

УДК 539.4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ИНДУЦИРОВАННУЮ ВОДОРОДОМ ПОТЕРЮ ПЛАСТИЧНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА CoCrFeMnNi

© 2024 г. Е. Г. Астафурова^{а,*}, А. С. Нифонтов^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 27.06.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Показано влияние электролитического наводороживания на механические свойства и механизм разрушения многокомпонентного сплава Кантора CoCrFeMnNi с разным размером зерна. Показано, что увеличение плотности межзеренных границ способствует повышению устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию. Выявлены основные факторы, определяющие толщину хрупких поверхностных зон, формирующихся при наводороживании и последующем одноосном растяжении наводороженных образцов, а также установлены микромеханизмы их разрушения. Показано, что увеличение плотности границ зерен затрудняет транспорт водорода с дислокациями во время пластической деформации из-за ограничения свободного пробега дислокаций в мелкозернистой структуре, но при этом слабо влияет на толщину наводороженного слоя, формирующегося в процессе насыщения.

Ключевые слова: водород, сплав Кантора, водородное охрупчивание, механические свойства, разрушение

DOI: 10.31857/S0015323024110124, **EDN:** ILWKWY

ВВЕДЕНИЕ

Водородное охрупчивание (ВО) проявляется как уменьшение прочностных и пластических свойств металлов или сплавов вследствие воздействия водорода. Его негативному влиянию подвержены конструкционные металлические материалы, используемые в различных отраслях промышленности: нефтегазовой отрасли, ядерной энергетике, авиации и транспорте [1, 2]. Развитие водородной энергетики предполагает решение вопросов создания инфраструктуры для безопасного хранения и транспортировки водорода. Поэтому важной задачей для исследователей является поиск материалов конструкционного назначения, которые можно будет использовать в конструкциях, деталях и узлах механизмов и агрегатов при экстремальных условиях эксплуатации в водородосодержащих средах. Но для этого необходимо понимание механизмов ВО, которые разнообразны [1, 3, 4].

Новым классом материалов, активно разрабатываемым в последние 20 лет, являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с ГЦК-кристаллической решеткой [5, 6]. Одним из сплавов

данного класса, привлечшим большое внимание исследователей, является эквивалентный сплав CoCrFeMnNi (сплав Кантора) [7]. Он обладает высокими коррозионными свойствами, превосходной пластичностью при комнатной и криогенных температурах, потенциально интересен для использования в водородосодержащих средах. Джао с соавторами [8] показали, что при одинаковом режиме наводороживания данный сплав менее подвержен негативному воздействию водорода, чем аустенитные нержавеющие стали [9]. При этом в работах [10–12] установлено, что при больших концентрациях водорода сплав Кантора также восприимчив к ВО и подвержен хрупкому интеркристаллитному разрушению. Поэтому необходимы дальнейшие исследования и поиск способов повысить устойчивость данного перспективного класса материалов к водородной хрупкости.

Известно, что микроструктура является одним из ключевых факторов, который оказывает влияние на склонность материала к ВО. Одним из используемых методов повышения устойчивости к индуцированному водородом хрупкому разрушению в традиционных сплавах является

измельчение зеренной структуры [9]. Исследований по влиянию размера зерна на устойчивость сплава Кантора к ВО в настоящее время немного, и существующие данные неоднозначны. В работе [13] отмечено, что измельчение зерна способствует устойчивости сплава Кантора к водородному охрупчиванию, но мелкозернистые образцы содержали небольшую долю σ -фазы, и выделить ее влияние на закономерности водородно-индуцируемого разрушения образцов было невозможно (насыщение водородом из газовой среды при $T = 543$ К в течение 200 ч). Кояма с соавторами [14] показали, что одновременное снижение концентрации марганца и уменьшение размера зерна позволяют практически полностью подавить водородную хрупкость в сплаве CoCrFeMnNi даже после насыщения в газовой среде при давлении 100 МПа. Но самостоятельный вклад границ зерен в этой работе не был выделен [14]. Авторы работы [15] показали, что измельчение зерна в некоторых случаях может иметь негативные последствия. Рекристаллизационные отжиги деформированных образцов по режимам, которые можно обобщить как “низкая температура/короткое время отжига”, позволяют измельчить зерно, но сильно снижают сопротивление ВО из-за сохранившейся при отжиге дислокационной субструктуры. Вклады дислокаций и границ зерен в этой работе также не разделены [15].

Цель данной работы — установить влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве материала для исследования был выбран многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Кантора с ГЦК-кристаллической решеткой, химический состав которого приведен в табл. 1. Материал (заготовки весом 2 кг) выплавляли в вакуумной индукционной печи, расплавленный металл разливали в среде аргона в плоскую изложницу. Далее была проведена термомеханическая обработка: отжиг при температуре 1200°C в течение 2 ч с последующей закалкой в воду, прокатка с обжатием 80 %. После прокатки для получения различного размера зерна были проведены следующие обработки: 1 — отжиг при 1200°C в течение 2 ч с последующей закалкой в воду для формирования круп-

ного аустенитного зерна (К-ВЭС), 2 — отжиг при $T = 950^\circ\text{C}$ в течение 1 ч с последующей закалкой в воду для формирования мелкого зерна (М-ВЭС).

Из заготовок вырезали образцы для проведения механических испытаний, исследования микроструктуры и фазового состава. Образцы подвергли механической шлифовке и электролитической полировке в пересыщенном растворе ангидрида хрома в ортофосфорной кислоте (50 г $\text{CrO}_3 + 200$ г H_3PO_4). Наводороживание образцов было проведено электролитическим методом при плотности тока $j_{\text{H}} = 10$ мА/см² в течение 50 ч при комнатной температуре в 3%-водном растворе NaCl в присутствии катализатора (3 г/л NH_4SCN). Концентрацию водорода в образцах после насыщения определяли с помощью анализатора LECO RHEN602 (для анализа использовали наводороженные пластины толщиной 1.5 мм, а затем пересчитывали полученные концентрации в предположении, что весь водород сосредоточен в поверхностных слоях толщиной 20 мкм). Для изучения десорбции водорода использовали автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller LBP. Анализ проводили в интервале температур 25–800°C со скоростью нагрева 4°C/мин с одновременным сбором спектров термодесорбции квадрупольным масс-спектрометром RGA100 (Stanford Research Systems) (Инженерная школа ядерных технологий, НИ ТПУ, Томск).

Исследование микроструктуры проводили с помощью металлографического микроскопа Altami MET 1C. Поверхности разрушения исследуемых образцов изучали методом РЭМ с помощью микроскопа LEO EVO 50 (Zeiss) и микроскопа Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac. Средний размер зерен и плотность межзеренных границ были оценены методом случайных секущих по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) [16].

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН 7 (Буревестник) с использованием $\text{Co-K}\alpha$ -излучения.

Механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили с использованием плоских пропорциональных образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $12.0 \times 2.7 \times 1.5$ (мм) на электромеханической установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария). Деформацию осуществляли при комнатной температуре и начальной скорости деформации 5×10^{-4} с⁻¹ или 1×10^{-2} с⁻¹. Низкотемпературные (77 К) испытания выполняли на установке Instron 1185 (Instron, США) при начальной скорости деформации 1×10^{-2} с⁻¹.

Таблица 1. Химический состав исследуемого сплава, ат. %

Fe	Mn	Cr	Ni	Co
19.97	20.01	20.06	19.98	19.98

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены металлографические изображения микроструктуры К-ВЭС и М-ВЭС. Во всех состояниях присутствует большое количество двойников отжига, что обусловлено низкой энергией дефекта упаковки сплава $\gamma_0 \approx 20$ кДж/м² [17]. Средний размер зерна без учета двойниковых границ для крупнокристаллических образцов составляет $d = 215 \pm 77$ мкм (рис. 1а), а для мелкокристаллических $d = 25 \pm 10$ мкм (рис. 1б). Таким образом, при уменьшении размера зерна линейная плотность границ зерен возрастает соответственно от $\rho_3 = 0.005$ 1/мкм до $\rho_3 = 0.041$ 1/мкм.

Рентгеновские исследования К-ВЭС и М-ВЭС образцов подтвердили формирование однофазной аустенитной ГЦК-кристаллической структуры (рис. 1в). Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что независимо от режима обработки образцов ВЭС на рентгенограммах наблюдались пики, соответствующие только γ -аустениту (с ГЦК-кристаллической решеткой). Изменение размера зерна не приводит к смещению пиков на рентгенограммах, параметр кристаллической решетки γ -фазы оказывается близок в исследуемых образцах: $a_{\text{К-ВЭС}} = (3.5984 \pm 0.0012)$ Å и $a_{\text{М-ВЭС}} = (3.5998 \pm 0.0040)$ Å.

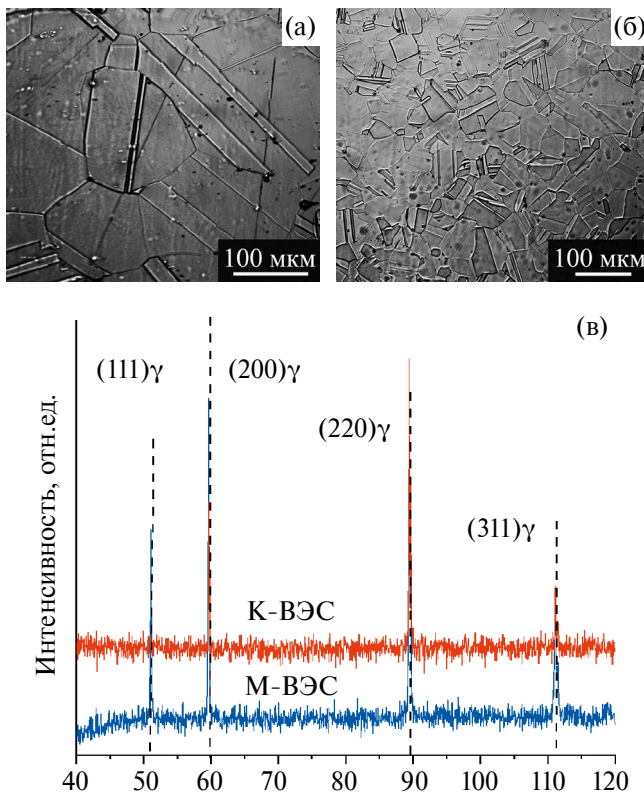


Рис. 1. Металлографические изображения структуры К-ВЭС (а) и М-ВЭС (б) и соответствующие рентгенограммы (в).

Концентрация водорода в поверхностных слоях образцов К-ВЭС и М-ВЭС после насыщения составляет соответственно 120 и 210 ppm, эти данные коррелируют с результатами работы [12]. На кривых термодесорбции водорода наблюдается один максимум при температурах в интервале 50–250 °С (рис. 2). Положение максимума соответствует десорбции водорода из кристаллической решетки аустенитной фазы и слабых обратимых ловушек, таких как границы зерен, межфазные границы, дислокации и т. д. [18]. Энергии активации десорбции водорода из указанных выше ловушек и кристаллической решетки близки [9], поэтому соответствующие им максимумы перекрываются и вклады трудно разделить. Термодесорбционные кривые подтверждают данные количественного анализа концентрации водорода в образцах: присутствие большей плотности границ зерен способствует большему накоплению водорода в структуре сплава (большая площадь под кривой). Поскольку структура обоих типов образцов различается только плотностью границ зерен, то увеличение интенсивности и смещение положения максимума вправо на рис. 2 указывает, что большая часть водорода в образцах М-ВЭС накапливается именно в границах зерен.

На рис. 3 представлены диаграммы растяжения для образцов К-ВЭС и М-ВЭС, которые были деформированы без насыщения водородом и после наводороживания ($\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4}$ с⁻¹). Уменьшение размера зерна приводит к повышению предела прочности, предела текучести, а также к незначительной потере пластичности образцов (табл. 2). Но нужно отметить, что различия в уровне прочностных свойств обоих типов об-

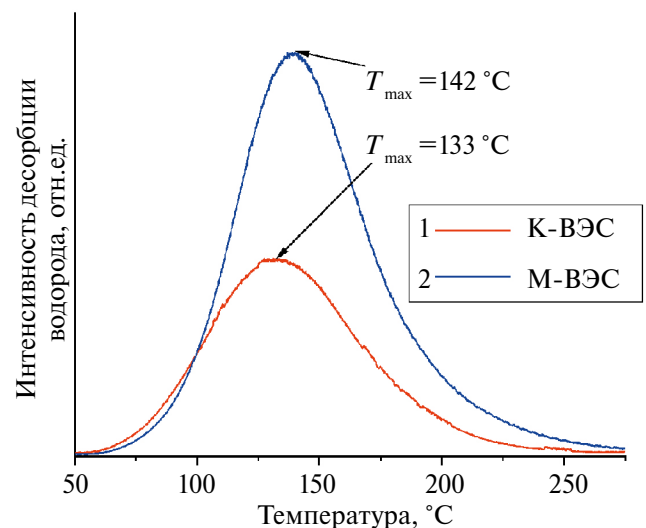


Рис. 2. Спектры термодесорбции водорода в образцах М-ВЭС и К-ВЭС.

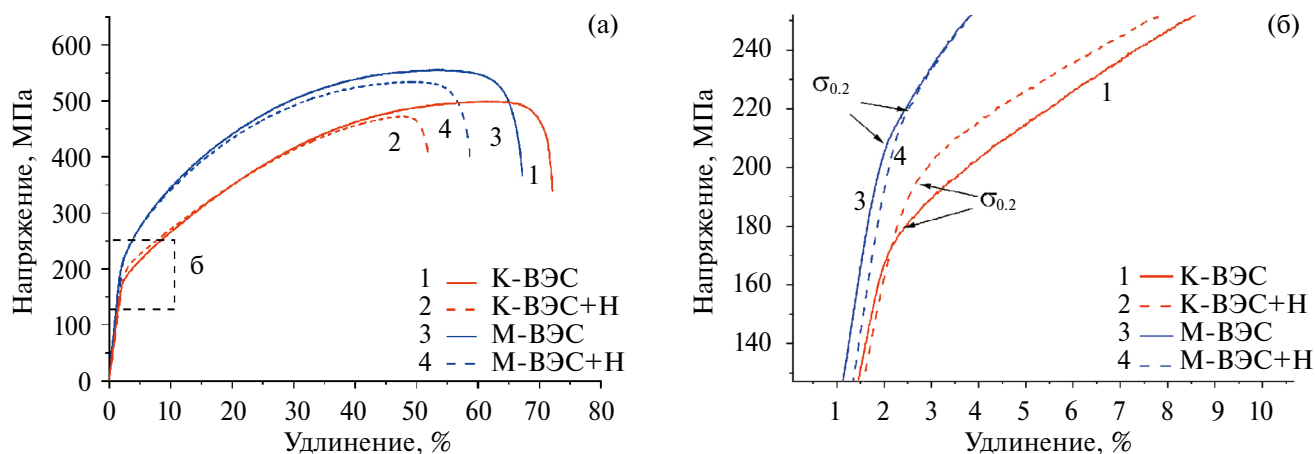


Рис. 3. Диаграммы деформации образцов К-ВЭС и М-ВЭС до и после насыщения водородом (а) и их увеличенный фрагмент (б). Начальная скорость деформации $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, температура — комнатная.

Таблица 2. Механические свойства образцов К-ВЭС и М-ВЭС до и после наводороживания (+Н — указывает на состояние после насыщения водородом). Скорость деформации $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, температура — комнатная

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	
М-ВЭС	210 ± 10	555 ± 5	62 ± 5	13
М-ВЭС+Н	215 ± 9	525 ± 6	54 ± 1	

разцов незначительны, и этим фактором можно пренебречь при рассмотрении эффектов ВО исследуемого сплава.

Наводороживание приводит к увеличению предела текучести $\sigma_{0.2}$ и снижению удлинения до разрушения δ исследуемых материалов. Вызванное водородом увеличение предела текучести $\Delta\sigma_{0.2}^H$ связано, прежде всего, с твердорастворным упрочнением аустенитной матрицы атомами водорода, что ранее было описано для аустенитных нержавеющей сталей в работе [19]. Величина $\Delta\sigma_{0.2}^H \approx 5 \text{ МПа}$ для мелкокристаллических образцов незначительна и находится в пределах погрешности, а значение $\Delta\sigma_{0.2}^H$ для образцов К-ВЭС больше — 25 МПа (рис. 3б, табл. 2). Описанная выше разница в величинах $\Delta\sigma_{0.2}^H$ между крупно- и мелкокристаллическими образцами может быть вызвана разным распределением водорода в образцах с низкой и высокой плотностью границ зерен. Более высокие значения $\Delta\sigma_{0.2}^H$ свидетельствуют о более сильном твердорастворном упрочнении аустенитных зерен водородом в образцах К-ВЭС. На основе этих данных можно предположить, что увеличение ρ_3 влияет на распределение водорода в структуре материала: способствует его накоплению преимущественно в границах и уменьшению концентрации водорода в теле γ -аустенитных зерен М-ВЭС по сравнению с образцами К-ВЭС.

Для всех исследуемых состояний был рассчитан коэффициент водородного охрупчивания, который характеризует вызванное водородом снижение удлинения до разрушения (1):

$$K_H = \left[\frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

где δ_0 и δ_H — полное удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов, соответственно. Для К-ВЭС образцов величина K_H^{K-VES} в два раза выше, чем для М-ВЭС (табл. 2), т. е. с точки зрения потери пластичности уменьшение размера зерна повышает устойчивость однофазного сплава Кантора к водородному охрупчиванию при испытаниях на растяжение при комнатной температуре.

Независимо от структурного состояния ВЭС поверхностный наводороженный слой разрушается хрупко и преимущественно интеркристаллитно. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения боковых поверхностей наводороженных образцов после растяжения до разрушения. Насыщение водородом сопровождается образованием поверхностных хрупких слоев, которые испытывают интенсивное растрескивание во время механических испытаний. Для образцов К-ВЭС и М-ВЭС характерно преимущественно интеркристаллитное растрескивание,

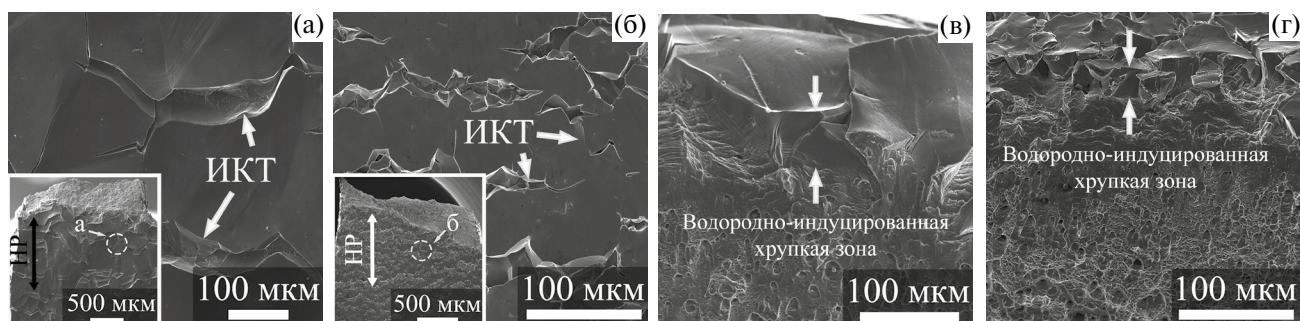


Рис. 4. РЭМ-изображения боковых поверхностей (а, б) и поверхностей разрушения (в, г) наводороженных образцов после испытаний при комнатной температуре ($5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$): а, в — К-ВЭС, б, г — М-ВЭС. НР — направление растяжения, ИКТ — интеркристаллитная трещина.

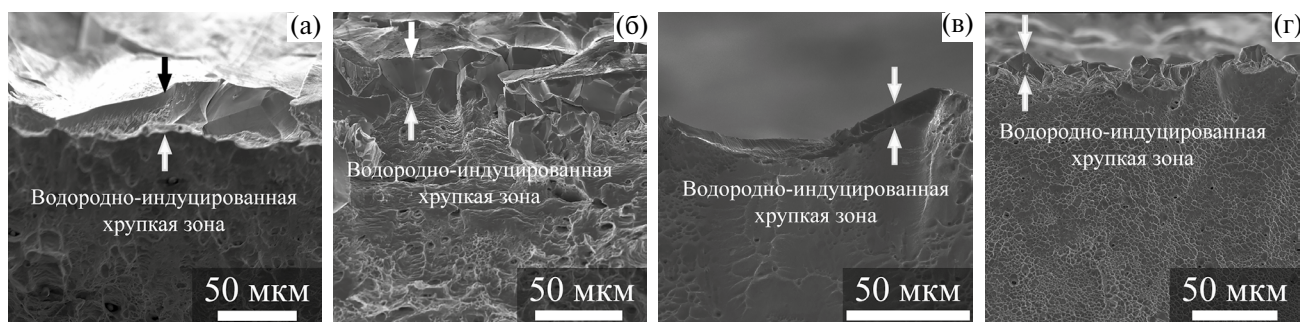


Рис. 5. Изображения поверхностей разрушения образцов К-ВЭС (а, в) и М-ВЭС (б, г) после наводороживания и испытания на одноосное растяжение по режимам 2 (а, б) и 3 (в, г).

а доля транскристаллитных трещин невелика (рис. 4а, б). Эти данные подтверждают описанные выше закономерности накопления водорода в теле аустенитных зерен и вдоль границ.

Анализ поверхностей разрушения, приведенных на рис. 4в и 4г, показывает, что толщина водородно-индуцированной хрупкой зоны в К-ВЭС образцах значительно больше, чем в М-ВЭС: соответственно $D_{\text{H}}^{\text{К-ВЭС}} = 70 \pm 21 \text{ мкм}$ и $D_{\text{H}}^{\text{М-ВЭС}} = 22 \pm 5 \text{ мкм}$. Центральная часть всех наводороженных образцов разрушается аналогично образцам без насыщения водородом — транскристаллитно вязко с образованием ямочного излома на поверхностях разрушения. Формирование более тонких хрупких поверхностных слоев в образцах М-ВЭС по сравнению с крупнокристаллическими однофазными образцами К-ВЭС коррелирует с данными, полученными при исследовании механических свойств. Уменьшение толщины хрупкого поверхностного слоя коррелирует с меньшим его влиянием на величину предела текучести и удлинение исследуемых материалов, принимая в расчет, что микромеханизм разрушения водородно-индуцируемого слоя не зависит от размера зерна.

Поскольку в процессе пластической деформации происходит перераспределение водорода за счет диффузии под напряжением и дислокационного транспорта, то толщина хрупкого на-

водороженного слоя, которую мы наблюдаем после испытаний на растяжение при комнатной температуре, не соответствует истинной толщине наводороженного слоя непосредственно после процесса насыщения [20, 21]. Поэтому чтобы разделить вклады дислокационного транспорта и диффузии под напряжением ($\Delta D^{\text{д+H}}$) в толщину хрупкого слоя, были проведены испытания на одноосное растяжение при разных режимах. Дополнительно к основным испытаниям при комнатной температуре и низкой скорости деформации (режим 1, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ 1/с}$, все предшествующие данные относятся именно к этому режиму) были проведены испытания по двум другим режимам: деформация при комнатной температуре и высокой скорости деформации для подавления дислокационного транспорта водорода ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-2} \text{ 1/с}$, режим 2), и при температуре 77 К и высокой скорости деформации для максимального подавления как дислокационного транспорта водорода, так и диффузии под напряжением ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-2} \text{ 1/с}$, режим 3) [21, 22].

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения поверхностей разрушения наводороженных образцов после испытания по режимам 2 и 3, а в табл. 3 суммированы данные по толщине хрупких поверхностных зон в зависимости от режима деформирования.

Таблица 3. Режимы испытаний на одноосное статическое растяжение и зависимость ширины хрупких поверхностных зон в зависимости от режима деформирования

Режим испытания (<i>i</i>)	1	2	3
Скорость деформации	(НС) $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	(ВС) $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	(ВС) $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
Температура деформации	комнатная	комнатная	77 К
Дислокационный транспорт по границам и в теле зерна	активен	подавлен	подавлен
Диффузия под напряжением по границам и в теле зерна	активен	активен	подавлен
D_{Hf} для М-ВЭС, мкм	22 ± 5	20 ± 4	16 ± 4
D_{Hf} для К-ВЭС, мкм	70 ± 21	35 ± 17	18 ± 5

При деформации по режиму 3 (при 77 К) толщина индуцированной водородом хрупкой зоны наиболее приближена к толщине наводороженного слоя непосредственно после насыщения $D_{\text{Hf}} \approx D_{\text{Hf3}}$ [23]. При данном режиме деформации толщина хрупкого слоя была меньше в М-ВЭС образцах, но от данных для К-ВЭС образцов она отличалась лишь в пределах ошибки измерения (табл. 3). Эти данные в совокупности с результатами термодесорбционного анализа и измерения концентрации водорода в исследуемых образцах позволяют сделать выводы о том, что:

(1) увеличение плотности границ зерен в структуре сплава Кантора способствует накоплению большего количества водорода, но не приводит к изменению глубины его проникновения, т. е. слабо влияет на эффективную диффузию водорода при электролитическом насыщении;

(2) разница в концентрациях водорода (около 90 ppm) для образцов К-ВЭС и М-ВЭС может быть отнесена только к его накоплению в границах зерен образцов М-ВЭС. С учетом того, что концентрация водорода в образцах К-ВЭС с меньшей плотностью границ зерен составляет 120 ppm можно уверенно говорить, что в К-ВЭС часть водорода поглощается кристаллической решеткой аустенитной фазы;

(3) принимая во внимание экспериментальные данные о том, что толщина наводороженного слоя D_{Hf} слабо зависит от плотности границ зерен, а влияние твердорастворного упрочнения на предел текучести выше в сплаве К-ВЭС, можно предположить, что в теле зерен образцов К-ВЭС накапливается большая концентрация водорода, чем в образцах М-ВЭС, где насыщаются преимущественно границы зерен.

Поскольку фазовый состав и параметры решетки аустенитной фазы в образцах К-ВЭС и М-ВЭС близки, то можно предположить, что объемная диффузия водорода в кристаллической решетке аустенита для двух типов образцов одинакова. Длина диффузионного пути в обоих

случаях меньше среднего размера зерна (табл. 3), т. е. фронт диффузии в зернах в общем случае не должен “встречать” границы зерен на своем пути. Это утверждение не всегда верно для М-ВЭС образцов, принимая во внимание, что на поверхности шлифа мы видим сечения зерен (рис. 16), и путь до ближайшей границы будет короче, чем величина среднего размера зерна. Кроме того, в обоих типах образцов встречаются границы двойников отжига, которые препятствуют миграции водорода в зернах [24]. Это и определяет наблюдаемые небольшие различия в величинах $D_{\text{Hf}} \approx D_{\text{Hf3}}$ для образцов с разным размером зерна. Большеугловые границы зерен также являются эффективными каналами диффузии для водорода, но из-за повышенного свободного объема они обладают большой “водородной емкостью” [9, 24]. Первый фактор способствует, а второй препятствует миграции водорода при насыщении, но обычно диффузионный путь водорода вдоль границ зерен больше, чем в теле зерна [24], что, вероятно, и вызывает наблюдаемый большой разброс значений D_{Hf} в табл. 3. Таким образом, толщина наводороженного слоя до деформации слабо зависит от размера зерна и, очевидно, определяется режимом наводороживания и составом насыщающей среды. А наблюдаемые различия в величине хрупкой зоны после растяжения при комнатной температуре по режиму 1 определяются в большей степени переносом водорода в процессе пластической деформации.

Сопоставление данных по ширине хрупкой зоны для режимов деформирования 1 и 3 свидетельствует о том, что вклад дислокационного транспорта водорода и его диффузии под напряжением в процессе одноосного растяжения крупнокристаллических образцов существенно превышает величину диффузионного пути, пройденного водородом при электролитическом насыщении. При этом в мелкокристаллических образцах ситуация обратная (рис. 6, табл. 3).

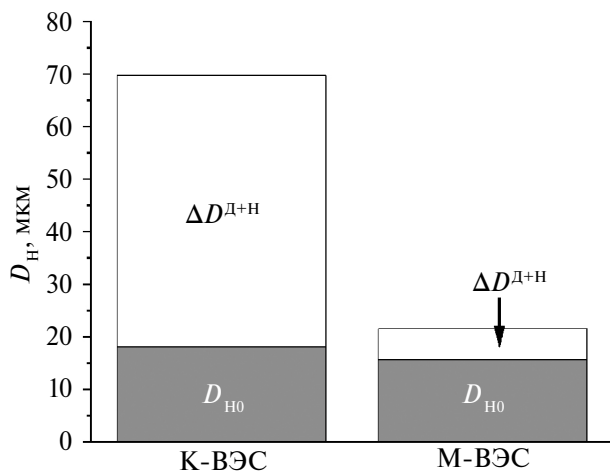


Рис. 6. Вклады дислокационного транспорта и диффузии под напряжением ($\Delta D^{Д+Н}$) в формирование хрупкого наводороженного слоя в образцах К-ВЭС и М-ВЭС.

При деформировании по режиму 2, когда скорость деформации велика настолько, что водород не успевает диффундировать с подвижными дислокациями, а его транспорт обеспечен прежде всего диффузией под напряжением, толщина хрупкого наводороженного слоя возрастает вдвое в крупнокристаллических образцах. Другими словами, в образцах К-ВЭС диффузия под напряжением при комнатной температуре обеспечивает перенос водорода на величину, сопоставимую с D_{H0} , но в мелкокристаллических образцах М-ВЭС в отсутствие перемещения атомов водорода на ядрах подвижных дислокаций, диффузионный путь водорода мал (табл. 3).

В случае мелкокристаллических образцов оба фактора (дислокационный транспорт и диффузия под напряжением) ограничены соответственно длиной свободного пробега дислокаций и длиной диффузионного пути по междоузлиям в зерне до ближайшей границы зерна или двойника отжига. Далее идет насыщение границы (“ловушки”) водородом, что требует времени, и его диффузия вдоль границ и в тело близлежащих зерен. Уменьшение размера зерна позволило снизить вклады дислокационного транспорта и диффузии под напряжением и, как показали механические испытания, частично подавить эффекты водородной хрупкости с точки зрения макромеханического поведения материала (рис. 3, табл. 2).

Размер зерна оказывает слабое влияние на микромеханизм разрушения наводороженного сплава Кантора: оно происходит преимущественно по границам зерен. В условиях увеличения плотности границ удельная концентрация водорода на единицу площади границы может снижаться, но в заданных условиях насыщения этого оказывается недостаточно, чтобы подавить формирование трещин вдоль границ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что электролитическое насыщение водородом образцов сплава Кантора приводит к снижению их пластичности и к появлению поверхностной хрупкой зоны, которая растрескивается при одноосном статическом растяжении образцов. Уменьшение размера зерна способствует повышению устойчивости сплава CoCrFeMnNi к водородному охрупчиванию с точки зрения макромеханического поведения, но не влияет на микромеханизм разрушения хрупкой зоны (интеркристаллитное хрупкое разрушение).

Установлено уменьшение ширины индуцированной водородом хрупкой зоны при увеличении плотности границ зерен (уменьшении размера зерна): $D_H^{К-ВЭС} = 70 \pm 21$ мкм и $D_H^{М-ВЭС} = 22 \pm 5$ мкм соответственно для крупно- и мелкокристаллических образцов. Проанализировано влияние размера зерна на механизмы миграции водорода в образцах сплава Кантора при насыщении и последующей деформации и показано, что плотность межзеренных границ слабо влияет на толщину насыщенного водородом слоя после наводороживания. При этом ограничение длин свободного пробега дислокаций и путей диффузии водорода под напряжением эффективно подавляет миграцию водорода в процессе пластической деформации и снижает ширину хрупкой водородно-индуцированной зоны, что благоприятно сказывается на пластических характеристиках мелкокристаллических образцов сплава Кантора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00261, <https://rscf.ru/project/20-19-00261/>. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” (ИФПМ СО РАН, Томск).

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С.В. Астафурову, Е.В. Мельникову и М.Ю. Панченко за помощь в проведении исследования.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах. М.: Знание, 1979. 64 с.
3. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corrosion Reviews. 2012. V. 30. № 3–4. P. 105–123.
4. Nagumo M. Fundamentals of Hydrogen Embrittlement. Singapore: Springer, 2016. 239 p.
5. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.

6. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511.
7. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
8. *Zhao Y., Lee D.-H., Seok M.-Y., Lee J.-A., Phaniraj M.P., Suh J.-Y., Ha H.-Y., Kim J.-Y., Ramamurty U., Jang J.-il.* Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement // *Scripta Mater.* 2017. V. 135. P. 54–58.
9. *Bhadeshia H.K.D.H.* Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels // *ISIJ International*. 2016. V. 56. № 1. P. 24–36.
10. *Nygren K.E., Bertsch K.M., Wang S., Bei H., Nagao A., Robertson I.M.* Hydrogen embrittlement in compositionally complex FeNiCoCrMn FCC solid solution alloy // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2018. V. 22. P. 1–7.
11. *Li X., Yin J., Zhang J., Wang Y., Song X., Zhang Y., Ren X.* Hydrogen embrittlement and failure mechanisms of multiprincipal element alloys: A review // *J. Mater. Sci. Techn.* 2022. V. 122. P. 20–32.
12. *Ichii K., Koyama M., Tasan C.C., Tsuzaki K.* Comparative study of hydrogen embrittlement in stable and metastable high-entropy alloys // *Scripta Mater.* 2018. V. 150. P. 74–77.
13. *Koyama M., Ichii K., Tsuzaki K.* Grain refinement effect on hydrogen embrittlement resistance of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. Ar. Num. 12706–23.
14. *Koyama M., Wang H., Verma V.K., Tsuzaki K., Akiyama E.* Effect of Mn content and grain size on hydrogen embrittlement susceptibility of face-centered cubic high-entropy alloys // *Metal. Mater. Trans. A*. 2020. V. 51. P. 5612–5616.
15. *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 // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. P. 6970–6978.
16. *Салтыков С.А.* Стереометрическая Металлография. М.: Металлургия, 1976. 274 с.
17. *Schneider M., Couzinié J.-P., Shalabi A., Ibrahimkhel F., Ferrari A., Körmann F., Laplanche G.* Effect of stacking fault energy on the thickness and density of annealing twins in recrystallized FCC medium and high-entropy alloys // *Scripta Mater.* 2024. V. 240. Ar. Num. 115844.
18. *Depover T., Laureys A., Escobar D.M.P., Van den Eeckhout E., Wallaert E., Verbeken K.* Understanding the interaction between a steel microstructure and hydrogen // *Materials*. 2018. V. 11. № 5. Ar. Num. 698.
19. *Abraham D.P., Altstetter C.J.* The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1995. V. 26. P. 2849–2858.
20. *Zhao Y., Park J.-M., Lee D.-H., Song E.J., Suh J.-Y., Ramamurty U., Jang J.-il.* Influence of hydrogen charging method on the hydrogen distribution and nanomechanical properties of face-centered cubic high-entropy alloy: A comparative study // *Scripta Mater.* 2019. V. 168. P. 76–80.
21. *Panchenko M. Yu., Melnikov E.V., Mikhno A.S., Maier G.G., Astafurov S.V., Moskvina V.A., Reunova K.A., Galchenk N.K., Astafurova E.G.* The influence of intergranular and interphase boundaries and δ -ferrite volume fraction on hydrogen embrittlement of high-nitrogen steel // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 30510–30522.
22. *Гуртова Д.Ю., Панченко М.Ю., Мельников Е.В., Астапов Д.О., Астафурова Е.Г.* Влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания многокомпонентного сплава (FeCrNiMn-Co)₉₉N₁ // *Frontier Mater. Techn.* 2024. в печати.
23. *Astafurova E., Fortuna A., Melnikov E., Astafurov S.* The Effect of Strain Rate on Hydrogen-Assisted Deformation Behavior and Microstructure in AISI 316L Austenitic Stainless Steel // *Materials*. 2023. V. 16. Ar. Num. 2983.
24. *Stefano D.D., Mrovec M., Elsässer C.* First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel // *Acta Mater.* 2015. V. 98. P. 306–312.

EFFECT OF GRAIN SIZE ON THE HYDROGEN-INDUCED DUCTILITY LOSS OF A MULTICOMPONENT CoCrFeMnNi ALLOY

E. G. Astafurova^{1,*} and A. S. Nifontov¹

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS) SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

**e-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru*

The effect of electrolytic hydrogenation on the mechanical properties and fracture mechanism of the multicomponent Cantor CoCrFeMnNi alloy of different characteristic grain size has been shown. It has been demonstrated that an increase in the density of grain boundaries enhances the resistance of Cantor alloy to hydrogen-induced embrittlement. The primary factors that influence the formation of brittle surface zones during hydrogen charging and subsequent uniaxial tension of hydrogen-charged samples have been identified, and the micromechanisms of their fracture have been elucidated. An increase in grain boundary density impedes the transportation of hydrogen by dislocations during plastic deformation. This is due to the limited free path of dislocations in a fine-grained structure. However, the thickness of the hydrogen-charged layer formed during hydrogen saturation is not significantly affected by the grain size.

Keywords: hydrogen, Cantor alloy, hydrogen embrittlement, mechanical properties, fracture