

РАЗРАБОТКА АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ В КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

©2019 г. А.А. Хлыбов^{1,*}, Д.А. Рябов¹, С.Н. Пичков², Д.Н. Шишулин², Д.А. Захаров²

¹НГТУ им. Алексеева, Россия 603950 Нижний Новгород, ул. Минина, 24

²АО «ОКБМ Африкантов», Россия 603074 Нижний Новгород, Бурнаковский пр., 15

E-mail: *hlybov_52@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2018; после доработки 20.01.2019;
принята к публикации 01.02.2019

Представлены результаты акустических исследований наводороженных образцов из титановых сплавов ПТ-7М и ПТ-3В, направленных на установление корреляционных связей между акустическими параметрами и массовой долей водорода в образцах. Проведены соответствующие металлографические исследования, позволяющие описать характер структурных изменений при водородном насыщении, а также показан переход в охрупченное состояние исследуемых сплавов путем измерения микротвердости.

Ключевые слова: сплав ПТ-7М, наводороживание, теплообменные трубы, АЭУ, техническая диагностика, акустический метод.

DOI:10.1134/S013030821904002X

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы относятся к числу важнейших конструкционных материалов, широко применяемых в авиакосмической, химической, судостроительной, атомной, водородной энергетике и других наукоемких отраслях промышленности [1, 2]. Широкое распространение получили титановые сплавы ПТ-7М и ПТ-3В. В частности, титановые сплавы используются для изготовления теплообменного оборудования ядерных энергетических установок, особенностью эксплуатационных условий которых является контакт материалов с водородосодержащими средами [3, 4]. Взаимодействие водорода с титаном, а также с α - и псевдо- α -титановыми сплавами приводит к образованию достаточно хрупких гидридов (TiH_x) на основных плоскостях скольжения и двойникования, а также на границах зерен вследствие малой растворимости водорода в α -фазе при комнатной температуре. Результатом такого взаимодействия является увеличение объема до 15—21 %, которое приводит к появлению больших сжимающих напряжений, индуцированных в матрице, тем самым вызывая водородную хрупкость [5, 6, 7]. При содержании водорода больше критического проявление водородной хрупкости описывается резким снижением механических свойств (КСУ, δ , ψ) титанового сплава, то есть происходит уменьшение способности титана к деформации под действием эксплуатационных нагрузок, снижается длительная прочность [5, 6]. В наибольшей степени подвержены охрупчиванию α - и псевдо- α -сплавы, которые широко используются в теплообменном оборудовании ядерных энергетических установок [8], работающих в условиях повышенных температур и давлений.

В реакторных установках (РУ) атомных судов применяются два типа парогенераторов (ПГ) — ПГ-18Т и ПГ-28, при изготовлении которых используются титановые сплавы ПТ-3В и ПТ-7М [4, 8]. Межконтурная течь трубной системы парогенератора, представляющая собой один из основных видов отказа ПГ, приводит к ограничению мощности установки, ухудшению радиационной обстановки и требует значительных затрат на восстановление работоспособности. Среди особо значимых факторов, обуславливающих деградацию материалов таких труб, следует выделить рабочую температуру ~ 350 °С, высокое давление теплоносителя первого контура (~ 16 МПа) и воздействие активной среды (хлоро- и водородосодержащая вода).

По полученным в [4] данным можно сказать, что в первые 20—25 тыс. ч работы теплообменных труб происходит интенсивное поглощение титановым сплавом водорода со средней скоростью $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ %/ч. Максимальное количество поглощенного водорода может достигать 0,025 мас. %. При увеличении длительности воздействия водородосодержащей среды от 25 до 78 тыс. ч скорость наводороживания резко снижается и процесс стремится к насыщению. Максимальное содержание водорода за 78 тыс. ч эксплуатации не превышает $\sim 0,030$ мас. %.

По результатам исследования [8] были обнаружены области течи — узлы приварки питательных коллекторных труб. Анализ причин образования течи показал:

анализ распределения водорода и оценка локальной пластичности металла труб вблизи зоны

повреждения свидетельствуют о том, что основным фактором деградации материала в этой зоне является чрезмерное содержание водорода;

очаг зарождения сквозных трещин находился не на наружной, а на внутренней поверхности коллекторных труб;

причиной образования сетки трещин на внутренней поверхности коллекторной трубы являлось охрупчивание материала.

Мониторинг содержания водорода в узлах РУ из титановых сплавов ПТ-7М и ПТ-3В после различного времени эксплуатации был проведен ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» совместно с НИЦ «Курчатовский институт» и ОАО «Мурманское пароходство» [4], результаты отображены на рис. 1.

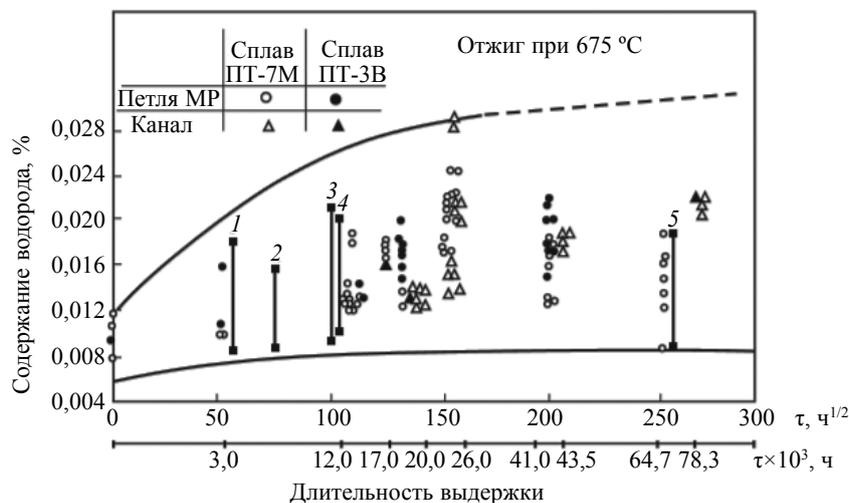


Рис. 1. Наводороживание сплавов ПТ-7М и ПТ-3В в водяной петле реактора МР и каналах атомных ледоколов «Ленин» ($17,0 \cdot 10^3$ ч), «Арктика» ($19,3$; $25,9$; $78,3 \cdot 10^3$ ч), «Сибирь» ($20,4$; $23,0$; $43,5 \cdot 10^3$ ч) и ПГ-28 а/л «Вайгач»: 1 — изделие 13Т; 2, 4 — изделие 14Т; 3 — изделие ХГЦЭН; 5 — ПГ-28 а/л «Вайгач» (образцы труб вне зоны разрушения).

Таким образом, своевременное обнаружение очагов охрупчивания, оценка степени их влияния на прочностные и эксплуатационные характеристики материалов являются актуальной задачей. Одно из направлений решения данной проблемы использование средств неразрушающего контроля. Поиск и разработка методов неразрушающего контроля для исследования конструкционных материалов, склонных к водородному охрупчиванию, является одной из важнейших задач для ядерной энергетики [9]. Разработка и освоение этих методов позволит отслеживать техническое состояние конструкций и оборудования, контактирующих с водородсодержащими средами, контролировать их соответствие механическим и прочностным параметрам и прогнозировать время их отказа и разрушения [10]. Одним из направлений решения проблемы контроля состояния титановых сплавов, подвергаемых воздействию водородосодержащей среды, является использование акустических методов.

Цель настоящей работы — разработка метода оперативной акустической оценки влияния степени наводороживания на поврежденность титановых теплообменных труб.

В качестве физической основы предложенного метода контроля выступает зависимость параметров распространения акустических волн в материале от физико-механических характеристик контролируемой среды, в частности, от степени наводороженности металла.

Структурно-чувствительными величинами являются такие характеристики, как скорость и затухание упругих волн [9, 10, 11]. Для многих практических задач использование этих характеристик представляет затруднение. В частности, для измерения скорости объемных (продольных, сдвиговых) волн требуются дополнительные измерения толщин образцов, но в большинстве практических случаев сделать это с высокой точностью не возможно: трубные образцы, большие размеры деталей. Поэтому в данной статье предлагается проводить измерение времени распространения упругих волн.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований были вырезаны образцы из верхней, средней и нижней частей теплообменной трубы первого контура парогенератора РУ, который эксплуатировался в течение

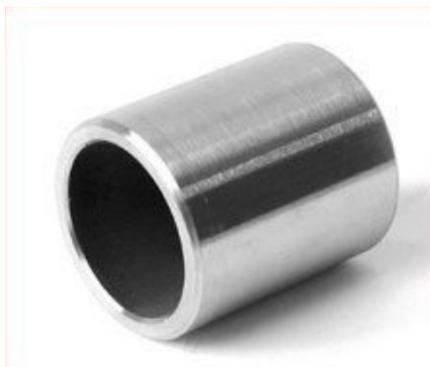


Рис. 2. Вид образцов из сплава ПТ-7М.

~ 100 000 ч. Материал образцов: титановый сплав ПТ-7М (рис. 2).

Они имели различные массовые доли водорода. Химический состав и механические свойства представлены в табл. 1. Также исследовали образцы из сплава ПТ-3В, предназначенные для градуировки спектральной аппаратуры, которые имели различные массовые доли водорода в составе ($0,0015 \pm 0,0005$, $0,005 \pm 0,001$, $0,016 \pm 0,002$). Наводораживание проводилось в лабораторных условиях.

На каждом образце в разных местах проводились замеры массовой доли водорода. Содержание водорода в них определяли на высокочувствительном газоанализаторе G8 Galileo

И методом расплавления в потоке несущего газа (высокоочищенный аргон). В местах замеров на поверхности образцов оставались прожоги диаметром ~ 2 мм. В точке проведения измерений содержания водорода проводили измерения времени распространения ультразвуковых импульсов.

Таблица 1

Химический состав и механические свойства сплавов ПТ-7М и ПТ-3В

Сплав	Содержание легирующих и примесных элементов, % (остальное — Ti)								Фазовый состав	Механические свойства		
	Al	Zr	V	C	Fe	Si	H ₂	O ₂		R _{p0,2} , МПа	R _m , МПа	δ, %
ПТ-7М	2,3	2,5	—	0,1	0,25	0,12	<0,006	0,15	α-фаза	450—600	500—650	22—30
ПТ-3В	—	20,0	—	<0,5	<0,2	0,1	<0,006	0,15	α-фаза + 3,5 % β-фазы	560—590	725—880	10—11

Для измерения времени распространения ультразвуковых импульсов использовался акустический измерительно-вычислительный комплекс (ИВК) «АСТРОН» [12], обеспечивающий измерение времени распространения упругих импульсов с точностью до 10^{-9} с. ИВК «АСТРОН» работает как в совмещенном режиме (работа с одним датчиком), так и в раздельно-совмещенном (прием и излучение упругих волн осуществляется по разным каналам). Для измерения использовались поперечные, продольные волны и волны Рэлея на частоте 5 МГц.

По измеренным временам распространения импульсов объемных волн рассчитывался акустический параметр **D** [13] для каждой точки контроля массовой доли водорода по формуле:

$$D = \frac{\tau_l^{\parallel} + \tau_l^{\perp}}{\tau_l}, \quad (1)$$

где τ_l^{\parallel} , нс — задержка (время распространения) импульса поперечной волны, направление поляризации вдоль оси образца; τ_l^{\perp} , нс — задержка (время распространения) импульса поперечной волны, направление поляризации перпендикулярно оси образца; τ_l , нс — задержка (время распространения) импульса продольной волны.

Использование параметра **D** в таком виде позволяет исключить из исследований толщину контролируемого материала, что является особенно актуальным при проведении измерений на реальных конструкциях, в частности, трубках теплообменников, где измерение толщины невозможно.

Образцы для металлографического анализа изготавливали по стандартной методике: подвергали тонкой шлифовке на шлифовальных кругах различной зернистости и окончательной полировке на войлоке. После окончания процесса полировки поверхность шлифа травили в стандартном растворе: 3 мл плавиковой кислоты (HF) + 6 мл азотной кислоты (HNO₃) + 140 мл дистиллированной воды.

Металлографические исследования проводили с применением оптической микроскопии (универсальный оптический микроскоп «Keyence VHX-1000»).

Для определения микротвердости наводороженных слоев и анализа зоны образования гидридов использовали микротвердомер ПМТ-3М при нагрузке 0,1 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенной работы была установлена связь между параметрами ультразвуковых волн и массовой долей водорода в образцах.

Результаты применения рэлеевских волн для контроля наводороженного состояния сплава ПТ-3В показаны на рис. 3.

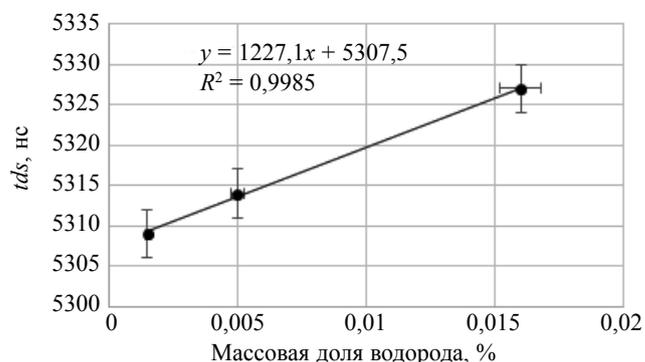


Рис. 3. Зависимость времени распространения рэлеевских волн от массовой доли водорода, сплав ПТ-3В.

Описанная на рис. 3 зависимость характеризует чувствительность распространяющейся в титановом сплаве поверхностной волны к изменению степени наводороживания. Повышение уровня структурных несовершенств в виде примесных атомов водорода, закрепленных на структурных дефектах и образовавшихся по границам зерен гидридов (TiH_x), приводит к снижению скорости распространения (увеличение времени распространения) акустического импульса в исследуемых поверхностных слоях. Изменение времени распространения такого типа упругих волн в сплаве ПТ-3В после водородного воздействия свидетельствует о возможности их применения для оценки и прогнозирования ресурса изготовленных из титановых сплавов узлов.

Результаты определения значений акустического параметра **D** и величин микротвердости на подвергнутых водородному воздействию образцах из сплава ПТ-3В приведены на рис. 4.

Полученная зависимость показывает, что внедрение водорода и образование гидридов в структуре сплава ПТ-3В приводит к заметному повышению микротвердости изучаемого материала, что, главным образом, связано с увеличением сжимающих напряжений в структуре по мере роста количества гидридной составляющей структуры. Комплекс исследований сплава продольными и поперечными волнами показывает чувствительность данного типа волн к негативным структур-

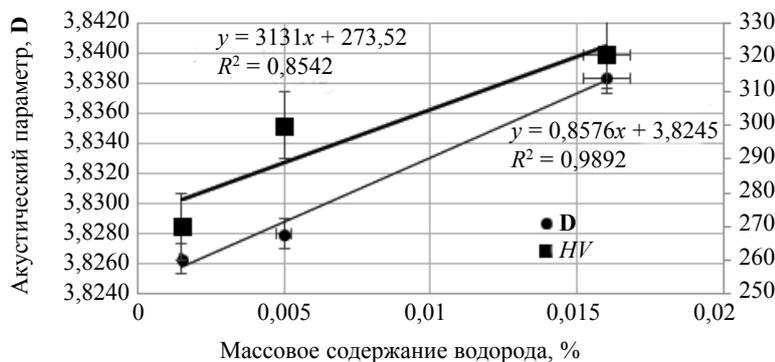


Рис. 4. Зависимость значений акустического параметра (**D**) и микротвердости наводороженных образцов от массовой доли водорода в составе сплава ПТ-3В.

ным преобразованиям, вызванным водородным насыщением. Результаты (см. рис. 4) доказывают, что выбранный в роли диагностического параметра акустический параметр **D** является достаточно информативным и может быть использован при диагностике состояния наводороженных изделий из титановых сплавов.

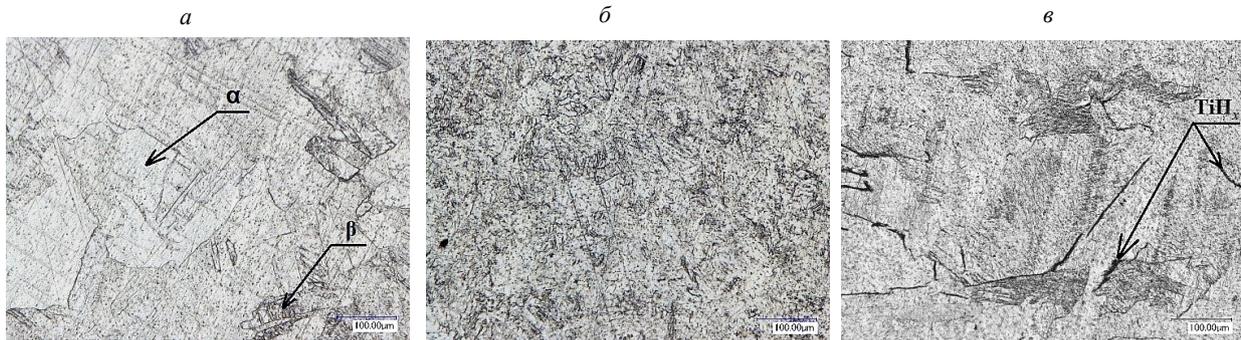


Рис. 5. Микроструктуры наводороженных образцов из сплава ПТ-3В, $\times 500$:
 а — 0,0015 % H_2 ; б — 0,005 % H_2 ; в — 0,016 % H_2 .

Изменения структурного состояния сплава ПТ-3В после насыщения водородом показаны на рис. 5.

Результаты микроструктурного анализа наводороженных образцов из сплава ПТ-3В показывают наличие полиэдрической структуры без явных выделений вторичных фаз в образце с малым содержанием водорода (рис. 5а). Дальнейшее насыщение водородом ($\sim 0,005$ мас. %) приводит к появлению в структуре гидридов титана (TiH_x), выделившихся вдоль определенных кристаллических направлений. При увеличении содержания водорода до 0,020 мас. % гидриды титана в виде грубых выделений пластинчатой формы (рис. 5в) образуют сплошную сетку по границам зерен и возникают в теле зерна.

Схожее поведение структуры α - и псевдо- α -титановых сплавов после наводороживания описано в работах авторов [2, 5, 6]. Характерной особенностью такой структуры при содержании водорода более 0,01 мас. % является резкое падение значения ударной вязкости по причине интенсивного роста количества пластинчатых выделений гидридов титана [6].

Были проведены исследования на образцах из титанового сплава ПТ-7М, вырезанных непосредственно из трубок теплообменника. Зависимость акустического параметра **D** от массовой доли водорода в материале исследованных образцов представлена на рис. 6.

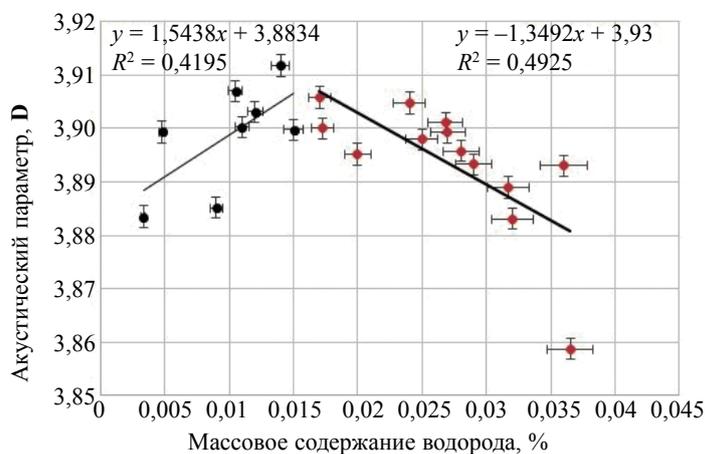


Рис. 6. Зависимость акустического параметра от массовой доли водорода для пяти исследованных образцов.

Как можно заметить из рис. 6, зависимость используемого акустического параметра от степени наводороживания является двухстадийной. Эти результаты совпадают с результатами других авторов [10]. Значительный разброс данных показывает, что уровень наводороживания по поверхности

металла распределен неравномерно, сильно изменяется на малых расстояниях. Это и приводит к значительному разбросу данных.

Для более точного установления корреляционных связей была проведена серия экспериментов по измененной схеме. Замеры массовой доли водорода провели после акустических измерений параметра **D** (места замеров отмечены маркером). Результаты этой серии экспериментов представлены на рис. 7.

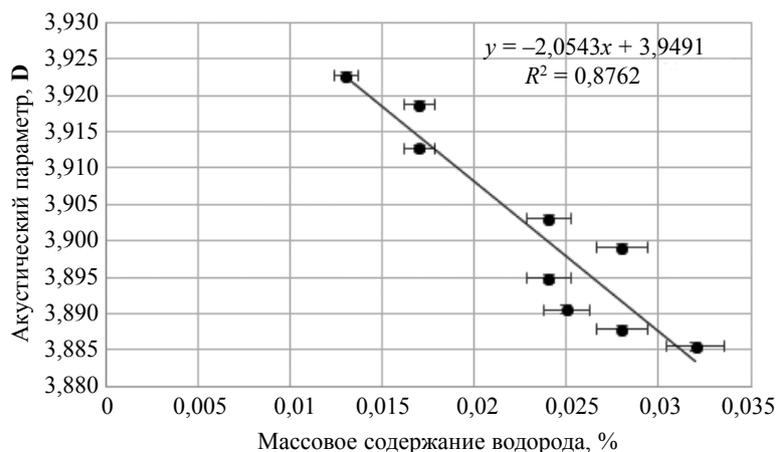


Рис. 7. Зависимость акустического параметра от массовой доли водорода (вторая серия экспериментов).

Из вышеприведенных графиков видно, что с увеличением концентрации водорода в образцах из сплавов ПТ-3В и ПТ-7М в диапазоне концентраций от 0 до ~ 0,015 мас. % скорость акустических волн уменьшается, что приводит к росту значений акустического параметра **D**. Это можно объяснить тем, что при таком незначительном содержании водорода в образцах из α -титановых сплавов водород скапливается на дефектах, при этом взаимодействуя с вакансиями, дислокациями и заполняя пустоты кристаллической решетки. По результатам замеров скоростей акустических волн можно говорить об ухудшении упругих свойств исследуемых сплавов.

С ростом концентрации водорода (см. рис. 6, 7) в образцах из сплава ПТ-7М в диапазоне концентраций от 0,015 до 0,035 мас. % время распространения упругих волн уменьшается, возрастает скорость волны. При увеличении содержания водорода в исследуемых образцах наблюдается рост внутренних напряжений, рост модуля упругости и уменьшение пластичности, что является следствием увеличения содержания гидрида в материале образцов.

По литературным данным [5, 6, 10] процесс образования гидридной фазы начинается сразу при превышении предела растворимости водорода в металле. Таким образом, можно утверждать, что начало снижения значений акустического параметра **D** сигнализирует о начале интенсивного роста гидридной фазы в исследуемых образцах.

ВЫВОДЫ

1. Получены корреляционные зависимости акустического параметра **D** от массовой доли содержания водорода в сплаве ПТ-7М, что позволяет проводить техническую диагностику степени поврежденности материала особо ответственных узлов.

2. Выявлено, что влияние водорода на упругие свойства сплавов ПТ-7М и ПТ-3В носит двухстадийный характер. При этом первая стадия насыщения α -титановых сплавов до концентраций по водороду ~ 0,015 мас. % приводит к повышению акустического параметра, связанного со снижением упругих свойств исследуемых материалов при закреплении водорода на дефектах структуры и растворении в кристаллической решетке, а вторая — к снижению значений контролируемого акустического параметра **D** за счет интенсивного образования и роста гидридов TiH_x , в результате чего наблюдаются повышение упругих свойств и рост значений скорости распространения акустических волн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ночовная Н.А. Перспективы и проблемы применения титановых сплавов / Авиационные материалы и технологии / Науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. Вып. «Перспективы развития и применения титановых сплавов для самолетов, ракет, двигателей и судов». С. 4—8.

2. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2007. № 3. С. 10—26.
3. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / Справочник. М.: ВИЛС — МАТИ, 2009. 520 с.
4. Ушков С.С., Кожевников О.А. Опыт применения и значение титановых сплавов для развития атомной энергетики России // Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 172—187.
5. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985. 216 с.
6. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. М.: Metallurgy, 1962. 246 с.
7. Мюллер В. Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973. 281 с.
8. Бахметьев А.М., Сандлер Н.Г., Былов И.А., Бакланов А.В., Кашка М.М., Филимошкин С.В. Анализ возможных причин и механизмов отказов трубных систем парогенераторов атомных судов // Арктика: экология и экономика. 2013. № 3 (11). С. 97—101.
9. Gomes P.M., Domizzi G., Lopez Pumagera M.I., Ruzzante J.E. Characterization of hydrogen concentration in Zircaloy-4 using ultrasonic techniques // J. of Nuclear Mater. 2006. V. 353. P. 167—176.
10. Гаранин Г.В., Лидер А.А., Ларионов В.В., Кренинг М.Х. Метод ультразвукового определения водорода в материалах и изделиях на основе титана // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 157—158.
11. Ryabov D.A., Khlybov A.A. Determination of Residual Stresses in the Products with Floating / In 15th International School-Conference «New materials — Materials of innovative energy: development, characterization methods and application», KnE Materials Science. 2017. P. 209—220.
12. Хлыбов А.А., Васильев В.Г., Углов А.Л. Определение физико-механических характеристик образцов, подвергаемых радиационному облучению // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 73. № 12. С. 46—49.
13. Углов А.Л., Хлыбов А.А., Пичков С.Н., Шишулин Д.Н. Акустический метод оценки поврежденности аустенитной стали при термомпульсациях // Дефектоскопия. 2016. № 2. С. 3—10.