

ХАРАКТЕРИСТИКА 2 ¼ CrMoV СВАРОЧНОГО МЕТАЛЛА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ СОСУДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Д-р А. Bertoni - Air Liquide Welding Italy
Д-р С. Bonnet - Air Liquide / CTAS

РЕЗЮМЕ

Несколько лет назад 2 ¼ CrMoV сталь была введена в нормы ASME в качестве альтернативы стандартному типу 2 ¼ CrMo. Благодаря добавлению ванадия, эта новая сталь показывает более высокие свойства прочности и деформации и более низкую чувствительность к водородному растрескиванию, и таким образом дает возможность несколько повысить рабочую температуру и/или снизить толщину стенки данного реактора. При этом в большинстве случаев возможно заметное снижение конечной стоимости оборудования

Однако, все возможности этой стали могут учитываться, если только свойства сварных соединений соответствуют свойствам стали.

Результаты, изложенные в настоящей статье показывают, что сварочный металл полностью удовлетворяет требованиям по окончании теплообработки после сварки. Однако, после дегидрогенизационной тепловой обработки (DHT) или промежуточной тепловой обработки для снятия напряжений (ISR), в зависимости от температуры, свойства ударной вязкости 2 ¼ CrMoV сварочного металла могут быть ниже, чем у стандартного типа в тех же условиях.

Эти аспекты необходимо учитывать в процессе изготовления и в конструкции сосудов под давлением при замене стандартной стали на сталь, модифицированную ванадием.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие значения температуры и давление водорода при эксплуатации в нефтехимической промышленности требуют новых сталей и сварочных расходных материалов, чтобы удовлетворять все более жестким условиям применений. Благодаря повышению жесткости требований низколегированные материалы должны удовлетворять новым техническим требованиям, и 2,25 Cr 1Mo 0,25V модифицированный материал был введен в нормы ASME. Во второй половине 90-х годов наряду с обычным 2,25Cr 1 Mo стандартным материалом 2,25 Cr 1 Mo 0,25V материал был введен для изготовления реакторов с толстыми стенками.

Введение этого нового материала (с V и Nb) является попыткой установить возможность применения нефтехимических процессов с более высоким давлением водорода и более высокими температурами по отношению к стандартным материалам. Это значит, получить более высокую степень надежности от новых материалов, благодаря более низкой чувствительности к явлению водородного растрескивания и повышенному сопротивлению ползучести.

Преимущества в эксплуатационной характеристике ванадиевого материала по сравнению со стандартными материалами состоят в следующем:

- более высокие прочностные свойства при комнатной и высокой (450°C) температуре, что означает снижение толщины и веса оборудования,
- повышенное сопротивление водородному растрескиванию,
- более высокое сопротивление ползучести, как в воздушной, так и водородной среде.

Чувствительность к водородному растрескиванию и характеристикам ползучести получила оценку путем интенсивных исследовательских работ по европейскому проекту BRITE-PREDICH [1], проекту, в котором принимала активное участие Oerlikon вместе с Air Liquide Group.

Материалы, стандартные и модифицированные ванадием, характеризуются высокой прочностью при растяжении (90-110 Ksi; 540 – 760 Мпа) и байнитной микроструктурой, и эти аспекты могут поднять вопросы относительно диффузионного водорода с высокими ограничениями в соединениях (диапазон толщины реактора 150-300 мм), и в отношении выбора тепловых обработок на разных стадиях процесса производства, чтобы избежать критических ситуаций во время строительства.

Материалы, стандартные и модифицированные ванадием, подвергаются различным обработкам со следующими целями:

1. DHT – обработка дегидрогенизации – снижает содержание водорода в сварке до достаточно низкого уровня, чтобы предотвратить водородное растрескивание, проводится при 300-350°C.
2. ISR – промежуточное снятие напряжений – снижает водород и остаточные напряжения в сварных соединениях – обычно проводится при 620-650°C.
3. Final PWHT – конечная тепловая обработка после сварки – модифицирует микроструктуру сварочного металла и зоны теплового воздействия и дает лучшие металлические свойства сварного соединения – она проводится при 690°C для стандартного материала или в диапазоне 700-710°C для материала, модифицированного ванадием.

Поведение механических свойств таких низколегированных материалов изменяется

значительно в соответствии с различными стадиями процессе изготовления. Стандартный 2¼ CR 1 Mo материал очень хорошо известен производителям толстостенного оборудования; напротив, сведения о модифицированном ванадии еще недостаточны и его поведение может значительно отличаться. Эта работа посвящена объяснению отличий этих материалов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В этом работе применялся процесс сварки погруженной дугой одинарной проволокой из-за того, что он является наиболее важным процессом. Сварки, применяемые в производстве сосудов под давлением.

Диффузионный водород и механические свойства сварочного металла (твердость, прочность и CVN) определяли после различной тепловой обработки.

Определение диффузионного водорода в 2,25Cr1Mo0,25 V в сварочном металле

В начале работы определение диффузионного водорода проводилось по стандарту AWS 4.3 – 95 (одинарный шов). Эти определения проводились с применением постоянного тока (DC) и переменного тока (AC). AWS 4.3-95 стандартное испытание для характеристики сварных расходных материалов. Оно требует сварки одного шва на образце с хорошей геометрией, затем испытываемый образец охлаждается как возможно быстрее при низкой температуре (рекомендуется максимальное время 3 секунды между затуханием дуги и закалкой в ледяной воде и последовательно в спирте или ацетоне, насыщенным твердой углекислотой), и, наконец, центральная часть образца вводится внутрь камеры Yanako, содержание диффузионного водорода определяется методом газовой хроматографии после дегазации в течение 12 часов при 150°C.

Практические сварочные операции значительно отличаются от условий, установленных стандартом для характеристики и классификации сварочных расходных материалов:

- в реальной сварке различные проходы (кроме последнего) повторно нагреваются при последующем проходе, позволяя водороду улетучиваться из сварочного металла,
- реальная сварка подвергается DHT или ISR сразу после сварки, позволяя водороду продолжать улетучиваться в течение длительного времени охлаждения до комнатной температуры.

Поэтому, кроме обычного AWS испытания, содержание диффузионного водорода определялось на многопроходных сварных соединениях с применением переменного тока (обычно используемый для этого типа сварных соединений и по результатам стандартных испытаний дающий наибольшее значение диффузионного водорода).

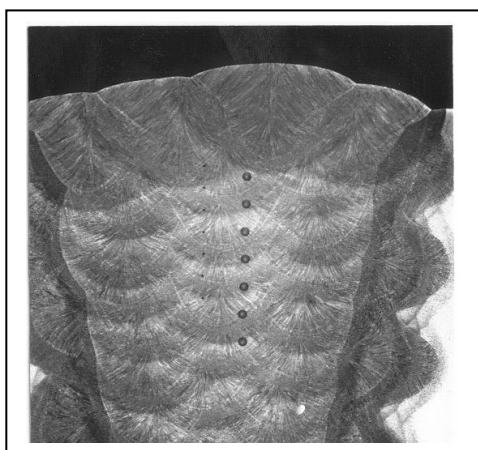
Условия сварки:

- Толщина пластины: 200 и 40 мм;
- Сварочный процесс: SAW, одинарная проволока Ø 4 мм, AC
- Ввод тепла: 1,8 / 2,0 КДж / см.
- Преднагревание / температура промежуточных проходов: 200/250°C
- Состав проволоки / флюса CROMO S 225в/ CROMO F 537

После сварки испытуемый образец закаливался в воде и затем охлаждался при -30°C жидким CO_2 , чтобы уловить максимально возможное количество водорода в сварочном металле.

Образцы для определения диффузионного водорода толщиной 200 мм брали ил крышки и днища сварного реактора, стараясь держать как можно более низкую температуру при обработке.

В случае пластин толщиной 40 мм сваренные встык образцы после сварки нагревали при 350°C и 620°C в течение 4 часов и затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры, моделируя процесс реальной сварки.



Образцы готовили без нагревания (холодной резкой) и после вырезки охлаждали до -196°C в жидком азоте перед внесением их в камеру Yanako.

Типичная макрография 40 мм пластин показана на рис. 1, в таблице 1 указаны различные условия определения содержания диффузионного водорода.

Рис. 1. Многопроходное соединение толщиной 40 мм – пластины, сваренные встык с основаниями

Таблица 1. Условия испытаний по определению диффузионного водорода

Тип испытания	Сварочный процесс	Вид тока	Толщина (мм)	Обработка
AWS 4.3.95	SAW	DC	-	-
AWS 4.3.95	SAW	AC	-	-
Многопроходной	SAW	AC	200	Быстрое охлаждение после сварки
Многопроходной	SAW	AC	40	DHT - $350^{\circ}\text{C}/4$ часа
Многопроходной	SAW	AC	40	ISR- $620^{\circ}\text{C} / 4$ часа

Механические характеристики

Образцы для испытаний прочности вязкости (CVN) вырезали в средней толщине сваренного образца толщиной 40 мм, подобного образцу, используемому для многопроходного определения диффузионного водорода (рис. 1).

Для оценки в первом приближении эффективности ISR-обработки в зависимости от температуры, провели испытания горячей прочности со сварочным металлом, модифицированным ванадием после ISR при температуре ISR. Испытывались 3 температуры: 620 , 650 и 680°C , время выдержки составляло 4 часа.

Для обобщения результатов механических испытаний результаты испытания прочности и ударной вязкости наносили на диаграмму по отношению в параметру Ларсена – Миллера. Параметр Ларсена – Миллера (LMP) часть используют в металлургии для выражения

эквивалентности между временем и температурой:

$$LMP = \frac{T(20+\log t)}{1000}$$

T = температура тепловой обработки (°K)

t – время выдержки (ч)

Например: тепловая обработка 705°C / 8 ч → LMP = 20.443

В таблице 2 обобщены различные тепловые обработки и механические испытания, проведенные при выполнении настоящей работы.

Таблица 2: Испытания и тепловые обработки

Тип сварочного металла	ОЕ- проволока	Тепловая обработка	LMP	Проведенные испытания
Стандартный 2¼ Cr 1 Mo	CROMO S 225	После сварки		Hv10
		350°C x 4 ч.	12,84	TS – CVN
		620°C x 4 ч.	18,40	TS – CVN
		690°C x 8 ч.	19,84	TS–Hv10–CVN
		690°C x 8 ч. + SC		CVN
V модифицированный тип: 2¼ Cr 1 Mo ¼ V	CROMO S 225 V	После сварки		Hv 10
		350°C x 4 ч.	12,84	TS – CVN
		620°C x 4 ч.	18,40	TS при RT & HT–CVN
		650°C x 4 ч.	19,02	TS при RT & HT – CVN
		690°C x 4 ч.	19,63	TS при RT&HV10-CVN
		705°C x 8 ч	20,44	TS–Hv10–CVN
705°C x 8 ч + SC		CVN		

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диффузионный водород

Содержание диффузионного водорода, соответствующее различным испытаниям приведено на рис. 2.

Результаты испытаний, проведенных в соответствии со стандартом AWS показывают, что дает более высокое значение, чем DC. Это соответствует ранее опубликованным данным [2]: переход водорода в сварочный металл выше, если применять AC вместо DC. Однако, AC обычно применяют для сварки стандартной или модифицированной ванадием 2 ¼ Cr 1 Mo стали, т.к. он позволяет получать более низкое содержание кислорода в сварочном металле и таким образом, лучшие свойства вязкости, чем DC.

В случае многопроходных сварок значения заметно ниже:

- Самое высокое содержание диффузионного водорода, полученное в сварном соединении толщиной 200 мм, быстро охлажденном сразу после завершения сварки, составляет 1 миллилитр / 100 г. расплавленного металла. Это относится к образцам, взятым из верхней части сварного реактора (в нижней части измерения показали только 0,08 мл /100 г. расплавленного металла). Это самое низкое значение относится к экстремальным условиям (ускоренное охлаждение), которых не следует ожидать в

реальных условиях работы.

- DHT или ISR обработки очень эффективны: обе снижают уровень диффузионного водорода до незначительных величин (соответственно 0,02 и 0,008 мл / 100 г расплавленного металла).

Диффузионный водород 2,25 V мод

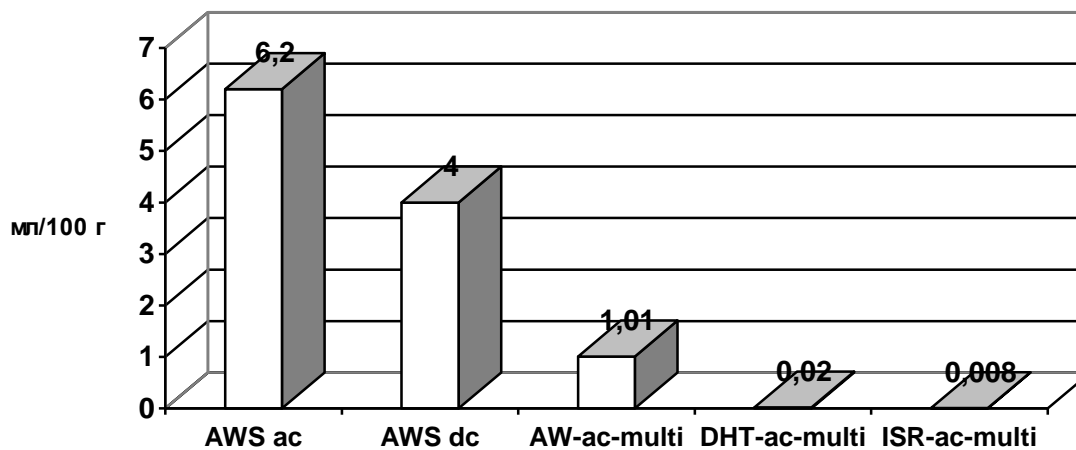


Рис. 2. Диффузионный водород – Одинарный шов на пластинке (AWS стандарт) и многопроходное соединение

Механические свойства на промежуточных стадиях процесса изготовления

Прочностные свойства при компактной температуре

Сравнительное поведение прочностных свойств при комнатной температуре 2,25Cr стандартного и V-модифицированного неразбавленных сварочных металлов в зависимости от LMP показано на рис. 3.

Предел прочности и предел текучести после различных тепловых обработок

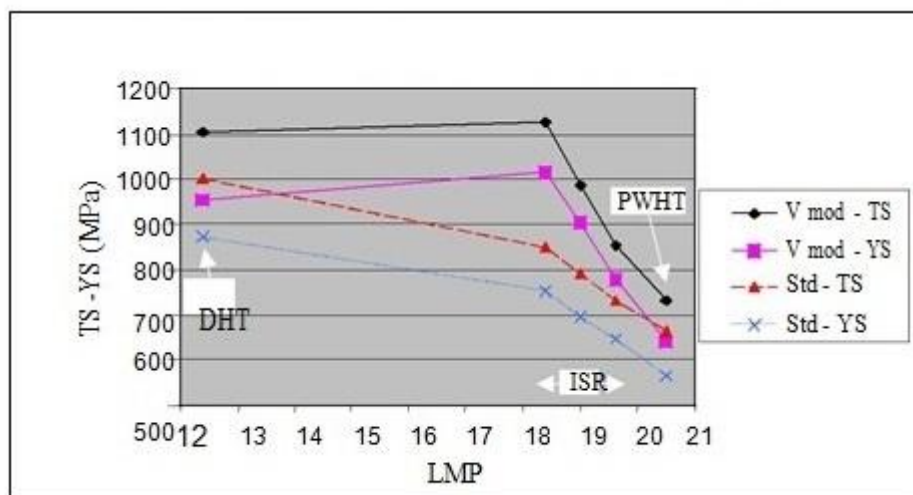


Рис. 3. Прочностные свойства после различных тепловых обработок в зависимости от параметра Ларсена – Миллера.

Как и ожидалось, прочностные свойства V-модифицированного металла всегда выше, чем свойства стандартного материала. После DHT и PWHT разница составляет порядка 100 МПа, но может достигать 250 МПа после ISR при 620°C. Действительно, в противоположность стандартному 2 ¼ CrMo, промежуточная теплообработка для снятия напряжений (ISR), проведенная при 620°C на V-модифицированном материале вызывает увеличение прочностных свойств, обусловленное образованием фазы нитридов ванадия.

Свойства горячей прочности сварочного металла

Испытания горячей прочности проводились после различных тепловых обработок при температурах, при которых можно установить влияние снятия напряжений по изменению предела текучести. Результаты, представленные в таблице 3 показывают, что диапазон температур, обычно сменяемый для стандартного 2 ¼ CrMo материала (620/650°C) слишком низок для V-модифицированного типа им должен быть увеличен для того, чтобы получить значительную релаксацию напряжений: σ_s при 680°C 35% ниже, чем при 650°C и на 43°C ниже, чем при 620°C.

Таблица 3. Прочностные свойства 2 ¼ CrMoV сварочного металла после различных ISR обработок

ISR	Температура испытания прочности (°C)	σ_s (МПа)	T_s (МПа)	Удлинение (%)	Относительное снижение (%)
620°C / 4 ч	Комнатная	1017	1129	18	64
650°C / 4 ч	Комнатная	903	986	18	69
680°C / 4 ч	Комнатная	779	852	18	72
620°C / 4 ч	620	534	662	14	62
650°C / 4 ч	650	466	536	16	70
680°C / 4 ч	680	306	371	20	84

Свойства ударной вязкости с V-разрезом.

Кривые перехода определялись для каждого условия тепловой обработки и для обоих сварочных металлов: стандартного и V-модифицированного (рис. 4).

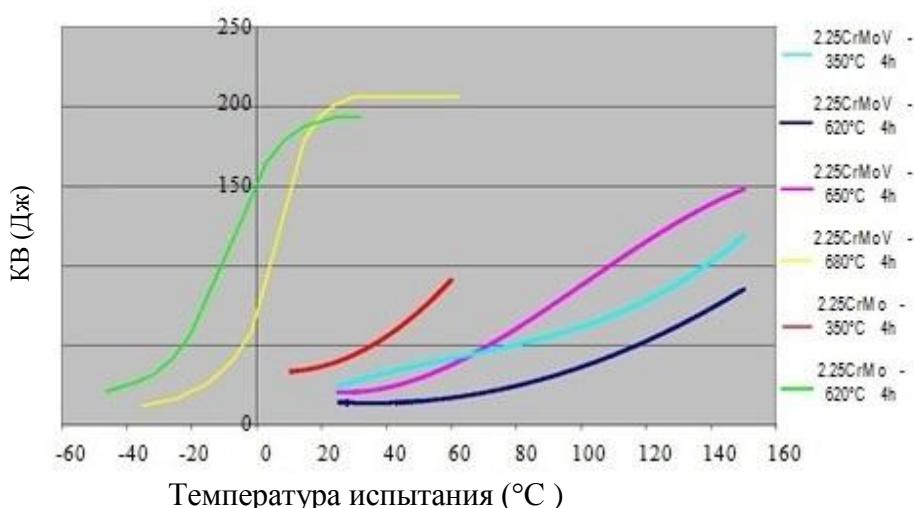


Рис. 4. Кривые перехода сварочного металла при испытании ударной вязкости с V-разрезом на различных стадиях процесса производства.

После ДНТ кривые перехода ударной вязкости стандартного и V- модифицированного сварочного металла значительно различаются. При комнатной температуре полученные значения составляли около 40 Дж для сварочного металла стандартного типа и 19 Дж для модифицированного ванадием. Температура перехода примерно на 40° выше для типа с ванадием.

Результаты после ISR сильно зависят от температуры тепловой обработки. В противоположность поведению стандартного типа, ISR при 620°C ухудшает свойства ударной вязкости: сдвиг кривой перехода составляет около +40°C, а после обработки при 650°C кривая перехода незначительно лучше, чем после ДНТ. 2 ¼ CrMoV сварочный металл требует обработки при 680°C, чтобы получить значения ударной вязкости при комнатной температуре, подобное стандартному сварочному металлу, обработанному при 620°C.

Установлено, что поведение связано с изменениями прочностных свойств в зависимости от ISR температуры и разницы между стандартным и модифицированным сварочным металлом (рис. 3).

Это происходит от суммы влияния эффекта размягчения, связанного с отпуском матрица и эффекта твердения, обусловленного образованием фазы нитрида ванадия.

Твердость Hv10

2,25 Cr стандартный и V-модифицированный сварочные металлы были испытаны на твердость после различных тепловых обработок (рис. 5).

И снова не наблюдалось заметного размягчения V-модифицированного сварочного металла если ISR проводилась при 620°C и даже при 650°C.

Если сравнивать оба материала, оказывается, что получаются практически одинаковые значения твердости для стандартного 2 ¼ CrMo с тепловой обработкой 4 ч при 620°C и для V-модифицированного типа с тепловой обработкой 4 ч при 680°C.

Поведение твердости стандартного и V- модифицированного сварочного металла

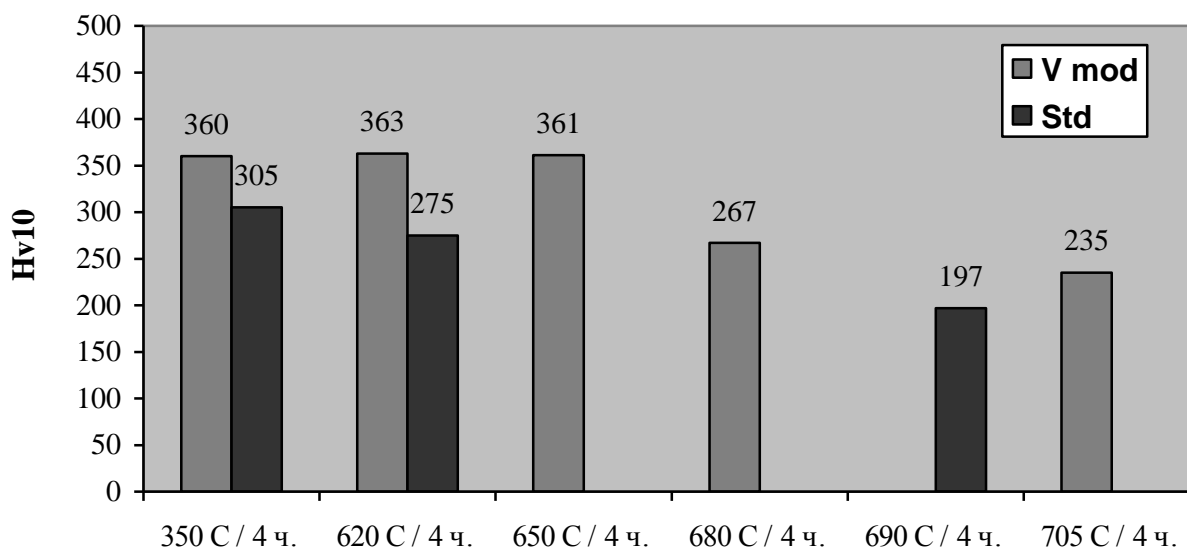


Рис. 5. Средняя твердость сварочных металлов на разных стадиях производства

Механические свойства после окончания тепловой обработки после сварки и ступенчатого охлаждения.

Таблица 4 и рис. 5 позволяют сравнить свойства прочности, твердости и ударной вязкости стандартном и V-модифицированного сварочных металлов после минимальной тепловой обработки после сварки, применяемой в промышленности (соответственно 690°C/8 ч и 705°C/8ч). На рис. 6 даны также значения ударной вязкости с V-разрезом после ступенчатого охлаждения.

Таблица 4: Свойства прочности и твердости после минимальной PWHT.

Тип сварочного металла	Тепловая обработка	Ys (МПа)	Ts (МПа)	E %	RA %	HV 10
Стандартный 2 ¼ Cr MO	690° C / 8 ч	515	623	23	73	197
V-модифицированный 2 ¼ CrMoV	705° C / 8 ч	643	793	29	76	234

Очевидно, что после заключительной PWHT стандартный материал показывает более высокую пластичность, чем модифицированный, даже если для стандартного PWHT проводилась при более низкой температуре. Однако, оба материала удовлетворяют сварочным стандартам.

Обработка ступенчатым охлаждением дает только небольшой сдвиг на кривых переноса. Она материала удовлетворяют более строгим требованиям технической спецификации:

$$Tr_{54 PWRT} + 3 \times (Tr_{54 PWRT} + SC - Tr_{54 PWRT}) < + 10 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Эти результаты связаны с исключительно чистым химическим составом сварочного металла, в котором P, Sn, Sb и AS находятся на таком низком уровне, что требования X-фактора в значительной степени удовлетворяются.

Кривые перехода после минимальной PWHT и PWHT + ступенчатое охлаждение

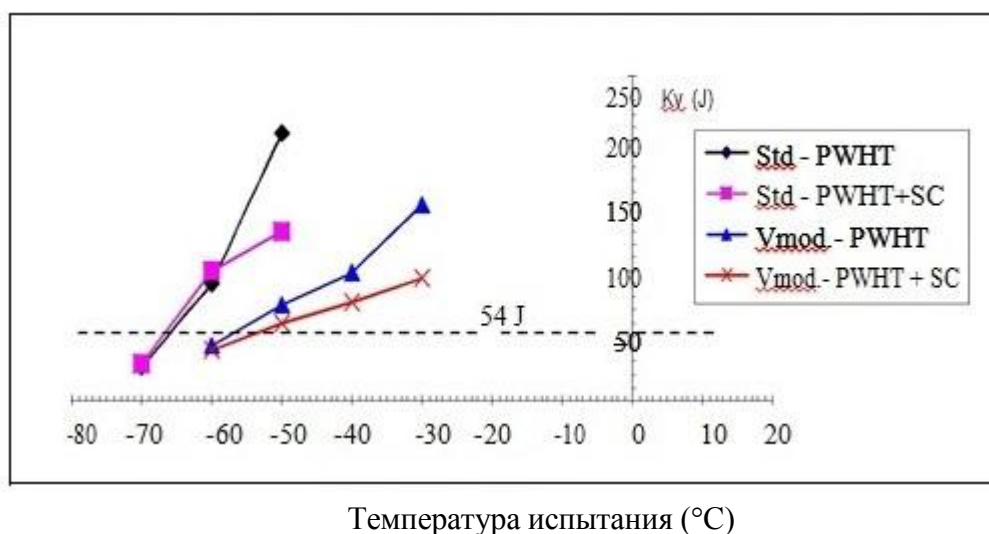


Рис. 6. Кривые перехода после минимальной РНТ и минимальной PWHT + ступенчатое

охлаждение – 2,25 Cr1Mo стандартного и V-модифицированного сварочного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

2 ¼ Cr 1 Mo ¼ V сталь создана, чтобы получить:

- 1) большую прочность и ударную вязкость для снижения толщины и, тем самым, веса компонентов примерно на 20% по сравнению с показателями стандартного материала;
- 2) большую устойчивость к водородному растрескиванию благодаря добавлению ванадия, который снижает подвижность водорода и, следовательно, эффект растрескивания.
- 3) более высокую стойкость к ползучести по сравнению со стандартным материалом, позволяющую повысить рабочую температуру и рабочее напряжение благодаря эффекту внедрения ванадия.

Эти технические аспекты должны подтверждаться в сварочном металле в процессе производства. Они придают более высокие механические свойства с уровнями твердости и ударной вязкости, которые значительно различаются для двух материалов после конечной тепловой обработки после сварки, но неизбежно также на каждой стадии процесса производства, как это ясно показано настоящим исследованием.

Химические анализы во многих возможно более различных балансах были изучены в процессе разработки расходных материалов, чтобы получить как лучшую эффективность от сварочного материала. Оценивалась возможность его модификации, чтобы получить более низкие значения твердости, YS и TS в сравнении с имеющимися значениями, как в условиях промежуточной обработки (ISR или DHT), так и после конечной тепловой обработки, но мы всегда получали значительное снижение стойкости к ползучести без реального улучшения вязкости.

Обобщая наиболее важные аспекты, приходим к следующим выводам:

- 1) Содержание диффузионного водорода в сварочном соединении незначительно после ISR или DRT обработок.
- 2) Обработка ISR проведенная при 680°C в течение 4 часов позволила получить такие же значения ударной вязкости при комнатной температуре, что и классическая ISR, проводимая на стандартном материале. Более того, оказалось, что такая температура необходима для V-модифицированного материала, чтобы получить длительную релаксацию остаточных напряжений. Эта относительно высокая температура может поднять вопрос относительно общего LMP, которому должны удовлетворять материалы (основной и сварочный) без снижения механических свойств ниже требований норм. Действительно, она не должна быть слишком критической, поскольку на основании параметра Ларсена – Миллера, эта обработка эквивалентна увеличению на 1,2 часа конечной PWHT при 705°C. Более того, эта высокая температура ISR должна применяться, например, только на наиболее напряженных соединениях (сопло / втулка или сопло / головка). Принимая общий цикл тепловой обработки 680°C x 4 ч. повторяемый 4 раза плюс 705°C x 8 ч повторяемый 3 раза, значение LMP равно 21,026 лишь незначительно выше эталонной 21,000.
- 3) Если даже материал с ванадием показывает после ISR и/или DHT более высокие прочностные свойства, чем стандартный материал, после минимальной PWHT, он показывает высокие значения ударной вязкости и соответствует стойкости к

ползучести, как установлено международными стандартами. (ASME Code Case 2098.2 или Приложение 26 ASME VIII, раздел 2).

- 4) Результаты испытаний, проведенных в соответствии со стандартными значениями тока показали, что после конечной тепловой обработки после сварки материал удовлетворяет более жестким техническим требованиям для этого типа применения.
- 5) V-модифицированный сварочный металл полностью удовлетворяет требованиям ступенчатого охлаждения после конечной PWHT, показывая более высокое сопротивление горячему растрескиванию, вследствие чрезвычайно низкого содержания примесей (P, AS, Sn, Sb...).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Европейский контракт BRPR-CT96-0179, проект № BE 1835; «Прогноз целостности сосудов под давлением под действием ползучести и водорода (PREDICH)». Заключительный технический отчет, 2000.

[2] PHM Hart: «Уровни водорода в сварке. Влияние параметров сварки». Бюллетень исследовательского института сварки, апрель, 1979, стр. 106-108.

[3] S. Bertolini, F.Festa, L.Barbieri, P. Gattini, G.Riccardi: «Толстостенный реактор: исследование и промышленные результаты Nuovo Pignone», 9-я Международная конференция по технологии сосудов под давлением. Сидней, Австралия 9-14 апреля 2000.