

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА КАНТОРА**

А.С. НИФОНТОВ^{1,2}, М.Ю. ПАНЧЕНКО², Е.Г. АСТАФУРОВА²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: asn42@tpu.ru

В 1875 году в работе В. Джонсона [1] был впервые описан эффект индуцируемой водородом хрупкости металлов, что послужило отправной точкой в исследовании данного явления и поисков борьбы с ним. На данный момент известно, что данному эффекту в разной степени подвержены все металлы, используемые как в нефтегазоперерабатывающей, так и в нефтегазодобывающей отраслях промышленности [2,3]. Также эта проблема остается актуальной для активно развивающейся водородной энергетики. Поэтому существует потребность в новых материалах, которые будут демонстрировать либо незначительное снижение механических свойств или его отсутствие при эксплуатации в среде водорода. В настоящее время активно ведутся исследования водородного охрупчивания (ВО) высокоэнтропийных сплавов. Было показано, что сплав CoCrFeMnNi (сплав Кантора, ВЭС) с ГЦК структурой менее подвержен негативному воздействию водорода, чем аустенитные стали, которые считаются наиболее устойчивыми к ВО среди сталей различных классов [4]. Значительную роль в сопротивлении негативному воздействию водорода оказывает микроструктура [2-4]. Поэтому необходимы комплексные исследования закономерностей водородного охрупчивания перспективного сплава Кантора в водородосодержащих средах. Цель данной работы – установить влияние микроструктуры на закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного сплава Кантора.

В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора с ГЦК кристаллической решёткой. Химический состав исследуемого сплава: 19,8Fe-19,5Mn-18,6Cr-21,0Ni-21,1Co (масс. %). Материал выплавляли в вакуумной индукционной печи. Для получения гомогенного твердого раствора была проведена термомеханическая обработка, включающая отжиг при температуре 1200 °С в течение 2 часов с последующей закалкой в воду и прокатку с осадкой 75 %. После прокатки для получения различной микроструктуры были проведены следующие обработки: 1 – отжиг при 1200 °С в течение 2 ч с последующей закалкой в воду для формирования крупного аустенитного зерна (К-ВЭС), 2 – после отжига (1200 °С, 2 ч) для выделения вторичных фаз проводили старение при температуре 900 °С в течение 1 ч (С-ВЭС), 3 – для формирования мелкокристаллической структуры прокатанные образцы отжигали при T=950 °С в течение 1 ч с последующей закалкой в воду (М-ВЭС). Наводороживание образцов проведено электролитическим методом при плотности тока $j_H=10$ мА/см² в течение 50 ч при комнатной температуре в 3%-водном растворе NaCl (с добавлением 3 г/л NH₄SCN). Поверхности разрушения образцов были изучены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскоп LEO EVO 50, Zeiss). Исследование микроструктуры проводили с помощью металлографического (оптического) микроскопа (ОМ, микроскоп Altami MET 1С) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, микроскоп JEOL JEM 2110). Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН 7 (Буревестник) с использованием Co K α излучения. Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили на установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария) при начальной скорости деформации 5×10^4 с⁻¹ при комнатной температуре.

После отжига исследуемые образцы К-ВЭС и С-ВЭС характеризуются близким средним размером зерна – 215 мкм. Средний размер зерна для М-ВЭС образцов составляет 25 ± 10 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что независимо от режима термической обработки на

рентгенограммах, полученных для К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС образцов, наблюдаются пики только от аустенитной ГЦК фазы. Однако с помощью ПЭМ-анализа в С-ВЭС образцах по границам зерен были выявлены частицы интерметаллидной σ -фазы пластинчатой формы. Результаты ЭДС анализа σ -фазы в С-ВЭС образцах свидетельствуют о том, что частицы обогащены по хрому.

Таблица 1 – Механические свойства образцов К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС до и после наводороживания (+Н)

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	K_H , %
К-ВЭС	180±15	520±6	66±2	27
К-ВЭС+Н	205±11	470±4	47±3	
С-ВЭС	170±10	475±8	65±3	12
С-ВЭС+Н	215±6	525±5	57±4	
М-ВЭС	210±10	555±5	62±5	13
М-ВЭС+Н	215±9	525±6	54±1	

В таблице 1 представлены механические свойства исследуемых образцов после испытаний на одноосное статическое растяжение: удлинение до разрушения - δ , предел текучести - $\sigma_{0,2}$ и предел прочности - σ_B . С уменьшением размера зерна в исходных образцах до наводороживания повышаются предел прочности и предел текучести. Независимо от этого, после наводороживания во всех образцах наблюдается увеличение предела текучести $\sigma_{0,2}$ и снижение удлинения до разрушения δ . Вызванное водородом увеличение предела текучести $\Delta\sigma_{0,2}^H$ связано с твердорастворным упрочнением атомами водорода. При этом разница в величине твердорастворного упрочнения может косвенно указывать на разное распределение водорода в крупнокристаллических и мелкокристаллических образцах в процессе насыщения. Для обоих состояний был рассчитан коэффициент водородного охрупчивания, который характеризует потерю пластичности, вызванную водородом:

$$K_H = \left[\frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \right] \times 100\%,$$

где δ_0 и δ_H – полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов. Данные в таблице 1 показывают, что K_H для образцов С-ВЭС и М-ВЭС ниже, чем для К-ВЭС состояния. То есть, образцы с меньшим размером зерна более устойчивы к ВО.

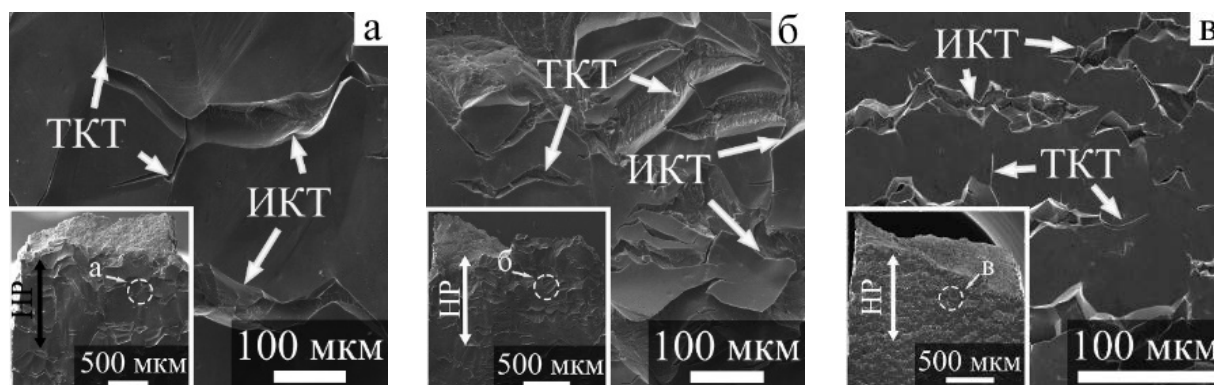


а – К-ВЭС, б – С-ВЭС, в – М-ВЭС

Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности разрушения наводороженных образцов после испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре

До насыщения водородом образцы в обоих состояниях разрушались вязко транскристаллитно с формированием ямочного излома на поверхностях разрушения. Насыщение водородом приводит к появлению хрупкого слоя на поверхности исследуемых образцов. В всех состояниях наводороженный слой разрушается хрупко, преимущественно

интеркристаллитно, однако на поверхности разрушения также присутствуют транскристаллитные фасетки, рисунок 1. Уменьшение размера зерна и выделение частиц σ -фазы по границам зерен не влияют на механизм разрушения хрупкого наводороженного слоя, но изменяют его толщину: в крупнокристаллических образцах она составляет $D_H^{K-BЭС} = 69,7 \pm 20,7$ мкм, а в состаренных и мелкокристаллических образцах толщина слоя была значительно меньше: $D_H^{C-BЭС} = 28,0 \pm 7,0$ мкм, $D_H^{M-BЭС} = 21,5 \pm 5,0$ мкм. Формирование более тонких индуцированных водородом хрупких слоев в образцах С-ВЭС и М-ВЭС коррелирует с данными, полученными при исследовании механических свойств. Уменьшение толщины хрупкого индуцированного водородом слоя в образцах М-ВЭС по сравнению с К-ВЭС может быть связано с увеличением объемной плотности границ зерен, которые являются эффективными ловушками для водорода. Была проведена оценка плотности интеркристаллитных и транскристаллитных трещин на боковых поверхностях разрушенных наводороженных образцов, таблица 2. Для образцов К-ВЭС характерно преимущественно интеркристаллитное растрескивание с небольшой долей транскристаллитных трещин, рисунок 2 а. В состаренных образцах значительно увеличивается доля транскристаллитных трещин, что согласуется с результатами механических испытаний и свидетельствует о возможном большем накоплении водорода в теле зерен, по сравнению с образцами К-ВЭС и М-ВЭС, рисунок 2 б. В однофазных образцах М-ВЭС наблюдается преимущественно интеркристаллитное растрескивание боковой поверхности образцов, рисунок 2 в, таблица 2.



а – К-ВЭС, б – С-ВЭС, в – М-ВЭС

Рисунок 2 – РЭМ-изображения боковых поверхностей наводороженных образцов после испытаний на одноосное растяжение до разрушения; НР – направление растяжения, ТКТ – транскристаллитные трещины, ИКТ – интеркристаллитные трещины

Таблица 2 – Плотность транскристаллитных ($\rho^{ТКТ}$) и интеркристаллитных ($\rho^{ИКТ}$) трещин в разрушенных образцах К-ВЭС, С-ВЭС и М-ВЭС

Образец	$\rho^{ТКТ}$, мкм ⁻²	$\rho^{ИКТ}$, мкм ⁻²
К-ВЭС	0,0018	0,0096
С-ВЭС	0,0137	0,0061
М-ВЭС	0,0012	0,0091

Независимо от фазового состава и размера зерна исследуемых образцов, насыщение водородом приводит к уменьшению их пластичности. Однако уменьшение размера зерна и выделение зернограничной σ -фазы приводит к повышению устойчивости к водородному охрупчиванию многокомпонентного сплава Кантора.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00261). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» (ИФПМ СО РАН, Томск).

Список литературы

1. Johnson W.H. / On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids // Proc R Soc Lond. 1874. Vol. 23. P. 168–179. Proc. Royal Soc. Lon., 23 (1875), 168 p.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах / А.В. Шрейдер. – Москва: Знание, 1979. – 64 с.
3. Карпенко Г.В. Влияние водорода на структуру и свойства стали / Г.В. Карпенко, Р.И. Крипякевич. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 198 с.
4. Zhao Y., Lee D.-H, Seok M.-Y., et.al, Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement // Scripta Mater. - 2017. – V. 135. – P. 54-58.

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ ДОБАВОК Al_3Ti НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al-Sn

В.Е. ЦАК¹, А.Л. СКОРЕНЦЕВ^{1,2}, Н.М. РУСИН²

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: vep113377@mail.ru

Введение. Алюминиевые сплавы Al-Sn применяются в качестве антифрикционных самосмазывающихся материалов [1] и в ряде случаев могут быть использованы для замены подшипников скольжения из дорогой бронзы. Для этого необходимо повысить несущую способность сплавов, не ухудшая при этом пластических свойств олова. С указанной целью сплавы получают спеканием, позволяющим сохранить устойчивый матричный каркас в сплавах, содержащих олова до 40 вес. % (≈ 20 об. %) [2]. С целью дополнительного упрочнения сплавов Al-Sn с большим содержанием мягкой фазы в них можно ввести хорошо смачиваемые, но не реагирующие с оловом твердые частицы типа алюминидов переходных металлов, которые не растворяются в олове и не ухудшают его смазочных свойств. Так, в работе [3] было установлено, что алюминиды могут быть не только введены в спекаемую смесь в виде твердых частиц, но и синтезированы непосредственно в процессе спекания брикетов из смеси порошков элементарных порошков.

Предварительные исследования показали, что при спекании порошковой смеси состава Al-6Ti-39Sn соединений титана с оловом обнаружено не было, и объемное содержание олова в полученных образцах было близким к оптимальному (≈ 20 об. %). При этом на месте исходных частиц титана образуется интерметаллид Al_3Ti . Однако исследования фазового состава таких композитов показали, что значительный объем непрореагировавшего титана сохраняется в центральных областях исходных Ti частиц. Указанные области не исчезают за разумное время спекания даже при расплавлении алюминия. При образовании Al_3Ti на один атом титана приходится 3 атома алюминия, то есть объем готовых частиц алюминидов почти в 4 раза превышает объем исходного титана. В силу этого, распределение частиц Al_3Ti по объему спеченных алюмоматричных образцов оказывается неравномерным, они сконцентрированы в областях, прежде занимаемых порошинками титана.

С учетом вышесказанного, **целью данной работы** было исследование структуры и механических свойств спеченных композитов Al-Sn-Ti, твердые частицы фазы Al_3Ti в составе которых не синтезированы в процессе спекания порошковых прессовок, а были введены в состав в виде готовых мелких частиц.

Материалы и методика эксперимента. Получение алюминидов Al_3Ti осуществляли путем спекания брикетов из смеси порошков алюминия марки АСД-4 и титана марки ПТОМ-1. Стехиометрический состав порошковой смеси соответствовал соотношению Al_3Ti .