинный показатель оценочная скорость коррозии основного металла (ОМ) составляет от 0,00026 мм/ч на образце № 02Х до 0,00086 мм/ч на образце № 01Х. При этом на образце 02Х в большей степени (по сравнению с образцом 01Х) растворялся металл зоны

термического влияния (3ТВ) и металл сварного шва. В результате этого протяженность «гладкой» части образца уменьшилась с 60 до (56,2–56,9) мм. Максимальную скорость коррозии металла сварных швов и 3ТВ в условиях испытаний можно оценить на уровне около 0,0039 мм/ч. Коррозионных трещин или трещиноподобных дефектов на поверхности испытанных образцов не обнаружено.



Рисунок 6.70 – Трубчатые образцы из стали марки 07Х12НМФБ после испытаний в расплаве 90 % NaOH + 10 % Na при температуре 530 °C: а – образец № 01Х; б – образец № 02Х.

Для исследования микроструктуры металла и характера повреждений были изготовлены продольные (по оси образцов № 1, № 4) и поперечные (№ 2, № 3) микрошлифы (рисунок 6.71). Заготовки микрошлифов № 4 были вырезаны алмазным кругом в сечении, проходящем вблизи края отверстия течи с последующей шлифовкой до центра отверстия. Маркировка шлифов включает номер образца.



Рисунок 6.71 – Схема разрезки разгерметизировавшихся трубчатых образцов № 1, 4 – шлифы в продольном сечении; № 2, 3 – шлифы в поперечном сечении

a

б

Результаты визуального контроля (рисунок 6.72) показывают, что разгерметизация образцов произошла вследствие растворения металла сварного шва и зоны термического влияния и выхода на поверхность образца конструктивного непровара (рисунок 6.72 б, д).



Рисунок 6.72 – Разгерметизировавшиеся трубчатые образцы из стали марки 07X12HMФБ в продольном и поперечном сечениях: а – шлиф 01X1; б – шлиф 01X4; в – шлиф 02X3; г – шлиф 02X1; д – шлиф 02X4.

Микроструктура трубок из стали марки 07Х12НМФБ мелкокристаллическая (11–12 балл), состоит из отпущенного мартенсита и структурно-свободных зерен феррита (рисунок 6.73 a, б). Структура стали в зоне термического влияния сварного шва претерпела изменения, выражающиеся в увеличении доли ферритных зерен и их размера (рисунок 6.73 в, г, д, е). Поверхность трубчатых образцов имеет отчетливые следы коррозионного повреждения, проявляющиеся в виде неравномерного межзеренного растворения металла (рисунок 6.73). Ускоренное растворение трубчатых образцов в зоне сварного шва, связано с более высокой скоростью межзеренного растворения крупнозернистой структуры.


Рисунок 6.73 – Микроструктура разгерметизировавшихся трубчатых образцов из стали марки 07Х12НМФБ: а – шлиф 01Х3; б – шлиф 02Х3; в – шлиф 01Х1; г – шлиф 01Х1н; д – шлиф 02Х1; е – шлиф 02Х1н.

По результатам исследования структуры, разгерметизировавшихся трубчатых образцов, необходимо отметить, что остаточная толщина стенки

289

трубок в корне конструктивного непровара в зоне термического влияния шва приварки трубки к штуцеру (микрошлифы 01Х.1, 01Х.1н, 02Х.1, 02Х1н) составляет 0,4–0,6 мм, как на образце 01Х, так и на образце 02Х. Таким образом, фактические локальные кольцевые растягивающие напряжения в металле трубки в районе ее утонения составляют не 80 и 100 МПа (как по расчету для толщины стенки 1,5 мм), а 300 и 375 МПа (даже без учета концентрации напряжений вокруг вершины конструктивного непровара).

То есть коррозионного растрескивания образцов из стали марки 07Х12НМФБ в расплаве щелочи при температуре 530 °С за время испытаний не происходило даже при напряжениях, превышающих значения ее предела текучести.

Таким образом, установлено, что разгерметизация трубчатых образцов №№ 01Х и 02Х произошла в результате выхода конструктивного непровара на поверхность образцов вследствие ускоренного растворения металла сварного соединения в расплаве щелочи 90% NaOH + 10% Na при 530 °C, при этом сталь марки 07Х12HMФБ и ее сварные соединения показали высокую стойкость против щелочного коррозионного растрескивания.

6.7 Стойкость к обезуглероживанию

Качественной характеристикой, оценивающей связь углерода с легирующими элементами, является свободная энергия образования карбидов. Свободная энергия образования химического соединения (ΔZ_i) определяет сродство элементов, a следовательно, является функцией вероятности образования соединения [155, 156]. Чем более низкое значение свободной энергии образования ΔZ_i имеет карбид, тем он более стоек. Введение элемента, имеющего низкую энергию образования химического соединения с углеродом, в сталь понижает активность. Известно [157, 158], что коэффициент диффузии углерода определяется его термодинамической активностью и, следовательно, введение

карбидообразующих элементов в сталь снижает также и коэффициент диффузии углерода.

Пользуясь значениями ΔZ_i как качественной характеристикой легирующего элемента и учитывая содержание углерода и других элементов в мольных долях, можно дать качественную оценку стали по стойкости против обезуглероживания. Для сравнительной оценки сталей используется параметр *B*, характеризующий уровень легирования стали и учитывающий сопротивляемость стали обезуглероживанию.

Параметр В определяется следующим эмпирическим уравнением:

$$B = \frac{\Delta Z_1 M e_1}{K_1 C} + \frac{\Delta Z_2 M e_2}{K_2 C} + \frac{\Delta Z_3 M e_3}{K_3 C} + \dots = \sum_i \frac{\Delta Z_i M e_i}{K_i C},$$
(6.29)

где Me_i – содержание легирующего элемента; C – содержание углерода в стали; K – коэффициент, учитывающий стехиометрическое отношение углерода и легирующего элемента соответствующего карбида; ΔZ_i – свободная энергия образования соответствующего карбида.

Многочисленными испытаниями [159] была установлена возможность использования параметра *В* как характеристики сопротивляемости стали обезуглероживанию.

Так как сталь марки 07Х12НМФБ содержит большее количество легирующих карбидообразующих элементов и меньше углерода, по сравнению со сталью марки 12Х2М1ФБ, следовательно $B_{07X12HM\Phi F} < B_{12X2M1\Phi F}$. Поэтому, если степень обезуглероживания в натрии стали 07Х12НМФБ принять равной степени 12X2М1ФБ, такая оценка будет консервативной. стали Диаграмма ДЛЯ обезуглероживания стали марки 12Х2М1ФБ представлена на рисунке 3.2 в Нормах расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002-86 [27]).

6.8 Вывод по главе 6

1. По результатам статических испытаний на растяжение определены средние и гарантированные значения механических свойств для двух групп заготовок: 1) листовые заготовки, трубы; 2) кованые заготовки. Установлено, что термическое старение не оказывает влияние на механические свойства при статическом растяжении.

2. Значение температуры начала ползучести стали марки 07Х12НМФБ составляет 425 °C. При температуре 600 °C и времени до разрушения ~5000 ч изменение наклона кривой длительной прочности, свидетельствующий о смене механизма разрушения в результате структурных изменений под влиянием процессов термического старения.

3. Гарантированные значения механических свойств при растяжении и длительной прочности стали марки 07Х12НМФБ превосходят минимально допустимый уровень, соответствующей стали Z10 CDVNb 9.1.

4. В результате термического старения в структуре стали марки 07Х12НМФБ происходит двукратное снижении плотности дислокаций (с $4,1\times10^{14}$ м⁻² до $2,0\times10^{14}$ м⁻² в реечном мартенсите и с $2,9\times10^{14}$ м⁻²до $1,5\times10^{14}$ м⁻² в гранулярном бейните), увеличение размеров карбидов типа $M_{23}C_6$, с 150 нм до 190 нм, растворение частиц NbC размером менее 100 нм, выделение и рост частиц фазы Лавеса, а также превращение частиц типа M_2X (V₂ (N, C)) с образованием Z-фазы.

5. Наличие и полнота протекания различных структурных изменений определяется значением температуры, в частности:

1) изменение дислокационной структуры стали и переход ее в стабильное состояние происходит уже при температуре 450 °C.

 частицы фазы Лавеса обнаружены после выдержки при температурах 500 °С и выше, при этом размер частиц резко возрастает с увеличением температуры старения.

3) выделение Z-фазы происходит при температуре старения 600 °С.

6. Структура стали марки 07Х12НМФБ при температурах до 550 °С является достаточно стабильной: в ней не зафиксировано появление новых частиц размером более 500 нм, способствующих локализации пластической деформации. Произошедшие структурные изменения не повлекли за собой смену характера образцов испытаниях на разрушения при длительную прочность, что свидетельствует о возможности длительной эксплуатации материла. Применение стали при температуре 600 °C требует учета эволюции ее структуры и свойств при этой температуре, в том числе длительной прочности в результате интенсивных процессов фазовых превращений, связанных с термическим старением.

7. Основным фактором, снижающим длительную прочность стали марки 07Х12НМФБ при температуре 600 °С, является образование частиц фазы Лавеса размером более 1 мкм, существенным увеличением числа карбидных частиц по границам зерен в металле, а также растворением частиц типа M_2X (V₂ (N, C) при формировании Z-фазы.

8. Значения критической температуры хрупкости стали марки 07Х12НМФБ лежат в диапазоне от минус 30 °С до плюс 50 °С, для заготовок различного сортамента, что свидетельствует 0 существенном влиянии истории термодеформационного воздействия при металлургическом переделе на сопротивление хрупкому разрушению, а следовательно, на структуру стали. В результате термического старения происходит увеличение температуры вязкохрупко перехода, причем максимальный рост наблюдается для заготовок с минимальными значениями в исходном состоянии. Консервативно можно принять значение критической температуры хрупкости стали марки 07Х12НМФБ плюс 50 °С.

9. Установлено, что для стали 07Х12НМФБ отсутствует устойчивая корреляция $T_{\kappa 0}$ и T_0 и результаты испытаний на ударную вязкость не позволяют получить консервативную температурную зависимость трещиностойкости. Значение статической трещиностойкости на верхнем шельфе для стали марки 07Х12НМФБ составляет не менее 150МПа \sqrt{M} . В качестве гарантированных

значений параметра трещиностойкости T_0 для стали марки 07Х12НМФБ принято значение 20 °C. Полученные температурные зависимости статической трещиностойкости, соответствующие 5 % вероятности разрушения и пересчитанные на стандартную длину фронта трещины 25 мм, использованы для обоснования сопротивления разрушению корпуса парогенератора РУ БН 1200.

10. В результате автоклавных испытаний образцов в водных средах, содержащих хлориды и кислород при температурах 290 °C, 335 °C и 550 °C установлено, что сталь марки 07Х12НМФБ обладает:

- высокой стойкостью против сплошной, питтинговой и язвенной коррозии;
- высокой стойкостью против хлоридного коррозионного растрескивания как в условиях ползучести, так и при более низких температурах при концентрациях хлоридов и кислорода значительно превосходящих их предельные концентрации при работе парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем большой мощности.

11. Экспериментально установлена высокая стойкость стали марки 07Х12НМФБ против щелочного коррозионного растрескивания.

12. Результаты исследования стали марки 07Х12НМФБ подтверждают возможность ее применения в качестве основного конструкционного материала парогенератора РУ БН-1200М, а полученные значения служебных характеристик подлежат использованию при обосновании работоспособности конструкции и расчетной оценки срока службы ПГ.

Глава 7 Внедрение результатов выполненной работы

Работа по выбору (разработке) и обоснования работоспособности конструкционного материала для корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем большой мощности (РУ БН-1200М), носила комплексный характер и выполнялась в тесном сотруднические с главным конструктором ПГ – АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС», головной организацией по реакторам на быстрых нейтронах – АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» и металлургическими предприятиями.

По исследования модулей парогенератора ПГН-200М результатам реакторной установки БН-600 совместно с главным конструктором ПГ было решение о нецелесообразности использования конструкционных принято материалов, применяемых для ПГ РУ БН-600 и БН-800 для ПГ РУ БН-1200М и необходимости применения нового материала. При этом полученные данные по влиянию старения на свойства стали марки 10X2M используются для оценки возможности продления срока службы модуля испарителя парогенератора РУ БН-600, а также для уточнения возможного срока службы парогенератора РУ БН-800. Результаты исследования стали марок 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11МЗ использовались при разработке методики МТ 1.2.3.06.1080-2015 «Расчет прочности основных элементов реакторных установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем».

требований, Разработанная на основании предъявляемых К конструкционным материалам корпусного ПГ РУ БН-1200М, сталь марки 07Х12НМФБ прошла промышленное освоение в широком сортаменте заготовок: поковок, листового проката, горячедеформированных труб. холодно И необходимых парогенератора, ДЛЯ изготовления на металлургических предприятиях, в том числе: Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ООО «Белэнергомаш

БЗЭМ», ПАО «Ашинский метзавод», АО «Челябинский трубопрокатный завод», ООО «Киберсталь» (Приложение А).

Залогом успешного освоения материала, послужили нового технологические рекомендации, разработанные на основании выполненных в настоящей работе исследований, оформленные В виде технологической инструкции и успешно прошедшие апробацию процессе изготовления В заготовок. По результатам работы оформлены технические условия на поставку требуемого сортамента заготовок.

В настоящее время ТУ проходят метрологическую экспертизу В ЧУ «Атомстандарт» для включения в Приложение № 1 к Сводному перечню документов по стандартизации «Перечень основных материалов и крепежных изделий, применяемых для изготовления оборудования и трубопроводов АЭУ в требованиями федеральных норм области соответствии с И правил В использования атомной энергии «Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» НП-089-15».

Сталь марки 07Х12НМФБ включена в ГОСТ 5632-2014 «Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки» и Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сварка и наплавка оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» (НП-104-18).

В ходе выполнения работы по обоснованию работоспособности стали марки 07Х12НМФБ получены свойства, использованные при расчетном обосновании конструкции двухмодульного корпусного парогенератора H-532 РУ БН-1200М на срок службы 30 лет (ресурс 240 000 ч), в том числе для разработки методик АО «Концерн Росэнергоатом», прошедших экспертизу ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (ФБУ «НТЦ ЯРБ»):

 Методика оценки длительной статической и циклической прочности на ресурс до 60 лет элементов оборудования, работающего в условиях ползучести и усталости; – Методика расчета на прочность трубных досок корпусных парогенераторов и узлов заделки в них теплообменных труб.

Данные по свойствам стали марки 07Х12НМФБ включены в нормативную документацию:

– ГОСТ Р 59115.2-2021 «Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения, коэффициент Пуассона, модуль сдвига»;

 ГОСТ Р 59115.3-2021 «Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Кратковременные механические свойства конструкционных материалов»;

– ГОСТ Р 59115.4-2021 «Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Длительные механические свойства конструкционных материалов».

Сталь марки 07Х12НМФБ принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора H-532 РУ БН-1200М на этапе технического проекта.

Заключение

Создание и промышленное освоение новой 12 % хромистой стали марки 07Х12НМФБ мартенситного класса, выполненное в рамках диссертационной работы, позволило решить задачу по материаловедческому обеспечению разработки корпусного парогенератора реакторной установки на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем. На основании проведенных исследований получены следующие результаты:

1. В результате исследования конструкционных материалов парогенератора ПГН-200М реакторной установки БН-600 после длительной эксплуатации установлено:

1.1 Длительная высокотемпературная (~ 450 °C) эксплуатация в течение 125 тыс. ч привела к снижению служебных характеристик стали марки 10Х2М в результате структурных и фазовых превращений в металле в результате термического старения. При этом произошло снижение предела текучести стали ниже гарантированных значений, длительной прочности до гарантированного уровня и существенное снижение ударной вязкости с повышением критической температуры хрупкости до значения свыше 60 °C.

1.2. В результате термического старения в процессе эксплуатации при температуре ~510 °С и времени около 200 тыс. ч структура стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11М3 переходит в состояние близкое к равновесному. Происходит изменение фазового состава, заключающееся в первую очередь в выделении карбидов, для стали марки 08Х16Н11М3 также имеет место выделение интерметаллидных фаз и феррита. Изменения структуры стали привели к незначительному снижению пластичности и ударной вязкости, уровень прочности материалов близок к исходным значениям и находится существенно выше гарантированных значений.

1.3. В зоне ухудшенного теплообмена под отложениями на внутренней поверхности теплообменных труб (модуль испарителя) из стали марки 10Х2М в процессе эксплуатации ПГ имеет место язвенная коррозия, при этом глубина язв

достигает 0,41 мм. Накопление хлоридов под отложениями, формирующимися на поверхности теплообменных труб (модуль пароперегревателя) в результате доупаривания влажного пара, приводит к коррозионному растрескиванию стали аустенитного класса.

1.4 Несмотря на обнаруженные повреждения конструкционных материалов и изменение ряда их служебных характеристик, сталь марок 10Х2М, 10Х18Н9 (09Х18Н9) и 08Х16Н11М3 не только обеспечила работоспособность модулей ПГ в течение проектного срока службы, но и может быть рассмотрен вопрос о его увеличении. Тем не менее материалы, применяемые для парогенераторов РУ БН-600 и РУ БН-800, не в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам вертикального парогенератора, совмещающего функции испарителя и перегревателя в едином корпусе. Применение стали марки 10Х2М нецелесообразно вследствие недостаточного уровня жаропрочности и склонности к тепловому охрупчиванию, применение стали марок 10Х18Н9 и 08Х16Н11МЗ недопустимо для теплообменных труб ПГ вследствие склонности к хлоридному коррозионному растрескиванию.

2. Анализ условий эксплуатации корпусного парогенератора РУ БН-1200М показал, что выбор конструкционного материала для его изготовления должен осуществляться на основании сравнительного анализа материалов по критериям: коррозионная стойкость, жаропрочность И теплопроводность, С учетом требуемого уровня технологичности. Проведенный сравнительный анализ стали и сплавов различного класса показал, что высокохромистая сталь мартенситного класса характеризуется комплексом свойств, в наибольшей степени отвечающим требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем, и является оптимальным материалом для его изготовления.

3. Анализ применяемых в тепловой и атомной энергетике конструкционных материалов показал, что несмотря на широкое использование 12 % хромистой стали отечественной промышленностью, опыт применения материалов, отвечающих разработанной схеме легирования, отсутствует, а используемые

марки стали не оптимальны для применения в качестве конструкционного материала ПГ РУ БН. На основании комплексного анализа влияния различных химических элементов на структуру и свойства жаропрочной хромистой стали мартенситного класса разработана базовая химическая композиция новой марки стали (07X12HMФБ) со следующим содержанием основных легирующих элементов в мас. %: C – 0,08±0,2, Cr – 12±0,5; Mn – (0,5–0,8); Ni – 1,0±0,1; Mo – 0,95±0,05; Nb – 0,1±0,05; V – 0,2±0,05; N – 0,05±0,01; B – 0,005 (по расчету).

4. Разработана технология изготовления заготовок из стали марки 07Х12НМФБ, при это в процессе выполнения работы установлено:

4.1. Технологичность 07Х12НМФБ стали марки при горячем переделе обеспечивается металлургическом формированием структуры С минимальным содержанием δ-феррита, что достигается за счет ограничения температуры нагрева под горячую пластическую деформацию значением 1150 °С и дополнительного требования к химическому составу стали по соотношению феррито- и аустенитостабилизирующих элементов, допустимое значение которого, определенное в работе, составляет 3,1 ($Cr_{3KB}/Ni_{3KB} \leq 3,1$).

4.2. Оптимальный уровень сочетания прочности и сопротивления хрупкому разрушению стали марки 07Х12НМФБ достигается после термической обработки закалка от температуры 1050 °C с последующим отпуском при температуре не более 750 °C длительностью не менее 10 ч. При сокращении длительности отпуска в структуре стали могут образовываться частицы легированного цементита, приводящие к повышению прочности и снижению сопротивления хрупкому разрушению, что не только понижает уровень технологичности стали, но и может послужить причиной выхода из строя оборудования при эксплуатации.

5. Уровень технологичности стали марки 07Х12НМФБ и разработанные в рамках выполнения работы рекомендации, оформленные в виде технологической инструкции «Горячая пластическая обработка и термическая обработка основного металла и сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ», позволили освоить ее в широком сортаменте заготовок, необходимых для изготовления парогенератора

РУ БН-1200М, в том числе: кованые заготовки сечением до 700 мм массой до ~13 т, листовые заготовок в толщинах от 1 мм до 180 мм; горячепрессованные трубы размером 436 × 50 × 3500 мм, холоднокатаные трубы диаметром 16,0 мм с толщиной стенки 2,0 мм. Технология изготовления заготовок опробована на различных предприятиях: Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ», ООО «Киберсталь», ПАО «Ашинский метзавод», АО «Челябинский трубопрокатный завод», ПАО «Уралхиммаш». По результатам изготовления заготовок из стали марки 07Х12НМФБ в условиях промышленного производства разработаны и оформлены технические условия.

6. В результате исследования стали марки 07Х12НМФБ получены служебные характеристики, необходимые для расчетного обоснования конструкции и срока службы парогенератора РУ БН-1200М, подтверждена возможность применения стали в качестве основного конструкционного материала ПГ, при этом:

6.1. Определены значения механических свойств при растяжении заготовок из стали марки 07Х12НМФБ различного сортамента, установлено, что термическое старение в условиях эксплуатации ПГ не приводит к снижению свойств ниже гарантированных значений.

6.2. Определено значение температуры начала ползучести стали марки 07Х12НМФБ, равное 425 °С, и получены гарантированные и средние значения длительной прочности при температурах до 600 °С. Установлено, что при температуре 600 °С и времени до разрушения ~5000 ч происходит смена механизма разрушения стали марки 07Х12НМФБ, связанная с эволюцией структуры стали в процессе термического старения.

6.3. Структура стали марки 07Х12НМФБ при температурах до 550 °С является достаточно стабильной (сохранились дисперсные частицы VN, отсутствуют частицы фазы Лавеса крупнее 500 нм, Z-фаза не обнаружена), происходящие структурные изменения не влекут за собой смену характера разрушения образцов при испытаниях на длительную прочность. Смена

механизма разрушения стали при испытании на длительную прочность при температуре 600 °C происходит вследствие образования частиц фазы Лавеса размером более 1 мкм, существенным увеличением числа карбидных частиц по границам зерен в металле, а также растворением частиц типа M₂X (V₂ (N, C) при формировании Z-фазы.

6.4. Коэффициент снижения длительной прочности сварных соединений стали марки 07Х12НМФБ, связанный со структурными изменениями на участке ЗТВ в процессе термического цикла сварки, приводящими к образованию обедненного по углероду и другим легирующим элементам мартенсита, принят равным 0,7.

6.5. Для стали марки 07Х12НМФБ отсутствует устойчивая корреляция критической температуры хрупкости ($T_{\kappa 0}$) и референсой температуры (T_0), и результаты испытаний на ударную вязкость не позволяют получить консервативную температурную зависимость трещиностойкости. В качестве критической температуры хрупкости стали, с учетом теплового старения в процессе эксплуатации, принято значение плюс 50 °C, при этом гарантированное значений референсной температуры, определенное на основании исследования статической трещиностойкости, принято равным плюс 20 °C.

6.6. Испытания стали марки 07Х12НМФБ в различных средах, в том числе в продуктах взаимодействия натрия с водой, моделирующие условия эксплуатации парогенератора в номинальном, стояночном и аварийном режимах, показали соответствие материала, требованиям предъявляемым к конструкционным материалам ПГ – высокую коррозионную стойкость стали против сплошной, питтинговой и язвенной коррозии, высокую коррозионную стойкость против слойи хлоридного и щелочного растрескивания, что позволяет рекомендовать её для применения в качестве конструкционного материала для РУ БН-1200М.

7. На основании полученных результатов сталь марки 07Х12НМФБ принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора H-532 РУ БН-1200М на этапе технического проекта и включена в нормативную документацию, действующую в области использования атомной энергии.

Список сокращений и условных обозначений

- АЭС атомная электрическая станция
- АЭУ атомная энергетическая установка
- БН реактор на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем
- ГБ гранулярный бейнит
- ГЦК гранецентрированная кубическая решетка
- ЗТВ зона термического влияния
- КР коррозионное растрескивание
- ОЦК объемно-центрированная кубическая решетка
- ПГ парогенератор
- ПП полая проволока
- ПФ полигональный феррит
- РЗМ редкоземельные металлы
- РМ реечный мартенсит
- РУ реакторная установка
- ТВЭЛ тепловыделяющий элемент
- ТИ технологическая инструкция
- УВРВ установка внепечного рафинирования и вакуумирования
- ЩЗМ щелочноземельные металлы
- ЭШП электрошлаковый переплав

Список литературы

 Начальный этап замыкания ЯТЦ двухкомпонентной ядерной энергетики. Вызовы и возможные решения / А. В. Гулевич, О. С. Гурская, В. М. Декусар, А. Л. Мосеев // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядернореакторные константы. – 2022. – № 3. – С. 69–82.

2. Перспективы создания двухкомпонентной ядерной энергетической системы / А. Ю. Петров, А. В. Шутиков, Н. Н. Пономарев-Степной [и др.] // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2019. – № 2. – С. 5–15.

3. АЭС с РУ БН-1200М. Проектно-конструкторские решения, переход к их практической реализации / А. В. Васяев, А. В. Гулевич, А. М. Дягилев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Ядерно-реакторные константы. – 2022. – № 4. – С. 75–85.

4. Блохина А. Н. Перспективный корпусной парогенератор для энергоблока на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем / А. Н. Блохина, С. Л. Лякишев, В. А. Соломатина // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС. – 2012. – № 31. – С. 5–14.

Машиностроение. Энциклопедия. Машиностроение ядерной техники.
 Т. IV-24. Кн. 1. / Е. О. Адамов, Ю. Г. Драгунов, В. В. Орлов и др. / Под общей ред.
 Е. О. Адамова. – М.: Машиностроение. – 2005. – 960 с.

6. Кудрявцев А. С. Исследование взаимодействия сталей с жидкометаллическими теплоносителями в условиях эксплуатации теплообменного оборудования реакторов на быстрых нейтронах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.01. – СПб., 2007. – 119 с.

7. Денисов В. В. Конструкция, эксплуатация и продление ресурса парогенераторов энергоблока БН-600 / В. В. Денисов, В. И. Карсонов, Н. Б. Трунов // Атомная энергия. – 2005. – № 6. – С. 481–488.

8. Горынин И.В. Материалы и технологии, обеспечивающие работоспособность оборудования АЭУ с жидкометаллическими теплоносителями

И.В. Горынин, Г.П. Карзов, В.Г. Марков, Ю.М. Трапезников,
 Р. Н. Гришмановская, М. А. Ананьева, Б. И. Бережко, А. Г. Терещенко // Вопросы материаловедения. – 1999. – № 3 (20). – С. 85–105.

Выбор 9. Артемьева Д. А. конструкционного материала для парогенератора по критериям обеспечения коррозионной стойкости в различных эксплуатации натриевого реактора большой условиях мощности / Д. А. Артемьева, Г. П. Карзов, А. С. Кудрявцев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Обеспечение безопасности АЭС. – 2014. – Вып. 34. – С. 53–59.

10. Харитонов Ю. В. Прогнозирование накопления отложений продуктов коррозии на теплообменных поверхностях парогенератора ПГВ-1000М / Ю. В. Харитонов, С. И. Брыков, Н. Б. Трунов // Теплоэнергетика. – 2001. – № 8. – С. 20–22.

11. Карзов Г. П. Анализ механизмов повреждения теплообменных труб на различных этапах эксплуатации парогенераторов типа ПГВ / Г. П. Карзов, С. А. Суворов, В. А. Федорова, А. В. Филиппов, Н. Б. Трунов // Proceedings of the Ninth International Conference on Material ISSUES in Design, Manufacturing and Operation of Nuclear Power Plants Equipment, 6–8 June 2006, Pushkin – St Petersburg, Russia.

Garsney R. Corrosion and requirement for feed and boiler water chemical control in nuclear steam generators. Water chemistry of nuclear reactor systems / R. Garsney. – PNES, London. – 1978.

13. Мамет В. А. Процессы «хайд-аут» (местного концентрирования) примесей котловой воды парогенераторов АЭС и их влияние на надежность работы оборудования / В. А. Мамет, О. И. Мартынова // Теплоэнергетика. – 1993. – № 7. – С. 2–7.

14. Рассохин Н. Г. Парогенераторные установки атомных электростанций
 / Н. Г. Рассохин. – М.: Энергоатомиздат. – 1987. – 384 с.

15. Коррозионная стойкость 12%-ной хромистой стали в условиях эксплуатации парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем / А. С. Кудрявцев, С. А. Суворов, Д. А. Артемьева, Р. М. Рамазанов // Вопросы материаловедения. – 2022. – № 3 (111). – С. 131–147.

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

17. Pilkington R. Trace element embrittlement in a 2.25%Cr-1%Mo steel /
R. Pilkington, R. Dickena, P. Peura, G. W. Lorimer, G. C. Allen, M. Holt,
C. M. Younes // Materials Science and Engineering A. – 1996. – V. 212. – P. 191–205.

18. Chaudhuri S. Creep behavior of 2.25Cr1Mo steel—Effects of thermal ageing and pre-strain / S. Chaudhuri, R.N. Ghosh // Materials Science and Engineering A. – 2009. – V. 510–511. – P. 136–141.

19. Денисов В. В. Опыт эксплуатации, продления ресурса и результаты исследований модулей парогенератора энергоблока БН-600 / В. В. Денисов, М. Д. Лякишева, А. А. Шевкопляс, С. Л. Лякишев, М. С. Метальников // Материалы девятого межотраслевого семинара «Прочность и надежность оборудования», 20–23 октября 2015 г., г. Бекасово. – С. 117–130.

20. Yvon P. Structural materials challenges for advanced reactor systems /
P. Yvon, F. Carré // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 385. – P. 217–222.

21. Raj B. Building on knowledge base of sodium cooled fast spectrum reactors to develop materials technology for fusion reactors / Baldev Raj, K. Bhanu Sankara Rao // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V. 386–388. – P. 935–943.

22. ГОСТ Р 50.04.06-2018. Система оценки соответствия в области использования атомной энергии. Оценка соответствия в форме испытаний. Аттестационные испытания нового материала (основного или сварочного). – М.: Стандартинформ, 2018. – 24 с.

23. RCC-MR 2007. Design and construction rules for mechanical components of nuclear installations edited by AFCEN.

24. ОСТ 108-901-01-79. Металлы. Методы испытаний на коррозионное растрескивание применительно к атомной и тепловой энергетике.

25. Гадеев Д.В. Исследование фазовых превращений методами структурного и термического анализа в двухфазных сплавах на основе титана. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Екатеринбург, 2012.

26. Денисов В. В. Опыт работ ОКБ «ГИДРОПРЕСС» по продлению срока службы ПГ АЭС БН-600 и задачи разработки ПГ для новых энергоблоков с реакторами на быстрых нейтронах / В. В. Денисов, М. Д. Лякишева, В. И. Карсонов, Н. Б. Трунов // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2009. – № 2. – С. 144–151.

27. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002-86) / Госатомэнергонадзор СССР. – М.: Энергоатомиздат. – 1989. – 525 с.

28. Xing R. Effect of thermal aging on mechanical properties of a bainitic forging steel for reactor pressure vessel / Ruisi Xing, Dunji Yu, Guofu Xie, Zhihai Yang, Xuxin Wang, Xu Chen // Materials Science & Engineering: A. – 2018. – V. 720. – P. 169–175

29. Sharma T. Effect of thermal aging on embrittlement of Cr-Mo-V pressure vessel steel / Tenneti Sharma, Sunil Kumar Bonagani, Naveen Kumar N., Harish Donthula, Mani Krishna K.V., Indradev Samajdar, Vivekanand Kain // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 527. – P. 136–141.

30. Xing R. S. Evolution of impact properties of 16MND5 forging for nuclear reactor pressure vessel during thermal aging at 500 C / Rui Si Xing, Xu Chen, Dun Ji Yu // Key engineering materials: A. - 2019. - V. 795. - P. 54-59.

31. Chaudhuri S. Creep behavior of 2.25Cr1Mo steel—Effects of thermal ageing and pre-strain / S. Chaudhuri, R.N. Ghosh // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – V. 510–511. – P. 136–141.

32. Марголин Б. З. Исследование влияния термического старения на длительную прочность и пластичность стали Х18Н9 / Б. З. Марголин, А. Г. Гуленко, А. А. Бучатский, Е. В. Нестерова, А. Д. Каштанов // Вопросы материаловедения. – 2010. – № 4. – С. 118–127.

33. Bott I. S. Comparison between real and simulated degradation in a 1.25% Cr–0.5% Mo steel for high temperature service / Ivani de Souza Bott, Luis Felipe Guimaraes de Souza, Jorge Carlos Ferreira Jorge, Jose Claudio Guimaraes Teixeira, Ronaldo Pinheiro da Rocha Paranhos // Materials Characterization. – 2005. – V. 54. – P. 206–215

34. Гурович Б. А. Восстановительный отжиг для продления срока службы корпусов и ВКУ действующих реакторов ВВЭР-1000 / Б. А. Гурович, Д. Ю. Ерак, Д. А. Журко, Е. А. Кулешова, Д. А. Мальцев, В. Ю. Сандлер, А. С. Фролов // Международная научно-практическая конференция по атомной энергетике «Безопасность, эффективность, ресурс». Севастополь, 3–6 октября 2017 г.

35. Jang C. Evaluation of the recovery of thermal aging embrittlement of CF8M cast stainless steels after reversion heat treatments / Changheui Jang, Hun Jang, Sunghoon Hong, Jae Gon Lee // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2015. - V. 131. - P. 67-74.

36. Гольдштейн М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн,
С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер. – М.: Металлургия. – 1985. – 408 с.

37. Klueh R. L. Heat treatment effects on the tensile properties of annealed 2.25 Cr-1 Mo steel // Journal of Nuclear Materials. – 1977. – V. 68. – No 3 – P. 294–307

 Гуляев А. П. Металловедение: учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

39. Кудрявцев А. С. Влияние длительного теплового старения в составе теплообменного оборудования реакторной установки на быстрых нейтронах на структуру и свойства аустенитной хромоникелевой стали / А. С. Кудрявцев, К. А. Охапкин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 11. – С. 907–913.

40. Охапкин К. А. Исследование влияния длительной высокотемпературной эксплуатации на структуру и свойства аустенитной хромоникельмолибденовой стали / К. А. Охапкин, А. С. Кудрявцев // Письма о материалах. – 2022. – Т. 12, № 1 (45). – С. 21–26.

41. Марголин Б. З. Исследование влияния термического старения на длительную прочность и пластичность стали X18H9 / Б. З. Марголин, А. Г. Гуленко, А. А. Бучатский и др. // Вопросы материаловедения. – 2010. – № 4 (64). – С. 118–127. – EDN NJIXXN.

42. Sourmail T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels // Materials Science and Technology. – 2001. – Vol. 17. – No 1 – P. 1–14.

43. А. М. Паршин. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионностойких сталей и сплавов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. – 1988. – 656 с.

44. ГОСТ Р 54384–2011 (ЕН 10020:2000). Сталь. Определение и классификация по химическому составу и классам качества. – М.: Стандартинформ, 2012. – 7 с.

45. ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – М.: Стандартинформ, 2015. – 49 с.

46. Encyclopedia of CORROSION TECHNOLOGY. Second Edition, Revised and Expand / Ed. Philip A. Schweitzer, P.E. – New York: Marcel Dekker. – 2004. – 671 p.

47. Богоявленский В. Л. Коррозия сталей на АЭС с водным теплоносителем. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 168 с.

48. Погодин В. П., Богоявленский В. Л., Сентюрев В. П. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющих сталей в водных средах. – М.: Атомиздат, 1970. – 421 с.

49. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. / Сокол И. Я., Ульянин Е. А., Фельдгандлер Э. Г. и др. – М.: Металлургия. – 1989. – 400 с.

50. Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия. – 1989. – 456 с.

51. Staehl R. W. Stress Corrosion Cracking of Fe-Cr-Ni Alloy. The Theory of SCC in Alloys. – Brussels, 1971. – P. 223.

52. McGuire M. Stainless steels for design engineers / Under the direction of Lichun L. Chen. – ASM International. – 2008. – 304 p.

53. Kain V. Stress corrosion cracking (SCC) in stainless steels / Stress Corrosion Cracking. Theory and Practice. Edited by: V.S. Raja, Tetsuo Shoji. – Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. – 2011. – P. 199–244.

54. Klueh R. L. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications / R. L. Klueh, D. R. Harries // West Conshohocken, PA, ASTM International. – 2001. – 228 p.

55. Hald J. Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2008. – Is. 1–2. – V. 85. – P. 30–37.

56. Gibbons T. B. Recent Advances in Steels for Coal Fired Power Plant: A Review // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2013. – V. 66. – P. 631– 640.

57. Abe F. Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above / Abe Fujio // Engineering. – 2015. – Is. 2. – V. 1. – P. 211–224.

58. Kimura K. Influence of Chemical Composition and Heat Treatment on Long-term Creep Strength of Grade 91 Steel / K. Kimura, K. Sawada, H. Kushima, Y. Toda // 6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction [CF-6]. – Procedia Engineering. – 2013. – V. 55. – P. 2–9.

 Chakraborty G. Effect of Delta Ferrite on Microstructure and Mechanical Properties of High-Chromium Martensitic Steel / Gopa Chakraborty, J. Ganesh Kumar,
 P. Vasantharaja, C.R. Das, S.K. Albert, K. Laha // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – V. 28. – P. 876–885.

60. Pettersson N. Nanostructure evolution and mechanical property changes during aging of a super duplex stainless steel at 300°C / N. Pettersson, S. Wessman,

M. Thuvander, P. Hedström, J. Odqvist, R.F.A. Pettersson, S. Hertzman // Materials Science and Engineering A. – 2015. – V. 647. – P. 241–248.

61. Tucker J. D. Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels
2003 and 2205 for nuclear power applications / J. D. Tucker, M. K. Miller,
G. A. Young // Acta Materialia. – 2015. – V. 87. – P. 15–24.

62. Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. / А. С. Зубченко,
М. М. Колосков, Ю. В. Каширский и др. Под общей ред. А. С. Зубченко – М.:
Машиностроение, 2003. – 784 с.: ил.

63. Гудремон Э. А. Специальные стали. В 2-х т. Изд. 2-е. – М.: Металлургия. – 1966. – 1274 с.

64. A. Rohit Sai Krishna, B. Vamshi Krishna, T. Sashank, D. Harshith, Ram Subbiah. Influence and assessment of mechanical properties on treated P91 steel with normalizing processes // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 27, Part 2. – P. 1555–1558.

65. Ланская К. А. Высокохромистые жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1976. – 216 с.

66. Кудрявцев А. С., Артемьева Д. А., Рейнер П. Я. Влияние фазового состава на деформационную способность стали марки 07Х12НМФБ при высоких температурах // Вопросы материаловедения. – 2014. – № 3 (79). – С. 34–40.

67. Нестеренко Е. К., Кудрявцев А. С., Аскинази А. Ю., Громова Н. Б., Дроздова Н. Ф. О температуре полиморфного фазового превращения аустенита в δ-феррит 12 %-ной хромистой стали // Письма о материалах. – 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 237–242.

68. Cabet C. Ferritic-martensitic steels for fission and fusion application /
C. Cabet, F. Dalle, E. Gaganidze, J. Henry, H. Tanigawa // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 523. – P. 510–537.

69. Титова Т. И., Ратушев Д. В., Шляев С. Э., Черняховский С. А., Батов Ю. М., Афанасьев С. Ю., Уткин А. А., Баландин С. Ю. Разработка технологии изготовления высококачественных заготовок для роторов из высокохромистых сталей // Электрометаллургия. – 2012. – № 5. – С. 2–7.

70. Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Разработка и освоение материалов для тепловых блоков на суперсверхкритические параметры // Энергонадзор и энергобезопасность. – 2008. – № 1. – С. 46–49.

71. Козлов Р. А. Сварка теплоустойчивых сталей. – Л.: Машиностроение. – 1986. – 160 с.

72. David S. A., Siefert J. A., Feng Z., Welding and weldability of candidate ferritic alloys for future advanced ultrasupercritical fossil power plants // Science and Technology of Welding and Joining. -2013. -V. 18, Is. 8. -P. 631–651.

73. Липпольд Д. Металлургия сварки и свариваемость нержавеющих сталей: [пер. с англ.] / Д. Липпольд, Д. Котеки; под ред. Н. А. Соснина, А. М. Левченко. – СПб.: Изд-во Политехнического университета. – 2011. – 467 с.

74. Кудрявцев А. С., Охапкин К. А., Михайлов М. С., Скутин В. С., Зубова Г. Е. Анализ причин ускоренного разрушения при ползучести сварных соединений жаропрочной коррозионно-стойкой 12%-ной хромистой стали // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117. – № 6. – С. 623–631.

75. Tchizhik A. A. Optimization of the heat treatment for steam and gas turbine parts manufactured from 9–12 % Cr steels / A. A. Tchizhik, T. A. Tchizhik, Anna A. Tchizhik // Journal of Materials Processing Technology. – 1998. – V. 77. – Is. 1–3. – P. 226–232.

76. Kimura K. Influence of high pressure normalizing heat treatment on microstructure and creep strength of high Cr steels / K. Kimura, S. Yamaoka // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 387–389. – P. 628–632.

77. Klotz U. E. Martensitic–austenitic 9–12% Cr steels–Alloy design, microstructural stability and mechanical properties / Ulrich E. Klotz, Christian Solenthaler, Peter J. Uggowitzer // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V. 476. – P. 186–195.

78. Liu C., Corrosion behavior of ferritic–martensitic steels SIMP and T91 in fast-flowing steam / Chao Liu, Tielong Shen, Cunfeng Yao, Hailong Chang, Kongfang Wei, Lijuan Niu, Zhiwei Ma, Zhiguang Wang. // Corrosion Science. – 2021. – V. 187.

79. Fry A., Osgerby S., Wright M. Oxidation of Alloys in Steam Environments: A Review. – NPL Report MATC (A) 90. – 2002. – 39 p.

80. Wright I. G., Dooley R. B. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam // International Materials Reviews. – 2010. – V. 55. – No 3. – P. 129–167.

81. Maruyama K. Causes of heat-to-heat variation of creep strength in grade 91 steel / K. Maruyama, J. Nakamura, N. Sekido, K. Yoshimi // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 696. – P. 104–112.

82. Abe F. Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // Science and Technology of Advanced Materials. -2008. - V. 9. - P. 1-15.

83. Danielsen H. K. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels / H. K. Danielsen, J. Hald // Materials Science and Engineering A. – 2009. – V. 505. – P. 169–177.

84. Vodárek V. E. Effect of Nickel on the Precipitation Processes in 12CrMoV
Steels During Creep at 550°C / V. Vodárek, A. A. Strang // Scripta Materialia – 1998. –
V. 38. – No 1. – P. 186–195.

85. Yin Y. F. Modelling the effects of alloying elements on precipitation in ferritic steels / You Fa Yin, Roy G. Faulkner // Materials Science and Engineering A. – 2003. – V. 344. – P. 92–102.

86. Sakthivel T. Influence of Thermal Ageing on Microstructure and Tensile Properties of P92 Steel / T. Sakthivel, S. Panneer Selvi , P. Parameswaran, K. Laha // High Temperature Materials and Processes. – 2018. – V. 37. – No 5. – P. 425–435.

87. Wakaia T. Development of high-chromium steel for the sodium-cooled fast reactor in Japan and creep-fatigue assessment of the steel / Takashi Wakaia, Masayuki Sukekawab, Shingo Datec, Tai Asayamaa, Kazumi Aotod, Shigenobu Kubo // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2008. – V. 85. – P. 352–359.

88. Kubon Z. Effect of Nb, V, N and Al on the creep rupture strength of 9-12% Cr steel / Zdenek Kubon, Václav Foldyna // Steel Research International. – 1995. – V. 66. – No 9. – P. 389–393. 89. Abe F. Effect of W-Mo balance and boron nitrides on creep rupture ductility of 9Cr steel / Fujio Abe, Toshio Ohba, Hideko Miyazaki, Yoshiaki Toda, Masaaki Tabuchi // Materials at High Temperatures. – 2019. – V. 36. – No 4. – P. 368–378.

90. Abe F. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nanosized carbonitrides / F. Abe, M. Taneike, K. Sawada // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2007. – V. 84. – P. 3–12.

91. Taneike M. Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment / Masaki Taneike, Kota Sawada & Fujio Abe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V. 35. – P. 1255–1262.

92. Дудко В. А. Влияние содержания углерода на фазовый состав и механические свойства стали (02/10)Х9В2МФБР / В. А. Дудко, А. Э. Федосеева, А. Н. Беляков, Р. О. Кайбышев // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Том 116. – № 11. – С. 1222–1232.

93. Sawada K. Effect of Nitrogen Content on Microstructural Aspects and Creep Behavior in Extremely Low Carbon 9Cr Heat-resistant Steel / Kota Sawada, Masaki Taneike, Kazuhiro Kimura and Fujio Abe // ISIJ International. – 2004. – V. 44. – No 7. – P. 1243–1249.

94. Hald J. Prospects for Martensitic 12 % Cr Steels for Advanced Steam
Power Plants// Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2016. – V. 69. – No 2. –
P. 183–188

95. Беломытцев М. Ю. Влияние содержания феррита на жаропрочность 12%-ных хромистых сталей с ферритно-мартенситной структурой / Беломытцев М. Ю., Образцов С. М., Моляров А. В. // Металлург. – 2017. –№ 9. – С. 46–51.

96. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 109. – № 2. – С. 200–215.

97. Yoshizawa M. Long-term creep de-formation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants / Yoshizawa M., Igarashi M. // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2007. – V. 84. – P. 37–43.

98. Кудрявцев А. С. Легирование азотом 12%-й Сг-стали мартенситноферритного класса / А. С. Кудрявцев, Д.А. Артемьева, М.С. Михайлов // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т. 118. – № 6. – С. 829–835.

99. Cipolla L. On the role of Nb in Z-phase formation in a 12% Cr steel /
L. Cipolla, H. K. Danielsen, P. E. DiNunzio, D. Venditti, J. Hald, M. A. J. Somers //
Scripta Materialia. – 2010. – V. 63. – No 3. – P. 324–327.

100. Кайбышев Р. О. Формирование Z-фазы и перспективы применения сталей мартенситного класса с 11 % Сг для работы при температурах выше 590°С / Р. О. Кайбышев, В. Н. Скоробогатых, И. А. Щенкова. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 3 (657). – С. 4–14.

101. Yaguchi M. Effects of chemical composition and heat treatment on creep properties of Grade 91 steel base metal and welded joint / M. Yaguchi, T. Hamaguchi, K. Miki, Y. Yamamoto, K. Nomura, E. Murakami, N. Komai &T. Inukai // Materials at High Temperatures. – 2022. – V. 39. – No 6. – P. 689–701.

102. Brett S. J. Aluminium nitride precipitation in low strength grade 91 power plant steels / Brett S. J., Bates J. S., Thomson, R. C. // Proceedings of the 4th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. – 2005. – P. 1183–1197.

103. Wanga Y. Development of new 11%Cr heat resistant ferritic steels with enhanced creep resistance for steam power plants with operating steam temperatures up to 650 °C /, K.-H. Mayer, A. Scholz, C. Berger, H. Chilukuru, K. Durst, W. Blum // Materials Science and Engineering A. – 2009. – V. 510–511. – P. 180–184.

104. Abe F. Creep of Power Plant Steels / Fujio Abe // Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys. Editor: Francisca G. Caballero. Elsevier. – 2022. – V. 1. – P. 485–493.

105. Abe F. Alloy Design of Martensitic 9Cr-Boron Steel for A-USC Boiler at 650°C – Beyond Grades 91, 92 and 122 / Fujio Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto // ASME 2014 Symposium on Elevated Temperature Application of Materials for Fossil, Nuclear, and Petrochemical Industries. Seattle, Washington, USA. March 25–27, 2014. pp. 44–53.

106. Semba H. Creep deformation behavior and microstructure in high boron containing 9% Cr ferritic heat resistant steels / Semba H., Fujio A. // Proceedings of the 4th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants. – 2005. – P. 1229–1241.

107. Kaibyshev R. The Role of Microstructure in Creep Strength of 9–12%Cr Steels / R. Kaibyshev, R. Mishnev, A. Fedoseeva, N. Dudova // Materials Science Forum. – 2016. – V. 879. – P. 36–41.

108. Никитина А. А. Развитие работ по конструкционным материалам активных зон быстрых реакторов / А. А. Никитина, В. С. Агеев, М. В. Леонтьева-Смирнова и др. // Атомная энергия. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 292–300.

109. Поролло С. И. Структура и кратковременные механические свойства опытных вариантов ферритно-мартенситных сталей после низкотемпературного облучения в реакторе БН-350 / С. И. Поролло, А. А. Иванов, С. В. Шулепин и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2021. – № 1 (107). – С. 32–46.

110. Дзугутов М. Я. Пластическая деформация высоколегированных сталей и сплавов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1977. – 480 с.

111. Мосалева Е. Н. Труды ЦКТИ. Вып. 53: Жаропрочные материалы для энергомашиностроения / Под ред. А. В. Станюковича. – Л.: Машиностроение, 1965. – С. 34–39.

112. Теплухина И. В. Построение диаграмм распада переохлажденного аустенита в стали на основе численного анализа результатов дилатометрических испытаний / И. В. Теплухина, В. М. Голод, А. С. Цветков // Письма о материалах. – 2018. – № 8 (1). – С. 37–41.

113. Зобнин А. Д. Технологические основы проектирования прокатных комплексов. Расчет параметров листовой прокатки: учебное пособие. – М.: Издательский Дом МИСиС. – 2009. – 59 с.

114. Creep-resistant steels / Edited by Fujio Abe, Torsten-Ulf Kern, R. Viswanathan. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. Cambridge England. – 2008. – P. 678. 115. Pandey C., Giri A., Mahapatra M. M., Effect of normalizing temperature on microstructural stability and mechanical properties of creep strength enhanced ferritic P91 steel // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – V. 657. – P. 173–184.

116. Bialobrzeska B., Konat L., Jasinski R. The influence of austenite grain size on the mechanical properties of low-alloy steel with boron // Metals. -2017. -No 7, 26. -P. 20.

117. Raju S. [et al.] Measurement of transformation temperatures and specific heat capacity of tungsten added reduced activation ferritic–martensitic steel // Journal of Nuclear Materials. – 2009. –V. 389. – P. 385–393.

118. Janovec J., Svoboda M., Blach J. Evolution of secondary phases during quenching and tempering 12% Cr steel // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – V. 249, Is. 1–2. – P. 184–189.

119. Raju S. A study on martensitic phase transformation in 9Cr-1W-0.23V-0.063Ta-0.56Mn-0.09C-0.02N (wt.%) reduced activation steel using differential scanning calorimetry / S. Raju, B. Jeya Ganesh, Arun Kumar Rai, R. Mythili, S. Saroja, Baldev Raj // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – V. 405. – P. 59–69.

120. Pal, V.K., Singh, L.P., Tariq, M. Study of Steel P92 Microstructure and Mechanical Properties after Different Heat Treatment Regimes // Metal Science and Heat Treatment. – 2022. – No 64. – P. 146–150.

121. Maddi L. Influence of normalizing and tempering temperatures on the creep properties of P92 steel / Lakshmiprasad Maddi, Atul Ramesh Ballal, Dilip Ramkrishna Peshwe, M. D. Mathew // High Temperature Materials and Processes. – 2020. – V. 39. – No 1. – P. 178–188.

122. Chilukuru H. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels / H. Chilukuru, K. Durst, S. Wadekar, M. Schwienheer, A. Scholz, C. Berger, K.H. Mayer, W. Blum // Materials Science and Engineering A. – 2009. – V. 510–511. – P. 81–87.

123. Полехина Н. А. Закономерности фазовых превращений и изменение механических свойств в различных условиях обработки 12%-ных хромистых

ферритно-мартенситных сталей. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Томск, 2015.

124. Shen Y. et al. Sigma phases in an 11%Cr ferritic/martensitic steel with the normalized and tempered conditions // Materials Characterization. – 2016. – V. 122. – P. 113–123.

125. Удод К. А. Особенности структурообразования низкоуглеродистых хромистых коррозионностойких сталей, легированных азотом / К. А. Удод, И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова и др. // Металлург. – 2019. – № 1. – С. 31–36.

126. Змиенко Д. С. Исследование микроструктуры 9–12% Сг стали для роторов турбин / Д. С. Змиенко, А. Е. Корнеев, В. Н. Скоробогатых, П. А. Ломакин // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2008. – № 4 (24). – С. 26–28.

127. Кораблев В. А. Охрупчивание хромистых сталей при образовании специальных карбидов / В. А. Кораблев, Ю. И. Устиновщиков, И. Г. Хацкелевич // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1975. – № 1. – С 16–19.

128. ASM Speciality handbook: Stainless steels / Davis, J. R. ed. – Materials Park: ASM International, 1999.

129. Scheuer C. J., Fraga R. A., Cardoso R. P., Brunatto, S. F., Effect of heat treatment conditions on microstructure and mechanical properties of AISI 420 steel. 21* CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais, 9 a 13 de Novembro de 2014, Cuiaba, MT, Brasil.

130. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» (НП-089-15). – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. – 2020. – 71 с.

131. Назаренко О. К., Кайдалов А. А. и др., Электронно-лучевая сварка / под ред. Патона Б. Е. – Киев: Наук. думка, 1987. – 256 с.

132. Маковецкий А. Н. Влияние предварительной термической обработки на кинетику распада аустенита низколегированной трубной стали в

межкритическом интервале температур / А. Н. Маковецкий, Т. И. Табатчикова, И. Л. Яковлева, Н. А. Терещенко, Д. А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114. – № 6. – С. 569–576.

133. Счастливцев В. М. Влияние термомеханической обработки на сопротивление хрупкому разрушению низкоуглеродистой низколегированной стали / В. М. Счастливцев, Т. И. Табатчикова, И. Л. Яковлева, С. Ю. Дельгадо Рейна, С. А. Голосиенко, У. А. Пазилова, Е. И. Хлусова // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116. – № 2. – С. 199–209.

134. Пазилова У. А. Влияние температуры и скорости деформации на структуру и характер разрушения высокопрочных сталей при имитации термического цикла сварки и послесварочного отпуска / У. А. Пазилова, А. В. Ильин, А. А. Круглова, Г. Д. Мотовилина, Е. И. Хлусова // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116. – № 6. – С. 642–651.

135. ОСТ 108.901.102-78. Котлы, турбины и трубопроводы. Методы определения жаропрочности металлов.

136. ASTM E 1820-09. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, Annual Book of ASTM Standards, Section 3, V. 03.01, pp. 1040–1067.

137. РД ЭО 1.1.2.09.0789-2009. Методика определения вязкости разрушения по результатам испытаний образцов-свидетелей для расчета прочности и ресурса корпусов реакторов ВВЭР-1000.

138. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения). – М., 1985.

139. РД ЭО 0350-02 (МКс-КР-2000). Методика прогнозирования температурной зависимости вязкости разрушения материалов корпусов реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000. – СПб.; М., 2000.

140. Wallin K., The size effect in K_{IC} results // Eng. Fract. Mech. – 1985. – No 22. – P. 149–163.

141. Wang W. Evolution of creep behavior of CLAM steel during thermal aging / Wei Wang, Gang Xu, Kaihui He // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V. 510. – P. 265–269.

142. Cerjak H. The Relation between Microstructure and Creep Properties of Martensitic 9–12% Cr Steels / H. Cerjak, I. Holzer, P. Mayr, C. Pein, B. Sonderegger,
E. Kozeschnik // New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels: Proceedings. – Buenos Aires, 2008. – Vols. 1-2. – P. 247–263.

143. Рыбин В. В. Метод одиночных рефлексов (ОР) и его применение для электронномикроскопического анализа дисперсных фаз / В. В. Рыбин, А. С. Рубцов, Е. В. Нестерова // Заводская лаборатория. – 1982. – № 5. – С. 21–26.

144. Chilukuru H. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels / H. Chilukuru, K. Durst, S. Wadekar et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – V. 510–511. – P. 81–87.

145. Федосеева А. Э. Микроструктурные изменения в стали 10Х9В2МФБР при ползучести в течение 40000 часов при 600°С / А.Э. Федосеева, П.А. Козлов, В.А. Дудко и др. // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116. – № 10. – С. 1102–1111.

146. Dudova N. Structural changes of tempered martensitic 9%Cr - 2%W 3%Co steel during creep at 650°C / N. Dudova, A. Plotnikova, D. Molodov,
A. Belyakov, R. Kaibyshev // Mater. Sci. Eng. A. - 2012. - V. 534 - P. 632-639.

147. Panait C. Study of the microstructure of the Grade 91 steel after more than 100 000 h of creep exposure at 600°C / C. Panait, W. Bendick, A. Fuchsmann, J. Besson, A.-F. Gourgues-Lorenzon // International Journal of Pressure Vessels and Piping. -2010. -No 87 (6). -P. 326–335.

148. Jin X. Effect of the microstructure evolution on the high-temperature strength of P92 heat-resistant steel for different service times / X. Jin, B. Zhu, Y. Li, Y. Zhao, F. Xue, G. Zhang // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2020. – V. 186. – P. 104131.

149. Тарасенко Л. В. Процессы фазовой нестабильности в жаропрочных сталях при длительных нагревах / Л. В. Тарасенко, В. И. Титов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 12 (606). – С. 10–15.

150. Малинин Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести: учебник для студентов втузов. – М.: Машиностроение, 1968. – 400 с.

151. ГОСТ Р 59115.4–2021. Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Длительные механические свойства конструкционных материалов. – М.: Российский институт стандартизации, 2021.

152. Zhang N. Oxidation of ferritic and ferritic-martensitic steels in flowing and static supercritical water / Nai-qiang Zhang, Zhong-liang Zhu, Hong Xua, Xue-ping Mao, Ju Li // Corrosion Science. – 2016. – V. 103. – P. 124–131.

153. Lin L. F. Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Temperature Cloride Solutions / L. F. Lin, G. Cragnolino, Z. Szklarska-Smialovska, D. D. Macdonald // Corrosion. – 1981. –V. 37. – No 11. – P. 616–627.

154. Ford F. P. The Effect of Oxygen Temperature Combinations on the Stress
Corrosion Susceptibility of Sensitized Type 304 Stainless Steel in High Purity Water /
F. P. Ford, M. J. Povich // Corrosion. – 1979. – V. 35. – No 12. – P. 569–574.

155. Физическое металловедение / под. ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1968.

156. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., 1953.

157. Щербединский Г. В. Диффузия в металлах и сплавах / под ред. Криштала М. А. – Тула, 1968.

158. Криштал М. А., Давыдов Ю. И. Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугуне. – Тула, 1967. – Вып. 2.

159. Трапезников Ю. М. Исследование работоспособности теплоустойчивых перлитных сталей в парогенераторах атомных энергетических установок с натриевым теплоносителем. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Ленинград, 1971.

Приложение А – Акты внедрения результатов работы

Организация АО «Атомэнергомаш» Филиал Акционерного общества «Инжиниринговая компания «АЭМ-технологии»

АЭМ-ТЕХНОЛОГИИ АЭМ-СПЕЦСТАЛЬ POCATOM

территория Ижорский завод, дом 39. литер БУ, помещение 126, г. Колпино, Санкт-Петербург, 196650 Телефон (812) 331-9-331, факс (812) 331-9-331 E-mail: info@aemtech-st.ru

УТВЕРЖДАЮ Гехнический директор филиала АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» Филиан **Р.** Ю Писарев 2023 г. Петербу (CT2JIbu АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Кудрявцева А. С. на тему:

«Создание 12 % хромистой стали для парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем повышенного срока эксплуатации»,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

В рамках выполнения диссертационной работы разработана новая марки хромистой стали 07Х12НМФБ мартенситного класса, а также технология изготовления из неё заготовок различного сортамента.

Использование рекомендаций по технологии выплавки, ковки, прокатки и окончательной термической обработки, представленных в диссертационной работе А.С. Кудрявцева, позволило освоить изготовление заготовок из стали марки 07Х12НМФБ в условиях производства филиала АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» в том числе: выплавка слитков массой до ~37 т, ковку заготовок сечением до 650 мм, массой ~13 т, прокатку листовых заготовок в толщинах от 16 до 180 мм.

На основании положительных результатов промышленного освоения 07Х12НМФБ оформлены заготовок ИЗ стали марки изготовления ТУ 0912-047-07516250-2016 «Заготовки из стали марок 07X12HMФБ 07Х12НМФБ-Ш» и ТУ 0981-056-07516250-2016 «Листовые заготовки из стали марок 07Х12НМФБ и 07Х12НМФБ-Ш».

Главный металлург

Afril_

С. Ю. Афанасьев

Акционерное общество «Ордена Трудового Красного Знамени и ордена труда ЧССР опытное конструкторское бюро «ГИДРОПРЕСС» (АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС»)

УТВЕРЖДАЮ



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Кудрявцева А. С. на тему:

«Создание 12 % хромистой стали для парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем повышенного срока эксплуатации»,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Результатом диссертационной работы, выполненной А.С. Кудрявцевым, является создание нового конструкционного материала для парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем большой мощности (РУ БН-1200М) – стали марки 07Х12НМФБ.

В рамках выполнения работы разработана технология получения новой марки стали 07Х12НМФБ и изготовлены промышленные партии заготовок из данной стали в требуемом для парогенератора РУ БН-1200М сортаменте. Проведено экспериментальное обоснование работоспособности новой марки стали в условиях эксплуатации парогенератора РУ БН-1200М.

Представленные А.С. Кудрявцевым свойства стали марки 07Х12НМФБ использованы при расчетном обосновании конструкции двухмодульного корпусного парогенератора H-532 и подтвердили срок службы 30 лет (ресурс 240 000 часов).

Сталь 07Х12НМФБ принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора H-532 на этапе технического проекта и может быть применена после включения Технических условий на необходимый сортамент в Сводный перечень документов по стандартизации Госкорпорации «Росатом».

П.А. Ведерников Заместитель генерального конструктора начальник отделения конструкционной целостности

И.о. Главного конструктора – начальника департамента

Начальник отдела

Начальник отдела

Д.А. Лахов 20.06.2023

И.О. Трегубов

В.А. Чабан

Приложение Б – Паспорт сварных трубчатых образцов из стали марки

07Х12НМФБ



ПАСПОРТ № <u>6/165</u> от <u>09.07.2012</u> г. сварных трубчатых образцов из стали марки 07Х12НМФБ

Объект: сварные трубчатые образцы из стали марки 07Х12НМФБ Производитель:

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Способ сварки:

Ручная аргонодуговая сварка Конструкционные элементы сварного Эскиз сварного трубчатого образца трубчатого образца, материал ДП-3Д-010Сб 1. Втулка сталь марки 07Х12НМФБ 4 3 2. Труба сталь марки 07Х12НМФБ Место маркировки 3. Вытеснитель сталь марки 08Х18Н10Т 4. Заглушка сталь марки 07Х12НМФБ Кольцевые сварные швы № 1 и №2 выполнена АРДС С присадкой. Присадка - сварочная проволока

марки Св-10Х12НМФТ

Основной металл: сталь марки 07Х12НМФБ

Толщина сварного соединения (катеты): 1,5 мм

Способ подготовки поверхности и требования к зачистке

Механическая обработка посадочных поверхностей и поверхностей под сварку шероховатости 6.3/

Требования к контролю подготовки деталей под сварку:

ВИК. Нормы оценки по ПНАЭ Г-7-010-89. контроль подготовки кромок и сборки стыков под сварку согласно п.8.2 и 8.3 ПНАЭ Г-7-010-89

Термическая обработка после сварки: 740±10 °C 10 ч

Требования к контролю материалов, применяемых при сварке: по данным НД на марку (таблица 1).

			Таблица 1
Материал	№ прохода	Диаметр, мм	Стандарт
Вольфрам лантанированный в виде прутков	-	3	ТУ 48-19-27-88
Проволока Св-10Х12НМФТ	-	1,0	ТУ 14-131-1062- 2009
Аргон	-	-	ГОСТ 10157-79

СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СВАРКЕ
Другая информация: Проведение сварочных работ, включая прихватку, производит сварщик 5 разряда, прошедший аттестацию в соответствии с требованиями ПНАЭ Г-7-003-87 и имеющий удостоверение сварщика установленной формы.

СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ СВАРКИ

Положение в пространстве:	горизонтальное, прихватка в призме, круговая обварка в кантователе		
Изменение направления	нет		
проходов:			
Техника перемещения электрода:	Ручная аргонодуговая сварка без поперечных		
	колебаний, катет 1,5 – 2 мм.		
Одно/многопроходная:	однопроходная		
Предварительный подогрев:	подогрев 150 °С		
Межваликовая температура:	Без охлаждения – в один проход		
Технология сварки:	собрать образец на прихватках в призме,		
	обварить в кантователе с присадкой;		
	После сварки – замаркировать образцы		
	цифрой «З»		
Термообработка после сварки:	740±10 °C 10 ч		

РЕЖИМЫ СВАРКИ

Таблица 2

Сварочные материалы	Диаметр, мм	Проход	Сила тока, А	Расход аргона в горелку, л/мин
Проволока Св- 10X12НМФТ	1,0	1	90-100	9-11

Требования к неразрушающему контролю: ВИК по ПНАЭ Г-7-010-89. Требования к разрушающим испытаниям: нет Документы для оценки качества: ПНАЭ Г-7-010-89.

Разработал: Ведущий инженер-технолог

Начальник лаборатории 64

Начальник сектора 634

Ведущий инженер



Л.Н. Алексеева

С.Н. Галяткин

А.С. Кудрявцев

С.А. Суворов