

Развитие литых сталей для криогенной арматуры

Ю.С. Кривцов, к.т.н., Международная академия холода, Санкт-Петербург
С.Л. Горобченко, к.т.н., ЗАО «Метсо автоматизация», Санкт-Петербург

Состояние дел

В настоящее время имеется много сталей, обладающих высокой хладостойкостью, но нетехнологичных в литые и применяемых только в деформированном виде. Имеющиеся литейные стали недостаточно надежны, и поэтому их применяют в основном для неответственных деталей. Корпуса арматуры в литом состоянии в РФ для ответственных участков практически не применяются.

За последние годы появился ряд предпосылок для решения проблемы ответственных литых деталей для сверхнизких температур. Основными из них являются: во-первых, насущное требование производства, где эффект достигается за счет снижения трудозатрат на производственный цикл; во-вторых, широкое вхождение в практику специальных видов литья (ЛВМ – литье по выплавляемым моделям, литье под давлением, оболочковое литье и др.) и, наконец, развитие более ясных представлений о причинах низкой пластичности литых сталей. Сюда относится теоретический анализ явлений, сопровождающих кристаллизацию сталей и формирующих литую структуру, выяснение факторов низкой хладостойкости, а практически – получение литых сталей, сравнимых по низкотемпературной вязкости с деформированными.

Главным препятствием в расширении температурного диапазона применения литья является попытка унифицировать использование одних и тех же сталей при совершенно разных целях. Например, использование литых коррозионноустойчивых хромоникелевых сталей для условий вакуумной изоляции нецелесообразно, а применение деформированных дорого. Использование известных способов борьбы с литейными дефектами при помощи технологических ухищрений также неприемлемо удорожает сталь. Стремление повысить пластичность за счет подбора компонентов, переводящих химический состав в наиболее пластичную область аустенита, имеет мало смысла, т.к. при этом не устраняется вредное воздействие литой структуры, включая эвтектики, поры, зернограничные включения и т.п. Общим недостатком большинства исследований является стремление повысить какие-либо одни свойства (служебные или технологические), не считаясь с потерями, например, только устранить окисные пленки литейными приемами, или только повысить

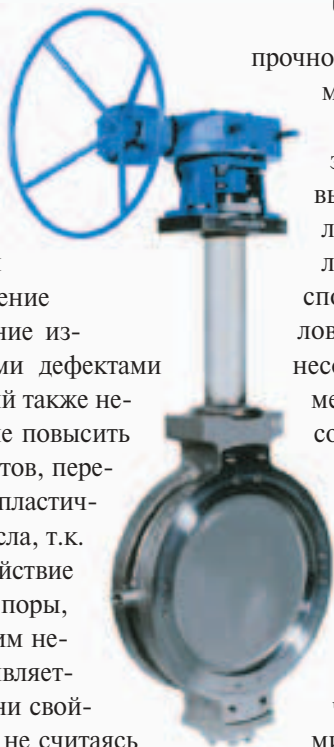


Рис. 2. Поворотная заслонка, www.metso.com



Рис. 1. Криогенные установки ответственного назначения. Системы заправки ракетополетов. www.metso.com

прочность и пластичность различными вариантами термообработки.

На фоне этих исследований выделяются результаты работ, где стремятся одновременно повысить весь комплекс свойств. Сделать это можно либо за счет совершенствования литейной технологии, либо переходом к более прогрессивному способу легирования стали. Использование металлургических приемов выправления структурных несовершенств литья менее перспективно из-за меньшей динамичности и управляемости процессов в твердой структуре. Простота же получения высокого комплекса свойств одним лишь изменением параметров литейного процесса относительна, поскольку приводит к недопустимому разрушению «обслуживающих подсистем». Так, повышение скорости кристаллизации, измельчающее зерно, требует перехода от простых земляных форм к металлическим или водоохлаждаемым кокилям, вакуумированию – сложного комплекса машин, плохо совместимых с реальными производственными условиями. При ощутимых затратах

на развитие литейного комплекса серьезного выигрыша в эксплуатационных свойствах добиться не удастся.

В качестве основной тенденции прослеживается модифицирование и раскисление стали, влияющих главным образом на размер зерна и форму неметаллических включений. Сильным аргументом в пользу такого способа борьбы с низкотемпературной хрупкостью является более простая технология, минимальное количество вводимых добавок, при практически неизменном марочном составе выплавляемой стали. Важным является возможность определенного повышения хладостойкости в рамках уже известных марок сталей по ASME, DIN и ГОСТ. Хочется отметить, что этим путем идут и мировые производители криогенной арматуры, в частности Метсо. Так, производство качественных корпусов криогенной арматуры NELES – MAPAG – JAMESBURY производится литьем из стали 18Cr-(8-12)Ni для температур до -196°C с применением в основном плавочных и литейных приемов повышения механических свойств. Основной целью при этом является контроль низких значений углерода, серы, фосфора и остаточных газов. Одновременно резко ужесточается контроль производства на основе систем менеджмента качества ИСО 9000.

Тем не менее, модифицирование и раскисление не способны решить главную задачу – добиться уровня хладостойкости литья, сравнимого с деформированными сталями, и расширить температурный интервал применения в области более низких температур. Сложность управления и контроля мельчайших добавок, модификаторов в расплаве и структуре, неравномерное их распределение, угар и др. приводят к сильному разбросу свойств сталей. В случае модификаторов ингибиционного действия, они сами могут способствовать зернограницной хрупкости сталей. Модификаторы слабо влияют на один из самых отрицательных факторов сталей – окисные плены. Попытки легирования несколькими модификаторами, описания которых часто встречаются в литературе, наталкиваются на чрезмерную специализацию стали и малый диапазон ее применения. По мере углубления специализации сужается область применения стали. Возникает уже высказанная выше тенденция к поиску различных составов за счет различной комбинации модификаторов для реализации основного свойства, не считаясь с потерями в других свойствах.

Более сильной и плодотворной идеей является использование не одного лишь воздействия на размер зерна и форму включений, но и легирование твердого раствора.

В этом случае открываются возможности использования для упрочнения более тонких структурных эффектов, а лучшая совместимость легирующих элементов с железной основой способствует органичному и легкоуправляемому изменению свойств при варьировании легирования. Однако легирование только в том случае даст положительный эффект, если оно направлено на повышение комплекса механических и литейных свойств. Оно само по себе является связующей нитью между служебными структурами и расплавами сталей, поскольку присутствует и в том и в другом случае. Оно значительно более легко управляется на этапе выплавки и кристаллизации, чем неметаллические включения, и не приводит к необратимому образованию эвтектики в закристаллизовавшейся структуре. По мере усиления легирования и перехода от микролегирования к средне- и высоколегированным сталям легирование способно устранять все более тонкие и трудноуправляемые дефекты, происходящие на атомарном уровне, и может переводить их из отрицательных в положительные. Интересным примером этого может служить подавление выделения газов за счет их более высокой растворимости в специально легированной основе

и использование их для упрочнения по типу растворов внедрения. Такой неустранимый дефект Cr-Ni сталей, как выделение серы по границам зерен из-за малой растворимости в хромоникелевом аустените, может быть легко устранен при переводе серы в качестве легирующего элемента в твердый раствор или образования кристаллического соединения с марганцем типа MnS. Здесь отрицательные эффекты переводятся в положительные.

Главной трудностью при таком подходе является выбор легирования, способного заменить используемые легирующие элементы, вводимые только для повышения служебных свойств, на добавки, обеспечивающие комплексный рост эксплуатационных и технологических показателей. Решение задачи может быть найдено на пути отказа от чрезмерной унификации сталей, даже если они хорошо освоены промышленностью.



Рис. 3. Литой криогенный клапан, www.metso.com

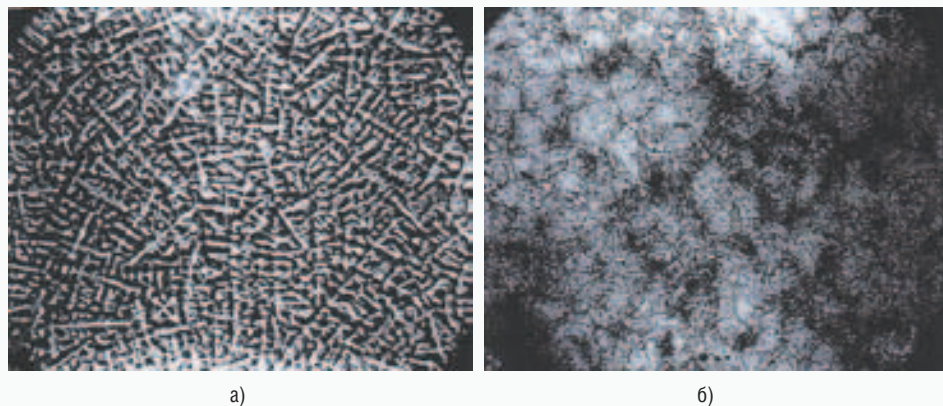


Рис. 4. Микроструктуры литой (а) и деформированной (б) стали

Возможности развития известных литых хромоникелевых сталей, очевидно, уже исчерпаны в применении к криогенному использованию. Для них хорошо известны дефекты, меры их устранения, комплексы раскислителей и модификаторов. Однако повышение раскисляющей способности Cr-Ni расплава постоянно натывает на необходимость в изменении марочного состава сталей и перехода к новой системе легирования. Лучшим доказательством исчерпанности их возможностей является применение конструкторами штампосварных или паяных вариантов изделий, например, корпусов криогенной арматуры, где использование литья более технологично и целесообразно. Литейщикам же для обеспечения надежной эксплуатации Cr-Ni сталей приходится давать технологический напуск, в 2-2,5 раза превышающий расчетную толщину стенки отливки.

Основным направлением в разработке легирования литых хладостойких сталей для криогенных температур должна стать оценка комплексного влияния легирования на свойства в жидком и твердом растворе. Химический состав сталей должен обеспечивать хорошее раскисление расплава, как один из важнейших способов устранения влияния литой структуры, и сочетаться с высокой хладостойкостью. Следует отметить, что новая основа стали должна открывать хорошие перспективы повышения свойств за счет разработки новых комплексов модификаторов, использования более совершенных технологий и т.д. Генеральным решением может стать определение легирующего комплекса сталей, способно-

го одновременно повысить и хладостойкость, и литейные свойства. В частности, это возможно при введении легирующих элементов, обладающих сильной раскислительной способностью, например, марганца.

Применяемые стали

В настоящее время в России для ответственных деталей криогенной техники ограничено используются цветные сплавы, и почти не применяются литые стали. При необходимости специальных свойств и высокой стабильности служебных характеристик используют высоколегированные сплавы на основе железа и никеля типа инвара (см. таблицу 1).

В связи с низкими механическими свойствами при криогенных температурах, склонностью к порообразованию при затвердевании, высокой стоимостью, применение цветных сплавов и инваров ограничено.

Литые стали

Определяющими показателями работоспособности литых сталей для криогенных температур являются прочность при комнатной температуре, вязкость и пластичность при минимальной температуре эксплуатации. Почему это важно, легко можно увидеть на схеме разрушения клапана криогенного резервуара заправки ракет из-за гидравлического удара, рис. 5. Типовые виды гидравлических ударов в криогенных системах показаны на рис. 6.

Таблица 1. Механические свойства материалов, применяемых в криогенной арматуре

Материал	Основные марки	T _{исп.}	Свойства				Литейные
			Механические				
		Предел прочности	Предел текучести	Относительное удлинение	Ударная вязкость		
		МПа	МПа	%	Дж/см ²		
Цветные сплавы	ЛК80-3Л	+20 -196	420	150	40	90	Хорошие
			480	250	24	50	
	АЛ-9	+20 -196	190	–	2	4	Хорошие
			210	–	1	3	
Стали и сплавы	36НХ	+20 -196	440	250	49	300	Удовлетворительные
			930	620	43	180	
	12Х18Н10ТЛ	+20 -196	480	220	38	100	Невысокие
			600	450	10	40	
	5Х14Н7МЛ	+20 -196				30	Удовлетворительные
	10Х25Н5М3Л	+20 -196		350		120	Удовлетворительные
10Н9Л	+20 -196				20	Хорошие	

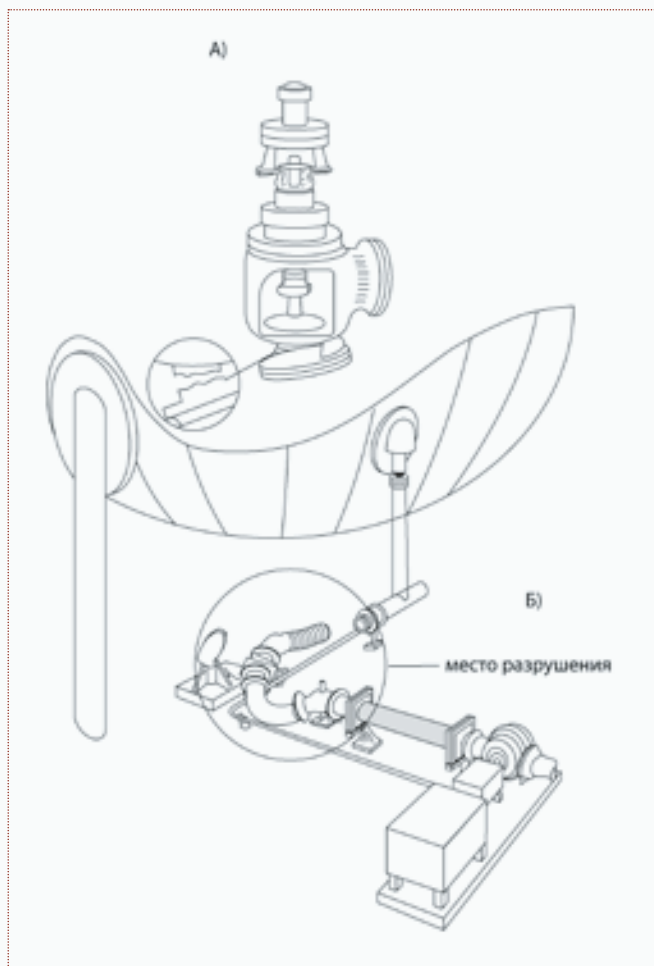


Рис. 5. Разрушение корпусов пневмоклапана (А) и магистрали (Б) под действием гидравлического удара

Из анализа этих рисунков следует, что наиболее важным показателем против катастрофических разрушений будет являться ударная вязкость. Однако не менее важными будут являться высокие литейные свойства, в связи с тем, что операция деформирования, как устраняющая большую часть литейных дефектов, невозможна.

На рис. 7 показаны области расположения литых сталей различных классов в зависимости от пределов текучести при 293К и ударной вязкости при 77К. График составлен по данным о механических свойствах, приведенным в литературе. Представлены стали мартенситного (1), ферритного (2), аустенитно-ферритного (3) и аустенитного (4-5) классов.

Стали мартенситного класса имеют наиболее высокие прочностные свойства, но низкие показатели вязкости. Их применение ограничено.

Аустенитно-ферритные и ферритные стали имеют более низкие прочностные и близкие к мартенситным вязкие свойства. Ферритные и малоуглеродистые стали, легированные 6 и 9% никеля, широко используемые в деформированном состоянии, в литом виде не могут быть использованы, поскольку высокие показатели прочности и пластичности этих сталей при криогенных температурах достигаются в основном за счет мелкозернистой деформированной структуры и высокой чистоты по неметаллическим включениям. Исследования, проведенные в СПбИНиПТ (Санкт-Петербургский институт низкотемпературных и пищевых технологий, ранее

ЛТИХП), показывают, что ферритные малоуглеродистые стали типа 0Н6Л и 0Н9Л имеют значительно более низкие показатели пластичности и вязкости в литом состоянии, чем аналогичные аустенитные стали.

Литые аустенитные стали находят наиболее широкое применение в криогенной технике благодаря повышенной надежности. В зависимости от условий работы и требуемых механических свойств используются литые стали Cr-Ni и Cr-Ni-Mn, Cr-Mn систем легирования. Перспективным является применение высокомарганцевых сталей.

Аустенитные хромоникелевые стали давно используются в литых деталях криогенной техники. Содержание хрома колеблется от 16 до 25%, никеля 8-25%. Наиболее часто применяют стали типа 18-(8-12). Применение таких сталей ограничено низкой прочностью при комнатной температуре, склонностью к мартенситным превращениям и низкой ударной вязкостью при криогенных температурах. Для повышения пластичности стабилизируют аустенитную структуру за счет увеличения содержания хрома до 25% и никеля до 20%. Общим недостатком хромоникелевых сталей является низкая прочность при комнатной температуре и высокое содержание дефицитного никеля, существенно удорожающего сталь.

Хромоникелевые стали имеют удовлетворительные технологические свойства. Однако хромоникелевые стали не могут быть применены для условий высокой герметичности. Главным препятствием является высокая склонность к пленообразованию и низкий выход годных отливок. Из-за невозможности обеспечения высокой плотности, а также низкой пластичности при температурах ниже 77К используют деформированные стали. Это значительно удлинит и удорожает производство сложных деталей, в частности, корпусов криогенной арматуры.



Рис. 6. Виды гидравлических ударов в криогенных системах:
 а) в тупиковом отводе;
 б) при гейзерном выбросе криопродукта и открытии клапана;
 в) при транспортировании жидкости с паровыми включениями;
 1 – давление в магистрали;
 2 – давление в системе при появлении неустановившихся процессов

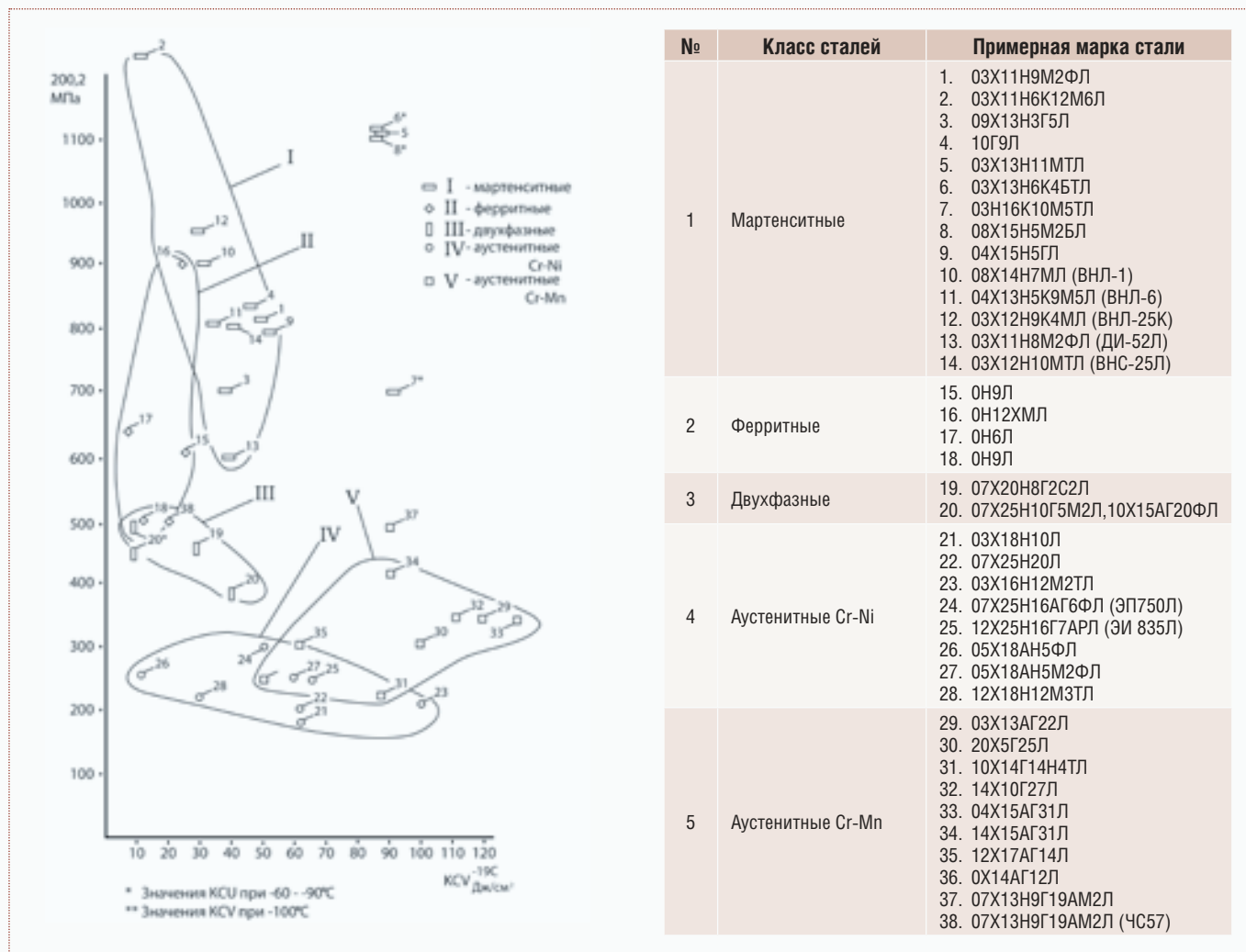


Рис. 7. Механические свойства литых сталей различных классов при криогенных температурах

В связи с высокой стоимостью хромоникелевых сталей разработаны составы, где никель частично или полностью заменен марганцем. Введение марганца позволяет повысить прочность хромоникелевых сталей. В стали с марганцем можно вводить азот в больших количествах. Легирование марганцем позволяет повысить кавитационностойкость, износостойкость и уменьшить задиры трущихся поверхностей. В литых деталях криогенного и химического машиностроения применяют стали с 13-20%Cr, 4-16% Ni, 4-14% Mn. Для замены ста-

ли 12X18Н10ТЛ в отливках арматуры используются стали 10X18Н4Г4Л, 12X17Н4АГ9Л. Однако, большинство их теряет пластичность уже при -100° С.

Из рис. 7 видно, что более высокую прочность и ударную вязкость по сравнению с хромоникелевыми и хромоникельмарганцевыми сталями имеют стали Cr-Mn системы легирования. Их условно можно разбить на 3 группы: стали 17%Cr11-17%Mn; 13%Cr12-30%Mn; 5%Cr25-32%Mn. Литейные свойства сталей выше, чем у Cr-Ni сталей.

Таблица 2. Литейные свойства хромомарганцевых сталей

№	Марка стали	Т заливки °C	Литейные свойства					
			жидкотекучесть	линейная усадка	горячеломкость	объемная усадка	Т ликвидуса	
			мм	%	мм	%	°C	
1	08X17АГ11Л	1600-1620	617-635	2.23-2.46	-	-	-	-
2	10X18АГ16Л	-/-	575-564	2.23-2.46	-	-	-	-
3	30X13АГ19Ю	1510-1530		2.6-2.9	-	1.7-2.0	1395	
4	07X13АГ19	1540	550	3.14	-	2.45	1400	
5	10X14Г14Н4Т			3.21	-	2.36	1410	
6	12X18Н10ТЛ	1600	560-630	2.23-2.46	-	2.95	1430	

Более перспективно использование сталей с 13%Cr и 19%Mn. Эти стали обладают более высокими механическими и литейными свойствами, чем стали Cr–Ni, Cr–Ni–Mn системы легирования. Они уникальны тем, что в них не происходит образования плен даже при наличии пленообразующих элементов (Al, Ti), как в хромоникелевых сталях. Использование такой стали для многоходовых клапанов криогенных установок показало, что она выдерживает давление в 2 раза более высокое, чем применяемая в настоящее время сталь 12X18H10ТЛ. Недостатками данной стали являются чувствительность к концентраторам напряжений и трудности ведения выплавки, что является общим недостатком Mn сталей.

Лучшие механические свойства получены при применении высокомарганцевых сталей для криогенной арматуры. Тогда как для Cr–Ni нержавеющей сталей типа 18-8, 18-12, 25-20 было характерно резкое падение механических свойств в литом состоянии по сравнению с деформированными, сталь на основе 5Cr-25Mn имела ударную вязкость выше, чем в прокатанном виде. Что особенно интересно, уже в литом, а не в закаленном состоянии сталь 5Cr-25Mn имела ударную вязкость на 25% выше, чем лучшая из литых нержавеющей сталей Cr–Ni при 293К, и в разы большую при 20К. Сочетание механических и литейных свойств позволяет рекомендовать к использованию для литых корпусов криогенной арматуры ответственного назначения сталь 10Cr-27%Mn.

Проблемы внедрения Cr–Mn сталей

Одно из препятствий к применению литых Cr–Mn сталей – значительные сложности при выплавке. Так, при неправильной технологии плавки марганец легко выделяется из расплава и образует красные облака в цехе. С этим сталкиваются неспециализированные литейные цеха. В тоже время, проблема решается установкой колпаков над печью с мощной вытяжной вентиляцией с мокрой очисткой, плавкой марганцевых компонентов в специальных контейнерах, поставкой готового Cr–Mn слитка-полуфабриката.

Заключение

Таким образом, развитие литых сталей для криогенных корпусов арматуры идет в направлении подбора основы сталей, способной повысить одновременно и служебные, и технологические свойства, и приближение к свойствам деформированных сталей.

Несмотря на наличие грубой литой структуры, хромомарганцевые стали имеют значительно более близкую к деформированным низкотемпературную пластичность, чем применяемые хромоникелевые. По сравнению с ними они отвечают основному требованию для отливок – иметь высокую хладостойкость и литейные свойства и могут быть рекомендованы к использованию для литых корпусов криогенной арматуры. Вопросы отсутствия выбросов при литье могут быть разрешены при помощи специальных технологических приемов.