С. 5—9. **3. Кривошеев В.Ф., Иванов В.И.** Анализ коррозионного состояния оборудования УКПГ на Оренбургском месторождении // Газовая промышленность. 1978. № 3. С. 28—30. **4. Корякин А.Ю., Кобычев В.Ф., Александров В.В. и др.** Опыт модернизации технологического оборудования подготовки газа ачимовской толщи Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Газовая промышленность. 2019. Спецвып. № 1. С. 64—70. **5. Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А.** Оценка фактора внутренней коррозии объектов добычи ПАО «Газпром» с повышенным содержанием углекислого газа // Наука и техника в газовой промышленности. 2018. № 3 (75). С. 59—71. **6. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А.** Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика). М.: Издательство «Металлургия». 1966. 347 с. **7. СТО Газпром 9.0-001—2018.** Защита от коррозии. Основные положения. **8. Саакиян Л.С, Ефремов А.П.** Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра. 1982. 227 с. **9. ГОСТ 9.502—82.** Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. **10. Asher S.L., Sun W., Ojifinni R. et al.** Top of the Line Corrosion Prediction in Wet Gas Pipelines // NACE Conference CORROSION 2012. Paper C-2012-0001303. **11. Chen Y., Zhang L., Qin H. et al.** Effects of Temperature on $CO_2$ Top of Line Corrosion of Pipeline Steel // NACE Conference CORROSION 2011. Paper № 11327. **12. Singer M.** Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment // CORROSION. 2017. V. 73. I. 8.

**УДК 620.22**

***М.А. Добротворский, канд. физ.-мат. наук, Е.П. Шевякова, М.А. Симанов***
***(ЗАО «НПО Ленкор», г. Санкт-Петербург, Россия);***
***Е.И. Масликова, В.Д. Андреева, кандидаты техн. наук***
***(Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия)***
***E-mail: office@npo-lencor.ru, lenamaslikova@inbox.ru***

# Влияние эксплуатационных факторов на наводороживание сплава Ti-6Al-4V при температурах, близких к климатическим

Важнейшими преимуществами титановых сплавов перед другими конструкционными материалами являются высокая удельная прочность и высокая коррозионная стойкость, а также хорошая свариваемость [1]. Однако титан и сплавы титана являются экзотермическими окклюдерами водорода. Насыщение водородом вызывает заметное ухудшение пластических свойств металла, что приводит к разрушению изделий, эксплуатируемых в условиях длительных или знакопеременных нагрузок, причем поглощение значительного количества водорода титановыми сплавами возможно даже при относительно невысоких рабочих температурах.

Высокотемпературное наводороживание титана и его сплавов исследовано достаточно глубоко [2]. Установлено, что основной причиной водородного охрупчивания является выделение гидридов титана с последующими объемными изменениями в металле при охлаждении [3]. Наводороживание при климатических температурах практически не исследовано в связи с трудностью определения низких концентраций водорода в металлах. Однако для значительной части оборудования (в частности, на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности) климатические температуры являются рабочими, и насыщение металла водородом нередко становится одной из основных причин преждевременного выхода оборудования из строя. Важные факторы этого процесса — высокое рабочее давление газа, разогрев металла в результате трения и механических нагрузок на отдельных участках и др.

Цель данной работы — исследование образцов титанового сплава Ti-6Al-4V 0.1Ru, соответствующего сплаву Grade 29, ASTM B-381 (наиболее близкий отечественный аналог — сплав ВТ6 [4]), для анализа влияния эксплуатационных факторов на структуру и фазовый состав металла в процессе работы в водородной среде при температурах, близких к климатическим.

Образцы металла 1—4 вырезаны из четырех фрагментов разрушенных колес компрессора установки для компримирования водорода (сжатия водорода с целью сжижения). Образец 3 вырезан из колеса компрессора со стороны входа газа на установку. Рабочая среда — циркулирующий водородосодержащий газ, $H_2$ = 96 % об., рабочая температура — 40...92 °С. В ходе проведения на установке пуско-наладочных работ произошло резкое увеличение относительной вибрации, и компрессор был остановлен.

При разборе компрессора обнаружены повреждения на внутренней поверхности колес — сквозные трещины между лопастью и торцевой поверхностью, а также вырывы металла на лопастях.

При анализе технической документации и эксплуатационных режимов установки установлено: компримированный водород является глубоко осушенным (содержание влаги — не более 1 ppm, фактически — 0,1...0,2 ppm). По справочным данным [5] использование титанового сплава Ti-6Al-4V 0.1Ru Gr 29 в таких условиях не рекомендовано.

Программа исследования металла разрушенных колес компрессора:



hp820.indd 45 13.10.2020 13:27:07

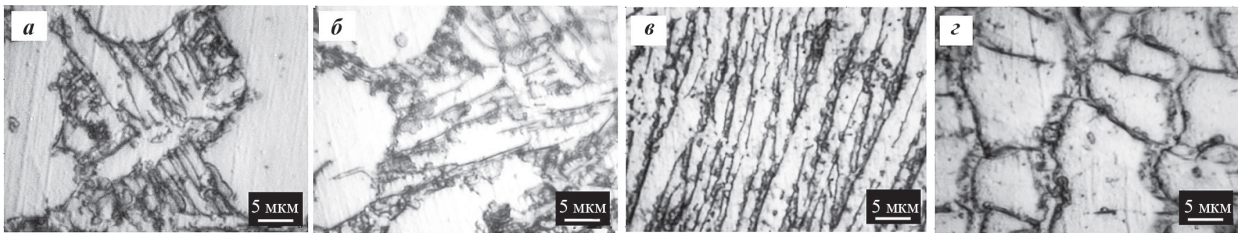


**Рис. 1. Микроструктуры образцов 1 (*а*, *б*) и 4 (*в*, *г*) вдали от трещины (*а*, *в*) и вблизи поврежденного участка (*б*, *г*). ×800**

химический анализ состава сплава, рентгенофазный анализ, металлографические исследования, измерения твердости, растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом, определение содержания водорода в сплаве.

Химическим анализом (**табл. 1**) металла разрушенных колес установлено соответствие металла требованиям стандарта ASTM B-381, кроме содержания рутения, которое превышено примерно в 1,5...2,0 раза.

Так как механические свойства титана и его сплавов в значительной степени зависят от содержания растворенных газов в металле, в табл. 1 приведены также данные анализов, сертификата поставки завода-изготовителя и требования стандарта ASTM B-381 по содержанию азота, водорода и кислорода в сплаве.

Механические характеристики сплава, установленные при испытании образцов 1—3 в объеме металла вдали от поврежденного участка металла, также соответствуют требованиям стандарта ASTM B-381 (**табл. 2**).

По данным металлографических исследований микроструктура металла вдали от поврежденной области достаточно однородна и характерна для титана и его сплавов [6]: α-фаза и превращенная β-фаза (состоящая из α-колоний с прослойками β-фазы). По межфазным границам, преимущественно в колониях превращенной β-фазы, наблюдаются выделения избыточной фазы размером до 2 мкм (**рис. 1, *а*, *в***).

Вблизи трещины (см. рис. 1, *б*, *г*) микроструктура металла образцов менее однородна, с множественными выделениями избыточной фазы глобулярной формы и пластинчатой формы (по границам α/β-фаз), отдельные участки отличаются по морфологии.

**Таблица 1**

| Образец | Массовая доля, % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | V | Fe | Ti | Ru | O | N | H |
| 1 | 5,8 | 4,0 | 0,18 | Основа | **0,26** | 0,12 | 0,02 | 0,007 |
| 2 | 5,8 | 3,8 | 0,16 | | **0,25** | 0,12 | 0,025 | 0,006 |
| 3 | 5,9 | 3,6 | 0,11 | | **0,23** | 0,11 | 0,02 | 0,006 |
| 4 | 5,5 | 4,1 | 0,42 | | — | — | — | — |
| ASTM B-381 | 5,5...6,5 | 3,5...4,5 | ⩽0,25 | | 0,08...0,14 | ⩽0,13 | ⩽0,03 | ⩽0,0125 |
| Сертификат поставки | 5,7 | 4,25 | 0,17 | | 0,09 | 0,12 | 0,014 | 0,001 |

**Таблица 2**

| Образец | Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | Временное сопротивление $\sigma_B$, МПа | Относительное удлинение δ, % | Относительное сужение ψ, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 859 | 905 | 16 | 42 |
| 2 | 877 | 929 | 14 | 42 |
| 3 | 859 | 908 | 15 | 37 |
| ASTM B-381 | 759 | 828 | 10 | 25 |

Количество выделений избыточной фазы вблизи трещины больше, чем в неповрежденной области.

В образце 4 (вблизи поврежденной области) — также много микротрещин длиной 7...14 мкм и толщиной 0,5...1,5 мкм в направлении развития основной трещины (**рис. 2, *а***). В микротрещинах и на границах α/β-фаз обнаружены кристаллические выделения кубической формы (см. рис. 2, *б*).

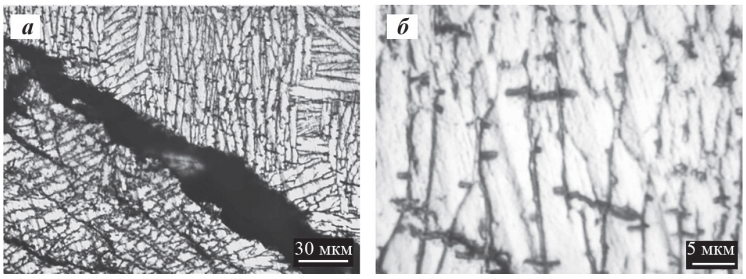


**Рис. 2. Микроструктура образца 4 вблизи разрушенной поверхности:**
***а*** — ×400; ***б*** — ×800



hp820.indd 46 13.10.2020 13:27:07

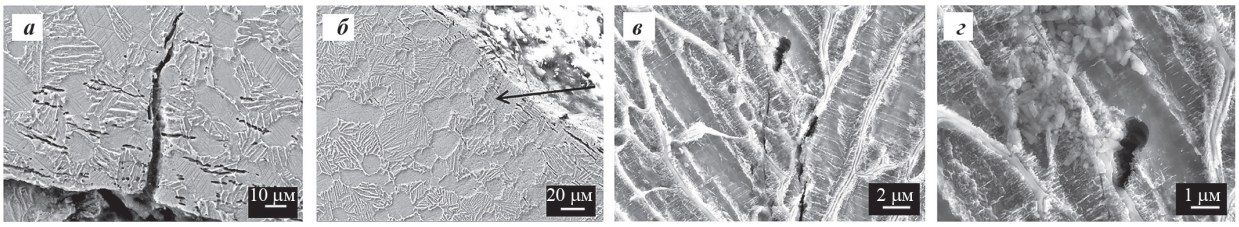


**Рис. 3. Микроструктуры образцов:**

***а*** — образца 1. ×2180; ***б*** — образца 2 (стрелкой указаны строчечные выделения в первичной α-фазе). ×1180; ***в*** — образца 4. ×8890; ***г*** — образца 4. ×19210

Результаты замеров твердости образцов 1—3 существенно не различаются и соответствуют пределам допустимых значений для отожженного титанового сплава ВТ6 [7].

Данные по микротвердости образца 4, полученные вблизи поверхности разрушения и на неповрежденном участке, различаются на 25 %, что является подтверждением неоднородности металла в областях разрушения рабочего колеса и на удаленных от них участках.

Для детального исследования микроструктуры образцов и определения химического состава включений применен метод сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом.

Образцы металла (двухфазной структуры) состоят из равноосных зерен первичной α-фазы и кристаллов превращенной β-фазы (которая включает в себя вторичную α-фазу и пластины β-фазы).

Результаты химического анализа фаз всех образцов идентичны: β-фаза обогащена V и Fe, α-фаза — обогащена Al.

Вблизи трещины наблюдаются несплошности — поры от выпавших многогранных кристаллов, а также микротрещины, образованные скоплениями этих кристаллов (**рис. 3, *а*, *б***).

В α-фазе обнаружены двойники (см. рис. 3, *а*), что свидетельствует о внутренних напряжениях, значения которых превышают критические напряжения двойникования α-фазы и, вероятно, возрастают в процессе эксплуатации детали.

В α-фазе наблюдаются также строчечные светлые выделения (см. рис. 3, *б*), расположение которых аналогично расположению микротрещин, что свидетельствует о значительной хрупкости строчечных выделений, предположительно являющихся гидридами.

На отдельных участках β-фазы при более высоком увеличении обнаружены множественные выделения в виде тонких пластин, расположенных перпендикулярно пластинам β-фазы (см. рис. 3, *в*, *г*). Также на этих участках наблюдаются скопления микрокристаллов тетрагональной формы и кубической формы размерами 0,3...0,5 мкм. Данные микрокристаллы по форме и расположению аналогичны кристаллам [8], полученным при наводороживании титановой губки методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и идентифицированы как гидридная δ-фаза.

По результатам рентгенофазового анализа (**табл. 3**) образцов металла дефектной зоны колеса подтверждено наличие гидридных фаз. Также обнаружены оксиды титана, в том числе сложные оксиды с Al и V.

Следует отметить, что максимальное количество гидридов титана зафиксировано в образце 1.

Общее содержание гидридов для данного образца составляет 16 % мас., что соответствует 0,33 % мас. водорода в металле.

Количество водорода в исследуемых образцах металла определено методами барометрии и программируемой термодесорбции (ТДС) [9]. Нагрев стружки образцов — от комнатной температуры до 650—700 °С со скоростью 0,2 град/с (с небольшим отклонением от линейности на краях диапазона). При данной температуре из чистого титана выделяется практически весь водород [9, 10]. После полной термической дегазации состав выделившегося газа оценивали масс-спектрометрическим методом. Выделившаяся газовая смесь — преимущественно водород со следами CO, $N_2$ и $CO_2$, количественно оценить содержание которых не представляется возможным.

Подробнее всего исследовали наиболее дефектный образец 1.

Так как полученная газовая смесь фактически состоит из водорода с незначительными примесями, с применением барометрического метода установлено молярное содержание водорода в исходном образце.

При известной исходной массе образца установлено относительное содержание в нем водорода, что соответствует 0,4 % мас. и хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

**Таблица 3**

| Образец | Содержание фазы, % мас. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | α | β | δ-TiH | γ-$TiH_2$ | ω-TiVH | $Al_3Ti_5O_2$ | $V_3TiO_5$ | $TiO_2$ | $Ti_6O$ |
| 1 | 81,0 | 2,5 | 7,5 | 8,5 | — | — | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| 2 | 97,7 | 0,3 | 1,5 | — | — | 0,1 | — | — | 0,4 |
| 3 | 0,5 | 96,5 | 0,5 | 2,0 | — | — | — | — | 0,5 |
| 4 | 92,3 | 4,2 | 0,3 | 1,5 | 0,9 | — | — | — | 0,6 |



hp820.indd 47 13.10.2020 13:27:07

Максимальное количество водорода зафиксировано в пробе металла, изготовленной из приповерхностного слоя дефектного участка толщиной 0,5 мм. В неповрежденных участках металла содержание водорода достигает 100 ppm (0,01 % мас.), что соответствует предельно допустимому содержанию водорода по ASTM B-381. Таким образом, можно утверждать, что водород сконцентрирован в узком приповерхностном слое металла поврежденных участков колес. На дефектных участках всех колес содержание водорода приблизительно одинаковое.

На ТДС-спектре образца 4 (**рис. 4**) явно различаются три пика в области температур 480, 560 и 620 °С, соответственно.

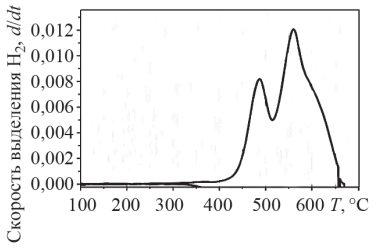


**Рис. 4. Зависимость скорости выделения водорода из образца 4 от температуры**

Полученная ТДС-кривая хорошо согласуется с результатами, полученными в работах по термическому разложению предельного гидрида титана [10,11]: разложение гидрида титана происходит в несколько этапов, начиная от предельного гидрида, проходя через переходную фазу $TiH_x$ и заканчивая чистыми α(Ti) и β(Ti). Таким образом, наблюдаемые пики соответствуют γ($TiH_2$), δ($TiH_x$) и выходу растворенного водорода из чистого титана. Конкретная последовательность фазовых трансформаций системы Ti—H зависит от скорости нагрева образца [10].

Фактическое содержание водорода в зонах разрушения колес превышает требования ASTM B-381 примерно в 30 раз.

При рабочих температурах компрессора насыщение водородом в газовой атмосфере обычно протекает медленно.

Однако разогрев деталей компрессора выше температуры компримируемого газа (вследствие конструктивных особенностей и факторов динамического нагружения при высоких частотах вращения вала) — возможная причина быстрого накопления растворенного водорода в деталях компрессора.

К сожалению, невозможно установить фактическую температуру деталей компрессора. Однако по данным [12] можно рассчитать предельную растворимость водорода в α-титане:

$$\lg C_{\mathrm{Hmax}\ \%\text{ат.}} = 2{,}6 - 1090/T.$$

Согласно этой формуле, при 100 °С равновесное содержание водорода в титане составляет 0,5 % ат. (0,01 % мас.), при 300 °С — 5 % ат. (0,1 % мас.). Увеличению растворимости водорода в титане способствует также и повышенное содержание рутения — изоморфного стабилизатора β-фазы [21]. При последующем охлаждении металла до комнатной температуры из α-фазы будет выделяться гидрид титана. Выделение гидридов приводит к образованию многочисленных разрывов, преимущественно на границе *газ — металл* или очень близко от нее, так как удельный объем гидрида титана на 13...17 % больше, чем удельный объем α-твердого раствора [4].

Также на увеличение интенсивности наводороживания металла повлияло высокое давление газов в компрессоре, так как наиболее повреждено колесо компрессора, контактировавшее с газом более высокой температуры и более высокого давления. При давлении более 0,034 МПа на поверхности титановых сплавов быстро образуется гидридная пленка [5]. В рассматриваемом случае давление газа превышало 2,2 МПа, что стало причиной быстрого образования гидридов в поверхностном слое.

## Выводы

На примере сплава Ti-6Al-4V установлено, что в условиях высокого давления газов и возможного перегрева металла насыщение водородом титанового сплава типа ВТ6 может достигать значительных величин (вблизи поверхности разрушения — до 0,4 % мас.).

Наводороживание титанового сплава приводит к образованию гидридных фаз и, как следствие, к растрескиванию металла. По результатам рентгенографического анализа подтверждено образование гидридных фаз двух типов: δ-TiH; γ-$TiH_2$.

Применение метода программируемой термодесорбции позволяет не только с высокой точностью определять количество поглощенного металлом водорода, но и фиксировать фазовые переходы при разложении гидрида титана.

### Список литературы


**1. Ильин А.А., Колачев. Б.А., Полькин И.С.** Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ. 2009. 520 с. **2. Колачев Б.А.** Водородная хрупкость металла. М.: Металлургия. 1985. 215 с. **3. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C.E., Boellinghaus T.** Hydrogen absorption and desorption in a duplexannealed Ti-6Al-4V alloy during exposure to different hydrogen-containing environment // Material Science and Engineering. 2006. V. 433. I. 1—2. P. 298—304. **4. ГОСТ 19807.** Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. **5. RMI** Titanium Company. Titanium alloy guide. RTI International Metals: Inc. Company, 2000. 44 p. **6. Металлография** титановых сплавов /под ред. Н.Ф. Аношкина, А.Ф. Белова, С.Г. Глазунова и др. М.: Металлургия. 1980. 464 с. **7.** https://gostbank.metaltorg.ru/catalog/1444/ **8. Дехтяр А.И., Ивасишин О.М., Ковалев Д.И. и др.** Особенности фазообразования при контролируемом гидрировании и дегидрировании титана разными методами // Металлофизика и новейшие технгии. 2014. Т. 36. № 9. С. 1153—1169. **9. Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P.** Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium // Abstract Journal of Alloys and Compounds. 2005. V. 404—406. P. 335—338. **10. Mingwang M., Li L., Lei W. et al.** Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates // International journal of hydrogen energy. 2015. V. 40. P. 8926—8934. **11. Mingwang M., Lei W., Binghua T. et al.** Kinetics of hydrogen desorption from titanium hydride under isothermal conditions // International journal of hydrogen energy. 2018. V. 43. P. 1577—1586. **12. Кудинова Н.Р., Полянский В.А., Полянский А.М., Яковлев Ю.А.** Определение энергий связи растворенного водорода на основе модели многокогальной диффузии в твердом теле // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2015. Т. 4 (230). С. 9—23.





hp820.indd 48 13.10.2020 13:27:07