Влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания многокомпонентного сплава (FeCrNiMnCo)₉₉N₁

© 2024

Гуртова Дарья Юрьевна^{*1}, студент

Панченко Марина Юрьевна^{2,3}, младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах Мельников Евгений Васильевич^{2,4}, младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах Астапов Денис Олегович^{1,5}, студент

Астафурова Елена Геннадьевна^{2,6}, доктор физико-математических наук,

заведующий лабораторией физики иерархических структур в металлах и сплавах

1 Томский государственный университет, Томск (Россия)

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, Томск (Россия)

*E-mail: dasha_gurtova@mail.ru

³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-0236-2227</u> ⁴ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-8238-6055</u> ⁵ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-1277-4180</u> ⁶ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-1995-4205</u>

Поступила в редакцию 26.06.2023

Принята к публикации 05.02.2024

Аннотация: Проблема водородного охрупчивания остается актуальной во многих сферах, поэтому повышенный интерес среди исследователей вызывает сплав FeCrNiMnCo (сплав Кантора) как один из наименее подверженных негативному воздействию водорода материалов. Тем не менее малоизученным остается вопрос о влиянии параметров микроструктуры на закономерности водородного охрупчивания сплава Кантора и многокомпонентных сплавов системы FeCrNiMnCo в целом. В работе изучено влияние размера зерна на склонность высокоэнтропийного сплава Кантора, легированного азотом, к водородной хрупкости. Для этого с помощью термомеханических обработок в сплаве (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ были сформированы состояния с разным размером зерен (43 ± 21 , 120 ± 57 и 221 ± 97 мкм). Экспериментально установлено, что измельчение зерна приводит к увеличению прочностных свойств исследуемого сплава и способствует повышению устойчивости к эффектам водородной хрупкости: в образцах с наименьшим из представленных размером зерна водородно-индуцируемое снижение пластичности меньше, чем в образцах с наибольшим размером зерна. Уменьшение размера зерна вызывает также снижение длины хрупкой зоны, выявляемой на поверхностях разрушения образцов после растяжения. Это вызвано снижением диффузии водорода в процессе насыщения и уменьшением транспорта атомов водорода с подвижными дислокациями в процессе пластической деформации за счет уменьшения размера зерна.

Ключевые слова: водородное охрупчивание; многокомпонентные сплавы; высокоэнтропийные сплавы; сплав Кантора; (FeCrNiMnCo)₉₉N₁; водородная хрупкость; водородно-индуцируемая хрупкая зона; границы зерен; разрушение; механические свойства.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, <u>https://rscf.ru/project/20-19-00261/</u>.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Авторы благодарны кандидату физико-математических наук С.В. Астафурову и К.А. Реуновой за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Гуртова Д.Ю., Панченко М.Ю., Мельников Е.В., Астапов Д.О., Астафурова Е.Г. Влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания многокомпонентного сплава (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 3. С. 41–51. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-4.

введение

Известно, что водород отрицательно влияет на металлы и сплавы, приводя к ухудшению их свойств и сокращению срока службы. Вопрос о необходимости создания новых конструкционных материалов, устойчивых к негативному воздействию водорода, и поиска методов снижения склонности к водородной хрупкости для уже существующих материалов на сегодняшний день остро стоит во многих отраслях промышленности, в числе которых атомная энергетика, нефтегазовая отрасль и перспективная и стремительно развивающаяся отрасль водородной энергетики. В настоящее время элементы конструкций, используемых в водородосодержащих рабочих средах, выполняются из стабильных аустенитных сталей как хорошо зарекомендовавших себя материалов, наименее склонных к водородному охрупчиванию среди сталей различных классов. Однако высокоэнтропийный сплав FeCrNiMnCo, названный в честь своего первооткрывателя Б. Кантора, демонстрирует бо́льшую устойчивость к эффектам водородной хрупкости, чем вышеупомянутые аустенитные стали при одинаковых условиях наводороживания [1; 2]. Кроме того, сплав Кантора обладает уникальными механическими и физическими свойствами: устойчивостью к радиационным повреждениям и коррозии, износостойкостью, сочетанием высоких пластичности и прочности, благодаря которым может эксплуатироваться даже в экстремальных условиях [3; 4]. При этом сплав обладает относительно низким пределом текучести [5]. Одним из наиболее эффективных методов решения этой проблемы считается легирование сплава атомами внедрения, в частности азотом, для повышения прочностных свойств материала без существенной потери пластичности [6; 7].

Установлено, что легирование материалов оказывает влияние и на их склонность к водородному охрупчиванию. Так, в работе [8] было обнаружено, что легирование сплава CoCrFeNi алюминием способствует повышению устойчивости к эффектам водородной хрупкости, а также росту прочности и пластичности. В работе [9], посвященной изучению закономерностей водородного охрупчивания в сплаве Кантора, показано, что добавление в сплав 0,5 ат. % углерода увеличивает склонность сплава к негативному воздействию водорода. В то же время в работах [10; 11] установлено, что легирование углеродом, напротив, может повышать устойчивость сплава Кантора и сплавов на его основе к водородно-индуцируемой деградации механических характеристик. Неоднозначность результатов, полученных при изучении влияния атомов внедрения на закономерности водородного охрупчивания сплава Кантора, обуславливает необходимость дальнейшей разработки данной научной задачи.

Известно, что диффузионное поведение водорода является критическим параметром, влияющим на водородное охрупчивание сплавов [12]. Значимым аспектом, влияющим на диффузию водорода, являются места его захвата (так называемые ловушки), к которым обычно относят междоузлия, дислокации, границы зерен и межфазные границы, трещины, частицы и т. д. [13-15]. Увеличение количества ловушек, например межзеренных границ, путем измельчения зерна дает возможность уменьшить негативное воздействие водорода на металлы и сплавы. В работах [16; 17] установлено, что уменьшение размера зерна в сплаве Кантора снижает удельную концентрацию водорода на межзеренных границах, подавляя при этом хрупкое растрескивание и повышая устойчивость сплава к водородной хрупкости. Исходя из этого, интерес представляет изучение влияния размера зерна на закономерности водородного охрупчивания в многокомпонентном сплаве Кантора, легированном атомами азота.

Цель исследования – установить закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного сплава (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ с разным размером зерна.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав на основе сплава Кантора (ВЭС-N). Литые заготовки были получены индукционной плавкой порошков Cr, Ni, Fe, Co с добавлением нитрида марганца. Заданный при плавке состав соответствовал стехиометрическому соотношению (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ (19,8Fe-19,8Cr-19,8Ni-19,8Mn-19,8Co-1N, ат. %).

Литые заготовки подвергали термической обработке, заключавшейся в отжиге при температуре 1200 °С в течение 2 ч с последующей закалкой в воде. После этого заготовки прокатывали до 80 % осадки. Для получения состояний с различным размером зерна прокатанные заготовки выдерживали при разных температурах и закаливали в воде: для получения зерна наименьшего размера (М ВЭС-N) – при температуре 1000 °С в течение 1 ч; среднего (С ВЭС-N) – при температуре 1100 °С в течение 1 ч; крупного (К_ВЭС-N) - при температуре 1200 °С в течение 2 ч. После всех термомеханических обработок образцы имели следующий химический состав: 19,9Fe-20,1Cr-20,0Ni-19,9Mn-19,3Co-0,8N, ат. %. Анализ элементного состава образцов (Со, Cr, Ni, Mn, Fe) проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии. Концентрацию азота определяли с помощью спектрометра LECO ONH (LECO, США).

Из полученных заготовок на электроискровом станке были вырезаны образцы для растяжения в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 12×2,6×1,4 мм³.

Электролитическое насыщение образцов водородом осуществляли при комнатной температуре в 3%-м водном растворе NaCl, содержащем 3 г/л NH₄SCN. Продолжительность насыщения составила 50 ч при плотности тока 10 мA/см².

Анализ интенсивности выхода водорода с поверхности образцов проводили методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Образцы исследовали в интервале температур 25–800 °С (скорость нагрева 4 °С/мин) с использованием вакуумной камеры с одновременным сбором спектров термодесорбции квадрупольным массспектрометром RGA100 (Stanford Research Systems, США). Концентрационный профиль водорода по глубине образцов был получен с помощью спектрометра плазмы тлеющего заряда GD-Profiler 2 (Horiba, Франция).

Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (FEG SEM) Аргео 2 S, оснащенного системой анализа структуры и текстуры кристаллических материалов методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) Velocity Super. Средний размер зерна определяли методом секущих по электронно-микроскопическим снимкам (без учета двойниковых границ).

Одноосное растяжение образцов проводили с начальными скоростями деформации $5 \times 10^{-4} c^{-1}$ и $1 \times 10^{-2} c^{-1}$ на установке LFM-125 (Walter+Bai AG, Швейцария) при комнатной температуре. Были проведены также механические испытания со скоростью деформации $1 \times 10^{-2} c^{-1}$ при низкой температуре (-196 °C) на установке Instron 1185 (Instron, США). Для аттестации каждого из состояний было использовано не менее 5 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

После термомеханических обработок по выбранным режимам было сформировано три типа образцов с разным размером зерен. Все состояния обладают однофазной (ү-ГЦК) структурой. Согласно изображениям, полученным методом ДОЭ, все исследуемые образцы характеризуются разориентированной поликристаллической структурой, преимущественной ориентации зерен не наблюдается. Кроме того, в структуре присутствует большое количество двойников отжига, которые могут свидетельствовать о достаточно низкой энергии дефектов упаковки исследуемого сплава (рис. 1). Средний размер зерна всех полученных образцов представлен в таблице 1.

Для всех исследуемых образцов на ТДС-кривых (рис. 2) наблюдается один низкотемпературный пик с максимумом интенсивности около 145 °C, который характеризует выход диффузионно-подвижного водорода из кристаллической решетки или из слабых обратимых ловушек: междоузлий, дислокаций, вакансий, границ зерен. При этом изменения в размере зерна слабо влияют на положение и интенсивность ТДС-пика.

Измельчение зерна, согласно диаграммам «напряжение – деформация» (рис. 3), приводит к увеличению предела текучести и предела прочности сплава ВЭС-N и незначительному снижению его пластичности.

Влияние наводороживания образцов с различным размером зерна на их механические характеристики, такие как предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_{B} , удлинение до разрушения δ и коэффициент водородного охрупчивания K_H , показано в таблице 2. Величина

K_H, характеризующая снижение пластичности, вызванное водородом, была определена как

$$K_H = \frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \times 100\%,$$

где δ_0 и δ_H – полное удлинение до разрушения образцов до и после наводороживания соответственно.

Электролитическое насыщение водородом не способствует возникновению заметных эффектов твердорастворного упрочнения атомами водорода, не вызывая, соответственно, существенного изменения в величине предела текучести $\sigma_{0,2}$. Наводороживание приводит также к уменьшению предела прочности σ_B , причем наименьшее его снижение наблюдается в образцах с минимальным размером зерна M_BЭC-N.

Коэффициент водородного охрупчивания K_H имеет максимальное значение в образцах с наибольшим размером зерна К_ВЭС-N, а при уменьшении размера зерна наблюдается значительное снижение величины K_H . В образцах с наименьшим размером зерна М_ВЭС-N ($d=43\pm21$ мкм) значение $K_H\approx0$: водородно-индуцируемого снижения пластичности при данных условиях насыщения в таких образцах не наблюдается. Таким



Puc. 1. ДОЭ-изображения микроструктуры образцов: *a* – с меньшим размером зерна (M_BЭС-N); *b* – со средним размером зерна (C_BЭС-N); *c* – с самым крупным размером зерна (K_BЭС-N) *Fig. 1.* EBSD image of the microstructure of samples: *a* – with the smallest grain size (M_BЭС-N); *b* – with a medium grain size (C_BЭС-N); *c* – with the largest grain size (K_BЭС-N)

Таблица 1.	. Средний размер аустенитных зерен в иссл	едуемом сплаве в зависимости от режима обработкі
	Table 1. The average size of austenitic grains	in the alloy under study depending on the treatment mode

DOC N	Режим обработки		
BJC-N	1000 °С, 1 ч	1100 °С, 1 ч	1200 °С, 2 ч
Средний размер зерна d, мкм	43±21	120±57	221±97
Обозначение	M_BЭC-N	C_BЭC-N	K_BЭC-N
Фазовый состав		ү-фаза	



Рис. 2. ТДС-спектры десорбции водорода для образцов сплава (FeCrMnCoNi)₉₉ N_1 с разным размером зерна **Fig. 2.** TDS spectra of hydrogen desorption for the (FeCrMnCoNi)₉₉ N_1 alloy samples with different grain sizes





Таблица 2. Влияние насыщения водородом (+H) на механические свойства сплава ВЭС-N с разным размером зерна Table 2. The influence of hydrogen-charging (+H) on the mechanical properties of a HEA-N alloy with different grain sizes

Материал	σ _{0,2} , МПа (±5 МПа)	σ _в , МПа (±10 МПа)	δ, % (±2 %)	<i>I_H</i> , %	
M_BЭC-N	310	715	58	- 0	
M_BЭC-N+H	312	703	58		
C_BЭC-N	282	688	65	- 6	
С_ВЭС-N+Н	285	663	61		
К_ВЭС-N	252	622	66	- 14	
К_ВЭС-N+Н	260	600	57		

образом, измельчение зеренной структуры способствует повышению устойчивости исследуемого сплава ВЭС-N к эффектам водородной хрупкости.

Насыщение образцов водородом приводит к формированию хрупкого поверхностного слоя, который претерпевает интенсивное растрескивание в процессе деформации (рис. 4). Характер растрескивания боковых поверхностей наводороженных образцов преимущественно интеркристаллитный, но наблюдаются и единичные транскристаллитные трещины в образцах С_ВЭС-N и К_ВЭС-N (рис. 4 а–с). Несмотря на хрупкий характер разрушения, на боковых поверхностях наблюдается большое количество линий скольжения.

Согласно СЭМ-анализу поверхностей разрушения, центральная часть образцов после наводороживания разрушается вязко транскристаллитно с формированием ямочного излома (рис. 4 d–f). Механизм разрушения и длина хрупкой зоны в изломе зависит от размера зерна насыщенных водородом образцов. Характер разрушения хрупкой зоны в крупнокристаллических образцах К_ВЭС-N смешанный – наблюдаются как транскристаллитные, так и интеркристаллитные фасетки. Уменьшение размера зерна способствует снижению доли транскристаллитного разрушения в образцах С_ВЭС-N и практически полному подавлению разрушения по телу зерен в образцах М ВЭС-N.

Длина водородно-индуцируемой хрупкой зоны D после механических испытаний на растяжение при комнатной температуре не соответствует первоначальной толщине наводороженного слоя, сформированного непосредственно после электролитического насыщения водородом (D_0), поскольку в процессе пластической деформации атомы водорода перераспределяются на подвижных дислокациях (ΔD_d) и за счет диффузии под напряжением (ΔD_s).

Хрупкая зона в изломе наводороженных образцов характеризуется наибольшей длиной во всех образцах, подвергнутых деформации по режиму І. Изменение режима растяжения для всех образцов приводит к сокращению длины хрупкой зоны до минимальной (режим III) из-за подавления транспорта водорода в процессе деформации (таблица 3). Единые закономерности прослеживаются для всех режимов механических испытаний: максимальная длина водородно-индуцируемой хрупкой зоны характерна для крупнокристаллических образцов К_ВЭС-N, а измельчение зерна приводит к ее уменьшению (таблица 3).



Puc. 4. СЭМ-изображения насыщенных водородом (+H) образцов с малым (M_BЭС-N), средним (C_BЭС-N)
и крупным (K_BЭС-N) размером зерна после растяжения: a, b, c – боковая поверхность; d, e, f – поверхность разрушения
(HP – направление растяжения, ИКТ – интеркристаллитные трещины, ТКТ – транскристаллитные трещины)
Fig. 4. SEM images of hydrogen-charged (+H) samples with the smallest (M_BЭС-N), medium (C_BЭС-N)
and the largest (K_BЭС-N) grain size after failure: a, b, c – side surface; d, e, f – fracture surface
(HP – tension direction, ИКТ – intergranular cracks, TКТ – transgranular cracks)

Таблица 3. Режимы механических испытаний на растяжение насыщенных водородом образцов сплава ВЭС-N с малым (M_BЭС-N), средним (C_BЭС-N) и крупным (K_BЭС-N) размером зерна и их влияние на длину хрупкой зоны в изломе **Table 3.** Modes of mechanical tensile tests of hydrogen-charged samples of the HEA-N alloy with the smallest (M_BЭС-N), medium (C_BЭС-N) and the largest (K_BЭС-N) grain size and their influence on the length of a brittle zone in a fracture

Параметры деформаци	Режим			
и характеристики хрупкой	Ι	П	Ш	
Скорость деформации, с	5×10 ⁻⁴	1×10^{-2}	1×10 ⁻²	
Температура испытания,	293	293	77	
Транспорт водорода на дислог	активен	существенно подавлен	подавлен	
Транспорт водорода за счет диффузии под напряжением		активен	активен	подавлен
	M_BЭC-N	25±5	20±6	12±3
Длина хрупкой зоны <i>D</i> , мкм	C_BЭC-N	33±7	25±8	13±5
	К_ВЭС-М	35±12	27±8	18±7

На рис. 5 показан профиль распределения водорода в структуре крупнокристаллических образцов К_ВЭС-N. Сопоставление данных рис. 5 с результатами, приведенными в таблице 3, показало, что в случае, когда диффузионный и дислокационный транспорт водорода подавлен (режим III), длина хрупкой зоны имеет значения, близкие к толщине насыщенного водородом поверхностного слоя. и мартенситных [20] сталей показано, что уменьшение размера зерна приводит к увеличению содержания в образцах диффузионно-подвижного водорода (в кристаллической решетке или слабых обратимых ловушках). При этом режимы насыщения всех вышеперечисленных материалов были одинаковы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты анализа кривых термодесорбции исследуемого высокоэнтропийного сплава отличаются от результатов, полученных в работах, посвященных изучению закономерностей водородного охрупчивания в традиционных материалах с одним базовым компонентом. Для случаев аустенитных [18], ферритных [19] В работе [18] наименьший из представленных размер зерна составлял 0,58 мкм, максимальный – 19 мкм, при этом концентрация водорода в крупнокристаллических образцах составляла 3,3 wppm (weight parts per million), что более чем в два раза меньше, чем в ультрамелкозернистых образцах (7,1 wppm). Для сплава ВЭС-N уменьшение размера зерна в ≈ 2 раза для С_ВЭС-N образцов ($d=120\pm57$ мкм) и в ≈ 5 раз для образцов М_ВЭС-N ($d=43\pm21$ мкм) относительно образцов с наибольшим размером зерна К_ВЭС-N ($d=221\pm97$ мкм) не приводит к существенным различиям на кривых



Puc. 5. Концентрационный профиль водорода для образцов с крупным размером зерна (K_BЭС-N) **Fig. 5.** Hydrogen concentration profile for the samples with the largest grain size (K_BЭС-N)

термодесорбции: интенсивность и положение ТДСпиков не претерпевают значительных изменений. Это согласуется с данными работы [16], где аналогичные результаты были получены для эквиатомного высокоэнтропийного сплава Кантора без атомов внедрения, насыщенного водородом из газовой среды, с размерами зерна от 1,5 до 22 мкм. В работе [16] автор приходит к выводу, что в сталях разных классов границы зерен играют значимую роль в захвате водорода, тогда как в многокомпонентном сплаве Кантора атомы водорода главным образом захватываются междоузлиями кристаллической решетки.

Заметное повышение устойчивости к эффектам водородной хрупкости, выражающееся в уменьшении значений коэффициента водородного охрупчивания *K_H*, наблюдается в образцах ВЭС-N с мелким размером зерна. Обычно уменьшение склонности к водородному охрупчиванию при измельчении зерна связывают с тем, что при формировании большого количества межзеренных границ снижается количество абсорбированного водорода в зернах [1] и его содержание на единицу площади границы, что уменьшает концентрацию напряжений на границах зерен.

Путем анализа данных, экспериментально полученных в результате механических испытаний на одноосное растяжение по различным режимам (таблица 3), была проведена оценка длины хрупкой зоны в изломе сразу после наводороживания, а также вкладов в перенос водорода посредством дислокационного транспорта и за счет диффузии под напряжением в процессе деформации. Однако многочисленные факторы, влияющие на формирование хрупкой зоны в процессе пластической деформации, не позволяют получить точные количественные величины для каждого из вкладов, поэтому такой метод оценки дает возможность лишь качественно установить закономерности влияния размера зерна на поведение водорода в материале.

Как было сказано ранее, подавление обоих вкладов в перераспределение водорода при криогенной температуре испытаний и высокой скорости деформации делает длину водородно-индуцируемой хрупкой зоны, сформированной после деформации в режиме III ($D_{\rm III}$), наиболее приближенной к длине хрупкой зоны непосредственно после насыщения (без деформации) D_0 .

Длина хрупкой зоны в образцах, деформированных в режиме II, значительно превышает значения, характерные для образцов, деформированных в режиме III (таблица 3). Для малых степеней пластической деформации, когда пробег дислокаций ограничен преимущественно границами зерен и дислокационный транспорт водорода может быть реализован на большие расстояния, характерны плотности дислокаций порядка 10¹² 1/м². При такой плотности дислокаций и скорости деформации $SR=10^{-2}$ 1/с скорость движения дислокаций составляет $v=4\times 10^{-5}$ м/с (*SR=* ρbv , *b*=2,55 Å – вектор Бюргерса дислокации). Тогда время, за которое дислокация переместится на одно межатомное расстояние a=3,6 Å, составляет $\tau=9\times10^{-6}$ с, а движение водорода на ядрах подвижных дислокаций требует, чтобы коэффициент диффузии составлял $D=7\times10^{-15}$ м²/с ($D=a^2/2\tau$ [21]). Эта величина значительно больше характерной для диффузии водорода в кристаллической решетке гаммажелеза при комнатной температуре ($D=1\times10^{-16}$ м²/с [22]). Таким образом, при скорости деформации $SR=10^{-2}$ 1/с (режим II) дислокационный транспорт существенно подавлен, а длина хрупкой зоны увеличивается относительно значений, характерных для деформации в режиме III, в основном за счет решеточной диффузии водорода под напряжением (ΔD_s).

Предположив, что длина хрупкой зоны в изломе насыщенных водородом образцов, подвергнутых деформации по режиму I, определяется аддитивными вкладами разных механизмов переноса водорода ($D_t \approx D_0 + \Delta D_d + \Delta D_s$), можно найти совместный вклад от переноса на дислокациях (ΔD_d) и за счет напряжений (ΔD_s) как $D_t - D_{III} = \Delta D_d + \Delta D_s$. Вклад переноса водорода путем диффузии под напряжением можно грубо оценить как $\Delta D_s = D_1 - D_{II}$. Далее можно в первом приближении оценить вклад дислокационного транспорта ΔD_d в длину хрупкой зоны. На рис. 6 представлены результаты оценок вкладов D_0 , ΔD_d и ΔD_s в длину индуцированной водородом хрупкой зоны в исследуемом сплаве в зависимости от размера зерна.

Наибольшая длина хрупкой зоны непосредственно после насыщения водородом D_0 наблюдается в крупнокристаллических образцах К_ВЭС-N. Величина D_0 снижается при уменьшении размера зерна (рис. 6). Поскольку величина D_0 определяется исключительно распределением водорода в процессе насыщения, она зависит только от диффузии атомов водорода в материале во время наводороживания. Эффективный коэффициент диффузии водорода в образцах можно оценить с помощью формулы [21]

$$x \approx \sqrt{2D_{eff}t},\tag{1}$$

где x – характерный диффузионный путь; D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии; t – продолжительность наводороживания.

За характерный диффузионный путь x можно принять длину D_0 , поскольку анализ профиля распределения концентрации водорода по глубине крупнокристаллических образцов К_ВЭС-N показывает согласованность результатов между экспериментально полученным распределением водорода по глубине сразу после насыщения и длиной хрупкой зоны в изломе $D_{III} \approx D_0$, оцененной по СЭМ-изображениям поверхности разрушения образцов К_ВЭС-N (рис. 5, 6).

При при ворази и сследуемого сплава ВЭС-N показывает, что уменьшение размера зерна способствует снижению D_{eff} : $D_{eff}^{K B \oplus C-N} \approx 9 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{c}$, $D_{eff}^{C B \oplus C-N} \approx 5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{c}$ и $D_{eff}^{M B \oplus C-N} \approx 4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{c}$. Полученные значения D_{eff} имеют один порядок, однако минимальной величиной характеризуются образцы с наименьшим размером зерна. Таким образом, уменьшение размера зерна или, другими словами, повышение плотности межзеренных границ (в том числе увеличение количества двойников отжига) приводит к подавлению диффузии водорода в глубь образцов. Несмотря на существование двойственных мнений о влиянии границ зерен и двойников на поведение водорода в материале [21; 23; 24], они могут выступать как в качестве ловушек для атомов водорода,

так и в качестве преимущественных путей для их



Рис. 6. Влияние режима механических испытаний на длину хрупкой водородно-индуцируемой зоны и оценка основных вкладов от диффузионного и дислокационного транспорта водорода при пластической деформации образцов с малым (M_BЭС-N) (a), средним (C_BЭC-N) (b) и крупным (K_BЭC-N) (c) размером зерна
 Fig. 6. The influence of a mechanical testing mode on the length of a brittle hydrogen-induced zone and evaluation of the main contributions from diffusion and dislocation hydrogen transport during plastic deformation of samples with the smallest (M_BЭC-N) (a), medium (C_BЭC-N) (b), and the largest (K_BЭC-N) (c) grain size

диффузии. В настоящей работе в образцах сплава ВЭС-N при данных условиях насыщения водородом они скорее играют роль мест захвата, хотя и второй вариант исключать полностью не стоит.

Размер зерна исследуемых образцов ВЭС-N влияет не только на распределение водорода в процессе насыщения, но и на диффузию водорода в процессе пластической деформации (рис. 6). Изменения в размере зерна исследуемых образцов оказывают слабое влияние на диффузию водорода под напряжением в процессе пластической деформации (рис. 6). Вместе с этим, перенос водорода подвижными дислокациями напрямую зависит от размера зерна. Значения вклада дислокационного транспорта уменьшаются при снижении размера зерна и достигают минимального значения в образцах М_ВЭС-N. Они в два раза меньше, чем в крупнокристаллических образцах К_ВЭС-N, что обусловлено уменьшением свободного пробега дислокаций в процессе пластической деформации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью различных термомеханических обработок в сплаве (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ была сформирована серия состояний с различным размером зерен: 43±21 (M_BЭС-N), 120±57 (C_BЭС-N) и 221±97 (K_BЭС-N) мкм.

Измельчение зерна способствует увеличению прочностных свойств исследуемого сплава и уменьшению удлинения до разрушения, значения которого во всех случаях остаются на высоком уровне ($\delta_{M_B \to C-N} = 58$ %, $\delta_{C_B \to C-N} = 65$ %, $\delta_{K_B \to C-N} = 66$ %).

Насыщение образцов исследуемого сплава водородом слабо влияет на предел текучести, однако приводит к уменьшению предела прочности и удлинения до разрушения. Сформированный поверхностный индуцированный водородом слой в образцах с наиболее крупным размером зерна разрушается хрупко, на боковых поверхностях разрушенных наводороженных образцов наблюдаются трещины как по телу зерен, так и по их границам. Увеличение числа межзеренных границ вследствие измельчения зерна сопровождается сменой характера разрушения поверхностного хрупкого наводороженного слоя на преимущественно интеркристаллитный.

Экспериментально установлено, что уменьшение размера зерна способствует повышению устойчивости сплава (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ к негативному воздействию водорода. Это выражается в снижении коэффициента водородного охрупчивания, а также в уменьшении длины водородно-индуцируемой хрупкой зоны в изломе. Это вызвано снижением эффективного коэффициента диффузии водорода в материале, а также уменьшением длины свободного пробега дислокаций, переносящих водород в глубь материала в процессе пластической деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Feng Zheng, Li Xinfeng, Song Xiaolong, Gu Tang, Zhang Yong. Hydrogen Embrittlement of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Compared with 304 and IN718 Alloys // Metals. 2022. Vol. 12. № 6. Article number 998. DOI: <u>10.3390/met12060998</u>.
- Zhao Yakai, Lee Dong-Hyun, Seok Moo-Young, Lee Jung-A, Phaniraj M.P., Suh Jin-Yoo, Ha Heon-Young, Kim Ju-Young, Ramamurty U., Jang Jae-il. Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement // Scripta Materialia. 2017. Vol. 135. P. 54–58. DOI: <u>10.1016/j.scriptamat.2017.03.029</u>.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 375-377. P. 213–218. DOI: <u>10.1016/j.msea.2003.10.257</u>.
- Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Progress in Materials Science. 2021. Vol. 120. Article number 100754. DOI: <u>10.1016/j.pmatsci.2020.100754</u>.
- Bertsch K.M., Nygren K.E., Wang S., Bei H., Nagao A. Hydrogen-enhanced compatibility constraint for intergranular failure in FCC FeNiCoCrMn high-entropy alloy // Corrosion Science. 2021. Vol. 184. Article number 109407. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2021.109407</u>.
- Traversier M., Mestre-Rinn P., Peillon N., Rigal E., Boulnat X., Tancret F., Dhers J., Fraczkiewicz A. Nitrogen-induced hardening in an austenitic CrFeMnNi high-entropy alloy (HEA) // Materials Science and Engineering: A. 2021. Vol. 804. Article number 140725. DOI: <u>10.1016/j.msea.2020.140725</u>.
- Klimova M., Shaysultanov D., Semenyuk A., Zherebtsov S., Salishchev G., Stepanov N. Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy at room and cryogenic temperatures // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 849. Article number 156633. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2020.156633</u>.
- Zhang Shidong, Liu Min, Luo Yun, Wang Lianbo, Wang Zemin, Wang Zhanyong, Li Fangjie, Shen Qin, Wang Xiaowei. Immunity of Al_{0.25}CoCrFeNi highentropy alloy to hydrogen embrittlement // Materials Science and Engineering: A. 2021. Vol. 821. Article number 141590. DOI: <u>10.1016/j.msea.2021.141590</u>.
- Luo Hong, Li Zhiming, Lu Wenjun, Ponge D., Raabe D. Hydrogen embrittlement of an interstitial equimolar high-entropy alloy // Corrosion Science. 2018. Vol. 136. P. 403–408. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2018.03.040</u>.

- Wu Z., Parish C.M., Bei H. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 647. P. 815–822. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2015.05.224</u>.
- Wang Zhangwei, Baker I. Interstitial strengthening of a f.c.c. FeNiMnAlCr high entropy alloy // Materials Letters. 2016. Vol. 180. P. 153–156. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2016.05.122</u>.
- 12. Li Xinfeng, Yin Jing, Zhang Jin, Wang Yanfei, Song Xiaolong, Zhang Yong, Ren Xuechong. Hydrogen embrittlement and failure mechanisms of multiprincipal element alloys: A review // Journal of Materials Science & Technology. 2022. Vol. 122. P. 20–32. DOI: <u>10.1016/j.jmst.2022.01.008</u>.
- Bhadeshia H.K.D.H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels // ISIJ international. 2016. Vol. 56. № 1. P. 24–36. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430.
- 14. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion reviews. 2012. Vol. 30. № 3-4. P. 105–123. DOI: <u>10.1515/corrrev-2012-0502</u>.
- 15. Панченко М.Ю., Астафурова Е.Г., Нифонтов А.С. Влияние микроструктуры на особенности водородного охрупчивания высокоазотистой хромомарганцевой стали // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25. № 3. С. 84–97. DOI: <u>10.55652/1683-805X_2022_25_3_84</u>.
- 16. Koyama M., Ichii K., Tsuzaki K., Grain refinement effect on hydrogen embrittlement resistance of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. № 31. P. 17163– 17167. DOI: <u>10.1016/j.ijhydene.2019.04.280</u>.
- 17. Fu Z.H., Yang B.J., Chen M., Gou G.Q., Chen H. Effect of recrystallization annealing treatment on the hydrogen embrittlement behavior of equimolar CoCrFeMnNi high entropy alloy // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. № 9. P. 6970–6978. DOI: <u>10.1016/j.ijhydene.2020.11.154</u>.
- Bai Y., Momotani Y., Chen M.C., Shibata A., Tsuji N. Effect of grain refinement on hydrogen embrittlement behaviors of high-Mn TWIP steel // Materials Science and Engineering: A. 2016. Vol. 651. P. 935–944. DOI: <u>10.1016/j.msea.2015.11.017</u>.
- Park C., Kang N., Liu S. Effect of grain size on the resistance to hydrogen embrittlement of API 2W grade 60 steels using in situ slow-strain-rate testing // Corrosion Science. 2017. Vol. 128. P. 33–41. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2017.08.032</u>.
- Fuchigami H., Minami H., Nagumo M. Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogenrelated failure // Philosophical Magazine Letters. 2006. Vol. 86. P. 21–29. DOI: <u>10.1080/09500830500482316</u>.
- 21. Li J., Hallil A., Metsue A., Oudriss A., Bouhattate J., Feaugas X. Antagonist effects of grain boundaries between the trapping process and the fast diffusion path in nickel bicrystals // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. Article number 15533. DOI: <u>10.1038/s41598-021-94107-6</u>.
- 22. Owczarek E., Zakroczymski T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. № 12. P. 3059–3070. DOI: <u>10.1016/S1359-6454(00)00122-1</u>.
- 23. Du Y.A., Ismer L., Rogal J., Hickel T., Neugebauer J., Drautz R. First-principles study on the interaction of H interstitials with grain boundaries in α and γ -Fe //

Physical Review B. 2011. Vol. 84. Article number 144121. DOI: <u>10.1103/PhysRevB.84.144121</u>.

24. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Savall C., Peraudeau B., Feaugas X. The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel // Scripta Materialia. 2012. Vol. 66. № 1. P. 37–40. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.09.036.

REFERENCES

- Feng Zheng, Li Xinfeng, Song Xiaolong, Gu Tang, Zhang Yong. Hydrogen Embrittlement of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Compared with 304 and IN718 Alloys. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 6, article number 998. DOI: <u>10.3390/met12060998</u>.
- Zhao Yakai, Lee Dong-Hyun, Seok Moo-Young, Lee Jung-A, Phaniraj M.P., Suh Jin-Yoo, Ha Heon-Young, Kim Ju-Young, Ramamurty U., Jang Jae-il. Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 135, pp. 54–58. DOI: <u>10.1016/j.scriptamat.2017.03.029</u>.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 375-377, pp. 213–218. DOI: <u>10.1016/j.msea.2003.10.257</u>.
- Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 120, article number 100754. DOI: <u>10.1016/j.pmatsci.2020.100754</u>.
- Bertsch K.M., Nygren K.E., Wang S., Bei H., Nagao A. Hydrogen-enhanced compatibility constraint for intergranular failure in FCC FeNiCoCrMn high-entropy alloy. *Corrosion Science*, 2021, vol. 184, article number 109407. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2021.109407</u>.
- Traversier M., Mestre-Rinn P., Peillon N., Rigal E., Boulnat X., Tancret F., Dhers J., Fraczkiewicz A. Nitrogen-induced hardening in an austenitic CrFeMnNi high-entropy alloy (HEA). *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 804, article number 140725. DOI: 10.1016/j.msea.2020.140725.
- Klimova M., Shaysultanov D., Semenyuk A., Zherebtsov S., Salishchev G., Stepanov N. Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy at room and cryogenic temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 849, article number 156633. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2020.156633</u>.
- Zhang Shidong, Liu Min, Luo Yun, Wang Lianbo, Wang Zemin, Wang Zhanyong, Li Fangjie, Shen Qin, Wang Xiaowei. Immunity of Al_{0.25}CoCrFeNi highentropy alloy to hydrogen embrittlement. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 821, article number 141590. DOI: <u>10.1016/j.msea.2021.141590</u>.
- Luo Hong, Li Zhiming, Lu Wenjun, Ponge D., Raabe D. Hydrogen embrittlement of an interstitial equimolar high-entropy alloy. *Corrosion Science*, 2018, vol. 136, pp. 403–408. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2018.03.040</u>.
- Wu Z., Parish C.M., Bei H. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 647. P. 815–822. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2015.05.224</u>.
- Wang Zhangwei, Baker I. Interstitial strengthening of a f.c.c. FeNiMnAlCr high entropy alloy. *Materials Letters*, 2016, vol. 180, pp. 153–156. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2016.05.122</u>.

- 12. Li Xinfeng, Yin Jing, Zhang Jin, Wang Yanfei, Song Xiaolong, Zhang Yong, Ren Xuechong. Hydrogen embrittlement and failure mechanisms of multi-principal element alloys: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, vol. 122, pp. 20–32. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.01.008.
- Bhadeshia H.K.D.H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. *ISIJ international*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 24–36. DOI: <u>10.2355/isijinternational.ISIJINT-</u><u>2015-430</u>.
- Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion reviews*, 2012, vol. 30, no. 3-4, pp. 105–123. DOI: <u>10.1515/corrrev-2012-0502</u>.
- Panchenko M.Yu., Nifontov A.S., Astafurova E.G. Microstructural effect on hydrogen embrittlement of high nitrogen chromium-manganese steel. *Physical mesomechanics*, 2022, vol. 25, no. 5, pp. 453–465. DOI: <u>10.55652/1683-805X 2022 25 3 84</u>.
- 16. Koyama M., Ichii K., Tsuzaki K., Grain refinement effect on hydrogen embrittlement resistance of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 31, pp. 17163–17167. DOI: <u>10.1016/j.ijhydene.2019.04.280</u>.
- Fu Z.H., Yang B.J., Chen M., Gou G.Q., Chen H. Effect of recrystallization annealing treatment on the hydrogen embrittlement behavior of equimolar CoCrFeMnNi high entropy alloy. *International Journal of Hydrogen Ener*gy, 2021, vol. 46, no. 9, pp. 6970–6978. DOI: <u>10.1016/j.ijhydene.2020.11.154</u>.
- Bai Y., Momotani Y., Chen M.C., Shibata A., Tsuji N. Effect of grain refinement on hydrogen embrittlement behaviors of high-Mn TWIP steel. *Materials Science* and Engineering: A, 2016, vol. 651, pp. 935–944. DOI: <u>10.1016/j.msea.2015.11.017</u>.
- Park C., Kang N., Liu S. Effect of grain size on the resistance to hydrogen embrittlement of API 2W grade 60 steels using in situ slow-strain-rate testing. *Corrosion Science*, 2017, vol. 128, pp. 33–41. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2017.08.032</u>.
- Fuchigami H., Minami H., Nagumo M. Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogen-related failure. *Phil Mag Lett*, 2006, vol. 86, pp. 21–29.
- 21. Li J., Hallil A., Metsue A., Oudriss A., Bouhattate J., Feaugas X. Antagonist effects of grain boundaries between the trapping process and the fast diffusion path in nickel bicrystals. *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, article number 15533. DOI: <u>10.1038/s41598-021-94107-6</u>.
- 22. Owczarek E., Zakroczymski T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 12, pp. 3059–3070. DOI: <u>10.1016/S1359-6454(00)00122-1</u>.
- 23. Du Y.A., Ismer L., Rogal J., Hickel T., Neugebauer J., Drautz R. First-principles study on the interaction of H interstitials with grain boundaries in α- and γ-Fe. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, article number 144121. DOI: <u>10.1103/PhysRevB.84.144121</u>.
- 24. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Savall C., Peraudeau B., Feaugas X. The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel. *Scripta Materialia*, 2012, vol. 66, no. 1, pp. 37–40. DOI: <u>10.1016/j.scriptamat.2011.09.036</u>.

The influence of grain size on hydrogen embrittlement of a multicomponent (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ alloy

© 2024

Darya Yu. Gurtova^{*1}, student Marina Yu. Panchenko^{2,3}, junior researcher of Laboratory of Physics of Hierarchic Structures in Metals and Alloys Evgeny V. Melnikov^{2,4}, junior researcher of Laboratory of Physics of Hierarchic Structures in Metals and Alloys **Denis O.** Astapov^{1,5}, student Elena G. Astafurova^{2,6}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),

Head of Laboratory of Physics of Hierarchic Structures in Metals and Alloys

¹Tomsk State University, Tomsk (Russia)

²Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Tomsk (Russia)

*E-mail: dasha gurtova@mail.ru

³ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0236-2227 ⁴ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8238-6055 ⁵ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1277-4180 ⁶ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1995-4205

Received 26.06.2023

Accepted 05.02.2024

Abstract: The problem of hydrogen embrittlement remains relevant in many areas, so the FeCrNiMnCo alloy (Cantor alloy) generates increased interest among researchers as one of the materials least exposed to the negative effect of hydrogen. Nevertheless, the issue of the influence of microstructure parameters on hydrogen embrittlement of the Cantor alloy and multicomponent alloys of the FeCrNiMnCo system in general remains understudied. This work studies the influence of grain size on the susceptibility of a nitrogen-doped high-entropy Cantor alloy to hydrogen embrittlement. For this purpose, states with different grain sizes (43±21, 120±57, and 221±97 µm) were formed in the (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ alloy, using thermomechanical treatments. It is experimentally found that grain refinement leads to an increase in the strength properties of the alloy under study and promotes an increase in the resistance to the hydrogen embrittlement: in samples with the smallest grain size, the hydrogen-induced decrease in ductility is less than in samples with the largest one. A decrease in grain size causes as well a decrease in the length of the brittle zone detected on the fracture surfaces of samples after tension. This is caused by a decrease in hydrogen diffusion during the hydrogen-charging process and a decrease in the transport of hydrogen atoms with mobile dislocations during plastic deformation due to a decrease in grain size.

Keywords: hydrogen embrittlement; multicomponent alloys; high-entropy alloys; Cantor alloy; (FeCrNiMnCo)₉₉N₁; hydrogen-induced brittle zone; grain boundaries; fracture; mechanical properties.

Acknowledgements: The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 20-19-00261, https://rscf.ru/project/20-19-00261/.

The research was carried out on the equipment of the "Nanotech" Core Facility Centre of the Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS (ISPMS SB RAS).

The authors thank S.V. Astafurov, PhD (Physics and Mathematics), and K.A. Reunova for their help in conducting experimental research.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11-15, 2023.

For citation: Gurtova D.Yu., Panchenko M.Yu., Melnikov E.V., Astapov D.O., Astafurova E.G. The influence of grain size on hydrogen embrittlement of a multicomponent (FeCrNiMnCo)₉₉N₁ alloy. Frontier Materials & Technologies, 2024, no. 3, pp. 41–51. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-4.