

Исследование взаимодействия с водородом стали 316L и сплава Inconel 718, полученных методом послойного лазерного сплавления

Представлены результаты исследований взаимодействия водорода с образцами из стали 316L и сплава Inconel 718, изготовленными методом послойного лазерного сплавления. Определено влияние водорода на механические свойства указанных материалов, исследована водородопроницаемость образцов, изучена их микроструктура. Сравниваются свойства образцов, полученных методом полного лазерного сплавления, со свойствами материалов, изготовленных по традиционной технологии.

**И. П. Максимкин, А. А. Юхимчук,
И. Л. Малков, И. Е. Бойцов,
Р. К. Мусяев, А. В. Бучирин,
В. В. Балувев, А. В. Вертей,
Е. В. Шевнин**

Введение

Наиболее распространенными материалами, применяемыми в настоящее время в аддитивных технологиях, являются нержавеющая сталь 316L (российский аналог – сталь 03X17H14M3) и жаропрочный сплав системы никель–хром–железо Inconel 718 (сплав, близкий по свойствам к российскому сплаву ХН43МВТЮ-ИД). Механические свойства нержавеющей стали 316L и сплава Inconel 718, полученных методом послойного лазерного сплавления (ПЛС), в настоящее время хорошо изучены [1–5]. Однако в научной литературе отсутствует информация об исследованиях процессов взаимодействия таких материалов с водородом, а также о влиянии водорода на их механические свойства. Результаты исследования взаимодействия водорода с материалами, полученными методом ПЛС, представляют интерес для создания оборудования, работающего в водородосодержащих средах, в частности сосудов давления.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия с водородом стали 316L и сплава Inconel 718, полученных методом ПЛС, включающее изучение влияния водорода на их механические свойства и исследование параметров их водородопроницаемости.

Объект исследования и методика изготовления образцов

Объектом исследований в настоящей работе являлись образцы двух конструкционных материалов (КМ): нержавеющей стали 316L и жаропрочного сплава системы никель–хром–железо Inconel 718, полученных методом послойного лазерного сплавления из порошков соответствующих материалов. Химический состав КМ представлен в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав стали 316L (массовая доля элементов, %)

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	S	P	Fe
16–18	13–15	2,5–3,1	1–2	До 0,4	До 0,03	До 0,02	До 0,035	Ост.

Таблица 2

Химический состав сплава Inconel 718 (массовая доля элементов, %)

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al
49,8	19,9	19	5,3	4,1	1,0	0,8

Образцы для исследований изготовлены на установке RealizerSLM 100 по технологии послойного лазерного сплавления. Основные параметры сплавления приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные параметры сплавления для порошковых материалов

Параметр	Сталь 316L	Сплав Inconel 718
Толщина слоя, мкм	30	30
Мощность лазерного излучения, Вт	80	100
Время экспозиции лазерного луча в точке, мкс	80	100
Шаг смещения лазерного луча, мкм	50	30
Диаметр пятна лазерного луча, мкм	90	100
Расстояние между линиями штриховки, мкм	120	150
Угол поворота направления штриховки между соседними слоями, град.	90	90
Температура платформы, °С	200	200
Защитная среда	Аргон	Аргон

Аттестация гранулометрического состава используемых порошков проведена на лазерном анализаторе размера частиц SALD-2300 Shimadzu. Показано, что средний размер частиц порошков 316L и Inconel 718 составляет 15 и 20 мкм, значения параметра D_{75} не превышают 20 и 25 мкм (т. е. 75 % частиц в порошке имеют диаметр не более 20 и 25 мкм) соответственно.

Для проведения исследований по технологии ПЛС были изготовлены образцы двух типов: для испытаний на растяжение и для изучения водородопроницаемости (рис. 1).

Образцы для испытаний на растяжение (рис. 1,а), изготовленные методом ПЛС, представляли собой стандартные цилиндрические образцы (тип IV, № 9 ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 3 мм и расчетной длиной 15 мм. Для исследований было изготовлено по 4 образца

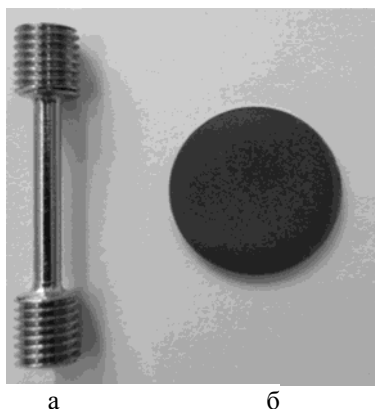


Рис. 1. Образцы для исследований, изготовленные методом ПЛС: а – стандартный цилиндрический образец для испытаний на растяжение, б – мембрана для исследования водородопроницаемости

каждого материала, дополнительная термообработка не проводилась.

Исследование водородопроницаемости проводили на образцах в виде мембран диаметром 20 мм и толщиной 1 мм (по 4 образца каждого материала) (рис. 1, б). Заготовки образцов имели цилиндрическую форму, их наращивание проводилось вдоль направления лазерного излучения (ЛИ), т. е. вдоль оси Z (рис. 2): в цилиндрических образцах ось Z перпендикулярна продольной оси образца (оси Y), в мембранных образцах ось Z совпадает с продольной осью образца. Цилиндрические образцы вырезались из заготовки механическим способом, а мембранные образцы нужной толщины – электроэрозионным способом.

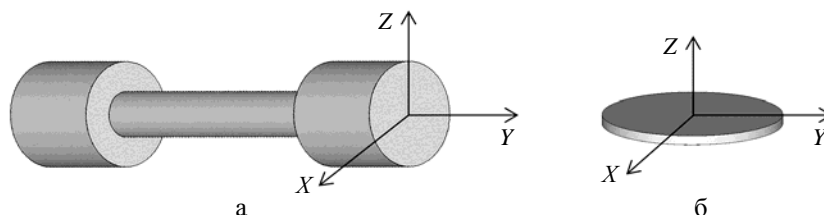


Рис. 2. Направление лазерного луча при изготовлении цилиндрического (а) и мембранного (б) образцов

Методики исследований

Механические свойства материала образцов и влияние на них воздействия водорода высокого давления определяли при испытаниях образцов на растяжение в гелии и водороде при давлении 80 МПа и комнатной температуре. Скорость деформации образцов при растяжении составляла $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. В каждой газовой среде испытывались по два образца каждого материала.

Испытания образцов на растяжение осуществлялись в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84 «Металлы. Метод испытания на растяжение» при помощи разрывной машины UTS 100К, оборудованной камерой для испытаний в газовых средах высокого давления. Устройство камеры, методика и погрешности проводимых испытаний подробно описаны в работе [6].

Влияние воздействия водорода на каждую характеристику механических свойств численно оценивалось по формуле

$$\beta = X(\text{H}_2)/X(\text{He}), \quad (1)$$

где $X(\text{H}_2)$ – характеристика, полученная при испытаниях образцов на растяжение в водороде, $X(\text{He})$ – та же характеристика, полученная при испытаниях образцов на растяжение в гелии.

Исследование параметров водородопроницаемости мембранных образцов проводилось на специализированном стенде (рис. 3) с использованием модельной сборки (рис. 4), в которой между

двумя трубками из нержавеющей стали диаметром 20 мм и толщиной стенки 2 мм с использованием лазерной сварки вваривался исследуемый образец (см. рис. 1,б) с глубиной провара ~1 мм (эффективный диаметр образца ~18 мм).

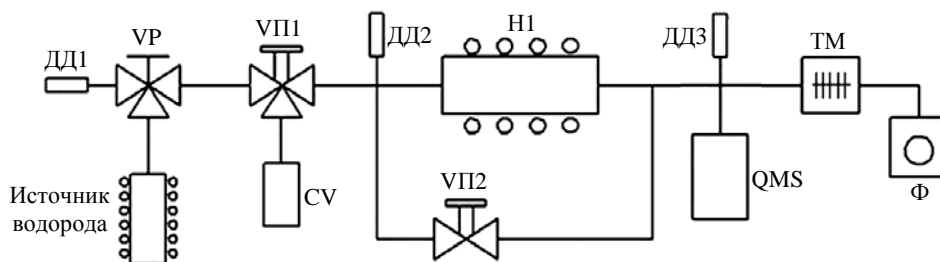


Рис. 3. Газовакуумная схема для исследования водородопроницаемости: ДД1, ДД2, ДД3 – датчики давления; VP – вентиль ручной; ВП1, ВП2 – вентили пневматические; CV – буферная емкость; Н1 – нагреватель; QMS – масс-спектрометр, ТМ – турбомолекулярный насос; Ф – форвакуумный насос. Источник водорода – ванадиевый металлгидридный генератор водорода

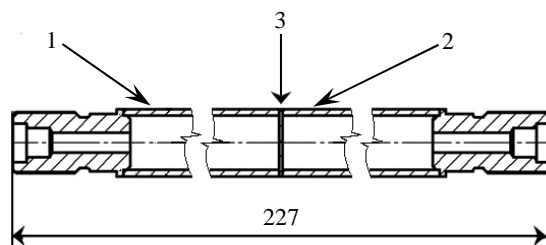


Рис. 4. Модельная сборка для исследования водородопроницаемости: 1, 2 – трубки; 3 – исследуемый образец (мембрана)

При исследовании водородопроницаемости сначала проводился вакуумный отжиг образца при температуре, на 100–200 градусов превышающей температуру эксперимента, до остаточного давления $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па (по датчику ДД3).

После отжига и достижения заданного значения температуры образца на входную часть образца скачкообразно подавался диффузионно-чистый водород (под давлением $\sim 0,5$ МПа для 316L и $\sim 0,9$ МПа для Inconel 718), а на выходе регистрировался проникающий через образец поток (парциальное давление) водорода с помощью газового квадрупольного масс-спектрометра QMS «Prisma» 200M. Давление на входной стороне образца поддерживалось постоянным на протяжении всего эксперимента.

Исследование микроструктуры образцов проводилось на оптическом микроскопе Axiovert 25 при увеличении до 1000 раз на специально приготовленных микрошлифах после травления в горячем реактиве Круппа (50 мл соляной кислоты, 5 мл азотной кислоты и 5 мл воды).

Микроструктура материала цилиндрических образцов изучалась в головках в трех плоскостях XZ, YZ, XY (рис. 2,а), а микроструктура материала мембранных образцов – в сечениях XZ и XY (см. рис. 2,б).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты испытаний на растяжение образцов из стали 316L, полученных методом ПЛС

Результаты испытаний на растяжение образцов из стали 316L, полученных методом ПЛС, в водороде и гелии при давлении 80 МПа и комнатной температуре приведены в табл. 4. Для сравнения в этой же таблице приведены литературные данные по испытаниям в гелии и водороде образцов из аналогичной стали, полученных по традиционной технологии.

Таблица 4

Результаты испытаний на растяжение образцов из стали 316L, полученных методом ПЛС, в водороде и гелии при давлении 80 МПа

Материал	Среда (80 МПа)	№ образца	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ
			МПа		%	
Сталь 316L (ПЛС, данная работа)	He (80 МПа)	1	700	580	39	58
		2	750	610	43	60
		Среднее значение	730	600	41	59
	H ₂ (80 МПа)	3	690	570	38	50
		4	690	570	36	42
		Среднее значение	690	570	37	46
Параметр β			0,95	0,95	0,9	0,78
Результаты испытаний образцов из аналогичной стали, полученных по традиционным технологиям [7]						
Сталь 1.4404 (пруток Ø12 мм)	He (70 МПа)		590	265	63	85
	H ₂ (70 МПа)		570	260	45	43
	Параметр β		0,97	0,98	0,71	0,51
Сталь 1.4404 (лист 12 мм)	He (70 МПа)		650	375	54	83
	H ₂ (70 МПа)		620	345	41	46
	Параметр β		0,95	0,92	0,76	0,55

Примечание: σ_B – временное сопротивление; $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести; δ_5 – относительное удлинение после разрыва; ψ – относительное сужение после разрыва.

Результаты испытаний образцов из сплава Inconel 718, полученных методом ПЛС

Следует отметить, что Inconel 718 относится к дисперсионно-твердеющим сплавам, упрочняемым термообработкой. Согласно стандарту ASTM после стандартной термообработки сплава его $\sigma_B \geq 1240$ МПа и $\sigma_{0,2} \geq 920$ МПа. Так как в данной работе образцы, изготовленные методом ПЛС, не подвергались термообработке, то неудивительно, что их прочностные характеристики оказались ниже на 15 %.

Также из табл. 5 видно, что воздействие водорода не оказало влияния на условный предел текучести и вызвало незначительное снижение (на 10 %) временного сопротивления образцов.

Определить характеристики пластичности образцов из сплава Inconel 718, изготовленных методом ПЛС, в водороде и оценить влияние на них воздействия водорода не удалось из-за характера разрушения образцов (рис. 5).

Таблица 5

Результаты испытаний на растяжение образцов из сплава Inconel 718, полученных методом ПЛС, в водороде и гелии при давлении 80 МПа

Среда (80 МПа)	№ образца	σ_B^*	$\sigma_{0,2}^*$	δ^*	ψ^*
		МПа		%	
He	I-1	1050	780	21,5	29
	I-2	1030	780	17,5	28
	Среднее значение	1040	780	19,5	29
H ₂	I-3	930	780	**	**
	I-4	940	800	**	**
	Среднее значение	940	790	**	**
Параметр β		0,90	1,01	**	**

* См. примечание к табл. 4.

** Не удалось определить характеристику из-за характера разрушения образцов.

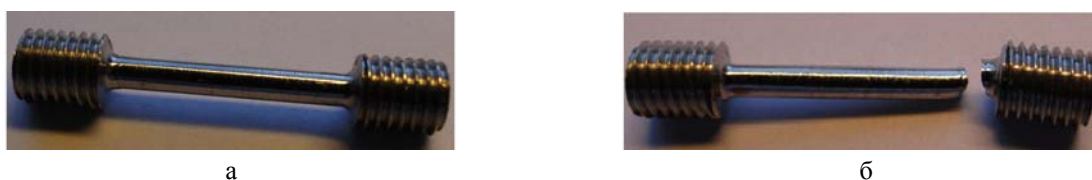


Рис. 5. Вид образца из сплава Inconel 718, полученного по технологии ПЛС, до (а) и после (б) испытания на растяжение в среде водорода

В водороде разрушение образцов начиналось у основания галтели с выходом поверхности разрушения на радиусном переходе цилиндрической рабочей части в галтель. Такой характер разрушения свидетельствует о сильной чувствительности данного КМ к воздействию водорода при наличии концентраторов напряжений. В литературе также отмечалось влияние концентраторов напряжения на механические свойства в среде водорода сплава Inconel 718, изготовленного по традиционной технологии [7].

Результаты исследования параметров водородопроницаемости стали 316L

Температурная зависимость водородопроницаемости (ВП) определялась при постоянном входном давлении диффузионно-чистого протия (~0,5 МПа для образцов из 316L и ~0,9 МПа для образцов из сплава Inconel 718). По экспериментальным результатам рассчитывались и определялись согласно ОСТ 92-4949-84 [8] следующие кинетические параметры ВП: P_H – коэффициент ВП, E_p – энергия активации ВП, D_H – коэффициент диффузии, E_D – энергия активации диффузии, S_H – растворимость изотопов водорода в КМ, H_S – теплота растворения. Полученные кинетические параметры ВП приведены в табл. 6. Там же приведено сравнение с литературными данными, полученными из опытов на образцах из аналогичных материалов, изготовленных по традиционной технологии.

С использованием данных из табл. 6 на рис. 6, 7 показаны зависимости коэффициентов проницаемости P_H и диффузии D_H от обратного значения температуры для различных образцов стали.

Кинетические параметры водопроницаемости образцов из порошка стали 316L и образцов из цельного материала

Материал	D_0 , м ² /с	E_D , кДж/моль	P_0 , моль/(м·с·Па ^{1/2})	E_P , кДж/моль	S_0 , моль/(м ³ ·Па ^{1/2})	H_S , кДж/моль
Сталь 316L	$3,42 \cdot 10^{-7}$	48,02	$7,8 \cdot 10^{-7}$	68,66	2,28	20,64
Сплав Inconel 718	$1,66 \cdot 10^{-7}$	41,85	$1,4 \cdot 10^{-7}$	61,33	0,84	19,47
12X18H10T [9]	$8,6 \cdot 10^{-7}$	50,2	$5,48 \cdot 10^{-6}$	72,5	–	15,9
12X18H10T [10]	$3,4 \cdot 10^{-8}$	29,6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	71,4	–	–
Сталь 316L-IG [11] (для дейтерия)	$5,9 \cdot 10^{-7}$	55	$0,3 \cdot 10^{-6}$	66	0,5	11
Сталь 316L [12]	$2,99 \cdot 10^{-6}$	59,7	$7,7 \cdot 10^{-7}$	66,6	0,26	6,88

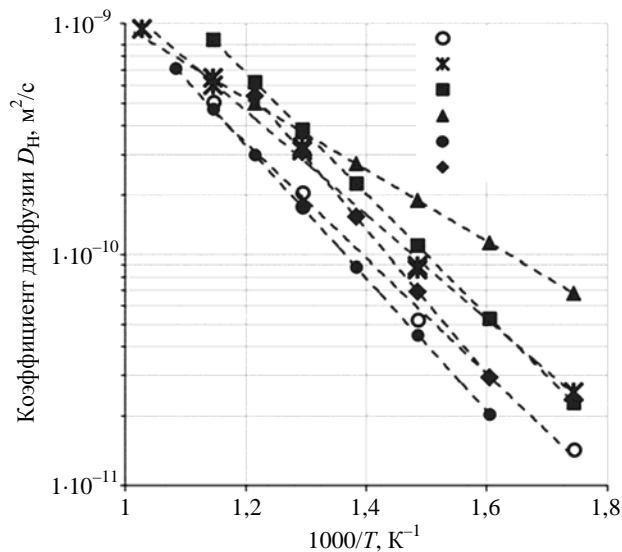


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента диффузии

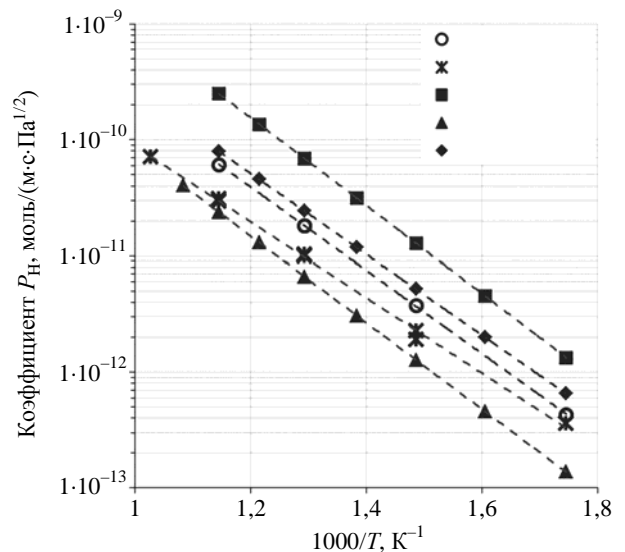


Рис. 7. Политерма проницаемости

Полученные результаты показывают, что кинетические параметры диффузии и проницаемости водорода для образцов из стали 316L и сплава Inconel 718, полученных методом ПЛС, имеют значения одного порядка с данными, полученными на образцах из традиционных материалов – сталей 12X18H10T и 316L. Некоторые отличия в значениях характеристик (пониженная ВП и повышенная энергия активации растворимости) могут являться следствием отличия химического состава сталей 316L, 12X18H10T и сплава Inconel 718.

Результаты металлографических исследований

Микроструктура цилиндрического образца из стали 316L в плоскостях XZ и YZ , параллельных направлению лазерного излучения, одинакова и имеет характерную «чешуйчатую» структуру (рис. 8а,б, см. также [13]).

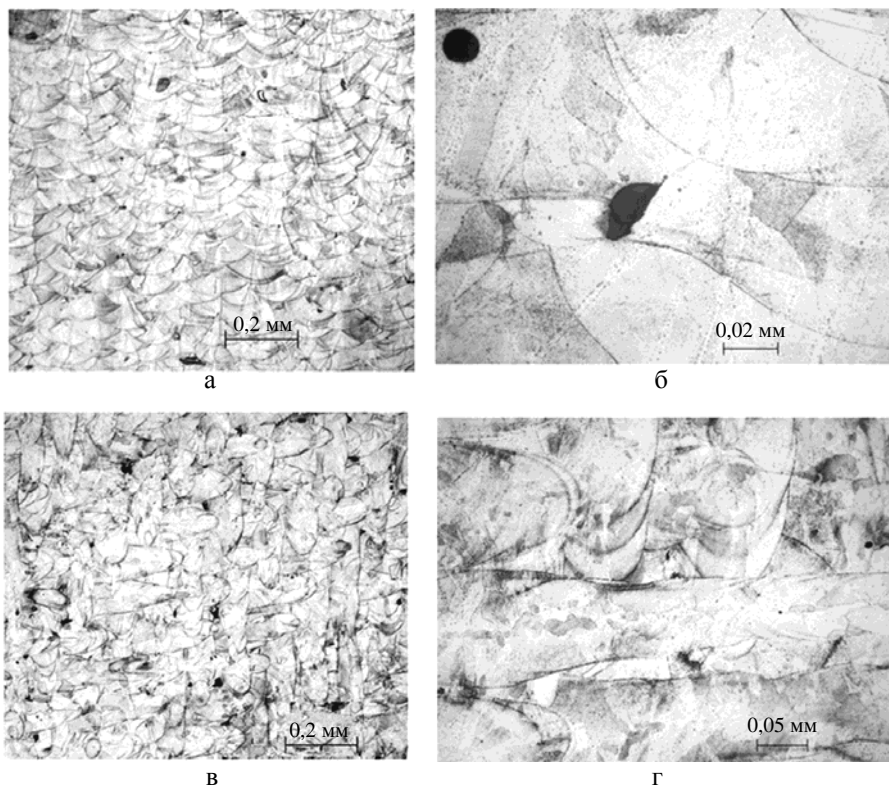


Рис. 8. Микроструктура цилиндрического образца из стали 316L: а, б – плоскость XZ ; в, г – плоскость XY

Характерный размер чешуек составляет $\approx 0,1$ мм. По форме структура ПЛС-образца стали 316L напоминает структуру многопроходного сварного шва в поперечном сечении, когда сварные швы от каждого прохода накладываются друг на друга (рис. 9). Но строение сварного шва стали имеет дендритную структуру (рис. 9,б), которая образуется в процессе сравнительно медленного охлаждения расплавленного металла. В чешуйках стали 316L дендриты не наблюдаются, хотя материал также нагревался выше температуры плавления.

Скорее всего, это связано с очень быстрым охлаждением материала – по некоторым оценкам скорость охлаждения после воздействия ЛИ составляет 10^3 – 10^6 C/c [14]. При изучении структуры стали 316L при больших увеличениях видно (см. рис. 8,б), что строение чешуек неоднородно, они состоят из фрагментов, по-видимому, отличающихся кристаллической ориентацией.

Структура стали 316L в плоскости XY (рис. 8,в,г), перпендикулярной ЛИ, отличается от структуры материала в плоскостях XZ и YZ , параллельных ЛИ. В плоскости XY наблюдаются преимущественно участки овальной формы с четко выраженными границами и ориентированные по осям X или Y . По сути эти участки представляют собой микросварные швы вдоль направления сканирования ЛИ.

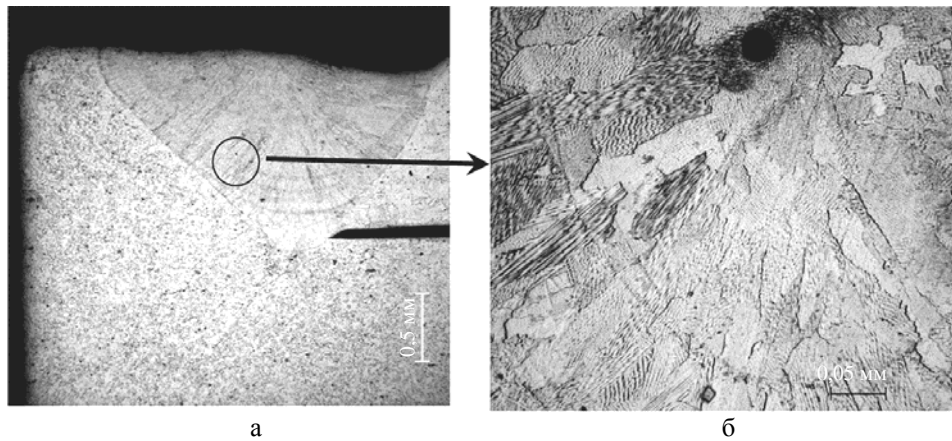


Рис. 9. Микроструктура многопроходного сварного шва деталей из аустенитной нержавеющей стали, выполненного лазерной сваркой

В структуре стали 316L имеются отдельные дефекты, похожие на дефекты сварных швов – поры и несплавления размером до 0,01 мм (см. рис. 8,б). Как показали результаты исследований, приведенные выше, эти дефекты на свойства КМ не повлияли. Структуры цилиндрического и мембранного образцов из стали 316L в исходном состоянии практически одинаковы (см. рис. 8, 10).

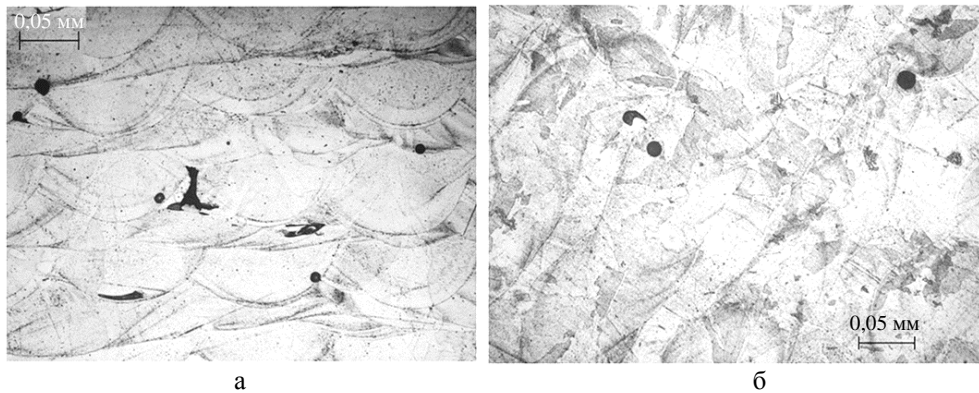


Рис. 10. Микроструктура мембранного образца из стали 316L в исходном состоянии: а – плоскость XZ, б – плоскость XY

После испытаний в плоскости XY имеются регулярно расположенные участки квадратной формы, окруженные более мелкими зернами (рис. 11,в,г). Анализ формы зерен в плоскостях XZ и XY позволяет предположить, что зерна представляют собой эллипсоиды, вытянутые вдоль одной из осей. Соответственно, в плоскости шлифа зерна имеют вытянутую или округлую форму. Появление в структуре материала мембранного образца зерен свидетельствует о протекании процесса рекристаллизации, в результате которого происходит поглощение старых зерен новыми зернами, свободными от напряжений. Обычно рекристаллизация происходит в результате нагрева деформированного материала за счет уменьшения упругой энергии искажений. При изготовлении образца методом ПЛС в результате быстрого охлаждения возможно образование остаточных напряжений, что создает определенный запас упругой энергии. При нагреве такого образца до высоких температур (мембранный образец при проведении исследований водородопроницаемо-

сти подвергался высокотемпературному нагреву: кратковременно до 1000 °С и до 750 °С в течение нескольких часов) происходит рекристаллизация материала.

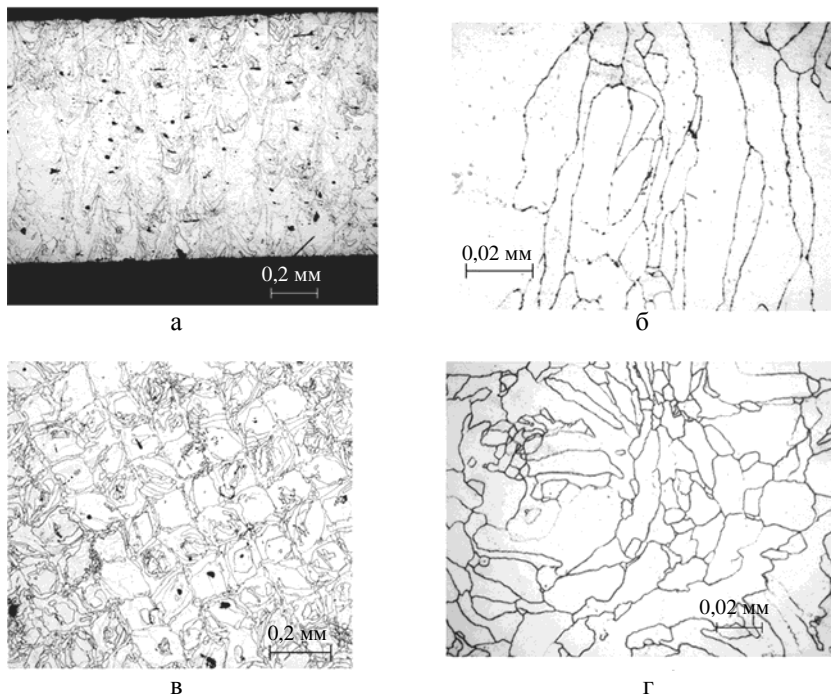


Рис. 11. Микроструктура мембранного образца из стали 316L после испытаний на водородопроницаемость: а, б – плоскость XZ; в, г – плоскость XY

Изменения структуры материала мембранного образца в результате испытаний на водородопроницаемость сопровождаются снижением микротвердости стали 316L с HV260 (исходный образец) до HV210 (испытанный образец), что также свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации.

Структура образца из сплава Inconel 718 имеет много общего со структурой образца из стали 316L (рис. 12). Отличия в микроструктуре, по-видимому, обусловлены более сложным химическим составом сплава Inconel 718 по сравнению со сталью 316L и выделениями в нем интерметаллидных соединений никеля с титаном и ниобием.

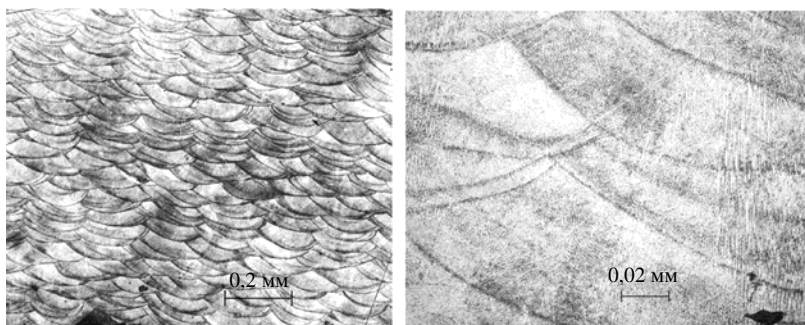


Рис. 12. Микроструктура цилиндрического образца из сплава Inconel 718 (плоскость YZ)

Заключение

Проведены исследования взаимодействия с водородом стали 316L и сплава Inconel 718, полученных методом послойного лазерного сплавления. Изучено влияние водорода на механические свойства данных материалов, определена равновесная растворимость, исследованы параметры водородопроницаемости и структура указанных материалов. По результатам проведенных исследований установлено следующее.

1. При комнатной температуре механические свойства и водородостойкость образцов из стали 316L, изготовленных из порошкового материала по технологии ПЛС, находятся на высоком уровне и не уступают аналогичным свойствам стали, полученной по традиционной технологии.

2. Воздействие водорода не оказало существенного влияния на прочностные характеристики порошковых образцов сплава Inconel 718, однако характер их разрушения в водороде показал высокую чувствительность к концентраторам напряжения. Значения прочностных характеристик (σ_b и $\sigma_{0,2}$) нетермообработанных образцов из сплава Inconel 718, изготовленных из порошкового материала по технологии ПЛС, на 15 % ниже требуемых по стандарту ASTM для термообработанного сплава.

3. Кинетические параметры водородопроницаемости (диффузии и растворимости) для образцов из стали 316L и сплава Inconel 718, полученных методом ПЛС, имеют значения одного порядка с параметрами образцов из сталей 12X18H10T и 316L, изготовленных по традиционной технологии. Качественные отличия (пониженная водородопроницаемость и повышенная энергия активации растворимости) могут являться следствием отличия химического состава материалов, а также объясняться наличием в материале, изготовленном методом ПЛС, небольшой пористости (<1 %).

4. Материал образцов, выполненных методом ПЛС, имеет чешуйчатую структуру. В структуре материалов, полученных методом ПЛС, имеется незначительное количество дефектов, похожих на дефекты сварных швов – поры и несплавления размером до 0,01 мм.

В целом результаты данной работы подтверждают возможность применения технологии ПЛС для изготовления деталей, работающих в среде водорода при высоком давлении при комнатной температуре.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИФТИ ННГУ В. Н. Чувильдееву, М. Ю. Грязнову, С. В. Шотину за предоставленные образцы для проведения данного исследования.

Список литературы

1. Грязнов М. Ю., Шотин С. В., Чувильдеев В. Н. Эффект мезоструктурного упрочнения стали 316L при послойном лазерном сплавлении // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2012. № 5(1). С. 45–50.
2. Галимова Л. А., Атрощенко В. В., Смирнов В. А. и др. Структура и механические свойства образцов из нержавеющей стали, полученных методом селективного спекания // Вестник Башкирского университета. Сер. Механика и математика. 2016. Т. 21. № 2. С. 258–263.

3. Riemera A., Leudersa S., Thönea M. et al. On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting // Engineering Fracture Mechanics. 2014. Vol. 120. P. 15–25.
4. Fangxia X., Xinbo H., Shunli C., Xuanhui Q. Structural and mechanical characteristics of porous 316L stainless steel fabricated by indirect selective laser sintering // J. of Materials Processing Technology. 2013. Vol. 213. P. 838–843.
5. Грязнов М. Ю., Шотин С. В., Чувильдеев В. Н. Физико-механические свойства и структура сплава Inconel 718, полученного по технологии послойного лазерного сплавления // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2014. № 4(1). С. 46–51.
6. Michler T., Boitsov I. E., Malkov I. L. et al. Assessing the effect to flow oxygen concentrations in gaseous hydrogen embrittlement of DIN 1.4301 and 1.1200 steels at high gas pressures // Corrosion Science. 2012. Vol. 65. P. 169–177.
7. Gray H. R. Testing for hydrogen environment embrittlement: experimental variables // Hydrogen Embrittlement Testing: a symposium presented at the 75 Annual Meeting ASTM543. Los Angeles, Calif., 25–30 June 1972. P. 133–151.
8. ОСТ 92-4949-84. Металлы. Методы определения высокотемпературной водородопроницаемости.
9. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. – М.: Металлургия, 1985. С. 34.
10. База данных «Hydrogen In Solids», СПбГУ НИИФ им. Фока.
11. Похмурський В. І., Федоров В. В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів, 1998. С. 168.
12. Арчаков Ю. И. Коррозия и защита химической аппаратуры. – Л.: Химия. 1974. Т. 9. С. 345.
13. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. – М.: Техносфера, 2016.
14. Шишковский И. В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. – С.-Пб.: Питер, 2016.

Effects of Hydrogen on the Mechanical Properties and Structure of 316L Steel and Inconel 718 Alloy Produced by Selective Laser Melting

I. P. Maksimkin, A. A. Yukhimchuk, I. L. Malkov, I. E. Boitsov,
R. K. Musyaev, A. V. Buchirin, V. V. Baluev, A. V. Vertey, E. V. Shevnin

This paper presents the results of studying the interaction of hydrogen with specimens of 316L steel and Inconel 718 alloy produced by Selective Laser Melting (SLM). We have studied the effects of hydrogen on mechanical properties of the said materials, their hydrogen permeability and microstructure, and compared the properties of SLM-produced specimens with materials produced through conventional process. SLM has been demonstrated to be suitable for producing components intended for operation in hydrogen environments under high pressure at room temperature.