

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ σ -ФАЗЫ НА ХАРАКТЕР ИЗЛОМА ХРУПКОЙ ВОДОРОДОИНДУЦИРУЕМОЙ ЗОНЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА КАНТОРА

А.С. НИФОНТОВ^{1,2}

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: asn42@tpu.ru

Конструкционные металлические материалы, которые используются в различных отраслях промышленности: энергетике, авиации и транспорте, подвержены негативному влиянию водорода – водородному охрупчиванию (ВО) [1, 2]. Также ущерб от данного эффекта несут металлоконструкции, используемые в относительно новом секторе промышленности – водородной энергетике, тем самым замедляя развитие технологии. Самой важной проблемой этой отрасли является – нахождение путей создания инфраструктуры для безопасного хранения и транспортировки водорода. Поэтому поиск новых или модификация уже существующих материалов конструкционного и функционального назначения, которые будут использоваться при эксплуатации в водородосодержащих средах, является важной задачей для материаловедения. В качестве материалов для создания контейнеров и/или ответственных узлов конструкций в водородной энергетике используются наиболее устойчивые к ВО аустенитные нержавеющие стали (АНС) [3, 4]. При этом Джао Ю. с соавторами [5-6] показали, что разработанные в 2004 году высокоэнтропийные многокомпонентные сплавы (ВЭС) с ГЦК (ГЦК – гранецентрированная кубическая) кристаллической решеткой в ряде случаев демонстрируют большую устойчивость к ВО, чем АНС. В частности, наиболее популярный среди ВЭСов сплав Кантора (CoCrFeMnNi) помимо устойчивости к ВО обладает высокими коррозионными свойствами, превосходной пластичностью при комнатной и криогенных температурах [7, 8].

Известно, что микроструктура является одним из ключевых параметров, который оказывает влияние на склонность материала к ВО. Одним из используемых методов повышения устойчивости к индуцированному водородом хрупкому разрушению в традиционных сплавах является измельчение зёрненной структуры, он основан на формировании высокой плотности границ зерен – ловушек для водорода [3, 4, 6, 8-11]. Однако нужно принимать во внимание, что такими ловушками могут выступать не только границы зерен, но и межфазные границы, формирующиеся в процессе старения сплавов. Такой подход, основанный на выделении дисперсных фаз для формирования в аустенитной структуре дополнительных границ раздела «частица/матрица», еще не изучен в полной мере для многокомпонентных систем, хотя в ряде случаев дисперсионное твердение способствовало увеличению устойчивости сталей к водородной хрупкости [8-11]. Сплав Кантора при изотермических отжигах в диапазоне температур от 727 К до 1273 К и времени обработки от 1 часа до 50 склонен к формированию зернограничной σ -фазы [12]. Характер взаимодействия водорода с частицами может быть различным [2,3], но для сплава Кантора этот вопрос ранее не был изучен.

В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора (ВЭС) с ГЦК кристаллической решёткой. Химический состав исследуемого сплава: 19,8Fe-19,5Mn-18,6Cr-21,0Ni-21,1Co (масс. %). Материал (заготовки весом 2 кг) выплавляли в вакуумной индукционной печи, расплавленный металл разливали в среде аргона в плоскую изложницу. Далее была проведена термомеханическая обработка (ТМО), общая для всех образцов данного сплава: отжиг при температуре 1473 К в течение 2 часов с последующей закалкой в воду, прокатка с обжатием до 80 %. После прокатки для получения различной микроструктуры были проведены следующие обработки: 1 – отжиг при $T = 1473$ К в течение 2 часов с последующей закалкой в воду для формирования крупного аустенитного зерна (далее по тексту такие образцы обозначены как ВЭС), 2 – для выделения вторичных фаз после отжига на крупное зерно по режиму 1 образцы подвергали старению при температуре 1173 К в

течение 1 часа для формирования зернограницной σ -фазы (σ -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 $Co\ K\alpha$ излучения. Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили с использованием плоских образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 12.0×2.7×1.5 (мм) на электромеханической установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария). Деформацию осуществляли при комнатной температуре ($T = 297$ К) и начальной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4}$ с⁻¹.

Средний размер зерна для обоих типов образцов одинаков ($d = 215 \pm 77$ мкм), то есть отжиг при температуре 1173К не сопровождается ростом зерна. Анализ микроструктуры подтвердил формирование частиц σ -фазы в образцах σ -ВЭС: на металлографических изображениях наблюдали повышенную травимость границ зерен. ПЭМ-анализ микроструктуры напрямую подтвердил формирование зернограницных фаз в этих образцах, на снимках отчетливо видны выделившиеся на межзеренных границах частицы интерметаллидной σ -фазы, что согласуется с данными работы [12]. Данные частицы имеют пластинчатую форму с размерами пластин 150 ± 25 нм в ширину и 740 ± 170 нм в длину, в теле зерен частиц обнаружено не было. Результаты энергодисперсионного (ЭДС) анализа σ -фазы в σ -ВЭС образцах свидетельствуют о том, что частицы обогащены по хрому. В результате старения происходит полное смачивание границ зерен интерметаллидной σ -фазы, то есть в результате старения каждая граница зерна трансформируется в две межфазные границы границы «аустенит/ σ -фаза».

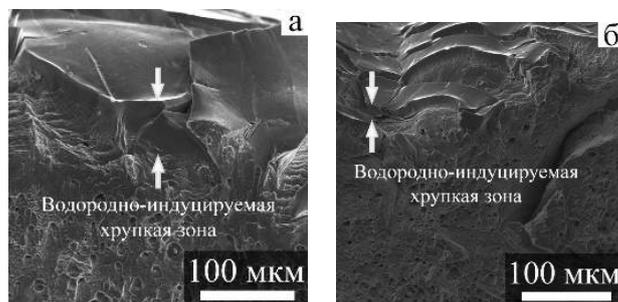


Рисунок 1. РЭМ-изображения поверхностей разрушения наводороженных образцов после растяжения: а) ВЭС; б) σ -ВЭС; Режим деформирования: $T=297$ К, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4}$ с⁻¹

На рисунке 1 а, б приведены РЭМ-изображения поверхностей разрушения ВЭС и σ -ВЭС образцов после наводороживания и испытаний на одноосное растяжение. Центральная часть всех образцов разрушается аналогично образцам без насыщения водородом – транскристаллитно вязко с образованием ямочного излома на поверхностях разрушения, но в σ -ВЭС образцах также формируются вторичные интеркристаллитные трещины. Независимо от структурно-фазового состояния сплава поверхностный насыщенный водородом слой разрушается хрупко. Выделение частиц σ -фазы по границам зерен значительно влияет на микромеханизм разрушения хрупкого наводороженного слоя (увеличивает долю транскристаллитного излома) и толщину водородно-индуцируемой хрупкой зоны в образцах ВЭС: $L = 70 \pm 21$ мкм для ВЭС образцов значительно больше, чем для образцов σ -ВЭС ($L = 28 \pm 7$ мкм)

В σ -ВЭС образцах также формируются вторичные интеркристаллитные трещины. В образцах σ -ВЭС с частицами σ -фазы по границам зерен, хрупкий наводороженный слой разрушается как транскристаллитно, так и интеркристаллитно, однако в отличие от образцов ВЭС

интеркристаллитные фасетки не гладкие, а покрыты ямками небольшой глубины, что указывает на распространение трещин в хрупкой зоне по межфазным границам « σ -фаза/матрица». Важно отметить появление элементов интеркристаллитного излома в центральной части образцов σ -ВЭС, которые очевидно соответствуют росту вторичных трещин вдоль межфазных границ. Такие вторичные трещины не формировались в образцах σ -ВЭС, деформированных без насыщения водородом (разрушаются транскристаллитно вязко с образованием многочисленных ямок излома на поверхностях разрушения), то есть их появление напрямую связано с диффузией водорода в образце в процессе пластической деформации. То есть в отличие от наводороженных образцов ВЭС, в которых в хрупкой зоне разрушение происходит преимущественно вдоль границ зерен и влияние водорода не отмечено в центральной части образцов, в σ -ВЭС образцах водородно-индуцируемые эффекты охрупчивания распространяются на всю толщину образца, а поверхностная хрупкая зона разрушается по смешанному типу: интеркристаллитно хрупко с образованием ямок на поверхностях разрушения и транскристаллитно хрупко по механизму квазискола.

В работе установлено влияние электролитического наводороживания на механизм разрушения многокомпонентного сплава Кантора CoCrFeMnNi с разной микроструктурой. Показано, что формирование частиц зернограничной σ -фазы, и как следствие создание дополнительных границ раздела «частица/матрица», способствует повышению устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию с точки зрения макромеханического поведения.

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. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах / А.В. Шрейдер. – М.: Знание, 1979. – 64 с.
3. Bhadeshia H.K. D. H. / ISIJ International. – 2016. – V. 56, No. 1. – P. 24–36. – DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430
4. Nagumo M. / Singapore: Springer. – 2023. – 311 p. – DOI: <https://doi.org/10.1007/978-981-99-0992-6>
5. Zhao Y., Lee D.-H., Seok M.-Y., et al. // Scripta Mater. – 2017. – V. 135. – P. 54–58. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.029
6. Zhao Y., Park J.-M., Lee D.-H., et al. // Scripta Mater. – 2019. – V. 168. – P. 76–80. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.04.025
7. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 375. – P. 213–218. – DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257
8. Miracle D.B., Senkov O.N. // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448–511. – DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081
9. Li X., Ma X., Zhang J. et al. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) – 2020. – V. 33, – P. 759–773. – DOI: 10.1007/s40195-020-01039-7
10. Li X., Yin J., Zhang J. et al. // Journal of Materials Science & Technology – 2022 – V. 122. – P. 20–32. – DOI: 10.1016/j.jmst.2022.01.008.
11. Astafurova, E.G., Melnikov. et al. // Phys. Mesomech. – 2019 – V. 22 – No. 4 – P. 313–326. – DOI: 10.1134/S1029959919040076
12. Kovalev, D.Y., Rogachev, A.S., Kochetov, N.A. et al. // Физика Металлов и Металловедение. – 2022 – V. 123, – P. 1232–1241. – DOI: 10.31857/S0015323022600794