

УДК 621.039.534:669.15'26-194

ГРНТИ 53.49.17

На правах рукописи



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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Официальные оппоненты:

Ланин Александр Алексеевич доктор технических наук, с.н.с, ОАО «НПО по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова», заведующий отделом.

Костина Мария Владимировна доктор технических наук, доцент, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ведущий научный сотрудник.

Мишакин Василий Васильевич доктор технических наук, с.н.с. Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук, г. Нижний Новгород, главный научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева».

Защита состоится **«28» февраля 2024 г.** в 11:00 на заседании диссертационного совета 75.1.018.01, созданного на базе Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, дом 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте:

<http://dissovet.cris-m-prometey.ru/Theses.aspx?type=43>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 75.1.018.01
доктор технических наук, профессор



Е. И. Хлусова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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). Положительный опыт эксплуатации реакторных установок (РУ) БН-600 и РУ БН-800 заложил фундамент для 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. 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 повышение температуры теплоносителя. В ходе разработки нового парогенератора с повышенным сроком службы и температурой эксплуатации актуальным становится вопрос материаловедческого обеспечения его изготовления, а именно оценка возможности применения использованных ранее конструкционных материалов или необходимость разработки новых.

Традиционно, с целью обеспечения ремонтпригодности 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 10X2М перлитного класса, допущенная к применению для оборудования АЭС с температурой эксплуатации до 510 °С, а для модулей перегрева пара с температурой эксплуатации свыше 510 °С применялась сталь марок 10X18Н9 (09X18Н9) и 08X16Н11М3 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 °С, 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 10X2М и 10X18Н9 (09X18Н9). 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 10X2М - вследствие недостаточной жаропрочности, а сталь марки 10X18Н9 (09X18Н9) - 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 кованных заготовок сечением до 500 мм.

Ранее для оценки возможности применения в парогенераторах натриевых реакторов исследовалась сталь перлитного класса марки 10X2МФБ и хромистая сталь мартенситно-ферритного класса марки 05X12Н2М, а также железоникелевый сплав марки 03X21Н32М3Б. 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 её 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).

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.

Экспериментальная часть работы выполнена с применением термодинамического моделирования фазового состава стали с помощью программного пакета FactSage. Используются современные методы исследования, в том числе дилатометрия (Дилатометр закалочный и деформирующий DIL 805 A/D фирмы «ВАНР-Thermoanalyse GmbH»), дифференциальная сканирующая калориметрия (STA 449F1 фирмы Netzsch), высокотемпературный рентгенофазовый анализ (ULTIMA IY фирмы Rigaku Corporation), растровая электронная микроскопия (Vega TESCAN, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 INCA) и просвечивающая электронная микроскопия (Теспаі G2 30 S-TWIN производства фирмы FEI). Проведены стандартные испытания для получения механических свойств при растяжении, длительной прочности, ударной вязкости и статической

трещиностойкости. Проведены испытания на коррозионную стойкость по стандартным и специально разработанным методикам испытаний.

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 °С другие отечественные 12 % хромистые стали.

3. Обеспечение жаропрочности стали марки 07X12НМФБ 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 07X12НМФБ при горячем пластическом деформировании обеспечивается введением требования к химическому составу по допустимому значению отношения хромового к никелевому эквиваленту, равному 3,1 ($Cr_{\text{ЭКВ}}/Ni_{\text{ЭКВ}} \leq 3,1$), и ограничением по температуре нагрева 1150 °С.

5. Формирование максимального уровня сопротивления хрупкому разрушению (по значениям ударной вязкости KCV при температуре 20 °С) заготовок из стали марки 07X12НМФБ при сохранении высокого уровня прочностных свойств обеспечивается в результате термической обработки по режиму: закалка с температуры 1050 °С с последующим отпуском при температуре 750 °С длительностью не менее 10 ч.

6. Фазовые превращения в стали марки 07X12НМФБ, вызванные термическим циклом сварки и последующим послесварочным отпуском, приводят к снижению длительной прочности сварных соединений, понижающий коэффициент, учитывающий это явление, принят равным 0,7.

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 10X2М, 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 07X12НМФБ 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 °С 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 07X12НМФБ 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 07X12НМФБ, связанное с соотношением аустенито- и ферритостабилизирующих элементов, на ее деформационную способность при температурах горячей деформации. Определено допустимое значение отношения хромового к никелевому эквиваленту, равное 3,1 ($Cr_{\text{экв}}/Ni_{\text{экв}} \leq 3,1$), превышение этого значения существенно снижает пластичность стали при температуре 1150 °С, рекомендованной для нагрева под ковку и прокатку, и повышает вероятность трещинообразования в полуфабрикатах в процессе деформации.

5. Обнаружено снижение ударной вязкости при одновременном повышении прочности стали марки 07X12НМФБ 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 07X12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С должна быть не менее 10 ч при температуре 750 °С.

6. Определено значение температуры начала ползучести стали марки 07X12НМФБ, равное 425 °С. Установлено, что структура стали марки 07X12НМФБ при температурах до 550 °С 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 07X12НМФБ 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 °С определена как максимально допустимая температура длительной эксплуатации стали марки 07X12НМФБ.

8. Обнаружено явление снижения длительной прочности сварных соединений стали марки 07X12НМФБ, при этом разрушение материала происходит по разупрочнённой 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 мартенсит, который в процессе послесварочного отпуска распадается с образованием практически равновесного феррита, обладающего низкой прочностью. Значение коэффициента снижения длительной прочности сварных соединений стали марки 07X12НМФБ, обеспечивающее консервативную оценку принято равным 0,7.

Практическая значимость работы:

1. Разработана жаропрочная коррозионно-стойкая сталь марки 07X12НМФБ, работоспособная в условиях эксплуатации корпусного парогенератора новой реакторной установки с натриевым теплоносителем, стойкая к коррозионному растрескиванию в хлоридной и щелочной средах, уровень технологичности которой обеспечивает возможность получения требуемого для изготовления ПГ сортамента заготовок. Сталь принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора РУ БН-1200М на этапе технического проекта.

2. Переход от секционно-модульной концепции парогенератора к двухкорпусной, реализованный за счет применения нового конструкционного материала – стали марки 07X12НМФБ, по расчетам АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС» позволяет снизить удельную металлоёмкость 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 07X12НМФБ, обеспечивающие получение кованных 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:

– Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» – выплавка слитков массой до ~37 т, кованные заготовки сечением до 700 мм массой до ~13 т, листовые заготовки 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 Филиал 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 07X12НМФБ и 07X12НМФБ-Ш»;

2) ТУ «Листовые заготовки из стали марок 07X12НМФБ и 07X12НМФБ-Ш»;

3) ТУ «Прокат толстолистовой из стали марки 07X12НМФБ»

4) ТУ «Трубы бесшовные холоднодеформированные из стали марки 07X12НМФБ»;

5) ТУ «Трубы бесшовные горячедеформированные из стали марки 07X12НМФБ»;

6) ТУ «Заготовка кованая прямоугольная (сляб) из стали марки 07X12НМФБ»;

7) ТУ «Заготовка трубная из стали марки 07X12НМФБ. Опытная партия».

6. Разработана и оформлена технологическая инструкция (ТИ) «Горячая пластическая обработка и термическая обработка основного металла и сварных соединений стали марки 07X12НМФБ».

7. Сталь марки 07X12НМФБ 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 10X2М 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 10X2М для парогенератора новой реакторной установки.

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 07X12НМФБ 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.

Личный вклад автора. Представленные в диссертационной работе результаты получены лично автором или под его непосредственным руководством. Личный вклад автора заключался: в выборе направления исследований, постановке научных и технологических задач, разработке методического плана работы, разработке программ исследования, направленных на решение поставленных задач, анализе условий эксплуатации и оценке соответствия материалов различного класса критериям, предъявляемым к конструкционным материалам корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем, выборе класса нового конструкционного материала для парогенератора, публикации результатов научных исследований. Вклад автора при обработке, анализе и интерпретации результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим.

Публикации. 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.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, основных выводов, списка используемой литературы из 159 наименований и 2 приложений. Общий объем составляет 325 страниц, содержит 158 рисунков и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность тематики диссертационной работы, сформулирована цель и задачи, направленные на её решение, приведена информация о

научной новизне, методологии работы, практической значимости полученных результатов, степени достоверности и апробации результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации показано, что изменение принципиальной конструкции парогенератора нового поколения реакторных установок с натриевым теплоносителем, а именно переход от секционнно-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 °С, а также требование по увеличению 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 10X2М - вследствие недостаточной жаропрочности, а сталь марки 10X18Н9 (09X18Н9) - в виду склонности к коррозионному растрескиванию.

В качестве требуемого уровня кратковременных и длительных механических свойств приняты гарантированные свойства хромистой мартенситной стали Z10 CDVNb 9.1 ($R_m^{20} = 580$ МПа; $R_{p0,2}^{20} = 400$ МПа; $R_{p0,2}^{500} = 260$ МПа; $R_{m300000}^{550} = 101$ МПа)¹, используемые конструктором парогенератора (АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС») на этапе проработки эскизного проекта при выборе основных геометрических размеров и предварительного прочностного обоснования.

На основании вышеизложенного сформулирована цель диссертационной работы и задачи, направленные на её реализацию.

¹ R_m^T – минимальное значение временного сопротивления при расчетной температуре; $R_{p0,2}^T$ – минимальное значение предела текучести при расчетной температуре; R_{mt}^T – минимальный предел длительной прочности за время t при расчетной температуре.

Во второй главе приведены исследуемые материалы, методики исследований и используемое оборудование.

Исследования проводились на металле фрагментов модулей парогенератора ПГН-200М РУ БН-600 после эксплуатации (сталь марок 10X2М, 10X18Н9, 08X16Н11М3), на хромистой стали лабораторных плавок и заготовках из разработанной стали, полученных в промышленных условиях, с применением современного оборудования и методов исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования старения и повреждения конструкционных материалов после эксплуатации в составе парогенератора ПГН-200М РУ БН-600. Данные исследования направлены на подтверждение работоспособности стали марок 10X2М, 10X18Н9 (09X18Н9)² и 08X16Н11М3 в условиях эксплуатации парогенератора РУ БН-600, а также на оценку возможности применения этих материалов для ПГ РУ большой мощности (БН-1200М).

Исследование стали марки 10X2М проведено на металле фрагментов модуля испарителя, демонтированного после выработки ресурса 125 000 ч. Оценка коррозионного повреждения стали марки 10X2М 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.

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, бугристые отложения темно-бурого цвета характерны для зон ухудшенного теплообмена и доупаривания. Ближе к верхней части трубы отложения становятся более гладкими. В результате осмотра внутренней поверхности труб после стравливания отложений обнаружены язвы в виде отдельных, неглубоких поражений в крайних участках и крупных скоплений большей глубины в средних участках зоны ухудшенного теплообмена. Максимальная глубина язв достигает 0,41 мм.

Исследования микроструктуры и механических свойств стали марки 10X2М проведено на металле фрагментов верхней обечайки корпуса возле патрубка входа теплоносителя в испаритель с температурой эксплуатации 450 °С и нижней обечайки с патрубком выхода теплоносителя с температурой эксплуатации 315 °С.

На основании кратковременных и длительных механических испытаний, а также испытаний на ударную вязкость установлено снижение прочности, в том числе

² Из стали марки 10X18Н9 поставляли кованные и листовые заготовки, из стали марки 09X18Н9 – трубы.

длительной, и сопротивления хрупкому разрушению стали марки 10X2M в результате термического старения в процессе эксплуатации. Данное снижение ярко выражено для металла после эксплуатации при температуре 450 °С и не существенно для металла после эксплуатации при температуре 315 °С. Наблюдаемое изменение свойств стали связано с изменением ее структуры и фазового состава, заключающееся главным образом в выделении и увеличении размера карбидных фаз, при этом в образцах после эксплуатации при температуре 450 °С количество карбидных выделений существенно больше, чем после эксплуатации при температуре 315 °С.

Изменения свойств и микроструктуры стали 10X2M, связанные с процессами термического старения, полностью обратимы и принимают исходные значения после стандартной окончательной термической обработки (рисунок 1), что, однако, не применимо в реальных условиях эксплуатации конструкций.



Рисунок 1 – Временное сопротивление и предел текучести стали марки 10X2M после эксплуатации при температуре 450 °С, в исходном состоянии и после термической обработки по двум режимам:

Режим 1 – закалка от температуры 970 °С, выдержка 1 ч 25 мин, охлаждение на воздухе, отпуск при температуре 730 °С, выдержка 2,5 ч, охлаждение на воздухе.

Режим 2 – Режим 1 с последующим послесварочным отпуском: нагрев до температуры 700 °С, выдержка 6 ч, охлаждение на воздухе.

В целом, сталь марки 10X2M 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.

Исследование стали марок 10X18H9 (09X18H9) и 08X16H11M3 проведено на металле фрагментов модулей основного (ОП) и промежуточного (ПП) пароперегревателей, демонтированных после выработки ресурса 200 000 ч. Оценка коррозионного повреждения стали марки 09X18H9 в результате эксплуатации исследовалась на теплообменных трубах размером 16×2,5 мм модуля ОП и трубах размером 25×2,5 мм модуля ПП. Исследования проводили на отрезках труб после продольной разрезки вдоль образующей, а также в области выхода труб из трубной доски.

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), то на поверхности трубы 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.



Рисунок 2 – Поперечное сечение трубы из стали марки 09X18H9 модуля ПП парогенератора ПГН-200М в области трещины, обнаруженной при капиллярном контроле

В результате 100 % капиллярного контроля трубных досок со стороны приварки теплообменных труб на верхней трубной доске модуля ПП на теплообменных трубах были обнаружены линейные индикации, располагающиеся поперек труб. Металлографические исследования позволили установить природу трещины, характерную для коррозионного растрескивания (рисунок 2). Трещина распространяется по основному металлу на 0,56 мм вдоль трубы и на 2 мм по толщине трубы.

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.

Жаропрочность и стойкость к тепловому старению стали аустенитного класса существенно превосходит сталь перлитного класса, поэтому оценка влияния длительной эксплуатации на свойства стали марок 10X18H9 и 08X16H11M3 проведена на материале фрагментов с максимальной температурой эксплуатации 510 °С.

Значения механических свойства стали марок 10X18H9 (09X18H9) и 08X16H11M3 после термического старения существенно превышают гарантированный уровень, за исключением незначительного снижения относительного удлинения на одном образце из стали марки 10X18H9. Для стали марки 10X18H9 также можно отметить существенное увеличение предела текучести при повышенных температурах по сравнению с паспортным значением.

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

В процессе эксплуатации при температуре 510 °С в стали марок 10X18H9 (09X18H9) и 08X16H11M3 произошло изменение структуры с образованием вторичных фаз, инициированное выделением элементов с ограниченной растворимостью из пересыщенного твердого раствора, в результате чего произошло тепловое охрупчивание: снижение пластичности и ударной вязкости. 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.

В целом, проведённые исследования подтвердили правильность выбора конструкционных материалов для парогенератора ПГН-200М РУ БН-600. Сталь марок 10X2М, 10X18H9 (09X18H9) и 08X16H11M3 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 10X2М не рекомендуется для применения в конструкции ПГ РУ БН-1200М вследствие недостаточного уровня жаропрочности (термической стабильности) и склонности к тепловому охрупчиванию;

– применение стали марок 10X18H9 и 08X16H11M3 недопустимо для теплообменных труб ПГ РУ БН-1200М вследствие склонности к хлоридному коррозионному растрескиванию, при этом допускается её использование для элементов, работающих в контакте с натрием или сухим паром.

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

В качестве потенциального конструкционного материала корпусного парогенератора РУ большой мощности с натриевым теплоносителем рассмотрено применение нержавеющей стали и сплавов следующих классов: стали мартенситного класса, стали мартенситно-ферритного класса, стали ферритного класса, стали аустенитно-мартенситного класса, стали аустенитно-ферритного класса, стали аустенитного класса, сплавы на железно-никелевой основе, сплавы на никелевой основе.

Анализ материалов по критерию коррозионной стойкости показал, что все они, за исключением нержавеющей стали аустенитного и аустенитно-мартенситного классов, могут применяться для парогенератора натриевой реакторной установки. Два класса материалов исключены из-за их склонности к коррозионному растрескиванию.

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

Применение сплава на железоникелевой и никелевой основах для трубной системы парогенератора РУ с натриевым теплоносителем, с учётом высоких тепловых потоков и отсутствия возможности кардинального уменьшения толщины стенки трубы, потребовало бы значительного увеличения площади теплообмена и, как следствие, размера и массы парогенератора, что является нецелесообразным. Таким образом оптимальным материалом для корпусного парогенератора РУ БН-1200М является хромистая сталь мартенситного класса. 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.

Нержавеющая сталь мартенситного класса с 9-12 % Cr широко применяется в отечественном и зарубежном энергомашиностроении. 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.

С учетом условий эксплуатации вертикального парогенератора 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 стали мартенситного класса с содержанием хрома 12 %.

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 °С, при этом его эффект на характеристики вязкости и циклической прочности менее негативный, кроме того, вольфрам отрицательно влияет на длительную пластичность (сужение). Молибден, являясь сильным карбидообразующим элементом, эффективно тормозит коагуляцию карбидов типа $M_{23}C_6$, что благоприятно сказывается на длительной прочности на больших временных базах. Для получения упрочняющего эффекта при минимизации возможного отрицательного влияния оптимальное содержание молибдена в стали следует установить равным 1 мас. %.

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, а также к ухудшению свариваемости за счет образования менее пластичного мартенсита.

Азот, как и углерод, является сильным стабилизатором аустенита, оказывая при этом даже более сильный эффект. Имея большое сродство с титаном, ниобием, ванадием, алюминием, хромом и другими элементами, азот образует прочные нитриды и специальные карбиды, которые оказывают существенное влияние на прочность стали.

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.

Оценка влияния содержания азота на структуру и свойства 12 % хромистой стали мартенситного класса проведена на металле двух плавов 32В2594 и 5В8948 (таблица 1), содержащих 0,017 мас. % и 0,061 мас. % азота, соответственно.

Таблица 1 – Химический состав плавов стали марки 07Х12НМФБ, используемых при исследовании влияния азота

Плавка	Содержание химических элементов, мас. %												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	P	N	Al	B*
32В2594	0,072	0,106	0,58	12,24	1,14	0,90	0,11	0,12	0,006	0,005	0,017	0,074	0,005
5В8948	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

По результатам проведенных механических испытаний на статическое растяжение установлено существенное повышение прочностных свойств (рисунок 3) наряду с некоторым снижением пластичности стали, легированной азотом, во всём диапазоне температур испытаний.

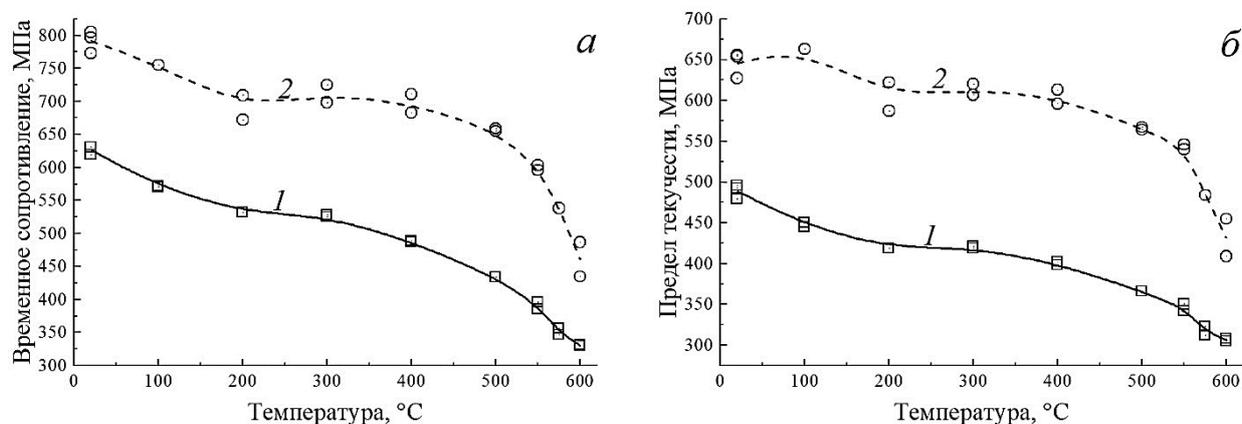


Рисунок 3 – Механические свойства стали марки 07Х12НМФБ при различных температурах, плавка 32В2594 (1) и плавка 5В8948 (2):
а – временное сопротивление; б – предел текучести.

Испытания на длительную прочность показали значительное увеличение времени до разрушения за счет повышения содержания азота в стали, как при температуре 550 °С, так и при температуре 600 °С (рисунок 4).

Положительный эффект от легирования азотом связан с изменением структуры и фазового состава стали. Микроструктура стали марки 07Х12НМФБ обеих плавов после окончательной термической обработки состоит преимущественно из отпущенного мартенсита и структурно-свободного феррита (рисунок 5). 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.

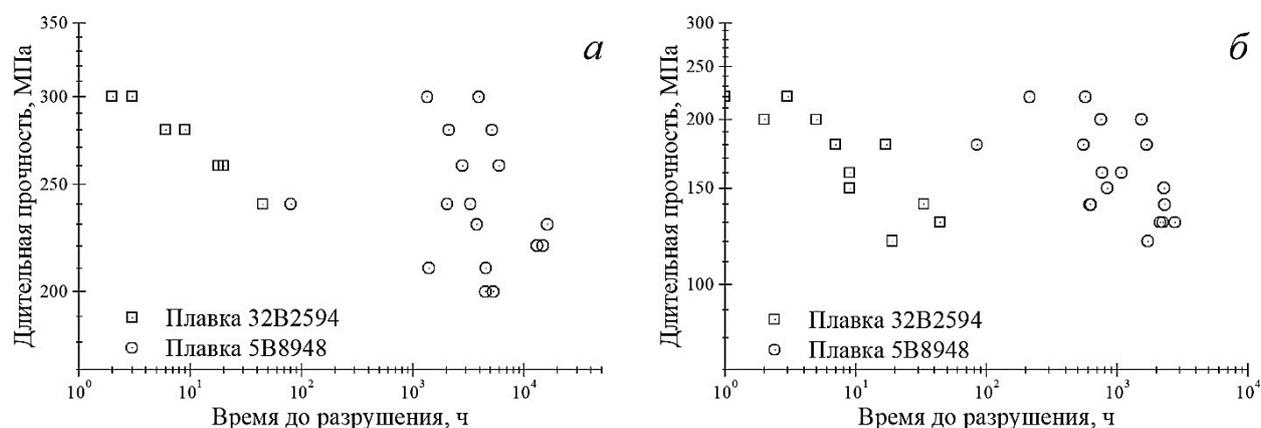


Рисунок 4 – Длительная прочность стали марки 07X12NMФБ при температурах 550 °С (а) и 600 °С (б).

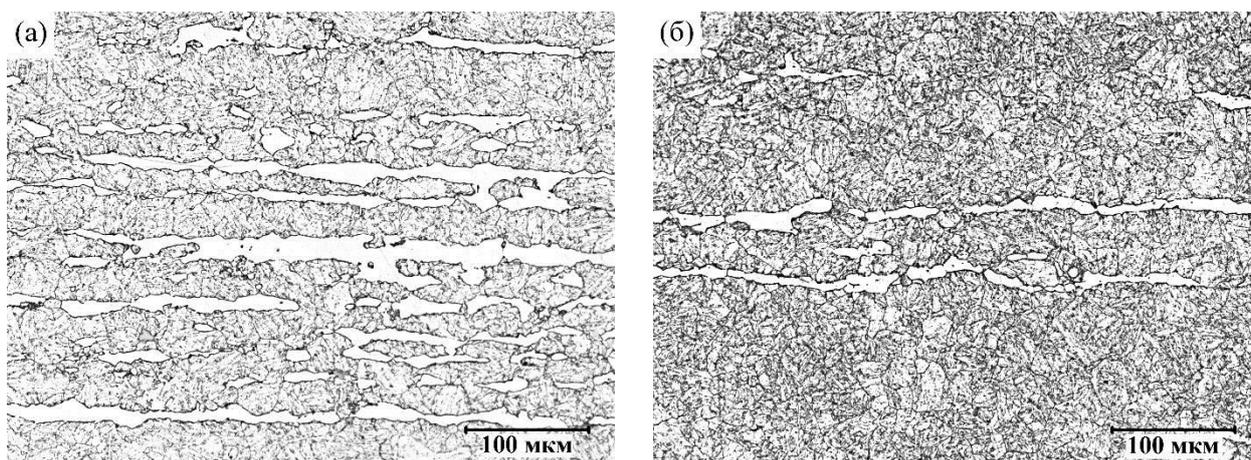


Рисунок 5 – Микроструктура стали марки 07X12NMФБ:
а – плавка 32B2594, б – плавка 5B8948.

Исследование стали марки 07X12NMФБ с помощью ПЭМ выявило дополнительные отличия в морфологии структурных составляющих. Структура металла обеих плавки состоит из отпускаемого реечного мартенсита, гранулярного бейнита и полигонального феррита. Преобладающей структурой является реечная составляющая, однако доля её в плавке, легированной азотом, составляет 80 % против (50-70) % в плавке с низким содержанием азота. Данное отличие связано с тем, что азот, повышая стабильность аустенита, сдвигает промежуточное (бейнитное) превращение в область более низких температур, сужая его интервал. В результате уменьшается доля гранулярного бейнита в структуре. Кроме того, средняя ширина реек мартенсита в плавке 32B2594 с низким содержанием азота составляет 0,57 мкм, что в 1,5 – 2 раза больше чем в плавке 5B8948 с высоким содержанием азота, где средняя

ширина составляет 0,31 мкм. 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.

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 фазового анализа установлено, что эти карбиды являются частицами типа $M_{23}C_6$, имеющими ГЦК решётку 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 плавки 5В8948 и 32В2594 с высоким и низким содержанием азота соответственно. Отдельно необходимо отметить частицы мелкодисперсной фазы размером 5-10 нм, равномерно распределенные в структуре мартенсита и бейнита стали плавки 5В8948 (рисунок 6). Эти частицы идентифицированы как карбонитрид ванадия и ниобия типа MX ($Nb, V(C, N)$), и практически не встречаются в структуре мартенсита и бейнита плавки 32В2594 с низким содержанием азота. Выделения этой фазы, являясь эффективными барьерами для перемещения дислокаций и субграниц, служат основной причиной повышения жаропрочности стали с содержанием азота 0,061 мас. %.

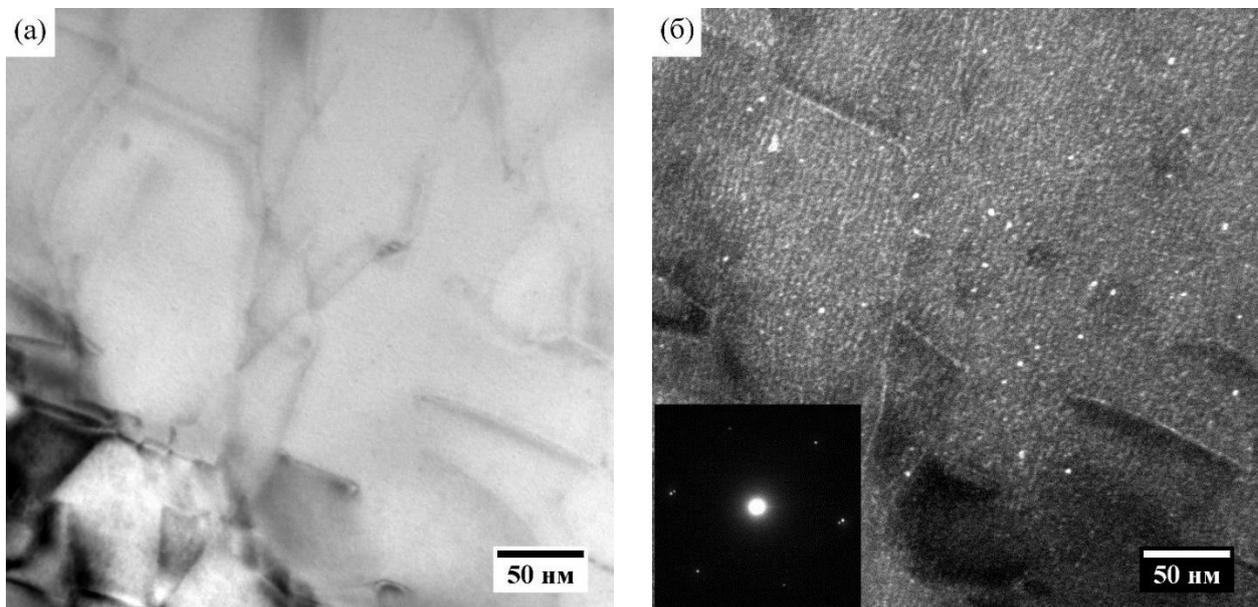


Рисунок 6 – Частицы типа MX в стали марки 07X12НМФБ, плавка 5В8948 с содержанием азота 0,06 мас. %.

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 с высоким

содержанием азота равна $2,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $1,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, соответственно, против $1,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и $1,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в плавке 32В2594 с низким содержанием азота.

На основании выполненных исследований установлено, что повышение содержания азота в стали марки 07Х12НМФБ на $\sim 0,04$ 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. Установлено, что в 12 % хромистой жаропрочной стали оптимальным является содержание азота $0,05 \pm 0,01$ мас. %.

Роль ванадия и ниобия в формировании структуры (свойств) мартенситной стали имеет большое значение. Оба этих элемента образуют термически стабильные нитриды, карбиды и карбонитриды, в том числе комплексный Nb, V (C, N) типа MX. 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 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$), и сохраняются при нагреве под закалку, за счет чего оказывают положительный эффект на подавление роста зерна аустенита. Нитриды ванадия растворяются при нагреве под закалку/нормализацию, и формируются преимущественно при отпуске стали, образовавшиеся дисперсные частицы являются эффективными барьерами для перемещения дислокаций и субграниц, и служат основной причиной повышения жаропрочности стали.

Оптимальным содержанием ниобия, необходимым для формирования Nb (C, N), контролирующего рост зерна аустенита, является содержание около 0,10 мас. %. Содержание ванадия в стали должно быть близким к стехиометрическому отношению V : N, что с учетом оптимального содержания азота (0,05 мас. %), составляет $\approx 0,2$ мас. %.

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. При этом легирование бором оказывает положительное влияние лишь до определенного его

содержания, и с целью исключения его негативного влияния ограничивается содержанием 0,005 мас. % (50 ppm).

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

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:

- 1) твердорастворное упрочнение за счет элементов замещения;
- 2) дисперсионное упрочнение границ зерен карбидами $M_{23}C_6$ и фазой Лавеса;
- 3) дисперсионное упрочнение субструктуры и торможение подвижных дислокаций карбонитридами M (C, N).

Упрочнение по первому механизму достигается за счёт легирования Mo, по второму – за счет Cr, C, Mo, V, третий механизм реализуется за счет V, Nb, N, C. Исследование металла лабораторных плавок показало, что легирование стали этими химическими элементами в количестве, рекомендованном выше, приводит к получению структуры, содержащей около (40 – 50) % феррита.

Снижение доли феррита возможно за счет легирования Ni и Mn. При этом содержание Ni и Mn в жаропрочной хромистой стали должно быть минимально возможным, из-за опасности теплового охрупчивания, 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. Легирование Ni и Mn в количестве 1 мас. % и 0,6 мас. %, соответственно, приводит к уменьшению содержания феррита до ~5 %.

Таким образом, 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 – $0,08 \pm 0,2$, Cr – $12 \pm 0,5$; Mn – (0,5 – 0,8); Ni – $1,0 \pm 0,1$; Mo – $0,95 \pm 0,05$; Nb – $0,1 \pm 0,05$; V – $0,2 \pm 0,05$; N – $0,05 \pm 0,01$; В – 0,005 (по расчету). Cr 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, С, N, V, Nb вносят основной вклад в упрочнение стали за счет упрочнения границ зерен и субзерен, торможения перемещения дислокаций, В закрепляет границы зерен и замедляет протекания диффузионных процессов, препятствует коагуляции упрочняющих фаз. В соответствии с представленной химической композицией марка стали получила следующее обозначение – 07X12НМФБ.

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.

Глава 5 диссертационной работы посвящена разработке технологии изготовления заготовок из стали марки 07X12НМФБ и ее апробации на отечественных металлургических предприятиях. Сталь марки 07X12НМФБ мартенситного класса является новым конструкционным материалом, опыт изготовления которого отсутствует. При этом структурные особенности этой марки стали в температурных областях горячей пластической деформации, а также многокомпонентный химический состав требуют тщательной проработки технологических режимов её изготовления с последующей апробацией в условиях промышленного производства.

Известно, что высокохромистая сталь мартенситного класса характеризуется пониженной пластичностью при горячей пластической деформации вследствие наличия двух структурных составляющих с различными свойствами (аустенит - γ -фаза, феррит – δ -фаза). Способность высокохромистой стали деформироваться без разрушения зависит от её структуры в момент деформации (соотношения δ - и γ -фаз), которое определяется химическим составом и температурой деформации.

Оценка влияния температуры и фазового состава стали марки 07X12НМФБ на её деформационную способность выполнена на металле лабораторных плавок (таблица 2) с различным соотношением аустенито- и ферритостабилизирующих

элементов, при испытаниях на пластометре конструкции НИИ Metallургии г. Челябинск.

Таблица 2 – Химический состав лабораторных плавков стали марки 07X12NMФБ

Плавка	Содержание химических элементов, мас. %												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	S	P	N	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 расчету

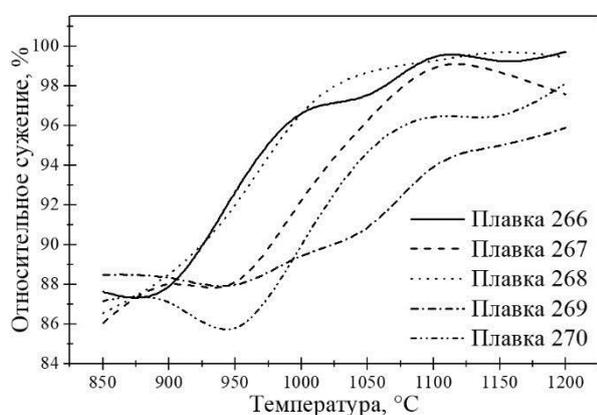


Рисунок 7 – Относительное сужение стали марки 07X12NMФБ в зависимости от температуры испытания на пластометре.

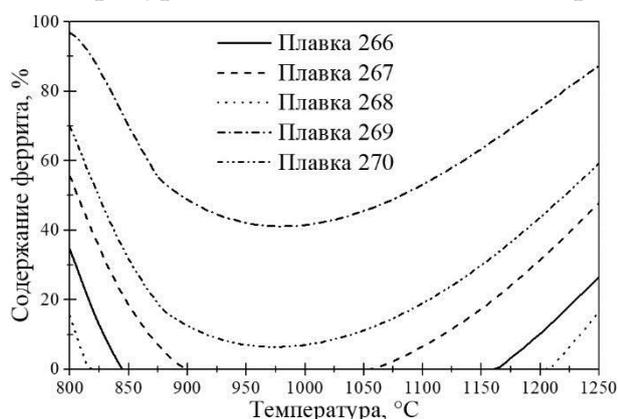


Рисунок 8 – Содержание феррита в стали марки 07X12NMФБ в зависимости от температуры, результаты термодинамического моделирования в программном пакете FactSage.

Пластичность стали (рисунок 7) зависит от содержания δ -феррита при температуре деформации (рисунок 8) и достигает максимальных значений для материала с однофазной структурой аустенита. Как показали проведенные исследования, деформация стали в однофазной области обеспечивается соблюдением требования к химическому составу по значению предложенного в работе отношения $Cr_{ЭКВ}/Ni_{ЭКВ} \leq 3,1$ (таблица 3) и ограничением температуры нагрева под горячую пластическую деформацию температурой начала фазового превращения аустенита в δ -феррит (A_{c4}). Ограничение по значению $Cr_{ЭКВ}/Ni_{ЭКВ}$ также необходимо с точки зрения обеспечения максимальной жаропрочности и ударной вязкости хромистой стали.

Температура A_{c4} , определенная для металла трех промышленных плавков стали марки 07X12NMФБ с помощью дилатометра и дифференциального сканирующего калориметра, находится в диапазоне от 1155 °C до 1181 °C. Однако проведенный рентгеноструктурный фазовый

анализ показал, что в плавке стали с температурой $A_{с4}$, равной 1180 °С, при температуре 1150 °С уже присутствует δ -феррит в количестве не менее 4 %. 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. Таким образом, с целью исключения в структуре стали марки 07X12НМФБ δ -феррита в процессе горячей пластической деформации температура нагрева не должна превышать 1150 °С.

Таблица 3 – Величина однофазной области аустенита ($A_4 - A_3$) и значения хромового и никелевого эквивалентов для плавки с различным содержанием феррита

Плавка	Содержание феррита при комнатной температуре, %	$A_4 - A_3$, °С	$Ni_{ЭКВ}$, мас. %	$Cr_{ЭКВ}$, 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 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. Так, в структуре стали марки 07X12НМФБ после выдержки при температуре 1200 °С зафиксировано с помощью охлаждения в потоке гелия со скоростью 300 °С/с в дилатометре закалочном 38,5 % δ -феррита.

Основное снижение содержания феррита происходит уже после 15 мин. выдержки при температуре 1150 °С, однако с целью гарантированного снижения содержания δ -феррита в структуре стали марки 07X12НМФБ при температуре нагрева под горячую пластическую деформацию (1150 °С) рекомендуется выдержка не менее 1 ч после прогрева заготовки, независимо от ее размеров.

Требуемый комплекс служебных характеристик хромистой мартенситной стали достигается после окончательной термической обработки. Исследование влияния режима термической обработки на структуру и свойства стали марки 07X12НМФБ проводилось на образцах из листового проката толщиной 16 мм плавки следующего химического состава, мас. %: 0,08 С; 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 В (по расчету). Заготовки под

образцы подвергали термической обработке с вариацией по температуре и длительности нагрева под закалку, закалочной среде, температуре и длительности отпуска (таблица 4).

Таблица 4 – Режимы термической обработки стали марки 07X12НМФБ

Режим закалки			Режим отпуска	
Температура нагрева, °С	Длительность выдержки, мин.	Среда охлаждения	Температура нагрева, °С	Длительность выдержки, ч
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

Задача термической обработки – получить сбалансированный уровень механических свойств и сопротивления хрупкому разрушению конструкционного материала. В целом, прочность стали марки 07X12НМФБ находится на достаточно высоком уровне после всех проведенных режимов термической обработки, чего нельзя сказать о значениях ударной вязкости (KCV). 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 незначительное снижение прочности стали (рисунок 9).

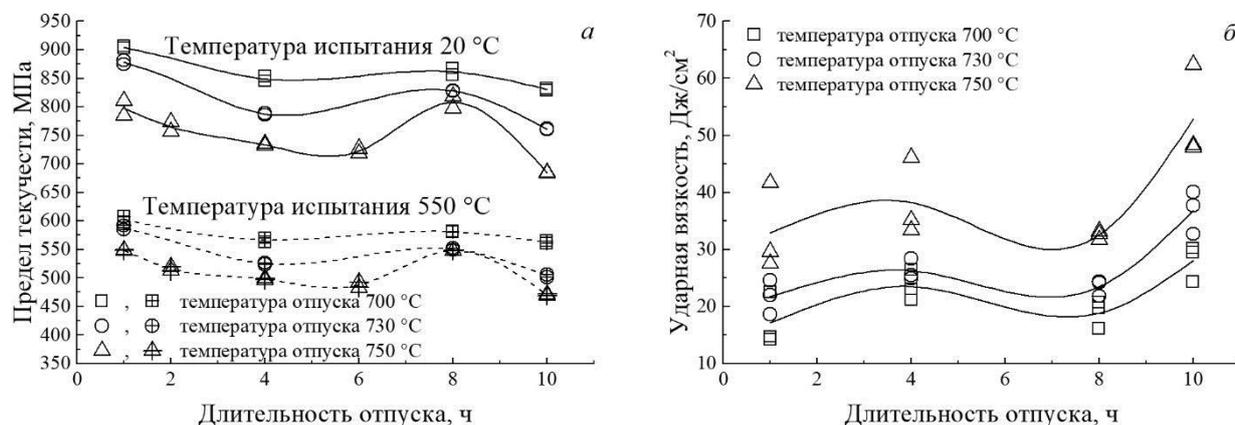


Рисунок 9 – Влияние температуры и длительности отпуска после закалки от температуры 1050 °С на механические свойства стали марки 07X12НМФБ: а – предел текучести при температурах 20 °С (—, открытые символы) и 550 °С (---, символы с перекрестием); б – ударная вязкость, KCV.

Согласно литературным данным, эффект охрупчивания стали марки 07X12НМФБ с одновременным повышением прочности при длительности отпуска 8 ч 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 °С с 6 ч до 8 ч происходит рост дисперсных частиц легированного цементита, вызывающих резкое изменение свойств стали марки 07X12НМФБ (рисунок 10). Увеличение длительности отпуска более 8 ч приводит к растворению этих частиц, снижению прочности стали и повышению ударной вязкости.

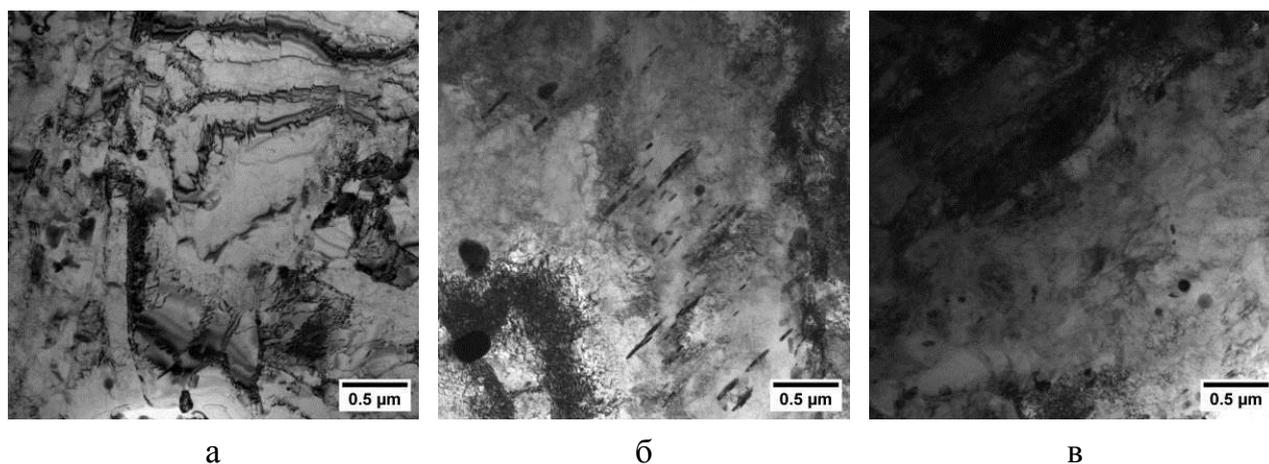


Рисунок 10 – Дисперсные частицы в структуре полигонального феррита стали марки 07X12НМФБ после закалки от температуры 1050 °С и отпуска 6 ч (а), 8 ч (б) и 10 ч (в), ПЭМ.

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 07X12НММБ отпуск при температуре 750 °С. При этом длительность выдержки во время отпуска должна быть не менее 10 ч, во избежание охрупчивания материала.

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 °С. 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 (рисунок 11). Увеличение размера зерна стали в результате выдержки перед закалкой при температурах 1100 °С и 1150 °С не только является причиной снижения ударной вязкости, но и свидетельствует о снижении дисперсности выделений, тормозящих процессы ползучести. При этом в случае закалки от 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.

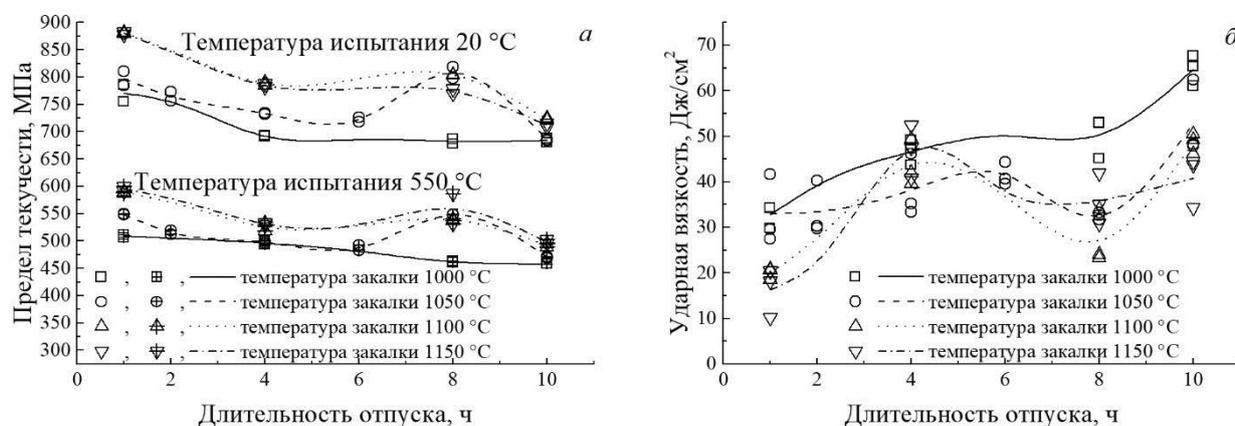


Рисунок 11 – Влияние температуры нагрева под закалку на механические свойства стали марки 07X12NMФБ после отпуска при температуре 750 °С:
а – предел текучести при температурах 20 °С (—, открытые символы) и 550 °С (---, символы с перекрестием); б – ударная вязкость, KCV.

Продолжительность выдержки при нагреве под закалку оказывает наименьшее влияние на свойства стали марки 07X12NMФБ. Однако, исходя из обнаруженных закономерностей её продолжительность должна быть ~1 ч. За это время, исходя из характера изменения прочности, происходит растворение основного количества вторичных фаз. Дальнейшее 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.

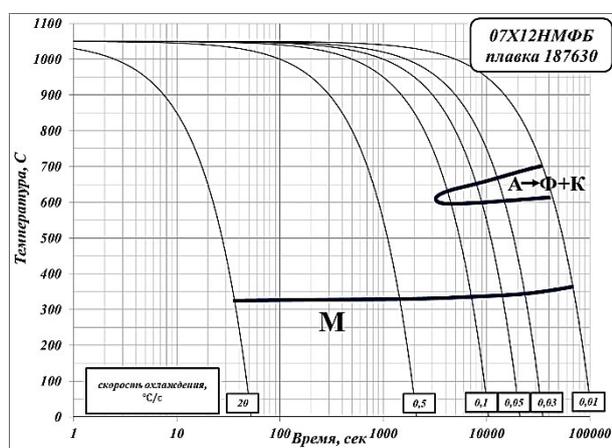


Рисунок 12 – Термокинетическая диаграмма стали марки 07X12NMФБ.

0,01 °С/с до 20 °С/с (рисунок 12). При этом в результате закалки на воздухе повышается

Отсутствие в структуре продуктов диффузионного распада аустенита и высокий уровень механических свойств независимо от среды охлаждения от температуры закалки, свидетельствуют о высокой устойчивости переохлажденного аустенита и достаточной прокаливаемости стали, что подтверждается термокинетической диаграммой стали марки 07X12NMФБ, полученной при скоростях охлаждения от

сопротивление исследуемой стали хрупкому разрушению. Тем не менее, однозначно рекомендовать закалку на воздухе при проведении окончательной термической обработки стали марки 07X12НМФБ 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. Таким образом, на основании проведенных исследований можно рекомендовать закалку на воздухе стали марки 07X12НМФБ только в толщинах 16 мм и менее.

Широкая номенклатура необходимых для сборки парогенератора полуфабрикатов требует вовлечения в производственный цикл поставки стали марки 07X12НМФБ большого количества металлургических предприятий с проработкой соответствующих схем изготовления и апробации разработанных технологических режимов в условиях промышленного производства.

Основным предприятием по изготовлению заготовок из стали марки 07X12НМФБ выбран Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь». Предприятие располагает современным сталеплавильным оборудованием, достаточно мощным прессовым (3 200 тс, 6 000 тс и 12 000 тс) и имеет доступ к прокатному стану 5000 ПАО «Северсталь». На этом предприятии было освоено получение стали в дуговой сталеплавильной печи с последующим рафинированием 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 вакуумно-индукционной печи была освоена на ПАО «Челябинский металлургический комбинат», с последующим изготовлением кованных на молотах трубной заготовки и сутунки, а также 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 «Киберсталь» из трубной заготовки диаметром 105 мм 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, длиной 1640 мм, изготовленной Филиалом АО «АЭМ-технологии» «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 07X12НМФБ отработана на ПАО «Уралхиммаш» при изготовлении модели крышки парогенератора РУ БН-1200М – полусферы диаметром 2000 мм, толщиной 180 мм и высотой 1170 мм.

Все работы выполнены под непосредственным руководством или с участием автора.

На основании результатов выполненной исследовательской работы и изготовления заготовок из стали марки 07X12НМФБ в условиях промышленного производства разработана и оформлена технологическая инструкция «Горячая пластическая обработка и термическая обработка основного металла и сварных соединений стали марки 07X12НМФБ».

Таким образом, проведенные исследования, направленные на разработку технологии изготовления стали марки 07X12НМФБ, позволили выполнить промышленное освоение и изготовить опытные партии требуемого для парогенератора РУ БН-1200М сортамента заготовок, с последующим оформлением технической и технологической документации.

В шестой главе диссертации представлены результаты оценки работоспособности стали марки 07X12НМФБ в условиях эксплуатации корпусного парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем.

По результатам статических испытаний на растяжение металла 8 промышленных плавок определены средние и гарантированные значения механических свойств стали марки 07X12НМФБ в исходном состоянии. Полученные гарантированные значения ($R_m^{20} = 669$ МПа; $R_{p0,2}^{20} = 520$ МПа; $R_{p0,2}^{500} = 401$ МПа) лежат выше минимально допустимого уровня – свойств стали Z10 CDVNb 9.1.

Испытания на длительную прочность проведены при температурах от 425 °С до 625 °С, при этом время до разрушения при всех температурах, за исключением 425 °С, превышает 10 000 ч (рисунок 13). Полученный массив экспериментальных данных позволил спрогнозировать длительную прочность стали марки 07X12НМФБ на время до разрушения 240 000 ч, и подтвердил обеспечение требуемого уровня гарантированных свойств – свойств стали Z10 CDVNb 9.1. При температуре 425 °С сталь марки 07X12НМФБ демонстрирует высокий уровень длительной прочности, при уровне нагружения, близком к пределу текучести, время до разрушения испытанных образцов составляет приближается к 10 000 ч. Очевидно, что испытания на длительную прочность при более низких значениях температуры лишены смысла, то есть

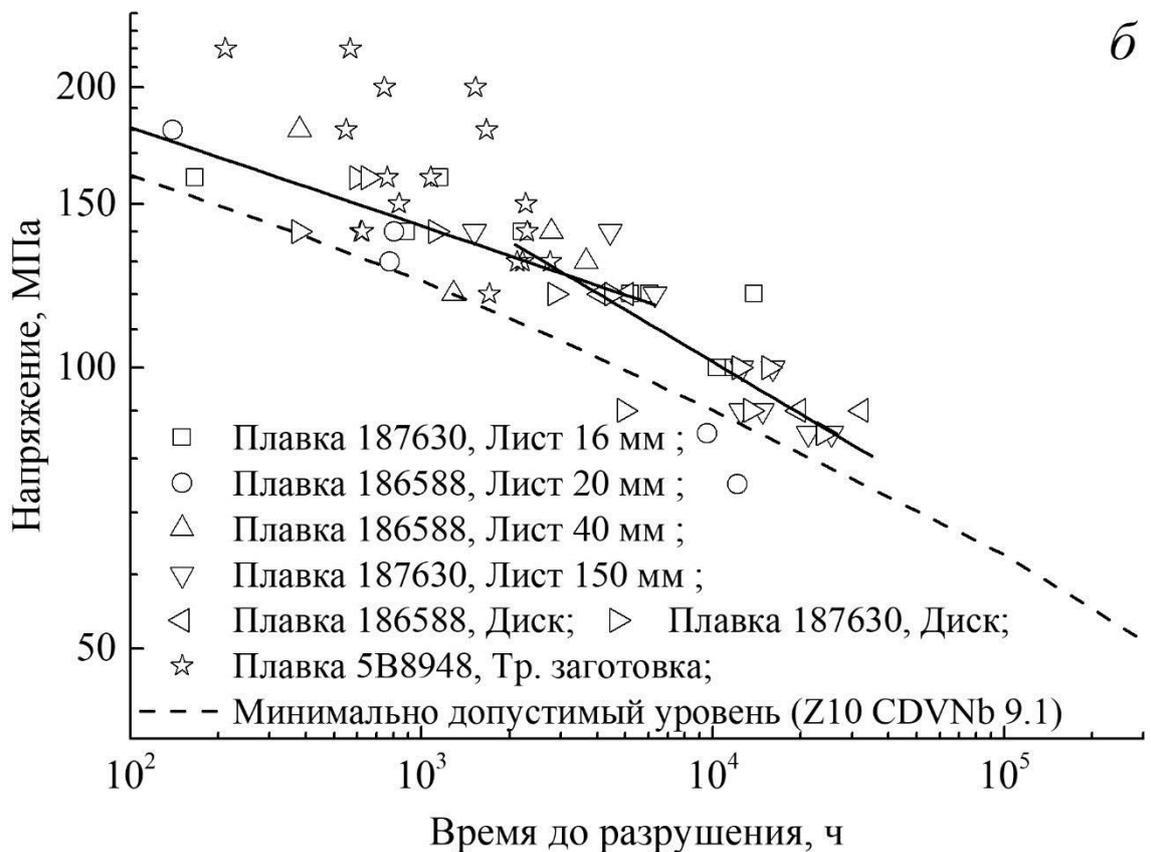
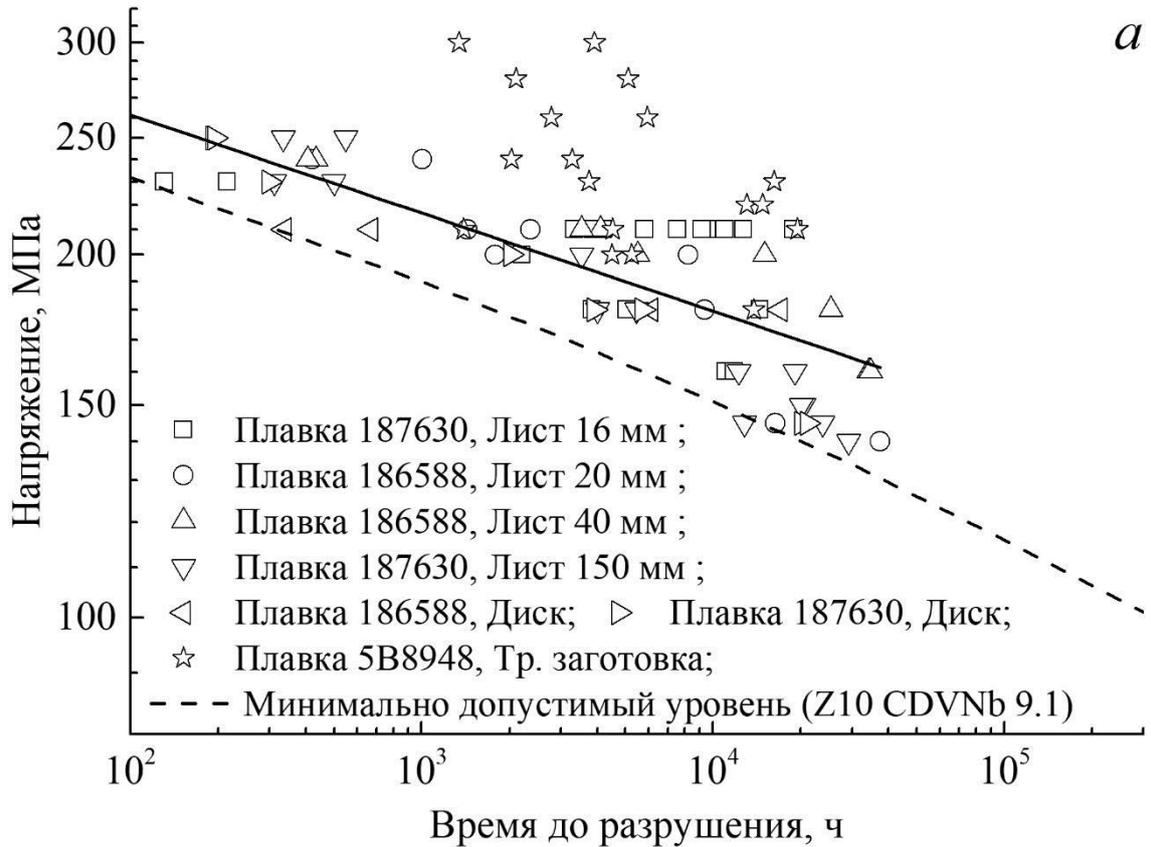


Рисунок 13 – Длительная прочность стали марки 07X12NMФБ при температурах 550 °С (а) и 600 °С (б).

температура 425 °С может быть принята в качестве температуры начала ползучести (T_n) стали марки 07X12НМФБ. При температуре 600 °С и времени до разрушения ~5000 ч наблюдается изменение наклона кривой длительной прочности, свидетельствующее о смене механизма разрушения в результате структурных изменений под влиянием процессов термического старения. Длительная прочность стали при температуре 625 °С имеет тенденцию к резкому снижению с увеличением времени до разрушения.

В результате исследования образцов после испытаний на длительную прочность установлено, что в процессе термического старения в структуре стали марки 07X12НМФБ происходит двукратное снижение плотности дислокаций (с $4,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $2,0 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в речном мартенсите и с $2,9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ до $1,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ 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 (V_2 (N, C)) с образованием Z-фазы. 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 °С.

2) 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.

Структура стали марки 07X12НМФБ 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 разрушения образцов при испытаниях на длительную прочность, что свидетельствует о возможности длительной эксплуатации материала в условиях эксплуатации парогенератора.

В процессе термического старения при температуре 600 °С структура стали марки 07X12НМФБ претерпевает существенные изменения: образование частиц фазы Лавеса размером более 1 мкм, увеличение количества и размера карбидных частиц по границам зерен в металле, а также растворение частиц типа M_2X (V_2 (N, C)) при формировании Z-фазы (рисунок 14), что приводит к снижению длительной прочности. Интенсификация процесса эволюции структуры с повышением температуры ограничивает применение стали марки 07X12НМФБ температурой 600 °С.

Длительные испытания сварного соединения стали марки 07X12НМФБ показали, что длительная прочность сварных соединений находится ниже

гарантированного уровня основного металла, при этом разрушение образцов происходит на расстоянии (1,5–2,2) мм от границы сплавления и сопровождается интенсивной пластической деформацией.

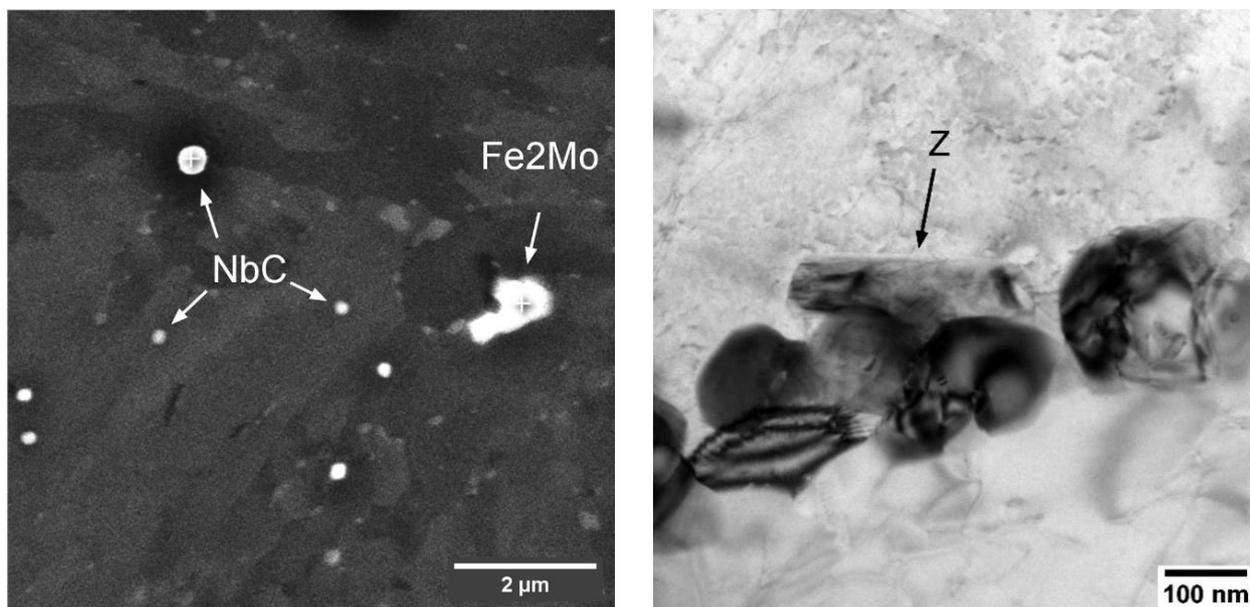


Рисунок 14 – Структура стали марки 07X12НМФБ после испытаний на длительную прочность при температуре 600 °С в течение ~5000 ч:
а – карбиды ниобия и фаза Лавеса; б – Z-фаза.

Снижение жаропрочности сварного соединения вызвано структурными изменениями на участке ЗТВ, термический цикл которого неизбежно 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. При последующем отпуске в условиях облегченного перемещения дислокаций происходит их перераспределение и растворение межреечных границ. В итоге это приводит к распаду обедненного мартенсита до структуры, аналогичной равновесному ферриту, характеризующейся низкой прочностью, 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 классифицируется как трещинообразование по IV типу и учитывается при помощи понижающего коэффициента. Значение этого коэффициента для сварных соединений стали марки 07X12НМФБ, принятое равным 0,7 по отношению к основному металлу,

обеспечивает получение гарантированных значений длительной прочности (рисунок 15).

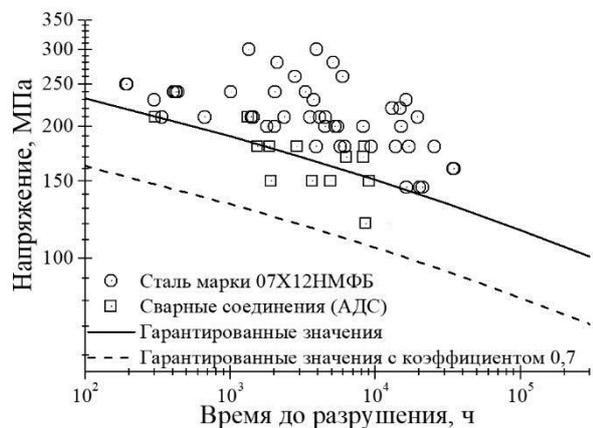


Рисунок 15 – Длительная прочность основного металла (○) и сварных соединений (□) при температуре 550 °С. Линиями обозначены гарантированные значения.

Значения критической температуры хрупкости стали марки 07X12НМФБ, определенные на основании критериальных значений ударной вязкости и доли вязкой составляющей в изломе, согласно ПНАЭ Г-7-002-86, лежат в диапазоне от минус 30 °С до плюс 50 °С, для заготовок различного сортамента, что свидетельствует о существенном влиянии истории термомеханического воздействия при металлургическом переделе на сопротивление хрупкому

разрушению, а следовательно, на структуру стали. В результате исследование статической трещиностойкости стали марки 07X12НМФБ в соответствии с требованиями ASTM E 1820-09 на компактных образцах (СТ-0,5) после выращивания усталостной трещины получено гарантированное значение референсной температуры трещиностойкости T_0 , которое составляет 20 °С.

Оценка стабильности механических свойств стали марки 07X12НМФБ и сдвиг критической температуры хрупкости в условиях эксплуатации ПГ (вследствие термического старения), проведены экспериментально на металле, подвергнутом термическому старению. На основании положений ОСТ 108.901.102 определена длительность старения заготовок – 12 501 ч при температуре 600 °С, соответствующая эксплуатации металла в течение 240 000 ч при рабочей температуре 527 °С. Для повышения консервативности длительность старения установлена 20 000 ч. Также, с целью оценки динамики изменения свойств стали марки 07X12НМФБ, дополнительно было проведено термическое старение при температуре 550 °С длительностью 3000 ч и 5000 ч.

Результаты контроля механических свойств заготовок после изотермической выдержки показали высокую устойчивость стали марки 07X12НМФБ к тепловому старению. Отмечено повышение прочностных характеристик заготовок при незначительном снижении пластичности, все свойства удовлетворяют гарантированным значениям. В результате термического старения происходит увеличение температуры вязко-хрупкого перехода, причем максимальный рост наблюдается для заготовок с минимальными значениями в исходном состоянии.

Консервативно можно принять значение критической температуры хрупкости стали марки 07X12НМФБ плюс 50 °С.

Исследование стали марки 07X12НМФБ на коррозионную стойкость выполнено 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 $(290 \pm 3) ^\circ\text{C}$ – температура питательной воды, $(335 \pm 3) ^\circ\text{C}$ – температура в зоне кипения и $(550 \pm 3) ^\circ\text{C}$ – температура перегретого пара.

На основании результатов ускоренных коррозионных испытаний образцов стали марки 07X12НМФБ выполнена 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 двух значениях межпромывочного интервала (таблица 5). Увеличение межпромывочного интервала приводит к уменьшению прибавки на коррозию в результате снижения скорости коррозии в рамках одной компании.

Таблица 5 – Расчетные значения скорости коррозии и прибавки на коррозию C_2 (срок службы 30 лет) стали марки 07X12НМФБ в воде и паре при температурах 290 °С, 335 °С и 550 °С.

Температура °С	Расчетная скорость коррозии с учетом межпромывочного интервала, мм/год		Прибавка на коррозию C_2 с учетом межпромывочного 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

В результате испытаний на хлоридное коррозионное растрескивание образцов, нагруженных при постоянной деформации, разрушений 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.

Подтвержден высокий уровень стойкости стали марки 07X12НМФБ против хлоридного коррозионного растрескивания и по результатам испытаний при постоянной скорости деформирования. Значения пластичности образцов после испытаний в коррозионной среде находятся на среднем уровне значений, полученных на воздухе. Вид диаграммы растяжения характерен для разрушения при статическом

растяжении хромистой стали, признаков хрупкого разрушения не выявлено. Характер изломов образцов вязкий с выраженной шейкой.

Результаты испытаний трубчатых образцов, нагруженных внутренним давлением, на коррозионное растрескивание в расплаве щелочи в натрии (90 % NaOH + 10 % Na) при температурах 350 °С, 450 °С, 530 °С показали высокую стойкость стали марки 07X12НМФБ против щелочного коррозионного растрескивания, образования трещин не происходило даже при напряжениях, превышающих значения предела текучести стали.

Результаты исследования стали марки 07X12НМФБ 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.

В седьмой главе показано внедрение результатов выполненной диссертационной работы, связанных с промышленным освоением и применением новой марки стали для парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем. Подписаны акты внедрения на Филиал АО «АЭМ-технологии» «АЭМ-Спецсталь» и АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС».

Результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы, вошли в Аттестационный отчет по испытаниям стали марки 07X12НМФБ и использовались при расчетном обосновании конструкции двухмодульного корпусного парогенератора на срок службы 30 лет (ресурс 240 000 ч), по результатам которого сталь марки 07X12НМФБ принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора Н-532 РУ БН-1200М на этапе технического проекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание и промышленное освоение новой 12 % хромистой стали марки 07X12НМФБ 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 °С) эксплуатация в течение 125 тыс. ч привела к снижению служебных характеристик стали марки 10X2М 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 °С.

1.2. В результате термического старения в процессе эксплуатации при температуре ~510 °С и времени около 200 000 ч структура стали марок 10X18H9 и 08X16H11M3 переходит в состояние близкое к равновесному. Происходит изменение фазового состава, заключающееся в первую очередь в выделении карбидов, для стали марки 08X16H11M3 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 10X2M 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 10X2M, 10X18H9 (09X18H9) и 08X16H11M3 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 отвечают требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам вертикального парогенератора, совмещающего функции испарителя и перегревателя в едином корпусе. Применение стали марки 10X2M нецелесообразно вследствие недостаточного уровня жаропрочности и склонности к тепловому охрупчиванию, применение стали марок 10X18H9 и 08X16H11M3 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 (07X12НМФБ) со следующим содержанием основных легирующих элементов в мас. %: С – $0,08 \pm 0,2$, Cr – $12 \pm 0,5$; Mn – (0,5 – 0,8); Ni – $1,0 \pm 0,1$; Mo – $0,95 \pm 0,05$; Nb – $0,1 \pm 0,05$; V – $0,2 \pm 0,05$; N – $0,05 \pm 0,01$; В – 0,005 (по расчету).

4. Разработана технология изготовления заготовок из стали марки 07X12НМФБ, при это в процессе выполнения работы установлено:

4.1. Технологичность стали марки 07X12НМФБ при горячем металлургическом переделе обеспечивается формированием структуры с минимальным содержанием δ -феррита, что достигается за счет ограничения температуры нагрева под горячую пластическую деформацию значением $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ и дополнительного требования к химическому составу стали по соотношению феррито и аустенитостабилизирующих элементов, допустимое значение которого, определенное в работе, составляет 3,1 ($Cr_{\text{экв}}/Ni_{\text{экв}} \leq 3,1$).

4.2. Оптимальный уровень сочетания прочности и сопротивления хрупкому разрушению стали марки 07X12НМФБ достигается после термической обработки закалка/нормализация с температуры $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим отпуском при температуре не более $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 07X12НМФБ 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 07X12НМФБ», позволили освоить ее в широком сортаменте заготовок, необходимых для изготовления парогенератора РУ

БН-1200М, в том числе: кованные заготовки сечением до 700 мм массой до ~13 т, листовые заготовки 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 07X12НМФБ в условиях промышленного производства разработаны и оформлены технические условия.

6. В результате исследования стали марки 07X12НМФБ 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 07X12НМФБ 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 07X12НМФБ, 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 ~ 5 000 ч происходит смена механизма разрушения стали марки 07X12НМФБ, связанная с эволюцией структуры стали в процессе термического старения.

6.3. Структура стали марки 07X12НМФБ 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 °С происходит вследствие образования частиц фазы Лавеса размером более 1 мкм, существенным увеличением числа карбидных частиц по границам зёрен 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 07X12НМФБ, связанный со структурными изменениями на участке ЗТВ в процессе термического цикла сварки, приводящими к образованию обеднённого по углероду и другим легирующим элементам мартенсита, принят равным 0,7.

6.5. Для стали марки 07X12НМФБ отсутствует устойчивая корреляция критической температуры хрупкости ($T_{к0}$) 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 °С, при этом гарантированное значений референсой температуры, определенное на основании исследования статической трещиностойкости, принято равным плюс 20 °С.

6.6. Испытания стали марки 07X12НМФБ 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, предъявляемых к конструкционным материалам ПГ – высокую коррозионную стойкость стали против сплошной, питтинговой и язвенной коррозии, высокую коррозионную стойкость против хлоридного и щелочного растрескивания, высокую стойкость против водородного охрупчивания, позволяющие рекомендовать ее для применения в качестве конструкционного материала для реакторной установки БН-1200М.

7. На основании полученных результатов сталь марки 07X12НМФБ принята в качестве основного конструкционного материала парогенератора Н-532 реакторной установки БН-1200М на этапе технического проекта и включена в нормативную документацию, действующую в области использования атомной энергии.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

1. Кудрявцев А. С. Влияние фазового состава на деформационную способность стали марки 07X12НМФБ при высоких температурах / А. С. Кудрявцев, Д. А. Артемьева, П. Я. Рейнер // **Вопросы материаловедения.** – 2014. – № 3(79). – С. 34-40. – EDN SSYQCL.

Kudryavtsev A. S. Effect of phase composition on the deformation capacity of 12Cr martensitic steel at high temperatures / A. S. Kudryavtsev, D. A. Artemieva, P. Y. Rayner // **Inorganic Materials: Applied Research.** – 2015. – Vol. 6, No. 6. – P. 566-570. – DOI 10.1134/S2075113315060064. – EDN WRCQLB.

2. Кудрявцев А. С. Разработка конструкционных материалов для атомных энергетических установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем / Г. П. Карзов, А. С. Кудрявцев, В. Г. Марков [и др.] // **Вопросы материаловедения.** – 2015. – № 2(82). – С. 23-33. – EDN TZFNJD.

3. Кудрявцев А. С. Анализ причин ускоренного разрушения при ползучести сварных соединений жаропрочной коррозионно-стойкой 12%-ной хромистой стали / А. С. Кудрявцев, К. А. Охапкин, М. С. Михайлов [и др.] // **Физика металлов и металловедение.** – 2016. – Т. 117, № 6. – С. 623. – DOI 10.7868/S001532301606005X. – EDN VYLTUJ.

Analysis of factors responsible for the accelerated creep rupture of 12% Cr martensitic steel weld joints / A. S. Kudryavtsev, K. A. Okhapkin, M. S. Mikhailov [et al.] // **The Physics of Metals and Metallography**. – 2016. – Vol. 117, No. 6. – P. 602-610. – DOI 10.1134/S0031918X16060053. – EDN WVVKTU.

4. Кудрявцев А. С. Легирование азотом 12%-й Cr-стали мартенситно-ферритного класса / А. С. Кудрявцев, Д. А. Артемьева, М. С. Михайлов // **Физика металлов и металловедение**. – 2017. – Т. 118, № 8. – С. 829-835. – DOI 10.7868/S0015323017080083. – EDN ZCPREET.

Kudryavtsev A. S. Nitrogen alloying of the 12% Cr martensitic-ferritic steel / A. S. Kudryavtsev, D. A. Artem'eva, M. S. Mikhailov // **The Physics of Metals and Metallography**. – 2017. – Vol. 118, No. 8. – P. 788-794. – DOI 10.1134/S0031918X17080087. – EDN XNPKWJ.

5. Кудрявцев А. С. Влияние технологических параметров горячей прокатки на структуру и свойства 12%-ной хромистой стали / А. С. Кудрявцев, К. А. Охапкин, Ю. М. Маркова // **Металлург**. – 2018. – № 10. – С. 48-53. – EDN YLTLVR.

Kudryavtsev A. S. Effect of Hot Rolling Production Parameters on 12% Chromium Steel Structure and Properties / A. S. Kudryavtsev, K. A. Okhapkin, Y. M. Markova // **Metallurgist**. – 2019. – Vol. 62, No. 9-10. – P. 1022-1029.

6. 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. – DOI 10.17073/0368-0797-2018-11-907-913. – EDN YTUHLN.

Kudryavtsev A. S. Effect of long-term thermal aging in heat exchange equipment of fast neutron switchgears on the structure and properties of austenitic chromium-nickel steel / A. S. Kudryavtsev, K. A. Okhapkin // **Izvestiya Ferrous Metallurgy**. – 2018. – Vol. 61, No. 11. – P. 907-913. – DOI 10.17073/0368-0797-2018-11-907-913

7. Кудрявцев А. С. О температуре полиморфного фазового превращения аустенита в δ -феррит 12 %-ной хромистой стали / Е. К. Нестеренко, А. С. Кудрявцев, А. Ю. Аскинази [и др.] // **Письма о материалах**. – 2020. – Т. 10, № 3(39). – С. 237-242. – DOI 10.22226/2410-3535-2020-3-237-242. – EDN QHVELI.

About the temperature of polymorphic phase transformation of austenite into ferrite of 12% chromium steel / E.K. Nesterenko, A.S. Kudryavtsev, A.Y. Askinazi, N.B. Gromova, N.F. Drozdova // **Letters on Materials**. – 2020. – Vol. 10, No. 3. – P. 237-242. – DOI 10.22226/2410-3535-2020-3-237-242.

8. Кудрявцев А. С. 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. – DOI 10.22349/1994-6716-2020-104-4-131-147. – EDN OZDGVM.

9. Кудрявцев А. С. 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. – DOI 10.22226/2410-3535-2022-1-21-26. – EDN LNFVNV.

Kudryavtsev A. S. Study of the influence of long-term high-temperature operation on the structure and properties of austenitic chromium-nickel-molybdenum steel / К. А. Okhapkin, A. S. Kudryavtsev // **Letters on Materials**. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – P. 21-26. – DOI 10.22226/2410-3535-2022-1-21-26.

10. Кудрявцев А. С. Изменение свойств стали марки 10X2М в результате структурных и фазовых превращений, вызванных длительной высокотемпературной эксплуатацией / А. С. Кудрявцев, Ю. М. Маркова, Д. А. Артемьева // **Черные металлы**. – 2023. – № 5. – С. 53-58. – DOI:10.17580/chm.2023.05.08

11. Кудрявцев А. С. О выборе конструкционного материала для парогенератора реакторной установки с натриевым теплоносителем / А. С. Кудрявцев // **Вопросы материаловедения**. – 2023. – № 2 (114). – С. 155-165.

12. Кудрявцев А. С. Выбор конструкционного материала для парогенератора по критериям обеспечения коррозионной стойкости в различных условиях эксплуатации натриевого реактора большой мощности / Д. А. Артемьева, Г. П. Карзов, А. С. Кудрявцев [и др.] // **Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС**. – 2014. – № 34. – С. 53-59. – EDN TKKVNV.

13. Патент № 2429307 С2 Российская Федерация, МПК С22С 38/58, С22С 38/50, В23К 35/30. сварочный материал: № 2009141037/02: заявл. 05.11.2009: опубл. 20.09.2011 / Г. П. Карзов, С. Н. Галяткин, Н. Б. Щербинина, А. С. Кудрявцев [и др.]. – EDN JFHХNV.

14. Патент № 2543583 С2 Российская Федерация, МПК С22С 38/54. Жаропрочная коррозионностойкая сталь: № 2013127543/02: заявл. 17.06.2013: опубл. 10.03.2015 / А. С. Орыщенко, Г. П. Карзов, А. С. Кудрявцев [и др.]. – EDN CSPYCB.