

На правах рукописи



ЯКОВИЦКАЯ Марина Валентиновна

**ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНЫХ
КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ**

Специальность: 05.16.09 - Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена на кафедре "Технология конструкционных материалов и материаловедение" в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент
Петкова Ани Петрова

Официальные оппоненты:

Рыбников Александр Иванович

доктор технических наук, профессор,
начальник отдела АО Научно-
производственное объединение «Цен-
тральный котлотурбинный институт»,
г. Санкт-Петербург

Морозов Анатолий Михайлович

кандидат технических наук,
начальник сектора
ФГУП «ЦНИИ КМ«Прометей», г.
Санкт-Петербург

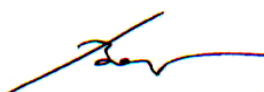
Ведущая организация: Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится "___" _____ 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.19 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, лабораторно-аудиторный корпус, кафедра "Машины и технология обработки металлов давлением".

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан "___" _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



Востров Владимир Николаевич

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Изучению взаимодействия водорода со сталями посвящено большое количество исследований как материаловедческого, так и фундаментального плана. Это вызвано тем, что водород, проникающий в металл во время различных химических, электрохимических и ядерных процессов, является одной из важнейших причин ухудшения эксплуатационных характеристик материала.

Наиболее существенное влияние на механические свойства сталей водород оказывает в атомной энергетике, где он является продуктом ядерных реакций. В сталях, используемых в элементах конструкций активной зоны ядерных энергетических реакторов, под действием нейтронного облучения происходят многочисленные ядерные реакции, в том числе с легирующими элементами и примесями, радиационно-стимулированные изменения структуры и фазового состава сталей, наработка водорода. Следствием этих процессов является не только изменение физико-химических свойств сталей за счет растворения в них водорода, но и увеличение их водородопроницаемости из-за возникающих под действием нейтронного облучения радиационных дефектов. Поэтому одной из ключевых проблем атомной и термоядерной энергетики является сведение к минимуму водородопроницаемости конструкционных сталей.

При разработке материалов для хранения, транспортировки и очистки водорода для уменьшения его потерь также необходимо обеспечить минимальную водородопроницаемость этих материалов. Поэтому при проектировании емкостей высокого давления, трубопроводов и внутрикорпусных систем реакторных установок ядерной и водородной энергетики, а также освоении перспективных водородно-гидридных технологий, встает вопрос создания высоконадежных сталей и сплавов, стойких к длительному воздействию на них высоких температур и водородосодержащих сред.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», ГК № П130 от 13.04.2010 г. «Разработка перспективной аустенитной коррозионно-стойкой стали для тонкостенных конструкций высокотемпературных технологических систем атомной энергетики» (2010-2011 гг., № Гос. рег. 01201056753 от 02.06.2010.) и ГК № П492 от 13.05.2010 г. «Повышение ресурса и надежности тонкостенных конструкций внутрикорпусных реакторных установок атомной энергетики» (2010-2012 гг., № Гос. рег. 01201058110 от 22.06.2010).

Цель работы и основные задачи исследования

Целью работы являлось повышение комплекса физико-механических свойств аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей, обеспечивающее увеличение работоспособности высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, подвергающихся длительному воздействию высоких температур и водородосодержащих сред.

Задачи исследования:

- разработка аустенитной коррозионно-стойкой стали с улучшенным комплексом основных физико-механических свойств;
- анализ химического и фазового состава, микроструктуры и склонности разработанной стали к межкристаллитной коррозии после длительного теплового старения;
- определение механических характеристик разработанной стали при температурах от 20 до 700 °С;
- исследование водородопроницаемости разработанной стали в температурном интервале 300-700 °С;
- выявление основных закономерностей легирования аустенитных коррозионно-стойких сталей и сплавов, обеспечивающих снижение их водородопроницаемости в интервале температур 300-700 °С.

Методы исследования

Физико-химический анализ, металлографический анализ, электронно-микроскопический анализ, микрофракционный анализ, физические методы исследования, стандартные механические испытания, исследование водородопроницаемости и испытания на склонность к межкристаллитной коррозии по методу АМ.

Научная новизна работы

1. Разработана сталь 02Х19Н14ТЧ-ВИ для высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, обладающая улучшенным комплексом основных физико-механических свойств по сравнению с известными материалами.
2. Установлены закономерности влияния химического и фазового состава разработанной стали на ее структуру и структурную стабильность при повышенных температурах.
3. Выявлено повышение механических характеристик, коррозионной стойкости, и снижение водородопроницаемости разработанной стали в широком интервале температур по сравнению с аналогами.
4. Получены температурные зависимости водородопроницаемости разработанной стали.
5. Выявлены основные закономерности снижения водородопроницаемости аустенитных коррозионно-стойких материалов при высоких температурах, реализованные при разработке водородостойкой стали 02Х19Н14ТЧ-ВИ.

Личный вклад автора заключается в разработке стали с улучшенным комплексом основных физико-механических свойств, исследовании структурно-фазовых превращений в разработанной стали, ее механических характеристик, коррозионной стойкости, водородопроницаемости при длительном воздействии высоких температур и установлении закономерностей снижения водородопроницаемости аустенитных коррозионно-стойких материалов при высоких температурах.

Практическая значимость работы состоит в разработке стали с повышенными механическими характеристиками, коррозионной стойкостью и низкой водородопроницаемостью и рекомендаций по ее применению для изготов-

ления высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, подвергающихся длительному воздействию высоких температур и водородосодержащих сред.

Результаты работы могут найти применение на предприятиях, занимающихся проектированием высокотемпературных технологических систем атомной и водородной энергетики, газовых емкостей и других элементов внутрикорпусных систем реакторных установок, в том числе ОАО «Силовые машины», «НПО Специальных материалов», ОАО «Ижорские заводы», Институт атомной энергетики им. Курчатова, ЦНИИ КМ «Прометей» и ряде других ведущих предприятий отрасли.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанная водородостойкая сталь с улучшенным комплексом основных физико-механических свойств по сравнению с аналогами.
2. Закономерности влияния химического и фазового состава разработанной стали на ее механические характеристики и коррозионную стойкость.
3. Температурные зависимости проницаемости водорода сквозь предлагаемую сталь.
4. Основные закономерности снижения водородопроницаемости аустенитных коррозионно-стойких материалов при высоких температурах, реализованные при разработке водородостойкой стали 02X19H14TЧ-ВИ.

Апробация работы. Материалы работы доложены на IX Международной конференции «Экология и развитие общества», Санкт-Петербург, 2005, Ганноверской промышленной ярмарке (Германия), 2005, Неделе высоких технологий в Санкт-Петербурге, 2006, Международном форуме «Водородные технологии для производства энергии» Москва, 2006, II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей «Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами», Санкт-Петербург, 2007, III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей «Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами», Санкт-Петербург, 2008, Международной научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций», Санкт-Петербург, 2009, Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию СЗТУ «Системы и процессы управления и обработки информации», Санкт-Петербург, 2010, Научно-практической конференции с международным участием «XLI неделя науки СПбГПУ», Санкт-Петербург, 2012.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 11 печатных работах, в числе которых 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ, и один патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных литературных источников из 121 наименования. Работа содержит 135 страниц, включая 94 страницы машинописного текста, 10 таблиц, 31 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность работы, определены цель и задачи работы, изложена научная новизна полученных результатов, их практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан объем и структура диссертации.

В первой главе выполнен подробный анализ условий эксплуатации и требований к аустенитным материалам для изготовления высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, подвергающихся длительному воздействию различных хлорсодержащих и водородосодержащих сред.

Показано, что значения водородопроницаемости коррозионно-стойких хромоникелевых аустенитных сталей и сплавов на 1,0-1,5 порядка ниже, чем у применяемых в реакторостроении мартенситно-ферритных и перлитных сталей.

Основным недостатком наиболее широко применяемых в России и за рубежом стабилизированных титаном или ниобием аустенитных хромоникелевых сталей типа 18-8 и подобных композиций является их высокая водородопроницаемость, обусловленная структурной неоднородностью (скопления, строчечность) и низкой сцепляемостью титан - и ниобийсодержащих фаз внедрения с матрицей. Структурная неоднородность приводит к ускорению водородного охрупчивания, повышению водородопроницаемости и преждевременной потере герметичности тонкостенных конструкций, подвергающихся длительному воздействию высоких температур и водородосодержащих сред.

Недостатками известных отечественных и зарубежных нестабилизированных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей типа 18-10, 18-12, не проявляющих выраженной структурной неоднородности выделения титан - и ниобийсодержащих фаз, являются отсутствие требуемого уровня и стабильности основных физико-механических свойств, в том числе высокая водородопроницаемость при температурах эксплуатации реакторного оборудования и повышенная чувствительность металла сварных соединений к водородному растрескиванию под напряжением, что также не позволяет рассматривать их как перспективные конструкционные материалы для высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения.

Перечисленные недостатки известных аналогов делают актуальной задачу повышения комплекса основных физико-механических свойств и, в особенности, снижения водородопроницаемости аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей для увеличения работоспособности высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, подвергающихся длительному воздействию высоких температур и водородосодержащих сред.

Во второй главе приведен химический состав, режимы термической обработки аустенитных материалов, выбранных в качестве объектов исследования. Описаны методики исследования сталей и сплавов, рассмотренные в настоящей работе: физико-химический анализ, металлографический анализ, электронно-микроскопический анализ, микродифракционный анализ, физические методы исследования, стандартные механические испытания, исследование во-

дороодопроницаемости и испытания на склонность к межкристаллитной коррозии по методу АМ.

В третьей главе приводятся результаты химического, фазового, металлографического и электронно-микроскопического анализа и испытаний на межкристаллитную коррозию разработанной стали в сравнении с аналогами.

Химический состав разработанной стали, ее ближайших аналогов, а также аустенитных хромоникелевых сплавов для тонкостенных конструкций активной зоны атомных энергетических установок, используемых для сравнительного анализа, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав предлагаемой стали и материалов, используемых для сравнительного анализа

Состав	№ п/п	Содержание элементов, масс. %																	
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Nb	Mo	Al	Y	Ca	N	S	P	Al+Si	C+N	S+P	Fe
01X17N12ГЧ-ВИ	1	0,005	0,2	0,1	17,0	12,0	0,08	-	-	0,5	0,05	0,001	0,01	0,005	0,02	0,7	0,015	0,025	ост.
01X18N13ГЧ-ВИ	2	0,01	0,4	0,3	18,0	13,0	0,2	-	-	0,1	0,08	0,003	0,008	0,010	0,03	0,5	0,018	0,04	ост.
02X19N14ГЧ-ВИ	3	0,015	0,5	0,5	19,0	14,0	0,3	-	-	0,3	0,1	0,005	0,01	0,015	0,005	0,8	0,025	0,02	ост.
03X18N13	4	0,03	0,35	0,4	17,5	13,0	0,005	-	-	-	-	-	-	0,020	0,030	-	-	-	ост.
03X16N15МЗБ	5	0,040	0,25	0,2	16,0	15,2	-	0,46	3,7	0,01	-	-	0,02	0,005	0,006	-	-	-	ост.
06X18N10Т	6	0,062	0,7	1,6	18,0	9,8	0,6	-	-	0,02	-	-	0,02	0,020	0,030	-	-	-	ост.
03X20N35М4Б	7	0,020	0,3	0,5	21,9	34,6	-	0,8	3,6	-	-	-	-	0,008	0,007	-	-	-	ост.
03X20N45М4Б	8	0,020	0,4	0,6	20,0	44,0	-	1,03	3,8	0,02	-	-	0,02	0,011	0,010	-	-	-	ост.

Предлагаемая сталь отличается от известных аналогов тем, что в ее состав, кроме углерода, кремния, марганца, хрома, никеля, титана, серы, фосфора и железа, дополнительно введены: алюминий, иттрий и кальций при следующем соотношении компонентов (в массовых долях %), приведенных в табл. 1.

При этом введено ограничение суммарного содержания элементов, превышение которого отрицательно влияет на структурное состояние и в значительной мере снижает заданный уровень основных прочностных и деформационных характеристик материала, в частности:

- суммарное содержание алюминия и кремния не должно превышать 0,8 %;
- суммарное содержание углерода и азота не должно превышать 0,025 %;
- суммарное содержание серы и фосфора не должно превышать 0,04 %.

При создании предлагаемой низкоуглеродистой стабилизированной стали также были учтены следующие факторы, подтвердившиеся в ходе дальнейших исследований.

Введение в предлагаемую сталь микролегирующих и модифицирующих добавок алюминия, иттрия и кальция, как элементов с высокими термодинамическими и особыми физико-химическими свойствами, обеспечивает ее структурную стабильность при рабочих температурах и, как следствие, повышение всего комплекса основных физико-механических и служебных свойств. Микролегирование предлагаемой стали алюминием, иттрием и кальцием приводит к

снижению диффузионной подвижности атомов водорода в кристаллической решетке аустенитной стали и ее водородопроницаемости.

Для обеспечения коррозионной стойкости разработанной стали при содержании в ней углерода в пределах 0,005-0,015 % введено достаточное количество титана для связывания углерода (и азота) в первичные карбонитриды. При выбранном соотношении титана с углеродом и азотом образуются высокодисперсные карбонитриды титана, относительно равномерно распределенные в аустенитной матрице. Это позволяет заметно снизить содержание нитридов и карбонитридов титана, особенно их скоплений, по сравнению со стабилизированными титаном сталями.

Минимальное содержание углерода в промышленных аустенитных сталях и сплавах находится в пределах 0,02-0,04 %. Для создания практически безуглеродистой стали применялись чистые шихтовые материалы, имеющие низкое содержание примесей, и вакуумная индукционная выплавка.

Резкое снижение содержания углерода и азота в предлагаемой стали, являющихся сильными аустенитообразующими элементами, способствует увеличению количества δ -феррита, и может быть скомпенсировано только введением никеля или марганца. Марганец является более слабым аустенизатором, поэтому для обеспечения аустенитной структуры в предлагаемой стали содержание никеля повышено до 12-14 %.

Ограничение содержания в стали азота при определенном его соотношении с углеродом и титаном обеспечивает снижение структурной неоднородности в металле, повышает энергию активации диффузионных процессов атомов водорода, уменьшает его термодинамическую активность в γ -железе и снижает водородопроницаемость металла.

Контролирование чистоты металла по остаточным вредным примесям – сере и фосфору обеспечивает более высокий уровень физико-механических, сварочно-технологических и служебных характеристик предлагаемой стали по сравнению с существующими аналогами.

Проведен металлографический анализ структуры предлагаемой стали, оценка ее структурной неоднородности и загрязненности неметаллическими включениями, а также количества и характера распределения избыточных фаз в сравнении с аналогами.

Применение вакуумной выплавки и чистых шихтовых материалов значительно снижает количество неметаллических включений в предлагаемой стали, а также обеспечивает более равномерное их распределение в объеме зерен. Аустенитная сталь типа 01X18H13TC-BI имеет весьма небольшое количество неметаллических включений (0,5–1 балл) не только по сравнению с аустенитной сталью типа 18-8 обычной выплавки, но и с высококачественными стабилизированными аустенитными сталями и сплавами (2,5-4 балла), применяемыми в атомной энергетике. Высокое содержание в известных аустенитных сталях и сплавах типа 18-8, 15-15, 20-45 различного производства строчечных нитридов и карбонитридов титана обусловлено относительно высоким необходимым содержанием титана (или ниобия) для связывания углерода. В специальных ау-

стенитных материалах, выплавленных различными способами, также содержится 1-3 балла неметаллических включений (оксидов, силикатов, сульфидов) из-за колебаний содержания ряда легирующих и примесных элементов в весьма широких концентрационных пределах.

Применение вакуумной индукционной выплавки в разработанной стали позволило снизить содержание серы, фосфора, кислорода, азота и других вредных элементов, способствующих образованию относительно легковесных оксидов, силикатов, сульфидов, нитридов, фосфидов по сравнению со сталями типа 18-8 и 18-13 обычной выплавки, количество которых в разработанной стали составило не более 0,5-1 балла.

В разработанной стали удалось снизить общее количество неметаллических включений и обеспечить более равномерное их распределение в материале: практически отсутствуют скопления фаз внедрения и направленное (строчечное) расположение фаз. Это обеспечило большую структурную однородность и стабильность разработанной стали и ее высокую плотность. При гидростатическом взвешивании разработанная сталь вакуумного переплава типа 01X18H13ТЧ-ВИ имела плотность, равную $7,934 \text{ г/см}^3$, т.е. оказалась на 0,7 % плотнее обычной аустенитной стали марки 06X18H10Т, плотность которой после аустенизации составляла $7,878 \text{ г/см}^3$.

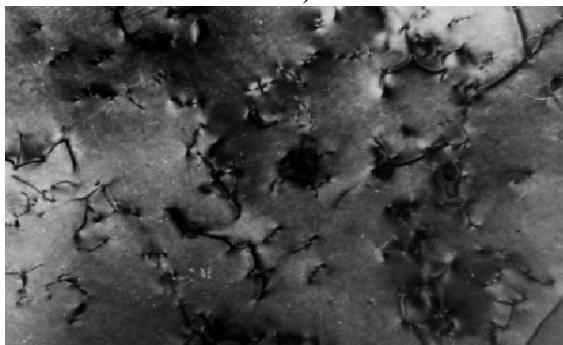
Электронно-микроскопический анализ показал, что в аустенизированном состоянии характер распределения дисперсных частиц в разработанной стали и ее ближайшем аналоге является схожим. Частицы обнаружены как внутри, так и на границах зерен аустенита, внутри зерен они относительно равномерно распределены по объему, имеют сферическую форму и весьма дисперсны. В разработанной стали внутри зерен средний размер частиц составляет $\sim 20 \text{ нм}$ (рис. 1, *a*), их объемная плотность $\sim 10^{14} \text{ см}^3$. На границах зерен расположены более крупные частицы, их размеры изменялись от 30 до 40 нм. В стали типа 03X18H13 обычной выплавки внутри зерен средний размер частиц составлял $\sim 30 \text{ нм}$ (рис. 2, *a*), более крупные частицы размером $\sim 60 \text{ нм}$ встречались очень редко. На границах зерен с небольшой объемной плотностью располагались дисперсные частицы сферической формы размером $\sim 40 \text{ нм}$. Плотность дислокаций в разработанной стали составляла $\sim 10^9 \text{ см}^2$, характер распределения дислокаций внутри зерен в разработанной стали значительно более равномерный по сравнению со сталью типа 03X18H13.

Электронно-микроскопическое исследование разработанной стали 02X19H14ТЧ-ВИ после закалки и старения при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ показало, что структура ее по сравнению с аустенизированным состоянием практически не изменилась. В разработанной стали, в отличие от стали типа 03X18H13, после указанной термообработки сохранился характер выделения дисперсных частиц, наблюдаемый для закаленного состояния. Частицы имели сферическую форму, были мелкодисперсны и расположены равномерно как внутри, так и на границах зерен (рис. 1, *б*). В разработанной стали после старения не обнаружено значительное укрупнение дисперсных частиц и преимущественное выпадение их на границах зерен, наблюдаемое в стали типа 03X18H13 (рис. 2, *б*).

Однако в результате старения в разработанной стали несколько возросли средние размеры частиц как внутри (до 40 нм), так и на границах зерен (до 70 нм), а также объемная плотность распределения частиц увеличилась до $2 \cdot 10^{14}$ см³. Определение фазового состава с участков внутри зерен методом микродифракционного фазового анализа не дало результатов из-за мелкодисперсности частиц. Микродифракционная картина содержит только рефлексы аустенита. Более крупные частицы были обнаружены на границах двойников. Методом микродифракции установлено, что они представляют собой фазу типа TiC.

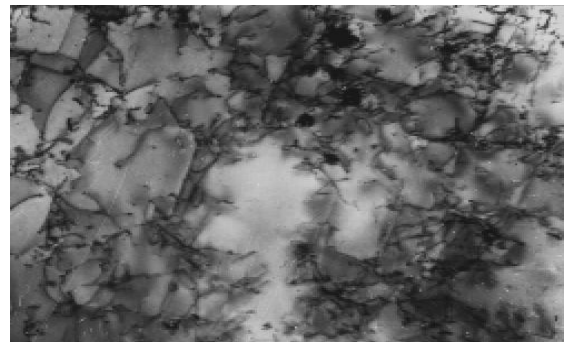


а)



б)

Рис. 1. Тонкая структура стали 02X19N14ТЧ-ВИ после закалки с 1050 °С (а), $\times 74000$ и с 1100 °С и старения при 750 °С (б), $\times 40000$



а)



б)

Рис. 2. Тонкая структура стали 03X18N13 обычной выплавки после закалки с 1050 °С (а) и последующего старения при 750 °С (б), $\times 60000$

В стали типа 03X18N13 после закалки и старения при температуре 750 °С существенно изменился характер выделений. Наряду с относительно равномерно распределенными по объему и расположенными преимущественно на дислокациях мелкодисперсными частицами размером ~ 30 нм появились более крупные частицы размером ~ 100 -200 нм, расположенные преимущественно на границах аустенитных зерен (рис. 2, б). Методом микродифракции установлено, что эти частицы имеют кристаллическую решетку σ -фазы типа FeCr. После закалки и старения в разработанной стали внутри зерен дислокации расположены значительно равномернее, чем в стали типа 03X18N13.

В разработанной стали по сравнению с известными аналогами наблюдается самый длительный инкубационный период формирования карбидных и интерметаллидных фаз и подтвержденное результатами электронно-микроскопического анализа достаточно равномерное распределение карбидных фаз в

объеме зерна. По результатам микроструктурного анализа в предлагаемой стали не обнаружено выделения карбидов хрома типа Cr_{23}C_6 и σ -фазы при выдержках длительностью до 500 ч в отличие от известных аналогов, в которых в температурном интервале 500-750 °С время до появления вторичных карбидных фаз составляло от нескольких минут до нескольких часов, а до появления интерметаллидной σ -фазы – от 50 до 500 ч.

Развитая поверхность межфазных границ в разработанной стали, являющихся потенциальными стоками для радиационных дефектов, способствует замедлению эволюции дислокационно-дефектной структуры разработанной стали в температурных интервалах проявления склонности к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (350-450 °С) и радиационному распуханию (550-750 °С) в сравнении с известными аналогами. Такое структурное состояние, в соответствии с имеющимися литературными данными, замедляет процесс локализации пластической деформации, снижает темп падения деформационной способности по сравнению с ближайшими аналогами в области низкотемпературного радиационного охрупчивания (т. е. склонность к НТРО). Оно также будет способствовать снижению скорости радиационного распухания разработанной стали в условиях нейтронного облучения по сравнению со сталями типа 18-8 и 18-13 обычной выплавки с неоднородным, преимущественно граничным выпадением хромистых карбидов и σ -фазы.

Испытания на склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) по методу АМ всех трех составов предлагаемой аустенизированной стали проводились после провоцирующих нагревов при температуре 650 °С длительностью 2 и 100 ч и кипячения в высокоагрессивной среде в течение 24 ч. После старения указанных длительностей при температуре 650 °С не было обнаружено склонности к межкристаллитной коррозии при загибе образцов. Разъедание также не установлено при анализе металлографических шлифов. Это позволяет дать заключение о возможности использования предлагаемой свариваемой стали при повышенных температурах в хлорсодержащих средах.

Провоцирующее старение стали с наибольшим содержанием углерода (0,015 %) продолжительностью 500 ч при температурах 650, 600, 550, 500 °С и последующее кипячение в высокоагрессивной среде в течение 24 ч не выявило склонности к межкристаллитной коррозии при загибе образцов. Разъедание также не установлено при анализе металлографических шлифов. Разработанная сталь обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с аналогами с большим содержанием углерода и меньшим отношением Ti/C при практически таком же содержании никеля.

В четвертой главе выполнены сравнительные исследования механических характеристик предлагаемой стали и известных аналогов.

Разработанная низкоуглеродистая сталь типа 01X18H13TЧ-ВИ всех трех составов при меньшем количестве углерода в ее марочном составе вследствие развитой поверхности межфазных границ и высокой дисперсности карбидов и карбонитридов титана показала более высокие значения прочности и пластич-

ности, чем нестабилизированные отечественные и зарубежные аналоги типа 18-8 и 18-13 (табл. 2).

Микролегирование предлагаемой стали иттрием и модифицирование кальцием повышает работу зарождения и развития дислокационных и межзеренных хрупких трещин в условиях статического и динамического нагружений. С увеличением количества иттрия и кальция в предлагаемых составах снижается склонность стали к структурной анизотропии и улучшается ее технологичность на стадии металлургического передела по сравнению с ближайшим аналогом (табл. 2).

Разработанная сталь также обладает более высокой пластичностью в широком интервале температур по сравнению с известными аналогами, в том числе и в области низкотемпературного радиационного охрупчивания (200-450 °С).

Таблица 2 - Механические характеристики предлагаемой стали и ее нестабилизированных аналогов

Состав	Механические характеристики при 20 °С, не менее			
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
01X17H12ГЧ-ВИ	510	190	50	75
01X18H13ГЧ-ВИ	530	200	46	75
02X19H14ГЧ-ВИ	550	220	45	70
03X18H13	450	180	40	65
304L AISI	485	175	40	60
316L AISI	520	195	40	60
304 AISI	500	185	40	60
316 AISI	520	205	40	50

Разработанная сталь при наиболее опасной температуре (350 °С) из интервала низкотемпературного радиационного охрупчивания (НТРО) обладает более высокими значениями как полного, так и равномерного относительного удлинения в сравнении с известными аналогами, в том числе и высоконикелевыми, применяемыми в атомной энергетике для изготовления тонкостенных конструкций активной зоны реакторных установок (табл. 3).

Таблица 3 – Сравнительные данные относительного удлинения предлагаемой и применяемых в атомной энергетике сталей и сплавов при 350 °С

Марка материала	$\delta_{5\ 350\ ^\circ\text{C}}$, %	$\delta_{\text{равн}\ 350\ ^\circ\text{C}}$, %
06X18H10Г	33,5	23
03X16H15M3Б-ВИ	38,5	27
03X20H45M4Б-ВИ	38	25,5
02X19H14ГЧ-ВИ	42,5	31

Развитая поверхность межфазных границ в разработанной стали, являющихся потенциальными стоками для радиационных дефектов, способствует замедлению эволюции дислокационно-дефектной структуры разработанной стали в температурном интервале НТРО в сравнении с известными аналогами типа

18-8 и 18-13. Это позволяет прогнозировать повышение ее ресурса в температурном интервале НТРО по сравнению с аналогами.

Разработанная сталь в меньшей степени по сравнению с аналогами подвержена локализации деформации на границах зерен в интервале температур 600-800 °С вследствие достаточно однородного выделения в ней избыточных фаз и отсутствия их преимущественно граничного выпадения, характерного для аналогов.

В пятой главе проводился анализ влияния различных легирующих и примесных элементов на высокотемпературную водородопроницаемость аустенитных сталей и сплавов, химический состав которых приведен в табл. 1. При этом содержание хрома варьировалось от 14 до 20 %, никеля от 10 до 45 %, микролегирующих добавок РЗМ и иттрия от 0,005 до 0,05 % с различным сочетанием модифицирующих добавок и остаточных примесей.

Исследование проницаемости водорода через рассматриваемые материалы осуществлялось путем измерения количества газа, продиффундировавшего за единицу времени через единицу площади металлической мембраны определенной толщины при определенном перепаде давления газа на противоположных поверхностях мембраны и постоянной температуре. Исследование высокотемпературной проницаемости водорода сквозь рассматриваемые материалы проводились объемно-метрическим методом на образцах, выполненных в виде плоской мембраны диаметром 38 мм и толщиной 1 мм, сваренной аргонодуговой или электронно-лучевой сваркой в трубчатые держатели из стали марки 08X18H10T. Предварительно мембрана полировалась с обеих сторон и промывалась для обезжиривания в спирте. После установления в диффузионную ячейку образец дегазировался в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. при температуре 800 °С в течение 10 ч. Водородопроницаемость измерялась в интервале рабочих температур 300-700 °С и при давлении водорода со стороны входа 1 атм. Величина удельной водородопроницаемости P , приведенная к толщине образца в 1 мм и его площади в 1 см^2 за единицу времени (1 с) при давлении водорода в 1 атм. имеет размерность $[\text{см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5})]$. В работе использовался технический водород марки А, содержащий менее 0,1 % примесей азота и кислорода.

Анализ концентрационных и температурных зависимостей водородопроницаемости сквозь исследованные аустенитные хромоникелевые стали показал, что она зависит от химического состава, и, в частности, от содержания в твердом растворе хрома, никеля и примесных элементов.

Анализ концентрационных зависимостей проницаемости водорода сквозь аустенитные хромоникелевые стали позволил установить, что увеличение содержания хрома в исследуемых сталях до 15-20 % в несколько раз снижает скорость проникновения водорода по сравнению с низколегированным γ -железом, а дальнейшее его увеличение в твердом растворе практически не изменяет уровня водородопроницаемости. Введение добавок алюминия снижает водородопроницаемость разработанной стали и аналогов. При комплексном введении в сталь хрома, никеля и различных микролегирующих добавок водородопроницаемость

ницаемость аустенитных сталей снижается на 1-1,5 порядка по сравнению с проницаемостью низколегированного γ -железа.

Получена зависимость водородопроницаемости предлагаемой стали в интервале температур 300-700 °С, в соответствии с которой проницаемость водорода сквозь исследованные материалы возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону $P=P_0 \cdot \exp(-E/RT)$, где P – водородопроницаемость материала, $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}$; P_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от материала, $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{0,5}$; E – энергия активации процесса водородопроницаемости, ккал/г·атом; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, кал/г·атом·К.

Анализ температурных зависимостей водородопроницаемости предлагаемой стали и аналогов в интервале 300-700 °С показал, что водородопроницаемость высоколегированных сталей типа 20-35 и 20-45 в 1,5–3 раза ниже, чем сталей типа 18-10 и 18-13 (рис. 3). Переход от низколегированного аустенита к сложнолегированным композициям соответствует снижению проницаемости и уменьшению диффузионной подвижности водорода в металле. При этом энергия активации диффузии водорода E в кристаллической решетке металла возрастает (табл. 3). Дополнительное введение в твердый раствор упрочняющих добавок молибдена, титана или ниобия также способствует снижению диффузионной подвижности водорода в металле.

Введение в предлагаемой стали (первые три состава в табл. 3) в твердый раствор упрочняющих добавок титана в принятом соотношении с углеродом и азотом способствует формированию высокой объемной плотности мелкодисперсных карбидных и нитридных фаз, устойчивых при температурах технологических и сварочных нагревов, что обеспечивает снижение структурной неоднородности в металле и повышает энергию активации E диффузионных процессов атомов водорода по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8 и 18-13.

Меньшее количество никеля в разработанной стали по сравнению с высоконикелевыми сплавами может быть частично скомпенсировано регулированием количества примесей, в первую очередь Al и N. В соответствии с данными табл. 3, количество алюминия должно составлять 0,3-0,5 % (составы № 1 и № 3).

Введение в предлагаемую сталь иттрия, благодаря рафинирующим механизмам воздействия на твердый раствор, оказывает существенное влияние на состав, количество и дисперсность неметаллических включений, изменяет энергетическое состояние границ зерна и повышает эффективность очищения их от вредных примесей и газов. Это способствует снижению искаженности кристаллической решетки в приграничных областях и уменьшению удельного вклада граничной диффузии атомов водорода в общую картину диффузионного процесса. С увеличением количества иттрия и кальция в предлагаемых составах значение энергии активации E в экспоненциальном выражении температурной зависимости водородопроницаемости $P=P_0 \cdot \exp(-E/RT)$ повышается, а значение их водородопроницаемости снижается (табл. 3).

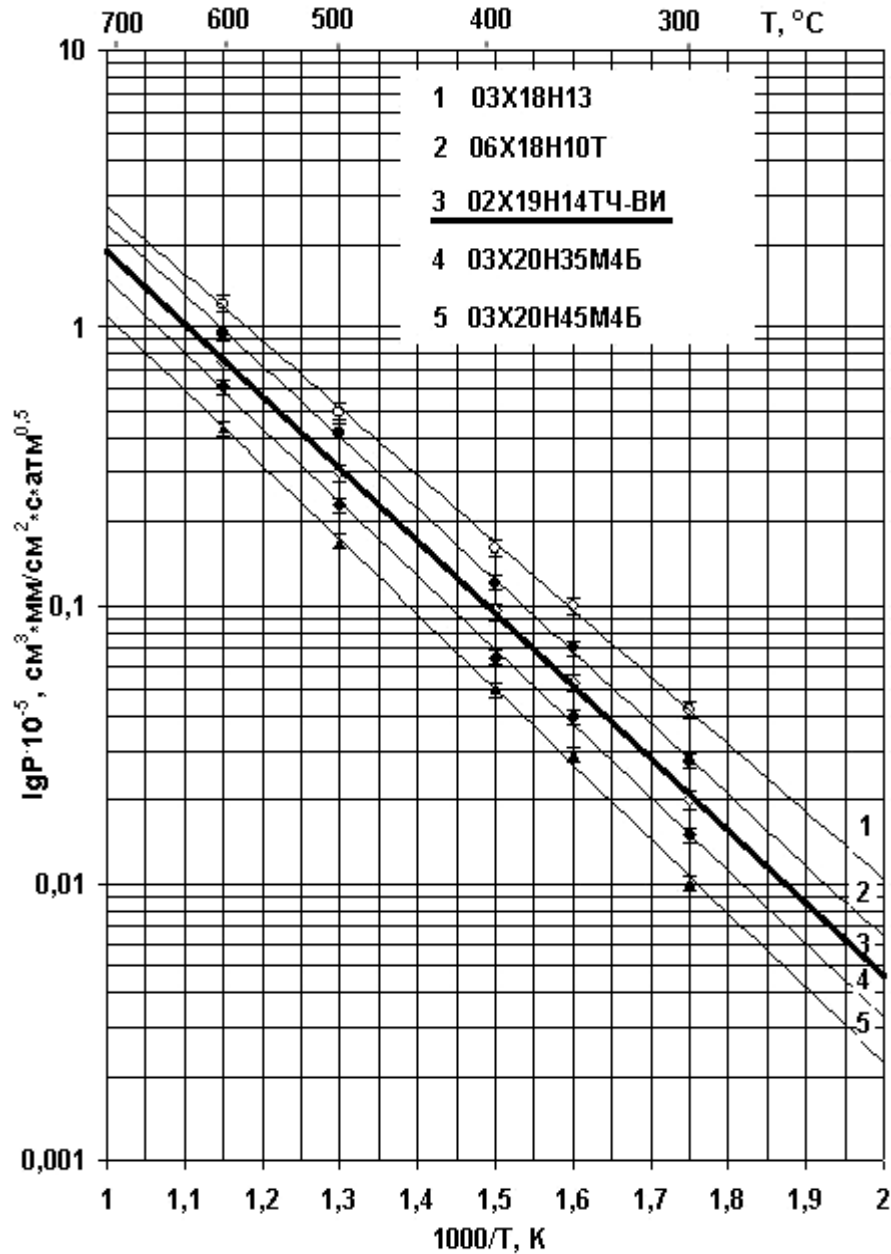


Рис. 3. Температурная зависимость водородопроницаемости для аустенитных сталей и сплавов различных композиций в водороде технической чистоты

Таблица 3 – Константы проницаемости водорода технической чистоты сквозь хромоникелевые аустенитные стали в экспоненциальном выражении в температурном интервале 300-700 °С

Марка стали	№ п/п	$P_0 \cdot 10^{-5}$, см ³ ·мм/см ² ·с·атм ^{0,5}	E, ккал/г·атом	$P_{300^\circ\text{C}} \cdot 10^{-5}$, см ³ ·мм/см ² ·с·атм ^{0,5}
01X17H12TЧ-ВИ	1	3,0	14,9	0,025
01X18H13TЧ-ВИ	2	2,6	15,0	0,021
02X19H14TЧ-ВИ	3	2,5	15,1	0,020
03X18H13	4	3,6	13,8	0,042
06X18H10T	5	3,2	14,8	0,028
03X20H35M4Б	6	2,0	15,3	0,015
03X20H45M4Б	7	1,5	15,5	0,010

Введение ограничений в предлагаемой стали на суммарное содержание таких элементов, как алюминий, кремний, углерод, азот, сера и фосфор, количество которых в известных аналогах не контролируется и находится в весьма широких концентрационных пределах, обуславливает стабильность ее эксплуатационных свойств и снижение водородопроницаемости по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8 и 18-13. В результате водородопроницаемость разработанных сталей оказывается в 1,5 – 2 раза ниже, чем у ближайших аналогов.

Исследование температурных и концентрационных зависимостей проницаемости рассматриваемых материалов показало, что более водородостойкими в широком интервале температур являются высокохромистые аустенитные стали, и по степени снижения проницаемости их можно расположить в следующей последовательности: Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Y. При переходе от низколегированного аустенита к высоколегированным композициям величина удельной водородопроницаемости может снижаться в несколько раз. Полученные интерполяционные уравнения, представленные на рис. 3, дают возможность прогнозировать проникновение водорода сквозь тонкостенные оболочки из предлагаемой стали и аналогов.

В заключении работы выполнен анализ проведенных исследований и даны рекомендации по применению разработанной стали для изготовления высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, подвергающихся длительному воздействию высоких температур и водородосодержащих сред, в том числе для оболочек чехлования гидридных изделий, тепловыделяющих элементов и других узлов внутрикорпусных устройств реакторных установок.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана сталь марки 02X19H14ГЧ-ВИ, обладающая повышенными механическими характеристиками, коррозионной стойкостью и низкой водородопроницаемостью, обеспечивающими увеличение работоспособности высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения, подвергающихся длительному воздействию высоких температур и водородосодержащих сред (патент на изобретение RU № 2293788 С. 2.).

2. Установлены закономерности влияния химического и фазового состава разработанной стали на ее структуру и структурную стабильность при повышенных температурах. Уточнено содержание основных легирующих элементов и микролегирующих и модифицирующих добавок, способствующих формированию более мелкозернистой структуры аустенита, очистке границ зерен от примесей и газов, меньшей склонности к структурной анизотропии и повышающих структурную стабильность при повышенных температурах и стойкость к межкристаллитной коррозии.

3. Выявлены закономерности изменения прочностных и пластических характеристик разработанной стали в широком интервале температур в сравнении с известными аналогами. Установлено повышение прочностных и пластических

характеристик предлагаемой стали по сравнению с аналогами в интервале температур 20-700 °С, в большей степени проявляющееся в области 200-400 °С и особенно выше 600 °С вследствие ее высокой структурной стабильности при высоких температурах.

4. Получены температурные зависимости водородопроницаемости аустенитных сталей и сплавов в температурном интервале 300-700 °С. Установлено влияние на параметры водородопроницаемости аустенитных сталей химического и фазового состава для выбора рационального содержания в твердом растворе легирующих и примесных элементов. Выявлено, что переход от низколегированного аустенита к сложнолегированным композициям соответствует снижению водородопроницаемости, росту энергии активации диффузии водорода E и уменьшению его диффузионной подвижности в кристаллической решетке. Установлено, что разработанная сталь обладает в 1,5-2 раза меньшей водородопроницаемостью по сравнению с ближайшими аналогами типа 18-8 и 18-13 и уступает только высоконикелевым сплавам, содержащим 35-45 % никеля.

5. Выявлены основные закономерности легирования аустенитных сталей и сплавов, обеспечивающие снижение в них диффузионной подвижности водорода и их водородопроницаемости: обеспечение содержания хрома в количестве 18-20 %, увеличение количества никеля, введение в твердый раствор упрочняющих добавок молибдена, титана, ниобия и других элементов, увеличение количества алюминия до 0,5 %, ограничение суммарного содержания примесей серы и фосфора, микролегирование иттрием и кальцием.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В НАУЧНЫХ РАБОТАХ:

1. Яковицкая, М. В. Влияние качества металла и применения вакуумной металлургии на структуру и свойства аустенитных твердорастворноупрочняемых сталей / М. В. Яковицкая, А. М. Паршин, А. П. Петкова и др. // Вопросы материаловедения. - 2005. - № 2(42). - С. 110-119. (*Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению*)

2. Яковицкая, М. В. Структурные аспекты работоспособности и надежности конструкционных материалов / М. В. Яковицкая, А. М. Паршин, А. П. Петкова и др. // Вопросы материаловедения. - 2005. - № 2 (42). - С. 213-220. (*Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению*)

3. Яковицкая, М. В. Закономерности и физические механизмы низкотемпературного радиационного охрупчивания коррозионно-стойких сталей и сплавов / М. В. Яковицкая, А. П. Петкова и др. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. - 2006. - № 2 (44). - С. 118-125. (*Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению*)

4. Яковицкая, М. В. Низкоуглеродистая коррозионно-стойкая аустенитная нестабилизированная сталь высокой чистоты и области ее рацио-

нального применения / М. В. Яковицкая, А. П. Петкова и др. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2006. - № 3 (45). - С. 13-20. (Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению)

5. Яковицкая, М. В. Водородопроницаемость и работоспособность аустенитных сталей и сплавов в водородосодержащих средах / М. В. Яковицкая, Н. Б. Кириллов, А. П. Петкова и др. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. Наука и образование. - СПб.: Политехнический университет. 2011. - № 2 (123). - С. 218-224. (Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению)

6. Яковицкая, М. В. Повышение водородостойкости аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей для высокотемпературных технологических систем энергетических установок / М. В. Яковицкая, О. Ю. Ганзуленко, Н. Б. Кириллов и др. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. Наука и образование. - СПб.: Политехнический университет. 2012. - № 3-2(154). - С. 159-166. (Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению)

7. Яковицкая, М. В. Повышение работоспособности аустенитных коррозионно-стойких хромоникелевых сталей для высокотемпературных технологических систем энергетических установок [Электронный ресурс] / М. В. Яковицкая // Наукоедение. – 2013. - № 1. – <http://naukovedenie.ru/PDF/32tvn113.pdf> (Журнал из перечня изданий, рекомендованных ВАК по машиностроению)

8. Яковицкая, М. В. Коррозионно-стойкая сталь с низкой водородопроницаемостью для внутрикорпусных систем термоядерного реактора / М. В. Яковицкая, И. А. Повышев, А. П. Петкова и др. // Патент на изобретение RU № 2293788 С. 2. Опубликовано 20.02.2007. Бюлл. № 5.

9. Яковицкая, М. В. Водородостойкие нержавеющие стали для технологического оборудования по переработке углеводородного и сероводородного сырья / М. В. Яковицкая, И. А. Повышев, А. П. Петкова и др. // Тезисы доклада Международного форума "Водородные технологии для производства энергии". Москва, 2006. - С. 15.

10. Яковицкая, М. В. Структура и области применения нестабилизированной стали типа 01X14N14B2ЦЧВИ+ВД / М. В. Яковицкая, А. П. Петкова // Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами. Сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей. - СПб.: СЗТУ. 2007. – С. 217-223.

11. Яковицкая, М. В. Повышение работоспособности аустенитных коррозионно-стойких сталей для высокотемпературных технологических систем энергетического машиностроения / М. В. Яковицкая, А. П. Петкова // XLI Неделя науки СПбГПУ: Материалы научно-практической конференции с международным участием. Ч. IV. – СПб.: Политехнический университет. 2012. - С. 135-137.