

УДК 629.5

Разработка перспективных образцов криогенных сталей для газозовозов и стационарных танков-хранилищ сжиженного природного газа, предназначенных для использования в условиях Арктики

М. Ю. Матросов¹, кандидат технических наук,

В. Н. Зикеев, доктор технических наук,

П. Г. Мартынов, Е. В. Шульга

ФГУП ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина, Москва

В. С. Никитин², доктор технических наук,

В. Н. Половинкин, доктор технических наук,

Ю. А. Симонов, кандидат технических наук

ФГУП Крыловский государственный научный центр, Санкт-Петербург

А. А. Семин³, кандидат технических наук

ОАО «Опытный химико-металлургический завод Гиредмета», Подольск, Московская область

Разработаны химический состав и опытно-промышленная технология производства экономнолегированных никелем конструкционных сталей повышенной хладостойкости для перспективных газозовозов ледового класса, а также сосудов хранения сжиженного природного газа с рабочей температурой –164°C. Показана перспективность использования таких материалов в судостроении. Исследована микроструктура криогенных сталей, показано, например, что величина ударной вязкости при криогенных температурах растет с увеличением доли аустенита в микроструктуре.

Ключевые слова: сталь, сжиженный газ, никель, двойная нормализация, контролируемая прокатка, хладостойкость, прочность, игольчатый феррит, аустенит.

Введение

В России ведется широкомасштабная работа по созданию производств сжижения природного газа и его транспортировки в условиях Арктики. Наиболее близок к практическому завершению крупнейший проект «Ямал СПГ» компании «Новатэк», и эта же компания разворачивает другой крупный проект «СПГ-2». Российские компании «Роснефть», «Газпром», «Печора СПГ» и другие также активно работают над созданием в ряде регионов России новых производств по сжижению природного газа. С введением в строй этих объектов роль России на мировом рынке сжиженного природного газа (СПГ) повысится и приблизится к 10% мировых продаж газа. Вместе с тем Российская Федерация в этой области имеет колоссальный ресурсный потенциал. В настоящее время развитие данного направления

ограничивается нашим малым опытом работы на конкурентном рынке СПГ, а также отсутствием развитой индустрии по строительству заводов СПГ и морских газозовозов большого водоизмещения.

Преимущества СПГ заключаются в технологиях его получения и мобильности транспортировки. При необходимости СПГ может быть доставлен с любого завода в специализированные хранилища и на любой регазификационный терминал. Транспортировка судами газозовозами дешева, а длина транспортного маршрута (в отличие от прокладки трубы) не является в этом бизнесе критическим параметром. Технология СПГ позволяет оперативно менять объемы производства и поставок газа в зависимости от рыночной конъюнктуры.

В России и за рубежом наибольшее распространение получают плавучие заводы по производству СПГ, обладающие большими преимуществами по сравнению с размещением на суше. Хотя плавучие заводы по сжижению природного газа в России еще не построены, отечественные компании занимаются

¹ e-mail: pscenter@chermet.net.

² e-mail: krylov@krylov.spb.ru.

³ e-mail: 1308090@mail.ru.

разработкой их концепций и проектов. Плавучие заводы могут использоваться для освоения и разработки удаленных или труднодоступных месторождений газа, где стационарные платформы нерентабельны. Преимущества плавучих СПГ-заводов включают в себя более короткие сроки строительства и возможность их использования в других точках, что позволяет распределить их стоимость между несколькими проектами. Кроме того, применение плавучих заводов может способствовать сведению к минимуму воздействия на окружающую среду на побережье, что особенно актуально для Арктики. Основная сложность заключается в обеспечении процессов сжижения, хранения и налива на мобильной платформе в изменяющихся климатических и морских условиях.

Первый в мире плавучий завод по производству сжиженного газа был построен компанией «Royal Dutch Shell» (рис. 1). Завод располагается на месторождении Prelude у побережья Австралии.

Неотъемлемой частью производства СПГ являются его специализированные хранилища. Для изготовления емкостей для хранения СПГ преимущественно предлагаются конструкции, используемые при строительстве судов-газовозов, в первую очередь мембранные конструкции французской фирмы GTT. Однако эта технология сопряжена со значительной сложностью изготовления изоляции танков, в которых размещается СПГ. Системы хранения СПГ показаны на рис. 2. На рис. 3 представлена схема СПГ-танкера «GazTransport & Technigaz» (с мембранной конструкцией).



Рис. 1. Первый в мире плавучий завод по производству сжиженного газа компании «Royal Dutch Shell»

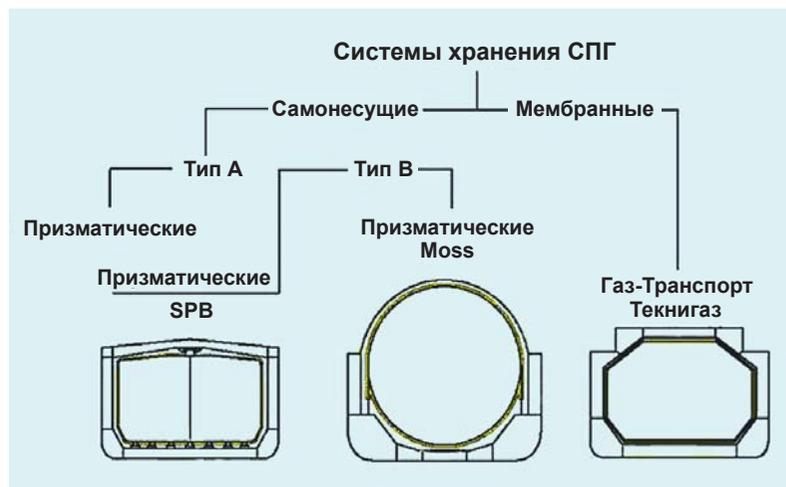


Рис. 2. Системы хранения СПГ

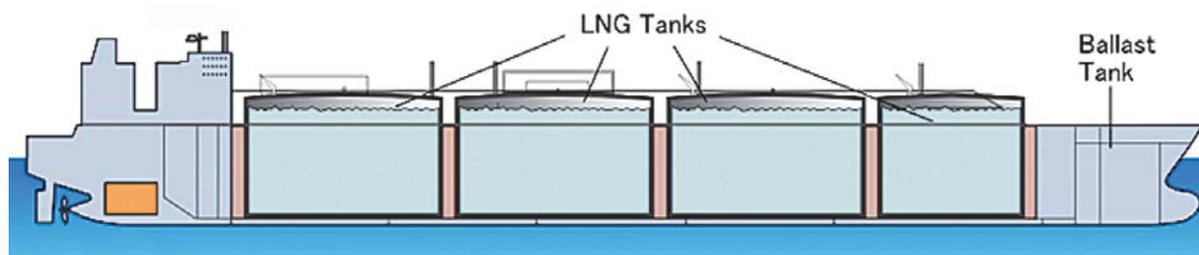


Рис. 3. СПГ-танкер «GazTransport & Technigaz» (мембранные конструкции)

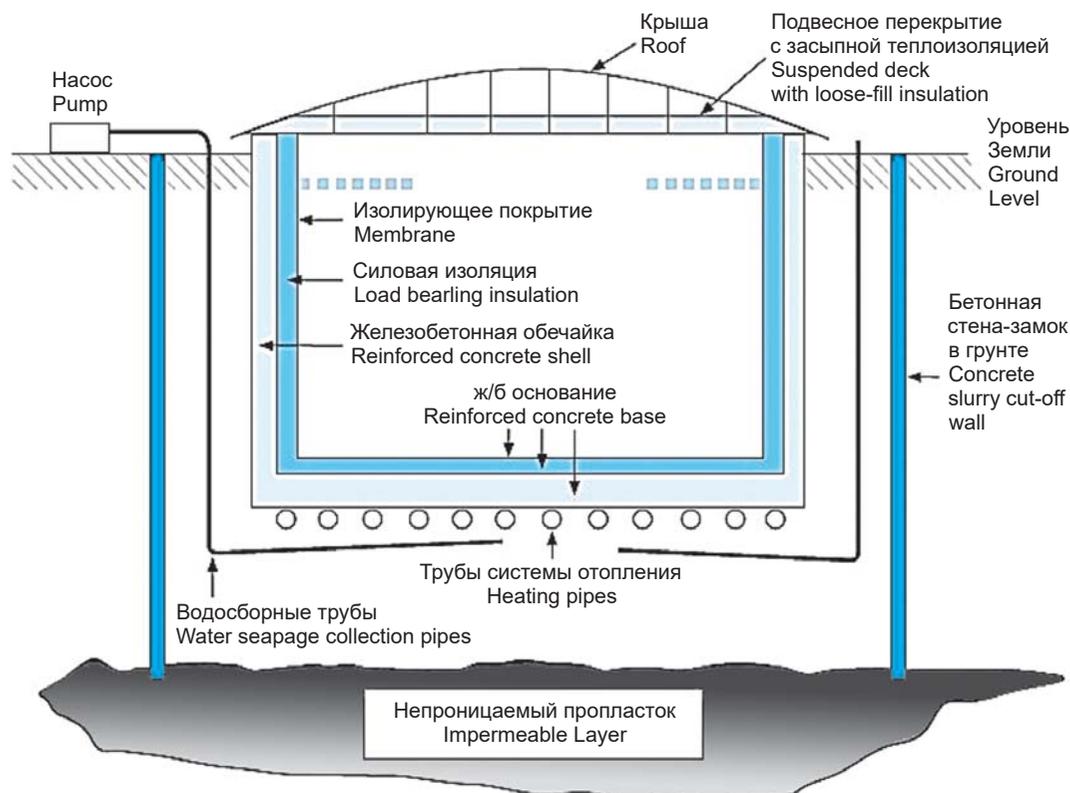


Рис. 4. Схематическое изображение конструкции типового подземного резервуара хранения СПГ

Альтернативной и весьма перспективной российской технологией является изготовление танков-хранилищ СПГ из криогенной стали специального состава, которые размещаются в бетонном корпусе (рис. 4). Надежность и безопасность такой технологии в первую очередь определяется характеристиками криогенной стали, из которой изготавливается основная силовая конструкция системы хранения. В качестве холодоизоляции танков предусматриваются специальные пакеты, разработанные ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» им. академика И. В. Горынина.

Остановимся более подробно на проблеме разработки оптимального химического состава перспективной криогенной стали и опытно-промышленной технологии ее производства.

К криогенным относятся стали, используемые в машинах и оборудовании для получения, хранения и транспортирования сжиженных газов с температурой кипения от -80°C . Основным требованием, предъявляемым к таким сталям, является гарантированный запас пластичности и вязкости разрушения при рабочих температурах. Материал в условиях низких температур не должен обладать склонностью к хрупкому разрушению, т. е. интервал рабочих температур должен находиться выше порога хладоломкости стали. В общем случае чем больше разница между температурой эксплуатации и порогом хладоломкости, тем выше запас вязкости материала.

В большинстве случаев в качестве криогенных материалов применяют аустенитные Cr-Ni, Cr-Mn, Cr-Ni-Mn стали, а также ферритные стали, легированные никелем. Аустенитные хромоникелевые стали из-за высокого содержания дефицитного никеля (8—20%) достаточно дороги.

Хромоникельмарганцевые стали, содержащие азот, можно также рассматривать как криогенные стали повышенной прочности, так как они имеют значительно более высокие значения предела текучести, чем аустенитные хромоникелевые стали.

В целом аустенитные криогенные стали делят на три группы.

1. Хромоникелевые аустенитные стали 12X18H10T и 08X18H10T. Эти стали получили наибольшее применение. Из них изготавливают крупногабаритные газораспределительные установки большой мощности для получения сжиженных газов (O_2 , N_2 , H_2 и др.), транспортные емкости и хранилища сжиженных газов. Они хорошо свариваются и обладают большим запасом вязкости при криогенных температурах. Высокий запас пластичности стали 12X18H10T позволяет использовать ее после холодной пластической деформации для повышения прочности. Аустенит хромоникелевых сталей нестабилен, и под влиянием пластической деформации возможно частичное мартенситное превращение.

2. Сложнолегированные аустенитные стали повышенной прочности 07X21Г7АН5 и 03X20Н16АГ6.

Эти стали применяют для штампованных изделий и толстостенных крупногабаритных емкостей.

3. Аустенитные стали на хромомарганцевой основе 10X14Г14Н4Т и 03X13АГ19. Они служат заменителями более дорогих хромоникелевых аустенитных сталей. Следует иметь в виду, что пластическая деформация хромомарганцевых сталей может вызвать частичное мартенситное превращение, что снижает сопротивление хрупкому разрушению. Стали рекомендуются для изготовления сварных конструкций, работающих при температурах от 20°C до -196°C (сталь 03X13АГ19) и -253°C (сталь 10X14Г14Н4Т). Аустенитные стали используют после закалки в воде при температуре 1000—1050°C. При нормальной температуре предел текучести аустенитных сталей не превышает 400—450 МПа.

В мировой практике применяются следующие основные виды криогенных конструкционных металлических материалов: ферритная сталь, содержащая около 9% Ni; нержавеющая сталь типа 10X18Н10Т; сплав, содержащий 36% Ni, с низким коэффициентом линейного расширения (инвар); алюминиевые сплавы [1; 3; 9]. Все эти материалы должны гарантировать отсутствие хрупких разрушений конструкций при криогенной температуре (-164°C), характерной для СПГ. Как показали исследования, наиболее перспективным материалом с точки зрения низкого содержания дорогостоящих легирующих элементов, высокой прочности, удовлетворительной свариваемости и возможности его изготовления на отечественных металлургических предприятиях представляется сталь, содержащая 9% Ni.

Эта сталь впервые была применена в 1952 г. и с тех пор широко используется для изготовления внутренних стенок криогенных резервуаров. Высокая хладостойкость этой ферритной стали, сопоставимая с хладостойкостью сталей аустенитного класса, достигается за счет формирования

при термической обработке участков стабильного аустенита с объемной долей Ni около 4%, что позволяет обеспечить сопротивление разрушению при криогенных температурах по вязкому механизму [1; 9].

Сталь, содержащая 9% Ni, включена в стандарты ASTM A 353, ASTM A 553, а также в аналогичные региональные стандарты (EN 10028, JIS и др.). Она поставляется в термообработанном состоянии: после двойной нормализации (ASTM A 353) или закалки и отпуска (ASTM A 553, type 1) [6; 7].

В отечественной практике была разработана и опробована сталь ОН9 уточненного химического состава по содержанию серы [2] и микролегированию ниобием [5]. Гарантированный уровень механических свойств этой стали после двойной нормализации и отпуска в основном соответствовал требованиям стандарта ASTM A 353: $\sigma_T \geq 549$ Н/мм², $\sigma_B \geq 686$ Н/мм², $\delta_5 \geq 15\%$, хладостойкость KCV⁻¹⁹⁶ ≥ 30 Дж/см². Требования к химическому составу, механическим свойствам стали, а также рекомендуемые режимы ее термической обработки приведены в табл. 1—3.

Таблица 1. Требования к химическому составу, механическим свойствам и режимам ТО стали в соответствии с ASTM A353, A553

Стандарт	C	Mn	P	S	Si	Ni	Mo
ASTM A353	0,13	0,90	0,015	0,015	0,15—0,40	8,5—9,5	—
ASTM A553:							
тип 1	0,13	0,90	0,015	0,015	0,15—0,40	8,5—9,5	—
тип 2	0,13	0,90	0,015	0,015	0,15—0,40	7,5—8,5	—
тип 3	0,13	0,90	0,010	0,010	0,05—0,30	6,5—7,5	0,10—0,30

Таблица 2. Требования к механическим свойствам стали в соответствии с ASTM A353, A553

Стандарт	σ_B , Н/мм ²	σ_T , Н/мм ²	δ_5 , %
ASTM A353	690—825	≥ 515	$\geq 20,0$
ASTM A553	690—825	≥ 585	$\geq 20,0$

Таблица 3. Рекомендуемые режимы термической обработки стали в соответствии с ASTM A353, A553

ASTM A353	1-я нормализация	Нагрев 900 ± 15°C (выдержка 2,4 мин/мм, но не менее 15 мин)
	2-я нормализация	Нагрев 790 ± 15°C (выдержка 2,4 мин/мм, но не менее 15 мин)
	Отпуск	Нагрев 565—605°C, (выдержка 2,4 мин/мм, но не менее 15 мин)
ASTM A553	Закалка	800—925°C
	Отпуск	Тип 1—2: отпуск 540—615°C (выдержка 1,2 мин/мм, не менее 15 мин) Тип 3: отпуск 565—635°C (выдержка 1,2 мин/мм, не менее 15 мин)

Кораблестроение для Арктики

Целью выполненных исследований является разработка усовершенствованной стали ОН9, обеспечивающей повышенную прочность и хладостойкость для металлоконструкций СПГ с рабочей температурой до -164°C . В ходе исследований были сформулированы новые, более жесткие требования: временное сопротивление $\sigma_{\text{в}}$ в пределах 690—830 Н/мм², предел текучести $\sigma_{\text{т}}$ не менее 590 Н/мм², относительное удлинение δ_5 не менее 18%, ударная вязкость KCV⁻¹⁹⁶ не менее 100 Дж/см². При этом с учетом области применения разрабатываемого материала перспективные требования по величине ударной вязкости KCV⁻¹⁹⁶ превосходят требования зарубежных стандартов более чем в два раза.

Материал и методы исследования

При разработке вариантов химического состава для новой хладостойкой стали с повышенными требованиями к ударной вязкости в качестве основы использовался состав стали ОН9. В этой стали никель является основным легирующим элементом, роль которого заключается в стабилизации аустенита, полученного в процессе термообработки. Аустенит должен быть обогащен легирующими элементами настолько, чтобы оставаться стабильным при температурах до -196°C , поэтому количество никеля в подобных сталях регламентировано в пределах 8,5—9,5%. Известно, что добавка марганца, также как и никеля, повышает устойчивость аустенита, однако марганец способствует развитию отпускной хрупкости стали, поэтому его содержание ограничили 0,6%. Углерод в конструкционной стали снижает хладостойкость [4], в связи с этим в никелевых ферритных сталях содержание углерода ограничено $\leq 0,13\%$. Для новой стали содержание углерода ограничили $\leq 0,08\%$. Кремний дополнительно упрочняет сталь, однако может оказывать неблагоприятное влияние как на уровень ударной вязкости основного металла, так и на вязкость зоны термического влияния (ЗТВ) при сварке, поэтому его целевое содержание было снижено до 0,1%.

Примесные элементы, такие как сера и фосфор, снижают уровень ударной вязкости конструкционных сталей, поэтому их содержание ограничили: серы не более 0,003%, фосфора не более 0,010%. В то же время следует отметить, что к сталям повышенной обрабатываемости резанием (иногда эти стали называют автоматными) относят стали с высоким содержанием серы и фосфора, а также стали, специально легированные селеном, теллуром или свинцом.

Всего для лабораторной проработки были выбраны три химических состава с одинаковым содержанием никеля, углерода, кремния, марганца и примесных элементов. Предложенные составы отличались от стали типа ОН9 и ее зарубежных аналогов только добавками микролегирующих элементов: Ti, Nb + Mo и Ti + Mo (см. табл. 1).

Молибден, как известно, уменьшает склонность сталей с содержанием 9% никеля к обратной

отпускной хрупкости и в связи с этим повышает хладостойкость. Ниобий и титан за счет сдерживания роста аустенитного зерна при нагреве и при проведении прокатки (Nb) обеспечивали измельчение аустенитного зерна перед $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением и за счет формирования более мелких мартенситных пакетов при охлаждении способствовали повышению хладостойкости стали [8]. Установлено, что вследствие дисперсионного твердения при выделении карбонитридов в процессе отпуска повышались прочностные свойства новой стали. Ниобий и титан перспективны с точки зрения реализации современной технологии контролируемой прокатки с последующей прямой закалкой применительно к никелевым сталям взамен традиционного термоулучшения. В ходе работы отдельно исследовалось влияние на характеристики разрабатываемой стали режимов термической обработки.

Влияние режимов термической обработки

При изготовлении сталей с 9% Ni традиционно применяются два основных режима термической обработки — двойная нормализация [6] и закалка [7] с последующим отпуском. При двойной нормализации первая нормализация при более высокой температуре около 900°C проводится для выравнивания содержания никеля в аустените. Вторая нормализация при температуре около 800°C имеет целью измельчение аустенитного зерна. В сталях данного класса за счет высокого содержания Ni температура начала ферритного превращения составляет приблизительно 500°C , за счет чего $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение при охлаждении даже на воздухе проходит по сдвиговому (мартенситному) или частично сдвиговому (бейнитному) механизмам. Поэтому и после нормализации, и после закалки в стали с содержанием 9% Ni формируется мартенситная или бейнитная микроструктура, которая после высокого отпуска при $550\text{—}600^{\circ}\text{C}$ (несколько выше температуры $A_{\text{C}1}$) трансформируется в дисперсный сорбит с определенной долей устойчивого остаточного аустенита в структуре.

В ходе выполненных исследований представляло практический интерес опробовать новый ресурсосберегающий метод получения стали с содержанием 9% Ni, а именно контролируемую прокатку с последующей прямой закалкой с прокатного нагрева. Метод включал сравнение механических свойств и хладостойкости полученного материала со свойствами листов, изготовленных по традиционным технологиям двойной нормализации и закалки с отдельного нагрева. Сравнительный анализ выявил достоинства предлагаемой технологии.

Результаты исследования

Выплавка трех опытных сталей с различными вариантами микролегирования производилась в вакуумно-индукционной печи. Металл разливался в слитки размером $85 \times 95 \times 210$ мм. Фактический

Таблица 4. Химический состав опытных плавок стали

№ п/п	Вариант микролегирования	Содержание элементов, масс. %									
		C	Mn	Si	Ni	Ti	Nb	Mo	Al	S	P
1	(Ti)	0,06	0,55	0,18	9,9	0,019	Ti	—	0,03	0,002	0,008
2	(Nb + Mo)	0,07	0,48	0,18	9,6	Nb + Mo	0,01	0,09	0,03	0,002	0,007
3	(Mo + Ti)	0,06	0,46	0,18	10,1	0,030	Ti + Mo	0,28	0,05	0,002	0,008

Таблица 5. Температурные режимы прокатки

Режим	$T_{нагр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пчерн}, ^\circ\text{C}$	$T_{кчерн}, ^\circ\text{C}$	$T_{нчист}, ^\circ\text{C}$	$T_{кчист}, ^\circ\text{C}$	Закалка в воду
ГП	1150	1100—1150	—	—	≥ 930	—
КП	1150	1100—1150	≥ 950	≤ 860	740—780	+

Таблица 6. Механические свойства опытных сталей

Плавка	Вариант микролегирования	Режим прокатки	Режим термообработки	$\sigma_B, \text{Н/мм}^2$	$\sigma_{1,2}, \text{Н/мм}^2$	$\psi, \%$	$\delta_5, \%$	KCV ⁻¹⁹⁶ , Дж/см ²
1	Ti	ГП	3 + O	736	513	71	27	127
		ГП	H + H + O	741	485	68	30	185
		КП + ПЗ	O	771	631	69	26	141
2	Nb + Mo	ГП	3+O	749	667	71	25	219
		ГП	H + H + O	730	613	73	27	255
		КП + ПЗ	O	835	826	72	20	162
3	Ti + Mo	ГП	3+O	874	744	72	23	193
		ГП	H + H + O	870	666	71	23	188
		КП + ПЗ	O	971	925	69	21	103
Требования				690—830	≥ 590	—	≥ 18	≥ 100

химический состав опытных плавок приведен в табл. 4.

Нагрев заготовок под прокатку производился в электрической камерной печи ПВП-400. Температура нагрева составляла 1150°C, выдержка заготовок в печи после прогрева осуществлялась в течение 1 ч. Для оценки возможности использования различных видов деформационно-термической обработки слитки были прокатаны по двум схемам: горячая прокатка (ГП) с последующим охлаждением на воздухе и двухстадийная контролируемая прокатка (КП) с окончанием деформации при 740—780°C с последующей прямой закалкой (ПЗ) в воду. Температурные режимы прокатки представлены в табл. 5.

Величина обжатий в каждом из проходов составляла не менее 10% и была постоянной при прокатке всех слитков. Прокатка проводилась на лабораторном стане ДУО-300. После прокатки полученные полосы размерами 11×100×1000 мм охлаждались на спокойном воздухе. Впоследствии полученные

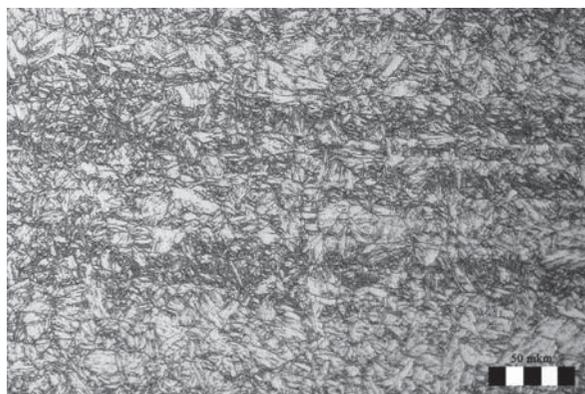
полосы разрезались на карты для термической обработки по разработанным режимам.

Для сталей в горячекатаном состоянии после прокатки проводилась закалка с отдельного нагрева от температуры 800°C в воде с последующим отпуском (O) при температуре 600°C (ГП, 3 + O) или двойная нормализация при температурах 900°C и 790°C и отпуск при температуре 600°C (ГП; H + H + O).

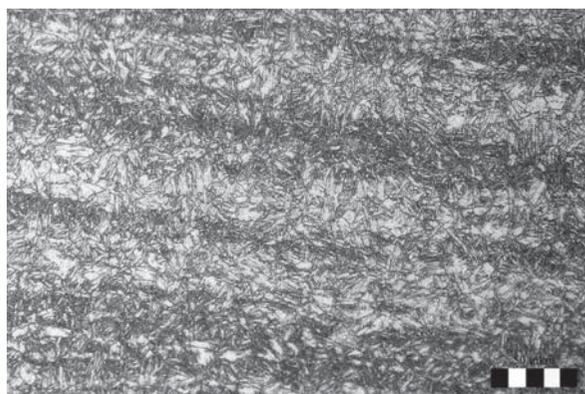
Для образцов после контролируемой прокатки с прямой закалкой (КП + ПЗ) проводился отпуск при температуре 600°C.

Механические свойства сталей при растяжении определяли на цилиндрических пятикратных образцах тип IV № 7 по ГОСТ 1497-84. Ударную вязкость KCV при температуре -196°C определяли по ГОСТ 9454-78 на поперечных ударных образцах 10×10×55 мм с острым надрезом (тип 11).

Механические свойства опытных сталей в зависимости от режимов термической обработки представлены в табл. 6.



а



б



в

Рис. 5. Микроструктура стали с химическим составом системы легирования Nb + Mo после различных вариантов прокатки и термической обработки, $\times 200$. Варианты: а – ПП, режим термообработки: З(800) + О(600); б – ПП, режим термообработки: Н(900) + Н(790) + О(600); в – КП + ПЗ, режим термообработки: О(600)

Все испытанные образцы имели удовлетворяющий требованиям уровень ударной вязкости при температуре испытания -196°C . В результате испытаний был выделен как отвечающий требуемому уровню свойств вариант микролегирования Nb + Mo, режимы термообработки З + О, Н + Н + О и режим контролируемой прокатки КП + ПЗ с последующим отпуском. Следующим этапом стало изучение микроструктуры опытных сталей.

Микроструктура опытных сталей

Микроструктуру опытных сталей оценивали на микрошлифах, протравленных в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

Микроструктура трех исследованных сталей при изготовлении образцов по одинаковым режимам практически не отличалась, однако сам режим прокатки оказывал на структуру существенное влияние. В качестве примера на рис. 5 приведена микроструктура стали, микролегированной Nb + Mo. После горячей прокатки и двойной нормализации с последующим отпуском, а также после закалки с отпуском сформировалась структура дисперсного сорбита (отпущенного мартенсита), наблюдалась определенная полосчатость, формирующаяся под воздействием отпуска в межкритическом интервале температур. При использовании режима КП + ПЗ + О(600) сталь характеризовалась наличием вытянутых элементов структуры, что является следствием проведения деформации в области отсутствия рекристаллизации аустенита и наличия деформированных зерен аустенита перед превращением.

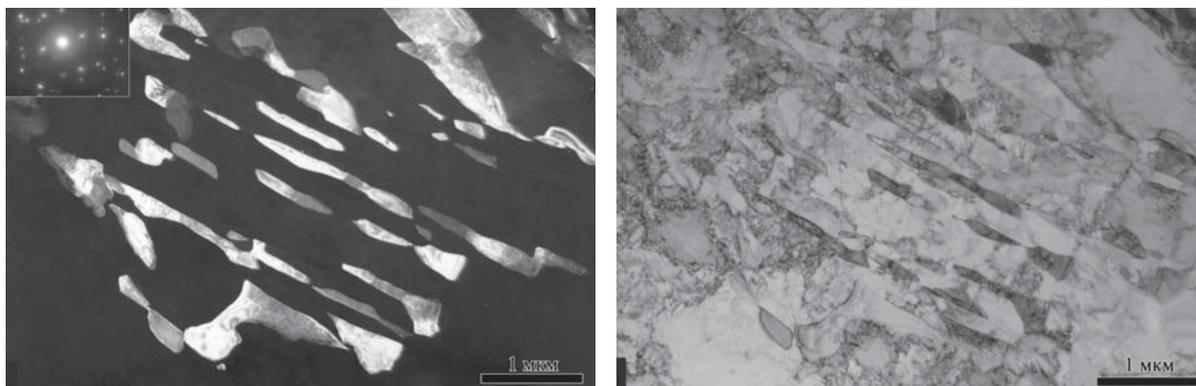
Исследования образцов стали типа ОН9 с добавками Nb+Mo методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе модели JEM200CX с ускоряющим напряжением 160 кВ. Фольги для ПЭМ исследований изготавливались стандартными методами электролитической полировки.

В структуре образца после горячей прокатки, двойной нормализации и отпуска (образец № 1) преобладал частично отпущенный пакетный реечный мартенсит (рис. 6б). Аустенит в мартенситных пакетах содержался в значительном количестве (рис. 6в). Данные анализа микроструктуры металла в соответствии с РД 70 0015-94⁴ показали, что доля аустенита в образце составляла 12,5%. Зерна аустенита повторяли морфологию мартенситных блоков и отличались от них существенно меньшей степенью дислокаций.

Основная структура образца после контролируемой прокатки, прямой закалки и отпуска (образец № 2) также представляла собой частично отпущенный пакетный реечный мартенсит (рис. 7а). При этом также наблюдался аустенит в виде отдельных не крупных зерен (рис. 7б). По данным РД доля остаточного аустенита в образце № 2 составляла 8%, что несколько ниже, чем в образце № 1.

При отпуске образцов № 1 и 2 произошла частичная рекристаллизация, в результате которой образовались зерна, отличающиеся от исходных блоков малой дислокационностью, а также равноосной формой (рис. 8а). При этом размеры образовавшихся зерен существенно не превышали поперечные размеры мартенситных реек и составляли, как правило, не больше 0,5—0,6 мкм. В структуре образцов были обнаружены участки ферритных структур, которые следует квалифицировать как квазипolygonальный феррит (т. е. феррит с умеренной плотностью

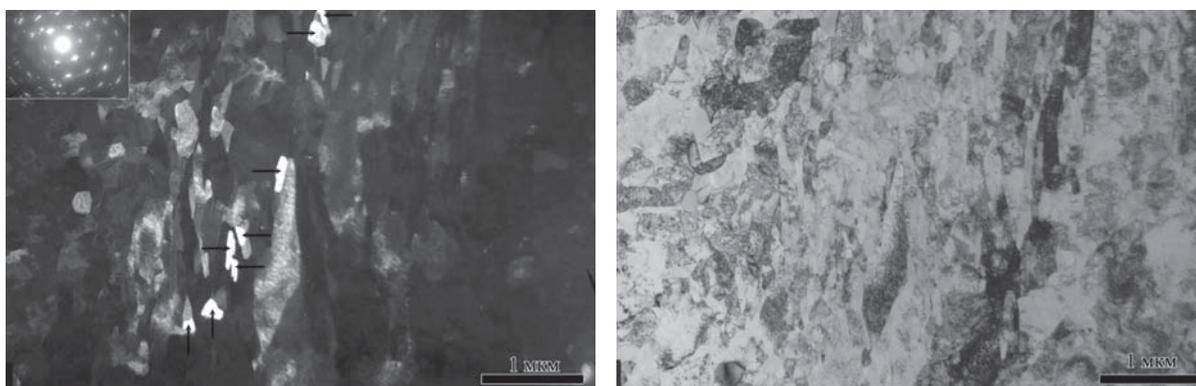
⁴ РД – рентгеновская дифрактометрия.



a

б

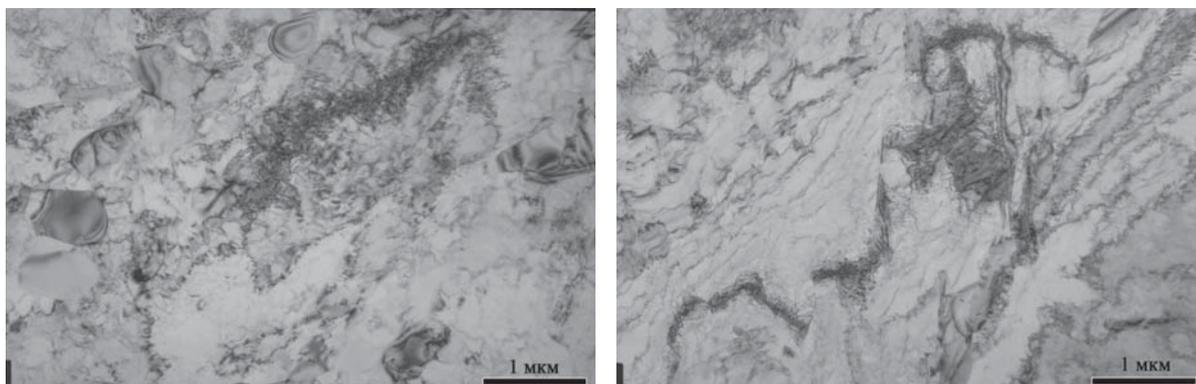
Рис. 6. Мартенсит с остаточным аустенитом, сталь Nb + Mo после ГП, Н + Н + О, $\times 15\ 000$: *a* – темное поле в рефлексе аустенита, *б* – светлое поле



a

б

Рис. 7. Мартенсит с остаточным аустенитом, сталь Nb + Mo после КП + ПЗ, О, $\times 15\ 000$: *a* – темное поле в рефлексе аустенита, *б* – светлое поле



a

б

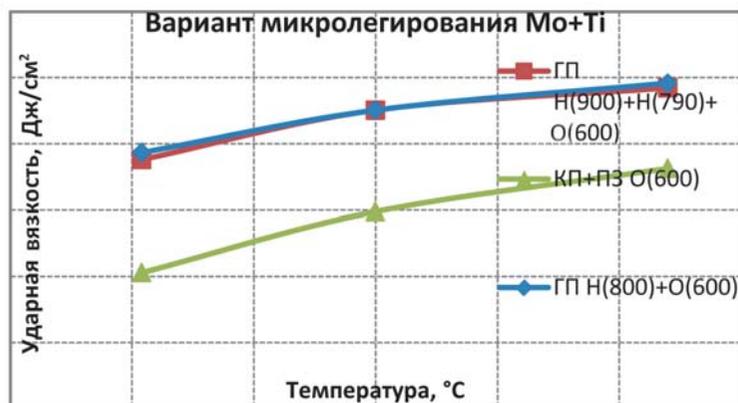
Рис. 8. Зерна с малой дислокационностью в структуре образцов после проведения отпуска: *a* – сталь Nb + Mo, КП + ПЗ, О; *б* – сталь Nb + Mo; ГП; Н + Н + О

дислокаций и развитой блочной субструктурой, относительно мягкий, что проявлялось в большом количестве изгибных контуров) (рис. 8б). Области КПФ занимали хотя и меньшую, но существенную объемную долю образца (оценочно около 20—25%). Аустенит в таких областях либо отсутствовал, либо присутствовал в незначительных количествах.

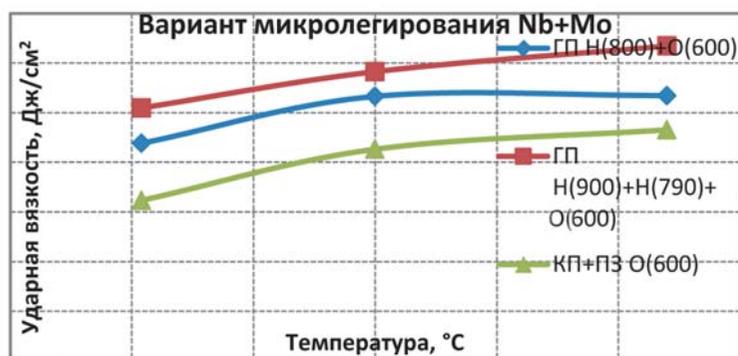
Исследование методами ПЭМ и РД показало, что при сходном типе микроструктур образцов № 1 и 2 основным различием является доля аустенита в микроструктуре, составлявшая в образце № 1 12,5%, а в образце № 2 — 8%.

Дополнительное исследование методом РД образца № 1 после его охлаждения до температуры

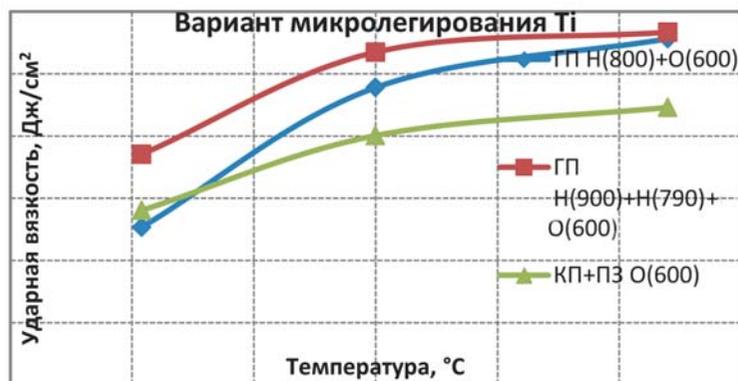
Кораблестроение для Арктики



а



б



в

Рис. 9. Хладостойкость опытной стали трех вариантов микролегирования после проведения различных схем производства и термической обработки проката

Таблица 7. Количество аустенита, определенное методом РД

Образец	Обработка холодом при -196°C	Количество аустенита (ср), пары отражений γ (111) λ (110), %
№ 1 (ГП + Н + Н + О)	-	12,5
№ 2 (КП + ПЗ + О)	-	8,0
№ 3 (ГП + Н + Н + О)	+	11,5

-196°C в жидком азоте (образец № 3) позволило определить, что в составе стали даже после охлаждения содержится около 11,5% остаточного аустенита, что свидетельствует о его высокой стабильности при криогенных температурах (табл. 7).

Обсуждение результатов

В целом проведенные исследования показали, что при применении трех вариантов технологии в прокате и трех вариантов микролегирования был обеспечен требуемый уровень хладостойкости. В случае использования стали, микролегированной Ti, применение технологии производства, включающей горячую прокатку с последующей закалкой с отпуском или двойной нормализацией с отпуском (ГП, З + О и ГП; Н + Н + О), прочностные свойства проката были ниже требуемых. При применении технологии контролируемой прокатки с последующей прямой закалкой (КП + ПЗ) прочностные свойства и хладостойкость соответствовали требуемым показателям. Прокат из стали варианта микролегирования Nb + Mo после обработки по технологиям ГП + З + О и ГП + Н + Н + О имел удовлетворительный уровень прочностных свойств и хладостойкости, применение технологии КП + ПЗ + О для стали такого химического состава привело к увеличению временного сопротивления, высокому уровню отношения предела текучести к временному сопротивлению, а также к снижению ударной вязкости стали. Прочностные свойства проката из стали с вариантом микролегирования Mo + Ti были значительно выше требуемых при всех используемых вариантах технологии. Кроме того, сталь с Mo + Ti характеризуется самыми низкими значениями ударной вязкости, в случае использования технологии КП + ПЗ + О значения ударной вязкости при -196°C находились вблизи границы требований.

Можно отметить, что применение технологии ГП + Н + Н + О

по сравнению с ГП + З + О приводило к снижению предела текучести и повышению ударной вязкости независимо от варианта микролегирования стали.

Сравнение свойств образцов из стали каждого химического состава, изготовленных по различным режимам, показало, что самый низкий уровень прочностных свойств и самый высокий уровень ударной вязкости при -196°C наблюдается при обработке по режиму ГП + Н + Н + О, а самый высокий уровень прочностных свойств и самый низкий (но выше требуемого) уровень ударной вязкости при -196°C имели образцы, изготовленные по режиму КП + ПЗ + О.

Проанализировав результаты исследования методом ПЭМ, можно утверждать, что величина ударной вязкости при -196°C в исследованных образцах в значительной степени определяется долей аустенита в структуре. Так, образец № 1 (ГП + Н + Н + О) имел 12,5% аустенита и ударную вязкость $KCV^{196} = 255 \text{ Дж/см}^2$ по сравнению с 162 Дж/см^2 у образца № 2 (КП + ПЗ + О) с 8% остаточного аустенита.

Сравнение сериальных кривых сталей 1 и 2 (рис. 9) позволяет предположить, что большая хладостойкость стали 2 может быть связана с большей устойчивостью аустенита при криогенных температурах, обусловленной добавками Nb и Mo.

Обрабатываемость резанием является важнейшей технологической характеристикой стали. Улучшение обрабатываемости резанием повышает производительность механической обработки и зачастую открывает возможность применения высокопрочных сталей, использование которых тормозилось этим технологическим критерием. Предварительная оценка обрабатываемости резанием исследуемых сталей подтверждает их перспективность для арктического судостроения. При этом было подтверждено, что эффективность влияния элементов, существенно улучшающих обрабатываемость, зависит от технологии производства сталей, особенно от выплавки и раскисления.

Для аустенитных сталей свариваемые элементы и припои должны выбираться преимущественно из марок с очень низким содержанием углерода и с минимальным содержанием примесей, чтобы эти материалы, имеющие тенденцию к миграции в соединениях зерен, были достаточно надежного качества и не возникало межзерновой хрупкости. Для сварки сталей с 9%-ным содержанием никеля рекомендуется в качестве припоя сплав типа инконель, статические механические свойства и коэффициент расширения которого близки к аналогичным характеристикам указанных сталей, кроме того, он не имеет зоны перехода пластичности.

Заключение

1. Проведенные исследования позволили определить влияние химического состава и термической обработки на уровень прочностных свойств и хладостойкости сталей трех вариантов легирования. Было

впервые установлено влияние режимов прокатки и термической обработки на уровень свойств перспективных сталей. Наибольшая прочность сталей обеспечивается за счет проведения КП + ПЗ + О, наименьшая — при двойной нормализации. Оптимальным сочетанием прочности и хладостойкости стали обладает плавка Nb + Mo, однако при использовании режима КП + ПЗ + О плавка с титаном также удовлетворила перспективным требованиям к стали для емкостей СПГ.

2. Предложена опытно-промышленная технология изготовления стали с 9% Ni способом контролируемой прокатки, повышающей производительность процесса и обеспечивающей более высокий уровень прочности материала.

3. Дополнительные добавки молибдена и ниобия повышали хладостойкость стали и позволяли обеспечить повышенный уровень прочностных свойств.

4. С использованием разработанной криогенной стали рекомендуется разрабатывать и реализовывать проекты плавучих и наземных хранилищ СПГ, а также проекты перспективных газозовов.

Литература

1. Горынин И. В., Легостаев Ю. Л., Осокин Е. П. Проблемы морской транспортировки сжиженного природного газа: Материалы для танков судов газозовов // Судостроение. — 2009. — № 5. — С. 32—40
2. Гуляев А. П., Фаткина А. М. Влияние никеля на механические свойства и порог хладноломкости низкоуглеродистой стали // МИТОМ. — 1966. — № 10. — С. 34—42.
3. Лавренченко Г. К., Копытин А. В. Криогенные комплексы производства и отгрузки СПГ, его приема, хранения и регазификации в системе международной торговли // Технич. газы. — 2010. — № 3. — С. 2—19.
4. Пикеринг Ф. Б. Физическое металловедение и разработка сталей / Пер. с англ — М.: Металлургия, 1982. — 183 с
5. Шаров Б. П., Зикеев В. Н., Гладштейн Л. И. Свойства стали 0Н9 для криогенной техники // Сталь. — 1988. — № 3. — С. 76—78.
6. ASTM A353/A353M/ Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9% Ni // STANDARD by ASTM International. — [S. l.], 2014.
7. ASTM A553/A553M/ Standard Specification for Pressure Vessel Plates? Alloy Steel Quenched and Tempered 7, 8 and 9% Ni // STANDARD by ASTM International. — [S. l.], 2014.
8. Kagaya T., Furuya H., Kamo T. et al. New Steel Plate for LNG Storage Tank: Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report No/110 September 2015
9. Smith L., Craig B. Properties of Metallic Materials for LNG Service: Paper 57 — Presented at 9th MECC, Bahrain, Febr. 12—14th 2001 // <http://www.intetech.com/images/downloads/Paper57.pdf>.