

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT20

*Яльшиева Анастасия Васильевна (vniief@vniief.ru), Бойцов Игорь Евгеньевич,
Казимов Михаил Валентинович, Малков Игорь Леонардович, Шевнин Евгений Вячеславович*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

В настоящее время перспективным направлением в области энергетики является развитие водородной энергетики. В связи с этим актуальной задачей материаловедения является изучение закономерностей влияния водорода на свойства конструкционных материалов (КМ). Известно, что воздействие водорода на КМ приводит к снижению их пластичности, так называемому «водородному охрупчиванию», вследствие которого может происходить непредсказуемое разрушение конструкций. Из титановых сплавов наиболее склонными к «водородному охрупчиванию» являются псевдо- α -сплавы, что связано с большей растворимостью водорода в β -фазе. К сожалению, на сегодняшний день вопрос «водородного охрупчивания» полностью не изучен, поэтому необходимо проводить исследования КМ в условиях непосредственного воздействия водорода.

На основании вышесказанного было проведено исследование влияния кратковременного (до 10 минут) воздействия газообразного водорода высокого давления на механические свойства и структуру титанового псевдо- α -сплава VT20.

Водородостойкость титанового сплава VT20 оценивалась сравнением его характеристик механических свойств, полученных при испытании цилиндрических образцов типа IV, № 9 ГОСТ 1497-84 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа и температурах: 20, 200 и 300 °С. Исследование микроструктуры материала образцов проводилось как до воздействия на них водорода, так и после него. Перед испытаниями заготовки образцов отжигались при температуре (820±10) °С в течение (25±2) мин.

Результаты исследования показали, что влияние водорода на механические свойства и структуру сплава VT20 не обнаружено.

Ключевые слова: водородное охрупчивание, титановый сплав VT20, механические свойства, микроструктура

INVESTIGATION OF SHORT-TERM INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF VT20 TITANIUM ALLOY

*Yalysheva Anastasia Vasilevna (arkad@triton.vniief.ru), Boytsov Igor Evgenevich,
Kazimov Mihail Valentinovich, Malkov Igor Leonardovich, Shevnin Evgeny Vyacheslavovich*

FSUE «RFNC-VNIIEF», Sarov Nizhny Novgorod region

Currently, the development of hydrogen energy is a promising area in the field of energy. In this regard, the urgent task of material science is the investigation of the laws of the hydrogen influence on structural materials properties (SM). It is known that the effect of hydrogen on SM leads to a decrease in their plasticity, the so-called «hydrogen embrittlement», as result of which unpredictable destruction of structures can occur. Pseudo- α -alloys (within the titanium alloys) are mostly subject to «hydrogen embrittlement» that is associated with greater solubility of hydrogen in the β -phase. Unfortunately, at present the issue of «hydrogen embrittlement» has not been fully studied, therefore it is necessary to conduct SM studies in the conditions of direct exposure to hydrogen.

Based on the above mentioned, the short-term influence (up to 10 minutes) of high pressure gaseous hydrogen on mechanical properties and structure of VT20 titanium pseudo- α -alloy has been investigated.

The VT20 Titanium alloy resistance to hydrogen has been evaluated by comparing its characteristics of mechanical properties obtained when testing cylindrical samples of type IV, №9 GOST 1497-84 for tension in helium and hydrogen at a pressure of 80 MPa and temperatures of 20, 200 and 300°C. The microstructure of the sample material was studied both before and after exposure to hydrogen. Before tests the sample blanks have been annealed at temperature of (820 ± 10) °C for (25 ± 2) min.

The results of the study showed that the influence of hydrogen on the mechanical properties and structure of VT20 titanium alloy had not been discovered

Keywords: hydrogen embrittlement, VT20 titanium alloy, mechanical properties, microstructure.

Введение

В настоящее время спектр применения водорода в традиционных отраслях промышленности активно расширяется. Одним из наиболее перспективных направлений применения водорода является водородная энергетика. Для ее дальнейшего развития необходимо решить ряд проблем, связанных с транспортировкой и хранением водорода.

Детали, используемые в распределительной линии водородной топливной станции, очень критичны с точки зрения безопасности и надежности. Особенно это важно для быстросъемных соединений, работающих при давлении от 35 до 70 МПа [1]. Одной из проблем изделий, применяющихся в водородной энергетике, является взаимодействие конструкционных материалов (КМ) с водородом.

Известно, что воздействие водорода на КМ приводит к снижению их пластичности, вследствие которого может происходить непредсказуемое разрушение конструкций. Это явление называется «водородное охрупчивание». Водородное охрупчивание присуще всем КМ, в том числе и титановым сплавам [2]. Титановые сплавы обладают оптимальным комплексом свойств (малый удельный вес, высокая коррозионная стойкость, большая прочность и жаропрочность, достаточная пластичность при криогенных температурах), что делает данные сплавы перспективными материалами для водородной энергетике.

Исследуемый титановый сплав VT20 принадлежит к системе Ti – Al – Zr – Mo – V и относится к категории псевдо- α -сплавов. Структура псевдо- α -сплава состоит из α -фазы и небольшого количества β -фазы (5–7 %) [3]. Титановый сплав VT20 применяется для изготовления изделий, работающих длительно при температурах до 500 °C или кратковременно до 800 °C [4]. Данный сплав обладает хорошей свариваемостью, высокой термической стабильностью и коррозионной стойкостью [5]. Содержание водорода в сплаве VT20 не должно превышать 0,015 % [2].

Методика исследования

Водородостойкость титанового сплава VT20 оценивалась сравнением его характеристик механических свойств, полученных при испытаниях цилиндрических образцов типа IV, № 9 ГОСТ 1497-84 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа и температурах: 20, 200 и 300 °C.

Перед испытаниями заготовки образцов отжигались на воздухе при температуре (820 ± 10) °C в течение (25 ± 2) мин.

Испытания образцов на растяжение в среде гелия и в среде водорода проводились на установке для испытания образцов на растяжение в газообразной среде высокого давления следующим образом. После монтажа образца в камеру высокого давления и ее герметизации, установка и ее газовые коммуникации вакуумировались до остаточного давления 10^{-2} мбар. После нагрева отвакуумированной камеры с образцом до температуры испытаний в нее напускался газ (водород или гелий) под давлением 80 МПа. Время воздействия газовой среды и температуры на образец до начала его растяжения составляло 10 минут. Скорость перемещения подвижной тяги при растяжении составляла 2 мм/мин (что соответствовало скорости деформации образца $2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹).

Для каждой испытательной среды и при каждой температуре испытанию подвергались по три образца. По результатам испытаний определялись следующие характеристики механических свойств [6]:

σ_b – временное сопротивление (относительная погрешность определения: $\pm 4,7$ %);

$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести (относительная погрешность определения: $\pm 4,7$ %);

δ – относительное удлинение после разрыва (абсолютная погрешность определения: $\pm 0,1$ %);

ψ – относительное сужение после разрыва (абсолютная суммарная погрешность определения: $\pm 0,4$ %).

Влияние водорода на характеристики механических свойств, для каждой температуры (Т) испытаний, оценивалось при помощи показателя $\Delta(X)$, величина которого вычислялась по формуле:

$$\Delta X = 100 \%,$$

где $X(\text{He})$ – среднее арифметическое значение соответствующей характеристики, полученное при испытаниях в гелии; $X(\text{H})$ – то же самое при испытаниях в водороде.

Величина показателя $\Delta(X)$ соответствует вызванному воздействием водорода относительному снижению характеристики механических свойств, выраженному в процентах.

Для исследования микроструктуры сплава VT20 заготовка для шлифа заливалась эпоксидной смолой в специальной форме. Приготовление шлифа для металлографического исследования проводилось на шлифовально-полировальном станке: шлифование

Результаты исследования

на шкурках № P120 и P240, полирование на ватмане алмазными пастами с зернистостью 9 и 3 мкм и окончательная обработка исследуемой поверхности на сукне с помощью суспензии оксида алюминия (размер частиц 0,05 мкм). Травление шлифов выполнялось в реактиве следующего состава: 2 мл азотной кислоты, 2 мл плавиковой кислоты и 96 мл воды. Микроструктура шлифа исследовалась на оптическом микроскопе.

Химический состав сплава ВТ20 представлен в табл. 1 [7].

Результаты испытаний образцов из сплава ВТ20 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа приведены в табл. 2.

На рис. 1 и 2 представлено графическое изображение влияния водорода на прочностные и пластические характеристики сплава ВТ20.

Таблица 1

Химический состав сплава ВТ20, % (по массе)

Al	Mo	V	Zr	C	Fe	Si	O ₂	N ₂	H ₂	Ti	Σ
5,5–7,0	0,5–1,8	0,8–2,3	1,4–2,5	≤0,10	≤0,30	≤0,15	≤0,15	≤0,05	≤0,015	Основа	≤0,30
Σ – сумма прочих примесей											

Таблица 2

Результаты испытаний образцов из сплава ВТ20 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа

Среда	Температура, °С	Характеристики механических свойств*			
		σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %
Гелий	20	1020	970	18,3	56,3
	200	823	723	20,8	67,0
	300	750	620	19,5	68,0
Водород	20	1020	967	18,8	55,3
	200	800	687	20,8	67,3
	300	747	610	20,7	66,3

* – среднее значение по трем измерениям

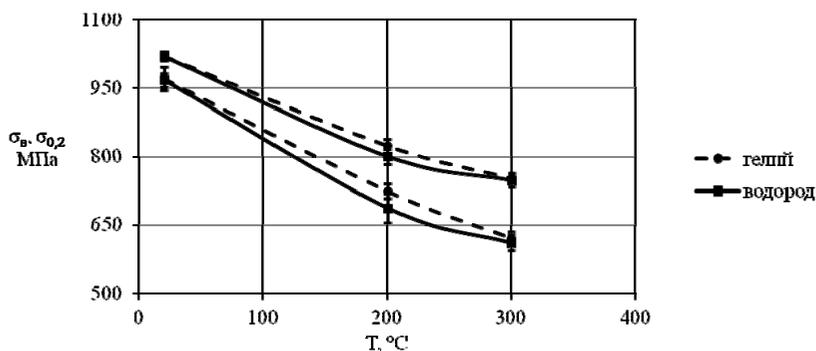


Рис. 1. Зависимость временного сопротивления σ_B и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ от температуры испытания на растяжение в среде гелия и в среде водорода

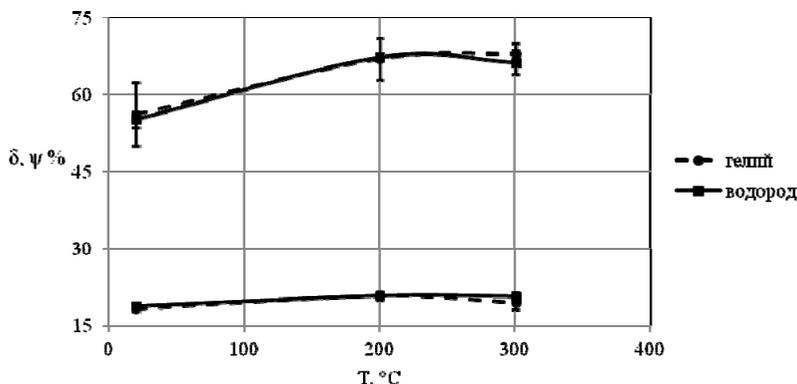


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения после разрыва δ и относительного сужения после разрыва ψ от температуры испытания на растяжение в среде гелия и в среде водорода

В табл. 3 представлены значения относительного снижения характеристик механических свойств (показатель Δ) сплава ВТ20, вызванного воздействием водорода.

Таблица 3

Относительное снижение характеристик механических свойств (ΔX) сплава ВТ20, вызванное воздействием водорода

Температура, °С	Относительное снижение характеристик, %			
	$\Delta\sigma_B$	$\Delta\sigma_{0,2}$	$\Delta\delta$	$\Delta\psi$
20	0	0,3	-2,7*	1,8
200	2,8	5,0	0	-0,4
300	0,4	1,6	-6,1	2,5

* знак минус означает более высокое значение характеристики при испытаниях в водороде, чем при испытаниях в гелии

Как видно из табл. 2, 3 и рис. 1 и 2, воздействие водорода в течение 10 минут при давлении водорода 80 МПа и температуре в диапазоне от плюс 20 °С до плюс 300 °С не оказало заметного отрицательного влияния на характеристики механических свойств сплава ВТ20.

Микроструктуры образцов из сплава ВТ20 после испытаний на растяжение в среде гелия и в среде водорода представлены на рис. 3 и 4.

Как видно из рис. 3 и 4, микроструктура образцов из сплава ВТ20 после термической обработки состоит из α -фазы глобулярно-пластинчатого типа и частиц β -фазы по границам α -фазы. Такая структура получается в результате высокотемпературной пластической деформации в $\alpha+\beta$ -области с последующим отжигом. Микроструктура образца из сплава ВТ20 после испытания на растяжение в среде водорода не изменилась.

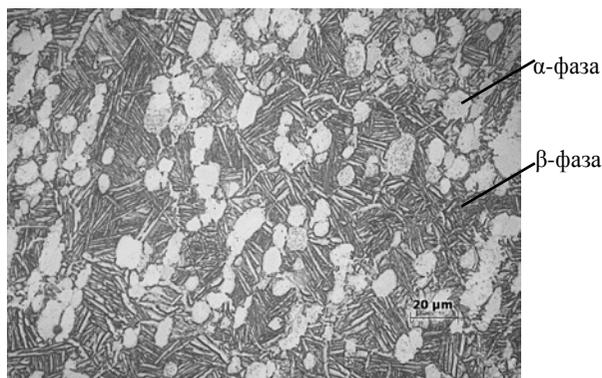


Рис. 3. Микроструктура образца из сплава ВТ20 после испытания на растяжение в среде гелия

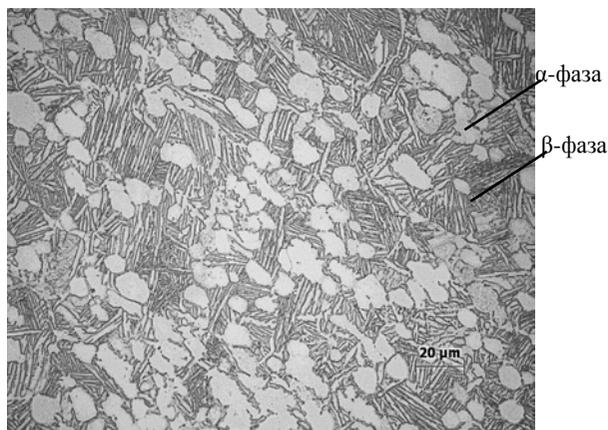


Рис. 4. Микроструктура образца из сплава ВТ20 после испытания на растяжение в среде водорода

Заключение

Результаты испытаний образцов из титанового сплава ВТ20 на растяжение в среде гелия и в среде водорода показали, что влияния воздействия водорода на механические свойства и микроструктуру сплава в течение 10 минут при давлении водорода 80 МПа и температуре в диапазоне от плюс 20 °С до плюс 300 °С не обнаружено.

Таким образом, в условиях испытаний титановый сплав ВТ20 показал себя как водородостойкий сплав.

Список литературы

1. Barthélémy H. and Allidières L. Gaseous hydrogen refueling stations: selection of materials for high pressure hydrogen fueling connectors. <https://h2tools.org/bibliography/gaseous-hydrogen-refuelling-stations-selection-materials-hydrogen-high-pressure>.
2. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А., Механические свойства титана и его сплавов. М: Metallurgy, 1974. С. 544.
3. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnykh metallov i spлавov. М: Metallurgy, 1981. С. 416.
4. Metallografiya tитановыkh сплавov. Борисова Е. А. и др. М: Metallurgy. 1980. С 464.
5. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. М: Metallurgy, 1974. С. 368.
6. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытания на растяжение.
7. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки.