



ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОНАДЕЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ БАЗОВЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. В. ДУБ

ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», РФ. 1090808, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4.

E-mail: cniitmash@cniitmash.ru

Рассмотрены основные элементы новых комплексных технологий, обеспечивающих эффективное получение материалов с новым уровнем свойств. Отмечена перспективность создания новых систем легирования конструкционных материалов для машиностроения с управлением их первичной кристаллической структурой, механизмами упрочнения, сопротивления хрупким разрушениям. Табл. 4, рис. 10.

Ключевые слова: технологические и материаловедческие принципы, комплексные технологии, конструкционные стали, базовые отрасли промышленности, перспективные направления исследований

Новые требования по надежности требуют использования новых технологических и материаловедческих принципов. Связь «микро-мезо-макро» параметров структуры материалов (табл. 1), закладываемых при переходе из жидкого состояния в твердое, т.е. от самого начала технологического маршрута, требует применения новых научных и технологических подходов для создания новых технологий. Старые технологии позволяли убрать только грубые несоответствия между требованиями и фактическим качеством.

Таблица 1. Уровни структуры

Микроуровень ($\leq L_0$)	
Вакансия, атом	$2...3 \cdot 10^{-10}$ м
Кластеры	$2...5 \cdot 10^{-9}$ м
Дислокация	10^{-8} м
Мезоуровень	
Блок мозаики, субзерно, сульфиды, НВ	$10^{-7}...10^{-6}$ м
Уровень зерна L_s	
Зерно, дендрит, сульфиды, НВ	$10^{-5}...10^{-4}$ м
Макроуровень ($> L_s$)	
Группа зерен	$2...5 \cdot 10^{-4}$ м
Участок образца	10^{-3} м
Образец в целом	Более $10^{-3}...10^{-2}$ м

Отрасли, нуждающиеся в разработке новых технологий и материалов:

энергетика, ТЭК, атомная промышленность: трубопроводы, ветряные электрогенераторы, запорная арматура; жаропрочные экономнолегированные материалы для суперсверхкритических параметров (ССКП) работы; лопатки для ступени ГТУ; конструкционные материалы с улучшенными

© А. В. Дуб, 2013

ми рабочими характеристиками для реакторных установок, турбин, сроком службы более 60 лет;

химическая промышленность: конструкционные материалы для реакторов и труб высокого давления;

транспорт и магистральные газопроводы: новые материалы для железных дорог, судостроение, трубы высокой прочности;

Изделия оборонной техники.

Важнейшим этапом формирования, исследования и управления свойствами металлоизделий является процесс затвердевания. Он складывается из ряда физических и физико-химических процессов, ключевым в которых является этап кристаллизации, т.е. непосредственно фазовый переход первого рода: жидкость (расплав) – твердое тело (кристаллы).

Поскольку все реальные металлические системы, используемые для изготовления изделий, являются многокомпонентными, очень важно понять какую степень возмущения в регулярность кристаллического строения основы сплава (в нашем случае железо) вносит каждый участник композиции. При этом в первую очередь целесообразно выделить наиболее сильно возмущающие элементы. Для такой оценки наиболее подходит выражение, названное Чалмерсон коэффициентом аккомодации A_k :

$$A_k = e^{\frac{\Delta H_s}{RT_{пл}}}, \quad (1)$$

где A_k – коэффициент аккомодации; ΔH_s – скрытая теплота затвердевания; $T_{пл}$ – температура затвердевания.

В случае плавления A_k принимают равным 1.

Для количественной меры оценки возмущения, вызываемой примесью при затвердевании, разработано выражение (2):

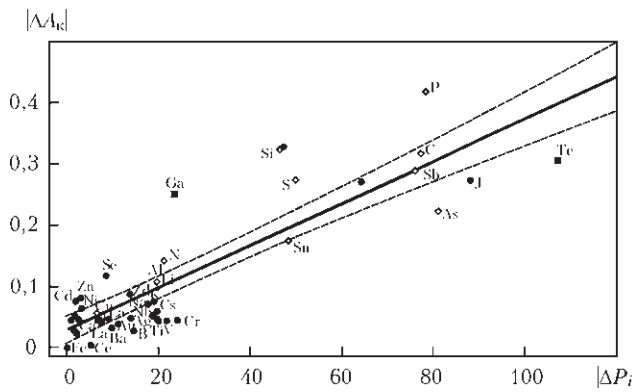


Рис. 1. Связь потенциала ионизации ΔP_i и ΔA_k

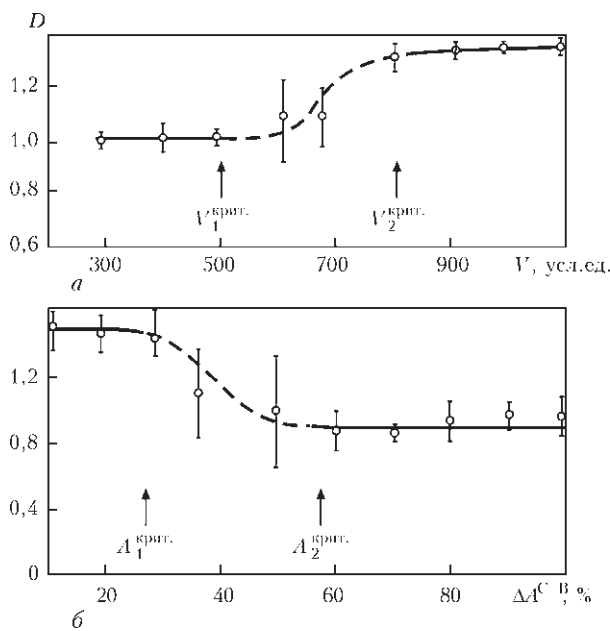


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности D модельных структур от скорости охлаждения V (а) и относительного коэффициента accommodations ΔA_k^B (б)

$$|\Delta A_k| = A_k^{Fe} - A_k^B \quad (2)$$

В результате вычисления $|\Delta A_k|$ элементы, оказывающие наиболее сильное возмущающее влияние на затвердевание сплавов на основе железа, расположились в ряд по степени их убывания:

P, Si, C, S, Sb, As, Bi, Sn, N, Cu, Al, Mn. (3)

Величина $|\Delta A_k|$ хорошо коррелирует с потенциалом ионизации ΔP_i , интегрально описывающим теплофизические особенности отдельного элемента (рис. 1).

Исходя из гипотезы двухстадийного механизма процесса кристаллизации (атомарный расплав – кластерно-атомарный пограничный слой – присоединение кластеров к кристаллическому фронту), промоделировали кристаллизацию и влияние теплофизических (скорость затвердевания) и физико-химических (концентрация и $|\Delta A_k|$ примеси) факторов на фрактальную размерность D как характеристику регулярности строения кристаллической матрицы (рис. 2). Как видно из последо-

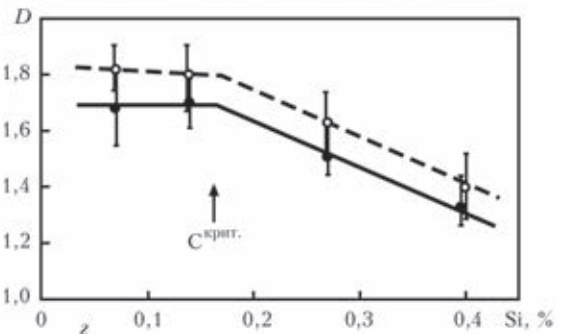
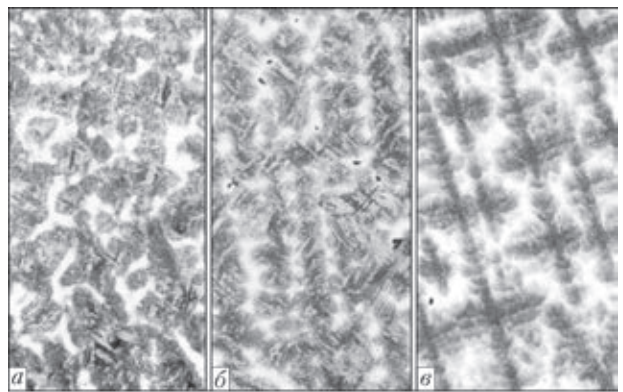


Рис. 3. Микроструктура образцов при различном содержании кремния (а–в): а — 0,05 %; б — 0,15; в — 0,27; ε – зависимость фрактальной размерности D модельных структур от содержания кремния

КСУ, Дж/см²

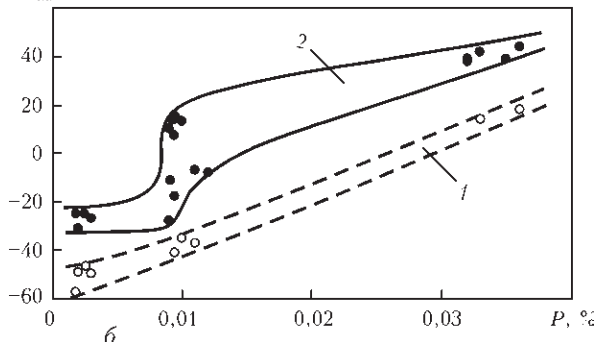
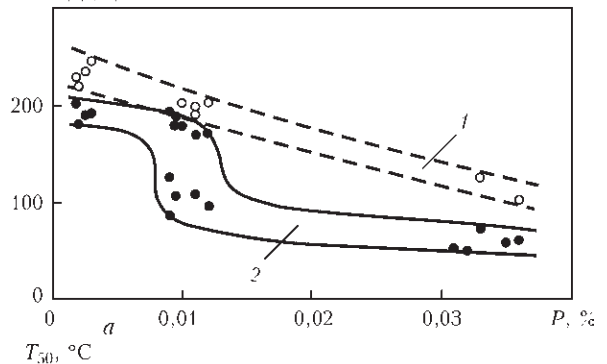


Рис. 4. Влияние фосфора и кремния на изменение ударной вязкости (а) и температуры хрупко-вязкого перехода (б): 1 — $< 0,1$ % Si; 2 — $\geq 0,1$ % Si

вательности (3) кремний очень сильно влияет на процесс кристаллизации сплавов на основе железа. На рис. 3 показаны результаты экспериментального и расчетного изучения влияния кремния



и ΔA_k на структуру конструкционной Cr–Ni–Mo стали.

Не менее сильнодействующим при кристаллизации стали является фосфор. В связи с тем, что воздействие возмущающих элементов складывается, их влияние либо усиливается, либо, в случае присутствия в количестве меньше критической концентрации, ослабляется (рис. 4).

Одновременно с процессами, нарушающими регулярность строения кристаллической структуры, развиваются явления, способствующие снижению сопротивления деградирующим нагрузкам (тепловым, корпускулярным, периодическим силовым и т.д.). Данные табл. 2 подтверждают связь между нарушением регулярности строения при наличии определенной примеси $|\Delta A_k|$ и склонностью материала к охрупчиванию.

Современные представления о природе охрупчивания сталей основываются на образовании предсегрегаций (преципитатов) и сегрегаций (фосфора, серы, олова, сурьмы и других элементов) и усиливающим действием легирующих элементов — кремния, никеля, марганца, влияние которых сильно зависит от их концентрации.

Существенным вопросом в данном случае становится состояние и протяженность границ зерен. Исследованию состояния границ зерен в металле корпусного оборудования АЭУ всегда уделяли самое пристальное внимание. В последний период в связи с требованиями по увеличению ресурса и надежности этих изделий, а также с целью создания конкурентных преимуществ отечественного атомного энергетического оборудования в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» систематически проводятся работы по изучению механизмов формирования границ зерен, оценке их влияния на свойства изделий и разработке технологических методов управления качеством и свойствами границ.

С использованием накопленного экспериментального материала разработана методика моделирования, позволяющая оценить размер зерен первичной кристаллической структуры и их эволюцию при различных операциях деформации. Эта работа в таком объеме и с такой глубиной проводится в нашей стране впервые.

Проведена оценка влияния элементов, наиболее сильно влияющих на состояние границ. Для примера изучили поведение фосфора — элемента, существенно влияющего на состояние границ на всех этапах технологического маршрута и при эксплуатации. Как известно, фосфор является элементом, чей коэффициент аккомодации сильно отличается от железа. Поэтому он является сильно ликвирующим элементом, равновесный коэффициент распределения которого при кристалли-

Таблица 2. Зависимость между $|\Delta A_k|$ и охрупчиванием низколегированных сталей

Параметр	Fe	Cu	N	C	Si	P
A_k	0,360	0,303	0,503	0,042	0,037	0,778
$ \Delta A_k = A_k^B - A_k^{Fe} $	0	0,057	0,143	0,318	0,323	0,418

зации очень низок (K_0 менее 0,1). В связи с этим при затверждении крупных слитков, используемых при производстве корпусного оборудования АЭУ, этот элемент распределяется неравномерно, накапливаясь в междендритных пространствах (микроликвация) и в зонах химической неоднородности (подприбыльной и зоне внецентренной ликвации). Известны термодинамические подходы, позволяющие проследить изменение концентрации фосфора. Рассчитанные значения показывают какой уровень концентрации примеси можно ожидать на границах в изделии, полученном из относительно крупного слитка со средним радиусом более 400 мм.

Следует обратить внимание еще на то, что, поскольку K_0 является термодинамической характеристикой, полагали, что она не зависит или мало зависит от концентрации ликвирующего элемента. Однако работами последних лет, в том числе и сотрудников ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», показано, что в случае концентрации примеси в расплаве, приближающейся к пределу растворимости этого элемента в твердом железе, значения K_0 резко возрастают.

С учетом этих подходов и экспериментальных результатов по изучению дендритной структуры литой стали 15X2НМФ рассчитали концентрацию фосфора в пограничном слое, который является прообразом границ в будущем изделии (протограница), и на конечном этапе — степень заполнения пограничного слоя атомами фосфора в зависимости от величины зерна.

Исследования показали, что степень заполнения фосфором пригодных для адсорбции мест на

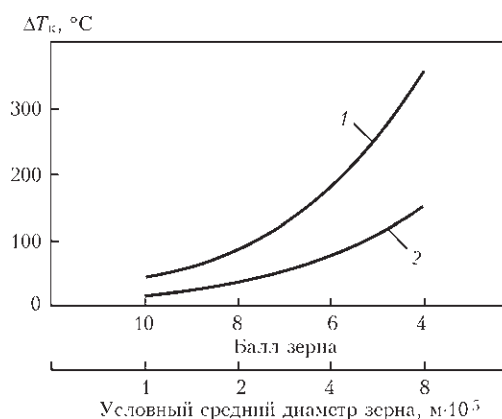


Рис. 5. Влияние содержания фосфора в металле перед затверждением и величины зерна готового изделия на повышение критической температуры хрупкости: 1 — начальная концентрация фосфора в жидком металле 0,01 %; 2 — 0,003



0,1 приводит к повышению критической температуры хрупкости на 27...28 °С. В результате удалось получить зависимость влияния содержания фосфора в металле перед затвердеванием и величины зерна готового изделия на повышение критической температуры хрупкости. Результаты изменения $\Delta T_{к0}$ представлены на рис. 5. Важно, что получение в готовом металле изделий из стали 15Х2НМФ величины зерна выше определенной (более 6...8 балла) обеспечивает высокую устойчивость против хрупких разрушений, а снижение содержания в исходном металле фосфора менее 0,004 % делает сталь практически нечувствительной к деградирующим воздействиям.

Прогресс при производстве высоконадежных изделий, например, корпусов атомных нефтехимических реакторов, сварных роторов и др. связан с дальнейшим продвижением по снижению $T_{к0}$ металла сварных швов. ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» разработал программу технологических и организационных мер, к числу которых относится, например, модернизация производства плавящихся флюсов.

Известно, что металл сварных швов имеет ряд особенностей по сравнению с основным металлом, так как эксплуатируется в литом состоянии. Охрупчивание Cr–Ni–Mo швов ($Ni \ll 1,5 \%$, $P < 0,012 \%$) при замедленном охлаждении при отпуске обусловлено содержанием кремния, марганца и азота выше определенного уровня (рис. 6). В значительной мере технологические средства решения задачи применительно к корпусу ВВЭР-1000 в настоящее время известны и достижимы:

- ограничение содержания азота достигается вакуумированием при выплавке стали для сварочной проволоки;
- ограничение содержания кремния и марганца в стали для проволоки;
- контроль перехода кремния и марганца в процессе сварки в зоне «шлак–сварочная ванна» путем регламентации электрических параметров режима сварки;
- целевое создание сочетания «плавка проволоки–партия флюса» (взамен селективного применения случайных партий флюса).

Реализовать научные разработки можно, только используя новые технологические процессы или системно применяя ранее наработанные технологические решения, комбинируя их в строго определенной нормированной последовательности и чередуя с вновь рекомендуемыми приемами.

Основные элементы новых технологий:

Сталеплавильный цикл:

- современное оборудование для шихтозаготовки, современные строго контролируемые по составу, виду и габаритам шихтовые материалы;

- современное сталеплавильное оборудование, обеспечивающее эффективное плавление, точно регулируемое осуществление окислительных процессов (обезуглероживание, глубокая дефосфорация) или отсутствие окисления (полный переплав);

- современное оборудование для выпечки обработки жидкого полупродукта, обеспечивающее вакуумирование, интенсивное проведение восстановительных реакций (глубокое десульфационное раскисление, контроль окисленности и управление оксидными морфологиями), точное легирование, строго регулируемый нагрев и интенсивное перемешивание.

Циклы затвердевания и разлики:

- применение специализированной оснастки, которая обеспечивает ее оптимальную тепловую работу и рациональное использование литой заготовки (форма слитка, соответствующая назначению изделия);

- применение рационального метода разлики (сверху, сифон, в вакууме или специализированной атмосфере);

- стандартное состояние жидкого металла перед разливкой (строго регламентированный химический состав, окисленность, содержание водорода, температура);

- защита от контакта с окружающей атмосферой (защита от вторичного окисления, насыщения водородом и азотом);

- дифференцируемый и контролируемый температурно-скоростной режим разлики.

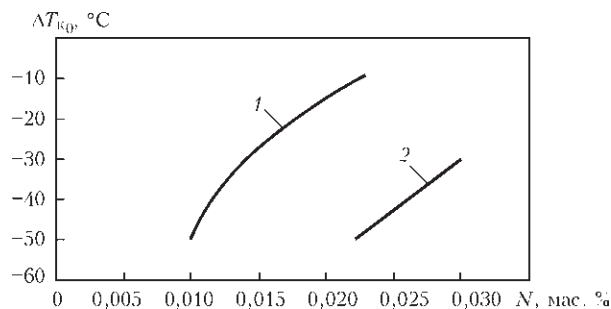


Рис. 6. Влияние содержания азота на переходную температуру хрупкости металла шва $T_{к0}$ в зависимости от суммарной концентрации кремния и марганца 0,7 % (1) и 0,6 (2)

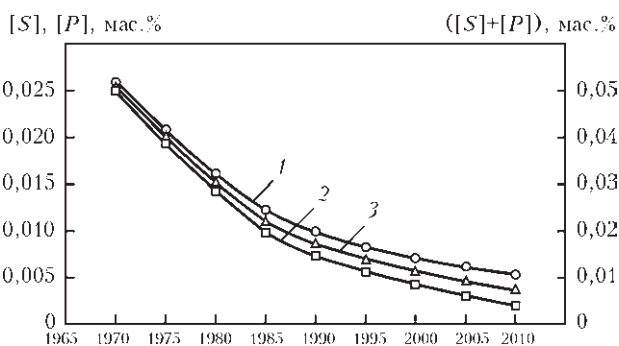


Рис. 7. Динамика изменения допустимого содержания примесей в сталях для энергомашиностроения: 1 — [P]; 2 — [S]; 3 — [P]+[S]

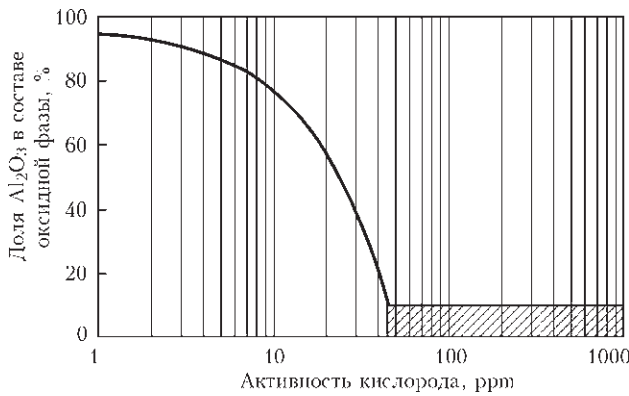


Рис. 8. Влияние активности кислорода на содержание Al_2O_3 в составе неметаллической фазы (для стали с 9 % Cr)

Деформационный передел:

- современное печное, кузнечно-прессовое оборудование, обеспечивающее необходимое распределение температур перед деформацией на накопленную деформацию и скорость деформации;
- современная оснастка, измерительный электронный инструмент;
- программная деформация, учитывающая данные о качестве и особенностях исходной заготовки (слитка, слитка ЭШП, ковальной заготовки).

Термическая обработка:

- дифференцированные режимы, учитывающие результаты оценки характеристик слитка (химический состав, содержание водорода, количество включений) и деформированной заготовки (максимальный размер зерна, распределение неметаллических включений и зон химической неоднородности);
- современные термические печи с допустимой неоднородностью термического поля в пределах до 5 °С, применение вертикальных печей с нижним установочным устройством;
- современные спрейные термические установки (преимущественно вертикального типа), современные закалочные устройства и среды.

Сварочный и механообрабатывающий этап:

- современные средства контроля и метрологическое оборудование;
- сварочные материалы, адаптированные к основному металлу;
- сварочные флюсы, обеспечивающие как защиту, так и формирование заданных свойств и качества материала шва;
- увеличение доли автоматизированных процессов, применение трехкоординатных сварных и наплавленных головок;
- применение современных процессов окончательной механической обработки, не приводящих к накоплению напряжений в изделии.

Рассмотрим некоторые примеры применения современных технологий.

На рис. 7 показана динамика изменения допустимого содержания регулируемых примесей в

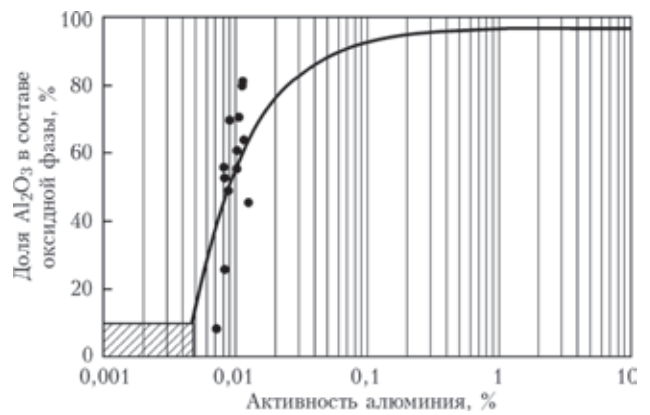


Рис. 9. Влияние активности алюминия (концентрации) на содержание Al_2O_3 в оксидных включениях стали 15X2HMFA (кривая получена в лабораторных условиях)

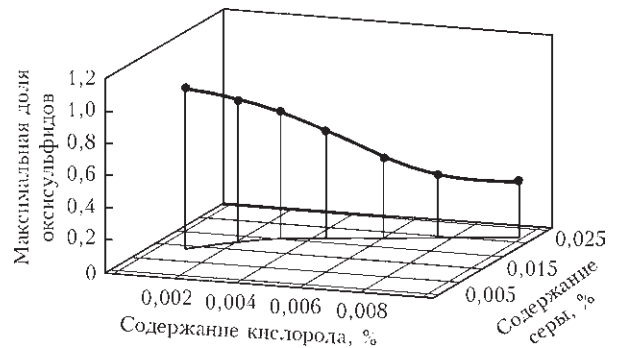


Рис.10. Влияние окисленности на изменение доли оксисульфидов в низкоуглеродистой стали

материалах, используемых в атомной и конвекционной энергетике и других важных отраслях экономики. Результаты показывают, что на сегодня технология позволяет приблизиться к пределу растворимости серы и фосфора в сталях и, таким образом, кардинально решить проблему химической неоднородности и связанным с ней охрупчиванием конструкционных материалов.

Управление составом и морфологией включений в различных материалах для энергетики приведено на рис. 8–10.

Применение ряда технологических решений, которые указаны ранее, позволили поднять технологию производства оборудования для АЭС на более высокий уровень, что явилось принципиально новым этапом в развитии металлургии как для атомного машиностроения, так и машиностроения в целом. Повышенные требования к чистоте металла, интенсивное рафинирование, новая технология разлива,ковки и термообработки, принятые для корпусов реакторов проекта АЭС-2006, позволили получить при изготовлении очень низкие значения фактической величины критической температуры хрупкости для всех элементов корпуса и крышки реактора (ниже 90 °С) (табл. 3).

Еще одним примером применения нового подхода к технологии явилась разработка особо чистой модификации стали марки 10ГН2МФА-А, в которой существенно снижено содержание серы и фосфо-



Таблица 3. Характеристики сталей 15X2НМФА-А, 15X2НМФА-Ф класс I

1	2	Механические свойства								11	12	
		+20°C				+350°C						
		3	4	5	6	7	8	9	10			
ТУ 0893-013-00212179-2003 (с изм. №2-2011)		610	490	15	55	539	441	14	50	-45°C – для обечайек активной зоны, -35 °С - для обечайек зоны патрубков -20 °С - для днища и эллипсоида, фланцев крышки и корпуса	Установленные значения $T_{к0}$ основаны на реальном опыте изготовления КР ВВЭР-1000	
Обечайки активной зоны (опорная, верхняя и нижняя)	48	712	607	21,8	75,6	595	518	17,0	74,0	-50 +- -75		Референтность: 37 блоков ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200
Фланцы крышки и корпуса	44	700	602	20,0	74,0	585	517	15,0	75,0	-50 +- -80		
Обечайки зоны патрубков	45	691	582	21,0	75,0	572	495	16,0	73,0	-50 +- -75		
Днище корпуса, эллипсоид крышки	66	715	602	20,0	73,0	592	517	15,0	70,0	≤-70		Освоение производства на ПАО «ЭМСС».
Обечайка зоны патрубков для Балтийской АЭС	Первая	670	565	24	76,0	547	472	16,5	72	-90		
За всё время производства ни одна из обечайек для КР не имела недопустимых отклонений от требований ТУ												

Таблица 4. Химический состав стали для коллекторов парогенераторов типа ПГВ-1000МКП, мас. %

Марка стали	C	Si	Mn	Ni	Mo	W	Cr	Cu	S	P
							не более			
10ГН2МФА-ВД 10ГН2МФА-Ш	0,08-0,12	0,17-0,37	0,80-1,10	1,8-2,3	0,40-0,70	0,03-0,07	0,30	0,30	0,005	0,008
10ГН2МФА-А	0,09-0,11	0,20-0,30	0,90-1,00	1,8-2,0	0,55-0,65	0,04-0,06	0,15	0,15	0,002	0,006

Примечание. В стали 10ГН2МФА-А определяется содержание Sn, As, Sb и $X = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \cdot 100 \leq 15$.

ра, сужены пределы содержания основных легирующих элементов, введено определение содержания мышьяка, олова и сурьмы с регламентацией X-фактора ($X = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \cdot 100$) (табл. 4).

Необходимо также отметить, что в настоящее время в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» для понижения критической температуры хрупкости и стабилизации свойств при сварке проводятся исследования по определению механизма влияния комплексных модификаторов, вводимых в металл сварного шва через керамический флюс, на механические характеристики металла сварного шва.

Испытания механических свойств металла сварных швов, полученных при сварке опытных образцов из стали марки 15X2НМФА с использованием опытных составов керамических флюсов марки ФЦК-16 в сочетании с проволокой марки СВ-12X2Н2МФА, свидетельствуют о высоком уровне механических характеристик металла шва, превышающих требования нормативной документации. Испытания при сварке под флюсом КВ-4 показали, что критическая температура хрупкости составляет $T_{к0} = -30$ °С.

Выводы

В настоящее время существуют, опробованы и внедрены элементы новых комплексных технологий, обеспечивающих эффективное получение материалов с новым уровнем свойств.

Дальнейшие поиски в области комплексных технологических и материаловедческих исследований направлены на создание новых систем легирования конструкционных материалов для машиностроения, направленных на управление первичной кристаллической структуры, механизмами упрочнения, механизмами сопротивления металлов хрупким разрушениям.

Необходимо разработать новые системы технологической и нормативной документации, опирающейся, в том числе, на использование объективных экспрессных методов и создающие условия для непрерывного электронного мониторинга технологии, позволяющего корректировать ее по оперативным показателям, полученным на предыдущем этапе.

Поступила в редакцию 10.06.2013