

# Исследование водородной прочности титановых сплавов

**И. Л. Малков, И. Е. Бойцов,  
А. Н. Дмитриенко, М. В. Казимов,  
В. Г. Клевцов, Н. Ю. Туманова,  
А. А. Юхимчук**

*Конструкционные титановые сплавы обладают уникальным сочетанием таких свойств, как низкая плотность, высокие прочность и коррозионная стойкость. В ходе исследований водородной прочности титановых сплавов СТ-4, ВТ9, ВТ25У было установлено, что наибольшему водородному охрупчиванию среди исследованных сплавов подвергается псевдо- $\alpha$ -сплав СТ-4. Жаропрочные титановые сплавы ( $\alpha + \beta$ )-класса ВТ9 и ВТ25У более стойки к воздействию водорода высокого давления. Наилучшие результаты показал сплав ВТ25У – он водородостоек в среде газообразного водорода под давлением 80 МПа в интервале температур от 20 до 600 °С при времени воздействия водорода до 1 часа.*

## Введение

Известно, что водород оказывает неблагоприятное влияние на механические свойства конструкционных материалов (КМ), особенно на характеристики пластичности, что резко повышает вероятность внезапного, нерасчетного разрушения нагруженных конструкций, работающих в контакте с водородосодержащей средой.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ около 50 лет назад были начаты работы по созданию установок для исследования влияния водорода высокого давления на свойства КМ, а затем и исследования водородной прочности (ВП) сталей и сплавов.

В настоящее время имеется комплекс установок для проведения исследований механических свойств КМ в условиях воздействия водорода высокого давления в широком диапазоне температур и времени воздействия [1–3]:

- установка высокого давления для проведения испытаний трубчатых образцов на несущую способность давлением газа, в том числе и водородом, до 500 МПа и температуре до 830 °С;
- установка для испытаний цилиндрических образцов на растяжение в газовых средах, в том числе и водороде, при давлении до 150 МПа и температуре до 830 °С;
- установка для определения характеристик механических свойств КМ на базе разрывной машины UTS100K (максимальная нагрузка 100 кН) при давлении водорода до 70 МПа и в диапазоне температур от –150 до 600 °С.

Достоверность полученных результатов по оценке водородной прочности КМ подтверждается их сравнением с литературными данными. Основные закономерности влияния водорода на механические свойства КМ, отмеченные в работах [4–7], наблюдались и при исследованиях ВП КМ, выполненных в РФЯЦ-ВНИИЭФ.

В данной статье представлены результаты исследований водородной прочности титановых сплавов СТ-4, ВТ9 и ВТ25У.

## 1. Водородная хрупкость титановых сплавов

Титановые сплавы, как и большинство КМ, подвержены водородной хрупкости (ВХ), т. е. ухудшению механических свойств при воздействии водорода. Наиболее подробно вопросы ВХ титановых сплавов рассмотрены в работах Б. А. Колачева [7–9].

Проявления ВХ титановых сплавов весьма многообразны, но чаще всего связаны с действием основного механизма водородного повреждения – образованием и разрушением хрупкого гидрида титана. При повышенных температурах  $\alpha$ -фаза сплавов титана может растворять значительное количество водорода (до 0,18 % по массе при температуре 320 °С [10]). С понижением температуры растворимость водорода резко уменьшается до  $\sim 10^{-3}$  % (по массе). При снижении температуры избыточный водород выделяется, образуя гидрид титана. При медленном охлаждении гидриды титана, как правило, выделяются в виде тонких пластинок, а при ускоренном – в виде высокодисперсных частиц. Изучение изломов указывает, что разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей. Таким образом, гидридные пластинки являются источником трещин Гриффитса, которые развиваются при приложении напряжений из-за слабого сцепления между выделением и основной фазой вследствие различия их упругих и пластических свойств. При деформации титановых сплавов, насыщенных водородом, образование и распространение трещин, возникающих около гидридов, облегчается внутренними напряжениями, которые имеются около гидридов титана из-за большой разницы в удельных объемах гидридных выделений и основного металла. Такой механизм разрушения является типичным для  $\alpha$ - и псевдо- $\alpha$ -сплавов.

В случае ( $\alpha + \beta$ )-сплавов на характер ВХ оказывает влияние наличие  $\beta$ -фазы. Растворимость водорода в  $\beta$ -фазе значительно выше, чем в  $\alpha$ -фазе, поэтому большая часть водорода сосредотачивается в  $\beta$ -фазе, которая может содержать сравнительно большие количества водорода без образования гидридов титана (например, в  $\beta$ -сплаве ВТ15 растворяется до 0,35 % водорода (по массе)) и обычно ВХ не подвержена. Поскольку  $\beta$ -фаза представляет собой как бы резервуар-накопитель, в котором накапливается водород, то повреждение КМ может произойти только при условии направленной диффузии водорода в  $\alpha$ -фазу. Поскольку в ряде случаев при охрупчивании этих титановых сплавов гидриды титана не обнаруживаются, то помимо гидридного механизма ВХ охрупчивание ( $\alpha + \beta$ )-сплавов может происходить в результате других механизмов, присущих негидридообразующим металлам:

а) декогезионный механизм – водород, располагающийся внутри кристаллической решетки, снижает силу, необходимую для разрыва связи двух соседних атомов (когезивную прочность решетки);

б) адсорбционный механизм – при адсорбции водорода на внутренних свободных поверхностях (например, берега трещин, границы зерен и т. д.), имеющихся в реальных металлах и возникающих в процессе их деформации, происходит снижение поверхностной энергии металла и, следовательно, по аналогии с эффектом Ребиндера существенно снижаются прочность и пластичность металла;

д) дислокационный механизм – образование водородных атмосфер Коттрелла около дислокаций вызывает изменение их подвижности. Снижение подвижности дислокаций затрудняет деформацию материала в вершине трещины, тем самым обеспечивается большая концентрация напряжений и рост трещины при более низких напряжениях. Уменьшение напряжения разрушения может быть также связано с тем, что в локальной зоне повышенной концентрации водорода возрастает подвижность дислокаций, тогда в этой зоне наблюдается высокая микропластичность. При этом хрупкое разрушение происходит в результате протекания сильно локализованного интенсивного пластического течения при низком уровне напряжений.

## 2. Результаты исследования водородной прочности титановых сплавов СТ-4, ВТ9 и ВТ25У

Влияние водорода на свойства сплавов СТ-4, ВТ9 и ВТ25У оценивалось по результатам следующих видов испытаний:

- сравнительные испытания на растяжение при комнатной температуре цилиндрических образцов после их выдержки в водороде или инертной среде при давлении 78,5 МПа в диапазоне температур от 20 до 700 °С и времени выдержки 1 и 3 ч;

- сравнительные испытания до разрушения трубчатых образцов путем их нагружения внутренним давлением водорода или инертного газа (кратковременные испытания), а также нагружения внутренним давлением водорода до разрушения после выдержки в диапазоне температур от 20 до 700 °С в течение одного или трех часов под давлением водорода, при котором в стенке трубчатого образца реализуются напряжения, примерно равные  $0,5\sigma_{0,2}^T$  (испытания с выдержкой);

- сравнительные испытания на растяжение цилиндрических образцов в среде водорода или инертного газа высокого давления (80 МПа) как после выдержки в течение одного или двух часов, так и без нее в диапазоне температур от 20 до 600 °С.

Химический состав исследованных титановых сплавов приведен в таблице.

Массовая доля элементов, %

Марка сплава	Ti	Al	Zr	Mo	Sn	Si	W	B
СТ-4	Основа	7,5–10,0	2,5–4,0	0,5–2,0	2,5–5,5	–	–	≈0,5
ВТ9	Основа	5,8–7,0	1,0–2,0	2,8–3,8	–	0,2–0,35	–	–
ВТ25У	Основа	6,0–7,0	3,0–4,5	3,5–4,5	1,0–2,5	0,1–0,3	0,4–1,5	–

### 2.1. Титановый сплав СТ-4

Опытный сплав СТ-4 относится к псевдо- $\alpha$ -сплавам, упрочняемым термической обработкой [11, 12]. После термической обработки (нагрев до температуры  $1020 \pm 30$  °С, выдержка 1 ч, охлаждение в масло) характеристики механических свойств сплава должны быть следующими:  $\sigma_B \geq 1180$  МПа,  $\sigma_{0,2} \geq 1080$  МПа,  $\delta \geq 1,0$  %,  $\psi \geq 4$  %,  $KCU \geq 0,1$  МДж/м<sup>2</sup>, НВ 302–444.

Характеристики механических свойств сплава СТ-4 в диапазоне температур от 20 до 700 °С (средние значения по результатам испытаний 2–3 образцов) приведены на рис. 1, а результаты исследования водородной прочности – на рис. 2, 3.

Результаты исследований ВП сплава СТ-4 показали следующее:

- наводороживание сплава СТ-4 при комнатной температуре и давлении водорода 78,5 МПа в течение 2 ч приводит к снижению характеристик прочности сплава СТ-4 на  $\approx 10$  %, при наводороживании при температуре 600 °С происходит полное охрупчивание сплава СТ-4;

- при испытаниях трубчатых образцов из сплава СТ-4 на несущую способность в условиях сложнапряженного состояния в диапазоне температур 20–600 °С как при кратковременном воздействии водорода, так и после выдержки до 3 ч снижение напряжений разрушения не превышает  $\approx 10$  %. Катастрофическое водородное охрупчивание сплава СТ-4 происходит при температурах выше 600 °С.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ ПРОЧНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

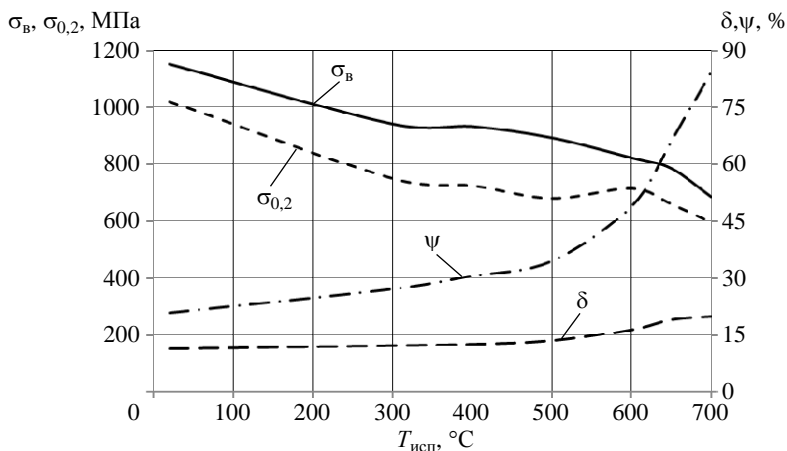


Рис. 1. Температурная зависимость характеристик механических свойств сплава СТ-4

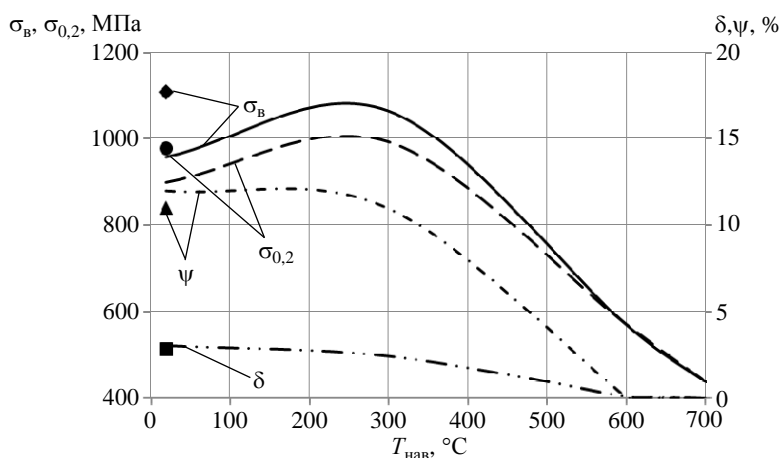


Рис. 2. Зависимость характеристик механических свойств сплава СТ-4 от температуры наводороживания при давлении водорода 78,5 МПа в течение 2 ч (маркеры – результаты испытаний на растяжение на воздухе)

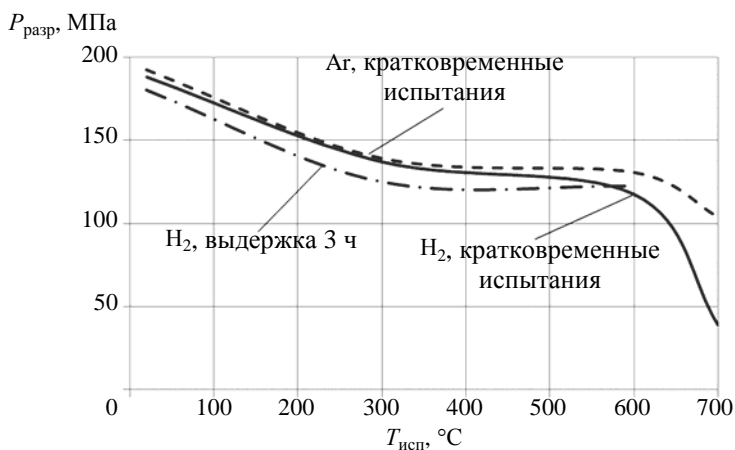


Рис. 3. Температурная зависимость давления разрушения трубчатых образцов из сплава СТ-4 при испытании давлением аргона и водорода

## 2.2. Сплав ВТ9

Титановый сплав ВТ9 является двухфазным ( $\alpha + \beta$ )-сплавом мартенситного класса, применяется в качестве КМ деталей, работающих длительное время (до 500 ч) при температурах до 500 °С и короткое время (одноразовые детали) до 550 °С [13].

Результаты исследований температурной зависимости механических свойств сплава ВТ9 в различных условиях приведены на рис. 4–7.

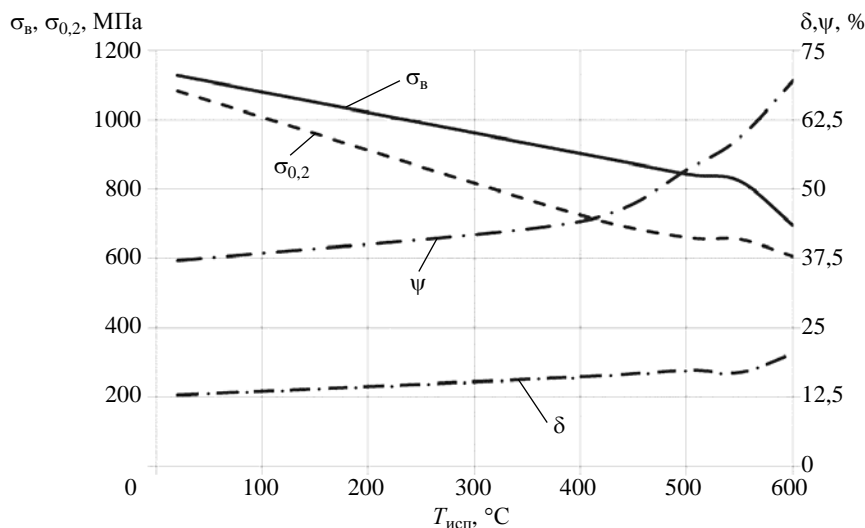


Рис. 4. Температурная зависимость характеристик механических свойств сплава ВТ9 после двойного отжига

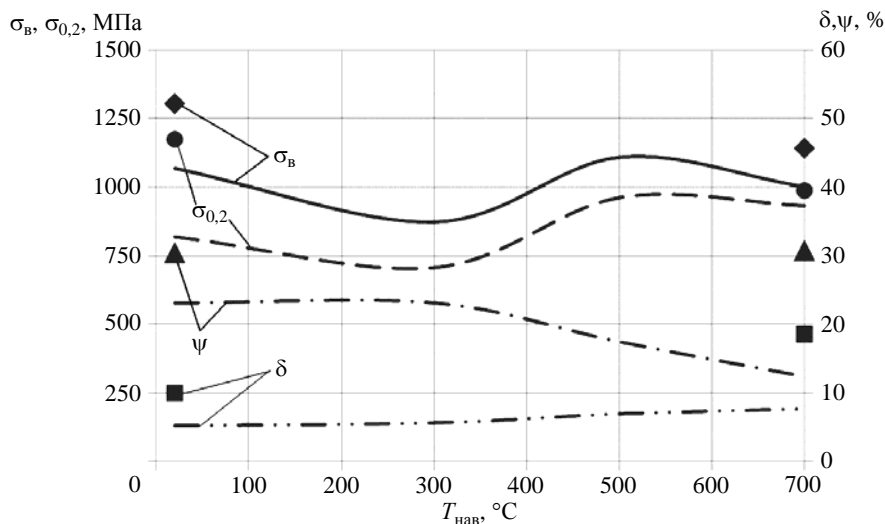


Рис. 5. Зависимость характеристик механических свойств сплава ВТ9 от температуры наводороживания в течение двух часов при давлении водорода 78,5 МПа (маркеры – результаты испытаний на растяжение на воздухе)

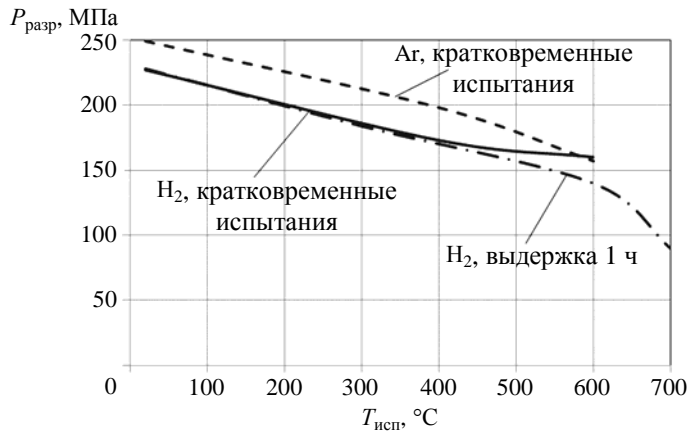


Рис. 6. Температурная зависимость давления разрушения трубчатых образцов из сплава ВТ9 при испытании давлением аргона и водорода

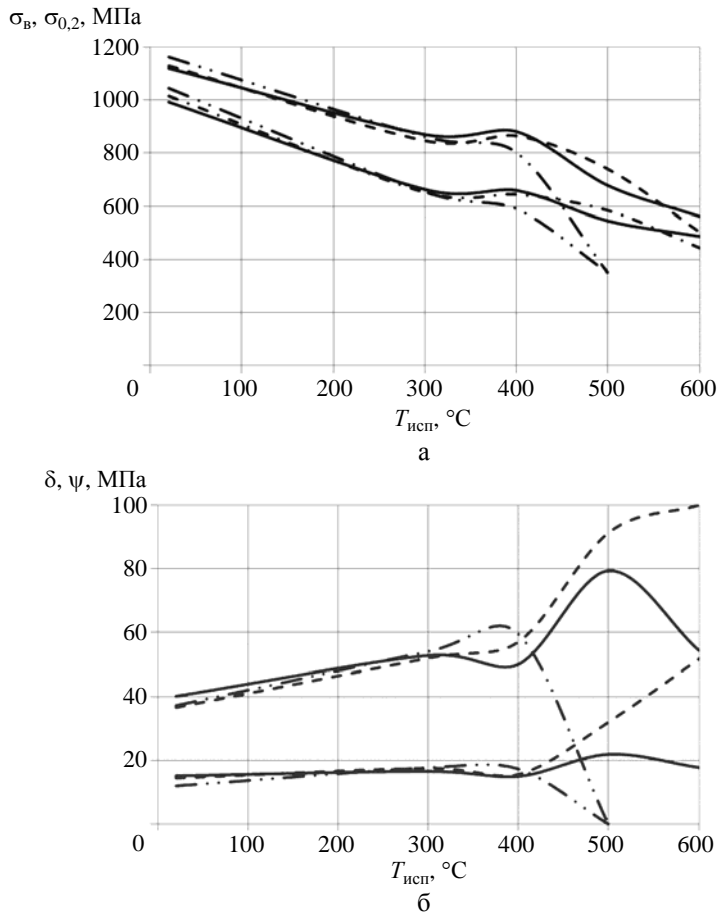


Рис. 7. Температурная зависимость характеристик механических свойств сплава ВТ9 при испытании образцов на растяжение в аргоне и водороде при давлении 78,5 МПа: а – прочностные характеристики  $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\sigma_{0,2}$ ; б – характеристики плотности  $\delta$ ,  $\psi$ ; - - - - аргон, кратковременные испытания; — — — — водород, кратковременные испытания; — · · — — водород, выдержка 2 ч

Результаты исследования водородной прочности сплава ВТ9 показали следующее:

- наводороживание сплава ВТ9 в упрочненном состоянии при давлении 78,5 МПа в течение 2 ч в диапазоне от 20 до 700 °С приводит к снижению механических свойств до 20 %. Полное охрупчивание сплава ВТ9 наблюдается при температуре 700 °С и времени воздействия водорода более 3 ч;

- в условиях сложнапряженного состояния при кратковременных испытаниях и после выдержки до 3 ч в диапазоне температур от 20 до 600 °С снижение напряжения разрушения трубчатых образцов по сравнению с испытаниями в среде аргона не превышает  $\approx 10\%$ ;

- при кратковременных испытаниях на растяжение в диапазоне температур от 20 до 600 °С влияние водорода на характеристики прочностных свойств сплава ВТ9 практически отсутствует. Заметное влияние водорода на характеристики пластичности происходит при температурах выше 400 °С. После двухчасовой выдержки в среде водорода при давлении 78,5 МПа сплав ВТ9 полностью охрупчивается при температуре 500 °С.

### 2.3. Сплав ВТ25У

Жаропрочный титановый сплав ВТ25У относится к двухфазным ( $\alpha + \beta$ )-сплавам мартенситного класса и применяется в качестве КМ деталей компрессора высокого давления авиадвигателей (лопаток ротора, дисков), работающих при температурах до 550 °С [13]. Согласно [14] сплав ВТ25У является наиболее высокопрочным и жаропрочным ( $\alpha + \beta$ )-сплавом среди всех отечественных и зарубежных титановых сплавов этого класса.

Для сплава ВТ25У рекомендуется следующий режим термической обработки: нагрев до 950–970 °С, выдержка 1–4 ч, охлаждение на воздухе; нагрев до 530–570 °С, выдержка 6 ч, охлаждение на воздухе (двойной отжиг).

Результаты исследований температурной зависимости механических свойств и ВП сплава ВТ25У приведены на рис. 8–10.

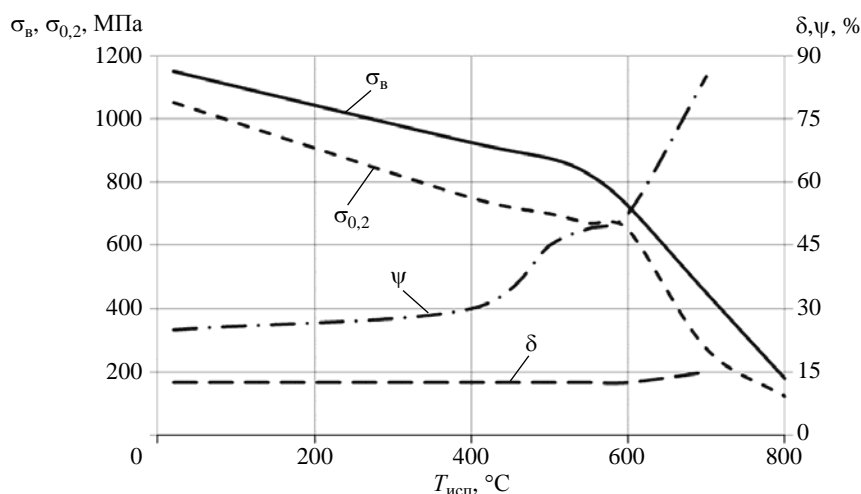


Рис. 8. Температурная зависимость характеристик механических свойств сплава ВТ25У

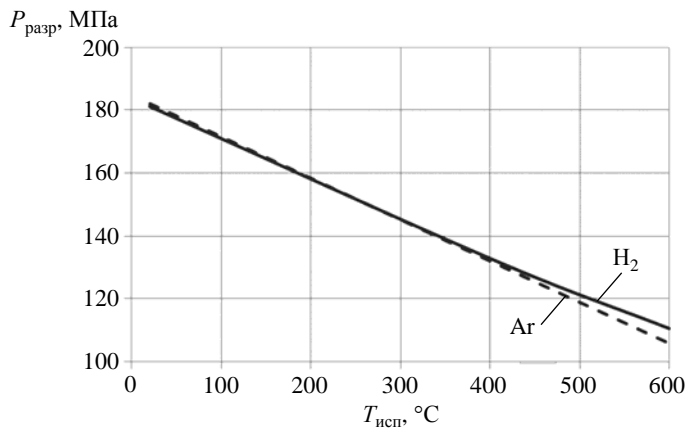


Рис. 9. Температурная зависимость давления разрушения трубчатых образцов из сплава BT25У при испытании давлением аргона (кратковременные испытания) и водорода (испытания после часовой выдержки)

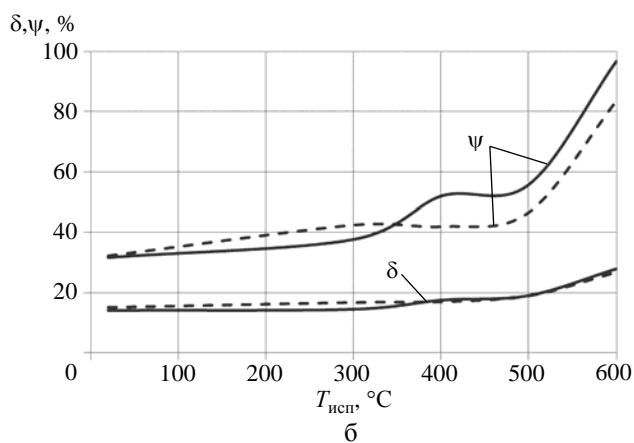
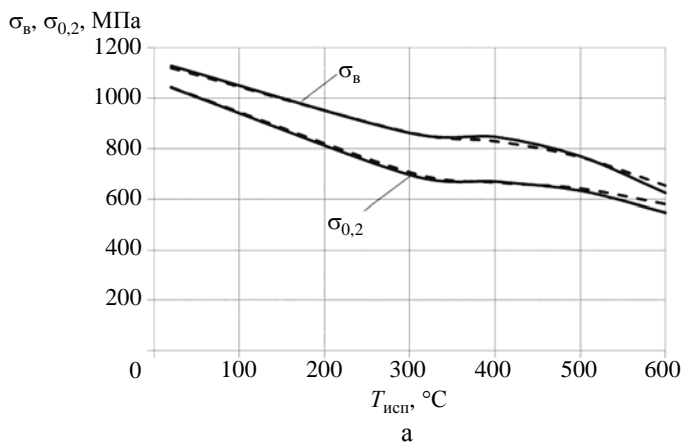


Рис. 10. Температурная зависимость характеристик механических свойств сплава BT25У при испытаниях на растяжение в гелии и водороде: — — — гелий, кратковременные испытания; а – прочностные характеристики  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ; б – характеристики плотности  $\delta$ ,  $\psi$ ; — — — — водород, испытания после часовой выдержки при давлении 80 МПа



Результаты исследования водородной прочности сплава ВТ25У показали, что титановый сплав ВТ25У водородостоек в среде газообразного водорода под давлением до 80 МПа в интервале температур 20–600 °С при времени воздействия водорода до 1 ч как при испытаниях образцов на растяжение, так и в условиях сложнапряженного состояния при испытании трубчатых образцов.

### *Заключение*

Наибольшему водородному охрупчиванию среди исследованных титановых сплавов подвергается псевдо- $\alpha$ -сплав СТ-4: при воздействии водорода высокого давления (78,5 МПа) и температуре 600 °С и выше в течение 2–3 ч происходит полное охрупчивание сплава.

Жаропрочные титановые сплавы ( $\alpha + \beta$ )-класса ВТ9 и ВТ25У более стойки к воздействию водорода высокого давления.

При воздействии водорода высокого давления (78,5 МПа) в течение 2 ч в диапазоне температур от 20 до 700 °С максимальное снижение механических свойств сплава ВТ9 составляет 20 %. Полное охрупчивание сплава ВТ9 наблюдается при температуре 700 °С и времени воздействия водорода более 3 ч. При испытании на растяжение образцов из сплава ВТ9 в среде водорода заметное снижение пластичности материала происходит при температурах выше 400 °С. Полное охрупчивание сплава ВТ9 наступает после двухчасовой выдержки в среде водорода при давлении 78,5 МПа и температуре 500 °С.

Наилучшие результаты показал сплав ВТ25У: он водородостоек в среде газообразного водорода под давлением 80 МПа в интервале температур 20–600 °С при времени воздействия водорода до 1 ч как при испытаниях образцов на растяжение, так и в условиях сложнапряженного состояния при испытании трубчатых образцов.

### *Список литературы*

1. Хабаров Ю. А., Базунов А. В., Бойцов И. Е. и др. Физико-механические свойства конструкционных материалов в водородосодержащих средах // Сб. докл. международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами ИИISM-01». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2002. С. 112–118.
2. Юхимчук А. А., Илькаев Р. И., Лобанов В. Н. Изотопы водорода в научных программах РФЯЦ-ВНИИЭФ // Материаловедение. 2002. № 2. С. 35–42.
3. Шевнин Е. В., Бойцов И. Е., Гришечкин С. К. и др. Установка для испытания образцов на растяжение в газообразном водороде при давлении до 70 МПа в интервале температур от минус 150 °С до плюс 300 °С // Сб. докл. Четвертой международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. ИИISM-08 JUNIOR». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 280–286.
4. Арчаков Ю. А. Водородная коррозия стали. – М.: Металлургия, 1985.
5. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – Киев: Наукова думка, 1985.

6. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов: Вертикаль, 1999.
7. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgy, 1985.
8. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А., Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Metallurgy, 1974.
9. Колачев Б. А. Водород в металлах и сплавах // МИТОМ. 1999. № 3. С. 3–11.
10. Мороз Л. С., Чечулин Б. Б. Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgy, 1967.
11. Конструкционные материалы : справочник. – М.: Машиностроение, 1990.
12. Нартова Т. Т. Некоторые вопросы физико-химической теории жаропрочности и новые жаропрочные титановые сплавы СТ-1, СТ-3, СТ-4, СТ-5 // Титановые сплавы для новой техники. – М.: Наука, 1968.
13. Масленков С. Б., Масленкова Е. А. Стали и сплавы для высоких температур : справ. изд. Кн. 2. – М.: Metallurgy, 1991.
14. Павлова Т. В., Кашапов О. С., Ночовная Н. А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей // Все материалы. Энциклопедический справочник. – М.: ВИАМ, 2012. № 5.
15. Машиностроение. Энциклопедия. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. Т. II-3. – М.: Машиностроение, 2001.

## Investigation of Hydrogen Strength of Ti-Alloys

I. L. Malkov, I. E. Boitsov, A. N. Dmitrienko, M. V. Kazimov, V. G. Klevtsov,  
N. Yu. Tumanova, A. A. Yukhimchuk

*The constructional Ti-alloys have the unique combination of physical-mechanical properties (low density, high strength, corrosion resistance). In the present work the hydrogen strength of Ti-alloys CT-4, VT9, VT25I was investigated. Pseudo- $\alpha$ -alloy CT-4 was very hydrogen sensitive. High temperature ( $\alpha+\beta$ )-alloy VT9 was hydrogen low-sensitive. High strength ( $\alpha+\beta$ )-alloy VT25I was hydrogen insensitive in gas medium at pressure 80 MPa and temperature 20–600 °C.*