

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

*А. Н. Дмитриенко, Ю. А. Хабаров*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В работе приведены результаты статистической обработки испытаний и оценка прочностной надежности элементов систем высокого давления, работающих в среде водорода.

Рассмотрены результаты прочностных испытаний элементов систем высокого давления, изготовленных из стали 25Х17Н2Б-Ш, выполненных во ВНИИЭФ за период с 1985 по 2011 гг.

Представлены результаты испытаний штуцеров трубопроводов из стали ЭИ481-Ш водородом давлением  $2000 \text{ кгс/см}^2$  в течение до 10 часов с последующим нагружением до разрушения.

Проведена сравнительная оценка прочностной надежности штуцеров трубопроводов высокого давления, изготовленных из сталей 25Х17Н2Б-Ш и ЭИ481-Ш. Показано, что сталь ЭИ481-Ш является наиболее предпочтительным конструкционным материалом для таких элементов.

### Введение

В настоящее время во ВНИИЭФ в качестве материала для штуцеров трубопроводов и других элементов систем высокого давления (СВД) используется сталь марки 25Х17Н2Б-Ш. За период с 1985г. по 2011г. проведены испытания 642 трубопроводов СВД со штуцерами из стали 25Х17Н2Б-Ш на несущую способность давлением водорода. В 132 случаях произошло разрушение штуцеров, при этом при давлениях  $<3000 \text{ кгс/см}^2$  – в 75 опытах, из них в 14 опытах – при давлениях  $<2000 \text{ кгс/см}^2$  ( $3000 \text{ кгс/см}^2$  и  $2000 \text{ кгс/см}^2$  – контрольные уровни давления  $P_k$ , установленные для различных СВД при выборочном контроле несущей способности их элементов), что свидетельствует о недостаточной водородной прочности стали 25Х17Н2Б-Ш.

В связи с этим, в 2004 году начались исследования стали ЭИ481-Ш (37Х12Н8Г8МФБ-Ш) в качестве перспективного конструкционного материала (КМ) элементов СВД, контактирующих с водородом.

В данной статье приведены основные результаты (механические свойства, результаты прочностных испытаний), полученные при исследовании сталей ЭИ481-Ш и 25Х17Н2Б-Ш во ВНИИЭФ.

Полученные результаты свидетельствуют, что сталь ЭИ481-Ш обладает существенно более высокой водородостойкостью, чем сталь 25Х17Н2Б-Ш, и может быть рекомендована для ее замены.

## Обзор исследований механических свойств сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш и их результаты

За период с 2004 г. по 2010 г. проведен комплекс работ по исследованию физико-механических свойств сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш. Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш

Материал образцов	Содержание %										
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Nb	Cu	V	Mo
Сталь 25X17H2Б-Ш*	0,22–0,28	0,3–0,7	0,3–0,7	≤0,015	≤0,02	16,3–17,7	2,3–2,8	0,05–0,1	≤0,25	–	–
Сталь ЭИ481-Ш**	0,34–0,40	0,3–0,8	7,5–9,50	≤0,030	≤0,035	11,5–13,5	7,00–9,00	0,25–0,45	≤0,30	1,25–1,55	1,10–1,40

\*) – по ТУ14-1-1062-74;

\*\*) – по ТУ14-1-1923-76.

Сталь марки 25X17H2Б-Ш относится к сталям мартенситного класса, то есть к таким сталям, у которых при охлаждении на воздухе с температуры закалики образуется мартенситная структура. Термическая обработка штуцеров из стали данной марки производится после их окончательной механической обработки по режиму: нагрев в вакуумной электропечи до температуры закалики 1030 °С, выдержка при этой температуре и последующее охлаждение с печью до комнатной температуры. Последующий отпуск также проводится в вакуумной электропечи при температуре 700–760 °С.

Сталь марки ЭИ481-Ш относится к жаропрочным аустенитным сталям с карбидным упрочнением. Термическая обработка, обеспечивающая жаропрочные свойства стали, заключается в закалке при температуре 1150°С в проточной воде и двойном старении: при температуре 670 °С в течение 12–14 часов, подъем температуры до 770–800 °С, выдержка 10–12 часов, охлаждение на воздухе. Закалка создает определенную степень пересыщения твердого раствора легирующими элементами и карбидными фазами. Упрочнение стали происходит в результате выделения мелкодисперсных карбидов ванадия VC на первой стадии старения при температуре 670 °С и кубической фазы карбида хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> с примесью небольших количеств Mn, Mo, V и Fe на второй стадии старения при температуре 770-800°С. Ниобий в стали находится в связанном состоянии в виде труднорастворимого карбида NbC, который имеет высокую температуру растворения (>1200 °С) и при старении находится практически в виде первичных выделений. Сталь хорошо сопротивляется окислению при температурах до 750 °С, а при более высоких температурах окалиноустойчивость стали резко ухудшается.

Исследования физико-механических свойств КМ в условиях воздействия водорода высокого давления проводились с использованием экспериментального оборудования, разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ. Подробное описание методики исследований и испытательного оборудования приведено в работе [1].

Результаты кратковременных (время воздействия на образцы испытательной среды не превышало 5 минут) испытаний на растяжение стандартных образцов из сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш в среде водорода и гелия высокого давления ( $800 \text{ кгс/см}^2$ ) приведены в табл. 2 [2\*].

Таблица 2

Результаты испытаний стандартных образцов на растяжение

Марка материала образцов	Испытательная среда	Механические свойства			
		$\sigma_B$ МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\delta$ %	$\psi$ %
Сталь 25X17H2Б-Ш	He	1089	914	15,5	57,8
	H <sub>2</sub>	1006	881	1,53	6,47
Сталь ЭИ481-Ш	He	1020	727	25,4	34,1
	H <sub>2</sub>	962	718	11,2	19,1

Количественные оценки относительного снижения характеристик механических свойств образцов, вызванного водородом, приведены для стандартных образцов в табл. 3.

Таблица 3

Относительное снижение механических свойств образцов при испытании на растяжение

Показатели	Относительное снижение механических свойств, %	
	Сталь 25X17H2Б-Ш	Сталь ЭИ481-Ш
$\Delta\sigma_B$	7,62	2,9
$\Delta\sigma_{0,2}$	3,61	0
$\Delta\delta$	90,1	49,1
$\Delta\psi$	88,8	51,5

Как известно [3], влияние водорода на механические свойства самых разных металлов и сплавов, как правило, проявляется в понижении пластичности и увеличении хрупкости. Снижение пластичности под воздействием водорода в большей степени произошло у стали 25X17H2Б-Ш: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~90 %. У стали ЭИ481-Ш также произошло снижение пластических свойств, но в меньшей степени: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~50 %.

Анализ полученных результатов показал, что при испытаниях сталь 25X17H2Б-Ш оказалась более чувствительна к воздействию газообразного водорода в сравнении со сталью ЭИ481-Ш.

\* Работа выполнена коллективом авторов под руководством С. А. Морозова и И. Е. Бойцова.

## Статистическая обработка результатов испытаний штуцеров трубопроводов из стали 25X17Н2Б-Ш

Как указано выше, за период с 1985 г. по 2011 г. из 642 испытаний в 132 случаях произошло разрушение штуцеров трубопроводов, изготовленных из стали 25X17Н2Б-Ш.

Из всех разрушенных штуцеров наиболее представительные выборки образовали штуцеры, представленные на рис. 1.

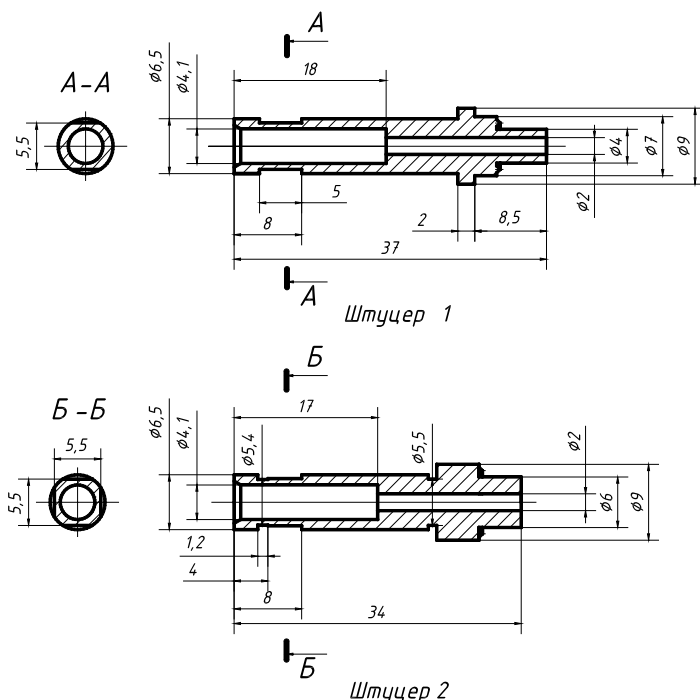


Рис. 1. Конструкции наиболее часто разрушаемых штуцеров из стали 25X17Н2Б-Ш

Как видно из рис. 1, штуцеры 1 и 2 имеют практически одинаковую конструкцию хвостовой части, в которой и происходит разрушение. Режим испытаний трубопроводов на несущую способность, в ходе которых произошло разрушение штуцеров данной конструкции, состоял из двадцатиминутной выдержки под давлением водорода  $1000 \text{ кгс/см}^2$  с последующим нагружением до разрушения. Из 28 испытаний одного типа трубопроводов в 24 случаях произошло разрушение 1 штуцера, а в 25 испытаниях трубопроводов другого типа – разрушилось 14 штуцеров 2. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таблица 4

## Статистика разрушения штуцеров из стали 25X17H2Б-Ш

	Штуцер 1	Штуцер 2
Кол-во разрушенных штуцеров	24	14
Диапазон давлений разрушения, кгс/см <sup>2</sup>	1610–3490	1780–3360
$\hat{P}_{\text{разр}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	2381	2672
$S_p$ , кгс/см <sup>2</sup>	566	459

Ввиду незначительного конструктивного различия этих штуцеров в зоне разрушения проведен анализ принадлежности значений давлений разрушения одной генеральной совокупности. Проверка на нормальность критерием Шапиро-Уилка показала, что с 7 % и 89 % вероятностью, соответственно, можно утверждать, что эти две выборки подчиняются нормальному закону распределения. Анализ на однородность критериями Стьюдента и Фишера выявил, что выборки с 11 % и 44 % вероятностью, соответственно, принадлежат одной генеральной совокупности. Объединив две выборки значений давлений разрушения штуцеров 1 и 2 в общую выборку, по результатам статистической обработки 38 значений давлений разрушения объединенной выборки получили, что среднее значение  $\hat{P}_{\text{разр}} = 2488$  кгс/см<sup>2</sup> при среднем квадратическом отклонении  $S_p = 542$  кгс/см<sup>2</sup>.

Полученные результаты указывают на недостаточную водородную прочность стали 25X17H2Б-Ш в качестве КМ штуцеров трубопроводов СВД: при выборочном контроле несущей способности трубопроводов и контрольном уровне давления разрушения 2000 кгс/см<sup>2</sup> может отбраковываться до 20–25 % продукции.

### Результаты испытаний штуцеров трубопроводов из стали ЭИ481-Ш

Для оценки водородостойкости стали ЭИ481-Ш в условиях сложнапряженного состояния, в котором работают реальные конструкции элементов СВД, а также для сравнения водородной прочности таких элементов, изготовленных из сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш, были изготовлены и испытаны макеты трубопроводов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш. Для конструкции штуцера из стали ЭИ481-Ш была выбрана конструкция штуцера 2 (см. рис. 1).

Режимы испытаний макетов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш были назначены по следующим соображениям: режим 1 – для сравнения с результатами, полученными при испытаниях трубопроводов со штуцерами из стали 25X17H2Б-Ш, режимы 2 и 3 – для оценки водородной прочности штуцеров из стали ЭИ481-Ш в наиболее напряженных условиях работы:

- выдержка под давлением водорода 2000 кгс/см<sup>2</sup> в течение времени до 20 минут с последующим нагружением до разрушения (режим 1).
- выдержка под давлением водорода 2000 кгс/см<sup>2</sup> в течение 5 часов с последующим нагружением до разрушения (режим 2).
- выдержка под давлением водорода 2000 кгс/см<sup>2</sup> в течение 10 часов с последующим нагружением до разрушения (режим 3).

Как описывалось выше, давление выдержки при испытаниях трубопроводов на несущую способность, при которых происходило разрушение штуцеров из стали 25Х17Н2Б-Ш, составляло 1000 кгс/см<sup>2</sup>. Давление выдержки при испытаниях макетов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш было выбрано 2000 кгс/см<sup>2</sup> (как наиболее напряженный режим, предусмотренный техническими условиями).

Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты испытаний макетов со штуцером из стали ЭИ481-Ш

№ режима испытаний	Кол-во макетов, $n$	Предельное давление, кгс/см <sup>2</sup>	Характер разрушения		$\hat{P}_{\text{разр}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$S_p$ , кгс/см <sup>2</sup>
			Без разрушения	Разрушение штуцера		
1	15	$\geq 4920$	12	3	5003	58
2	11	$\geq 4925$	8	3	4952	37,5
3	10	$\geq 4925$	4	6	5130	119

Из табл. 5 видно, что в режиме 1 и режиме 2 разрушение штуцеров произошло в 20 % и 27 % случаев соответственно. Ввиду незначительного объема выборок (режим 1 и 2  $n = 3$ ), предположим, что значения предельной нагрузки можно аппроксимировать нормальным законом распределения. Проверка предположение о принадлежности значений давления разрушения штуцеров из стали ЭИ481-Ш одной генеральной совокупности критериями Стьюдента и Фишера, с вероятностью  $\sim 27\%$  и  $\sim 60\%$ , соответственно, эти две выборки можно объединить. Проверка на нормальность значений давлений разрушения объединенного режима (режим 1 и 2) и режима 3 критерием Шапиро-Уилка выявила, что уровень значимости гипотезы нормальности распределения равен  $\sim 27\%$  и  $\sim 30\%$  соответственно (см. Таблицу 6). Анализ принадлежности объединенной выборки значений  $P_{\text{разр}}$  (режимы 1 и 2) и значений  $P_{\text{разр}}$  в режиме 3 одной генеральной совокупности, показал, что выборки неоднородны (уровень значимости гипотезы однородности составляет 1,6 % (критерий Стьюдента)) и одной совокупности не принадлежат (это, возможно, объясняется тем, что при испытаниях в режиме 3 в ряде опытов давления нагружения превысили рабочее давление установки высокого давления (5000 кгс/см<sup>2</sup>) на 200–300 кгс/см<sup>2</sup>, тогда как при испытаниях в режимах 1 и 2 это превышение составляло не более 100 кгс/см<sup>2</sup>).

Таблица 6

Результаты статистической обработки значений предельной нагрузки штуцеров из стали ЭИ481-Ш

	Объединенная выборка (режимы 1 и 2)	Режим 3
Объем выборки, $n$	6	6
$\hat{P}_{\text{разр}}$ , кгс/см <sup>2</sup>	4977,5	5130
$S_p$ , кгс/см <sup>2</sup>	52	119
$P_W$ , %	~27	~30

Из полученных результатов следует, что вероятность разрушения штуцеров трубопроводов СВД из стали ЭИ481-Ш при давлениях  $> 3000$  кгс/см<sup>2</sup> (наиболее высокий контрольный уровень давления разрушения при выборочном контроле) составляет  $>0,999999$  во всех опробованных условиях испытаний.

### Выводы

Проведены исследования стали марки 25X17H2Б-Ш, применяемой в настоящее время для изготовления элементов СВД, а также перспективного материала – стали марки 37X12H8Г8МФБ-Ш (ЭИ481-Ш) в среде водорода. Определены механические свойства в среде водорода и гелия высокого давления (800 кгс/см<sup>2</sup>) на стандартных образцах. Проведены статистический анализ результатов испытаний трубопроводов со штуцерами из стали 25X17H2Б-Ш и испытания макетов трубопроводов СВД со штуцерами из стали ЭИ481-Ш.

По результатам исследований установлено:

1. Сталь 25X17H2Б-Ш более чувствительна к воздействию газообразного водорода в сравнении со сталью ЭИ481-Ш: относительное снижение пластичности под воздействием водорода в большей степени произошло у стали 25X17H2Б-Ш: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~90 %. У стали ЭИ481-Ш также произошло снижение пластических свойств, но в меньшей степени: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~50 %.

2. Штуцеры трубопроводов из стали ЭИ481-Ш в условиях воздействия водорода имеют существенно более высокую прочность, чем штуцеры из стали 25X17H2Б-Ш. Параметры распределения несущей способности штуцеров из стали ЭИ481-Ш в различных условиях испытаний – среднее значение  $\hat{P}_{\text{пр}} = 4977,5 \div 5130$  кгс/см<sup>2</sup> и среднее квадратическое отклонение  $S_{p_{\text{пр}}} = 52 \div 119$  кгс/см<sup>2</sup> – обеспечивают показатель их прочностной надежности при рабочем давлении водорода 3000 кгс/см<sup>2</sup> на уровне  $>0,999999$ .

## Заключение

Сталь ЭИ481-Ш обладает существенно более высокой водородной прочностью, чем сталь 25Х17Н2Б-Ш, и может быть рекомендована для ее замены в качестве КМ элементов СВД, работающих под высоким давлением водорода.

## Список литературы

1. Bazunov A. V., Boitsov I. E. et. al. Investigation into physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes. Microcapsules and Laser Targets Technology Specialists Workshop. Proceeding. 2–7 June 1997. Moscow.
2. Исследование водородостойкости стали 25Х17Н2Б-Ш и перспективных материалов для штуцеров – стали 37Х12Н8Г8МФБ-Ш (ЭИ481-Ш) и сплава ХН40МДТЮ-ИД (ЭП543У-ИД): Отчет РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005.
3. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. С. 250.