

MECHANISMS OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN IRON-BASED ALLOYS

V.G. Gavriljuk*, V.N. Shivanyuk and J. Foct¹

G.V. Kurdymov Institute for Metal Physics, NAS Ukraine,
Vernadsky Blvd. 36, Kiev 03142, Ukraine

¹Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, USTL,
bat. C6, 2-ème étage, 59655 Villeneuve d'ASCQ Cedex, France

Introduction

Three main mechanisms are available for explanation of hydrogen embrittlement (HE) in engineering materials: (i) hydrogen-induced decohesion, (ii) "hydrogen-induced" formation of brittle pseudo-hydrides and (iii) hydrogen-enhanced localised plasticity (HELP). This presentation aims at discussing these hypotheses in relation to iron-based alloys, namely austenitic steels that are widely used as engineering materials in hydrogenating environments. Experimental results will be presented in order: (i) to clarify an effect of hydrogen on interatomic bonds, (ii) to test a correlation between hydrogen-induced phases and brittleness, and (iii) to detect hydrogen-caused microplasticity using mechanical spectroscopy. Further, the data on the effect of alloying elements on migration of hydrogen atoms in the fcc iron lattice will be presented in relation to HE and, finally, possible mechanisms for hydrogen-caused localisation and transition from hydrogen-enhanced microplasticity to the observed macrobrittle fracture will be proposed.

Results and discussion

1. Measurements of electron spin resonance [1] have shown that hydrogen increases the concentration of free electrons at the Fermi surface (Fig. 1), which means an enhancement of the metallic character of interatomic bonds. The enhanced metallic character of interatomic bonds cannot be responsible for brittleness. On account of high mobility of hydrogen atoms and, consequently, easy hydrogen segregation on dislocations, this result means a local decrease of the shear modulus μ in vicinity of dislocations and, as a result, one can predict a decrease in (i) the start stress of the dislocation sources ($\sigma \approx 2\mu b/L$ for the Frank-Read source), (ii) the line tension of dislocations $T \approx (\mu b^2/4\pi)/\log(\mathcal{R}/5b)$, i.e. increase in their mobility, and (iii) the distance between dislocations in pile-ups, e.g. between the

leading dislocation and the dislocation immediately following, $d \approx (\pi\mu b)/16(1-\nu)n\sigma$, where where b is the Burgers vector, L is the distance between pinning points, \mathcal{R} is the radius of curvature of the dislocation.

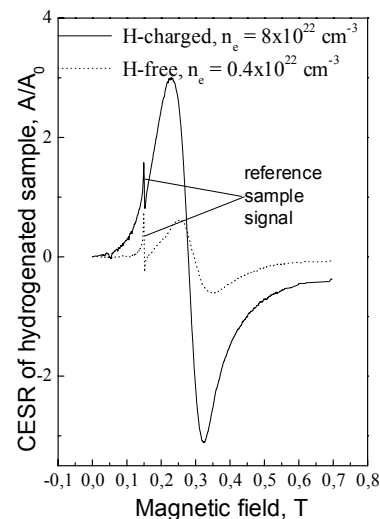


Fig. 1. Spectra of conduction electron spin resonance for H-free and H-charged samples of alloy FeCr18Mn18Ni0.88 (in mass%).

2. The only hydrogen-induced phase in austenitic steels is the ϵ -martensite. Its possible role in HE was tested using alloying of austenitic steels with elements that assist (Si) or prevent (Ni) formation of martensite [2]. It is shown that alloying with Si improves resistance of steel to HE, whereas Ni increases the loss of ductility caused by hydrogen, which is at variance with the pseudo-hydride hypothesis of HE.
3. The decreased start stress for the dislocation sources and increased mobility of dislocations were detected using the amplitude-dependent internal friction [3] (Fig. 2), which is consistent with the HELP hypothesis.
4. Measurements of temperature-dependent internal friction at different frequencies were used in order to obtain the values of the hydrogen

* fax: 380 44 4243310, e-mail: gavr@imp.kiev.ua

migration enthalpy for different compositions. These values were compared with $HE = [(\delta_0 - \delta_H)/\delta_0] \times 100$ for the same steels, where δ_0 and δ_H are the values of the elongation of the hydrogen-free and hydrogen-charged samples, respectively. It was found that the larger the H migration enthalpy, the smaller HE is (Fig. 3).

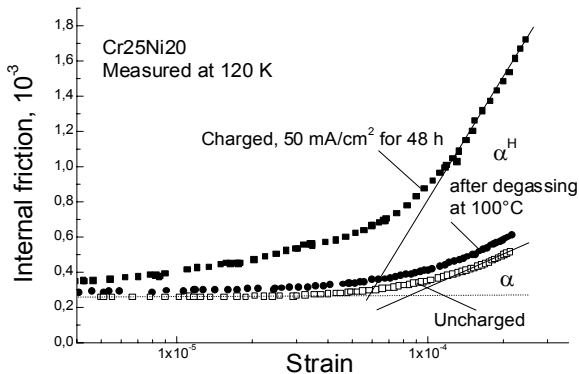


Fig. 2. Damping caused by dislocations as function of strain in H-free and h-charged steel Cr25Ni20. The slope α is proportional to the area swept by dislocations.

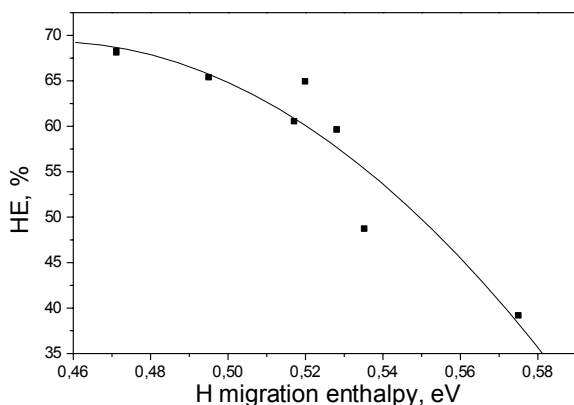


Fig. 3. Data of the hydrogen-caused decrease in plasticity $HE = [(\delta_0 - \delta_H)/\delta_0] \times 100$ versus the migration enthalpy of hydrogen atoms derived from the studies of Snoek-like relaxation in hydrogen-charged austenitic steels of different chemical compositions

5. Theoretical calculations and TEM studies revealed that the concentration of the thermodynamically equilibrium vacancies increases with increasing hydrogen concentration [4].

Conclusions

The following mechanism of HE is proposed based on the above mentioned experimental results:

- (i) due to increase in concentration of free electrons, hydrogen decreases the start of plastic flow and enhances mobility of dislocations;
- (ii) the hydrogen-caused increase in the state density at the Fermi surface decreases stacking fault energy, which causes the experimentally observed planar slip;
- (iii) hydrogen atmospheres round dislocations increase the concentration of vacancies, which locally decreases the load-bearing area in the slip band and causes the observed localization of plastic flow like it occurs due to void-sheeting [5].
- (iv) due to local decrease in the shear modulus caused by increased concentration of free electrons in the hydrogen atmospheres round dislocations, the distance between dislocations on the slip plane decreases, i.e. the number of dislocations in pile-ups increases, which assists early opening of microcracks.
- (v) The hydrogen-caused makrobrittle fracture of austenitic steels occurs due to fusion of microcracks on the intersecting active or non-active $(111)_\gamma$ slip planes, which explains the observed saw-tooth character of the fracture surface.

References

1. Shanina BD, Gavriljuk VG, Kolesnik SP, Shivanyuk VN. Paramagnetic spin resonance in hydrogen-charged stainless austenitic steels. *J. Physics D: Applied Physics* 1999; 32:298-304.
2. Shivanyuk VN, Foct J, Gavriljuk VG. On a role of hydrogen-induced ϵ -martensite in embrittlement of stable austenitic steel. Submitted to *Scripta Materialia* (2003).
3. Shivanyuk VN, Foct J, Gavriljuk V.G. Hydrogen-enhanced microplasticity of austenitic steels studied by means of internal friction. *Materials Science and Engineering* 2001; A300:284-290.
4. Gavriljuk VG, Bugaev VN, Petrov YuN, Tarasenko AV, Yanchitsky BZ. Hydrogen-induced equilibrium vacancies in FCC iron-base alloys. *Scripta Materialia* 1996; 34(6):903-907.
5. Teirlinck D, Zok F, Embury JD, Ashby MF. Fracture mechanism maps in stress space. *Acta Metall.* 1988; 36(5): 1213-1228.

МЕХАНИЗМЫ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В.Г. Гаврилюк*, В.Н. Шиванюк, Ж. Фокт¹

Институт металлофизики НАН Украины им. Г.В. Курдюмова,
бульв. Вернадского 36, Киев 03142, Украина

¹Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, USTL,
bat. C6, 2-ème étage, 59655 Villeneuve d'ASCQ Cedex, France

Введение

Три основных гипотезы водородного охрупчивания (ВО) конструкционных материалов (индуцированная водородом атомная декогезия, образованные водородом хрупкие псевдогидриды, локализованная и усиленная водородом пластичность, HELP) проверены применительно к аустенитным сталям, которые широко используются как конструкционные материалы для эксплуатации в наводораживающих средах. Представлены результаты исследований влияния водорода на межатомную связь; возможной корреляции между индуцированными водородом фазами и ВО; обусловленной водородом ранней микропластической деформации. Предложены возможные механизмы локализации водородом пластической деформации и перехода от обусловленной водородом повышенной микропластичности к макроразрушению.

Результаты и обсуждение

1. Измерения электронного спинового резонанса [1] показали, что водород повышает концентрацию свободных электронов на поверхности Ферми (Рис. 1), т.е. усиливает металлический характер межатомного взаимодействия. Металлическая связь не может быть причиной хрупкости. Поскольку атомы водорода подвижны и легко образуют насыщенные атмосферы вокруг дислокаций, этот результат означает локальное уменьшение модуля сдвига μ в окрестности дислокаций, что позволяет предсказать уменьшение напряжения старта дислокационных источников ($\sigma \approx 2\mu b/L$ для источника Франка-Рида), линейного натяжения дислокаций $T \approx (\mu b^2/4\pi)/\log(\mathcal{R}/5b)$, и расстояния между дислокациями в pile-ups, $d \approx (\pi\mu b)/16(1-\nu)\pi\sigma$, где b – вектор Бюргерса, L – расстояние между точками закрепления, \mathcal{R} – радиус кривизны дислокации.

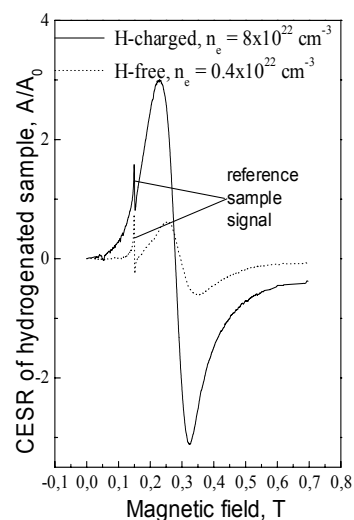


Рис. 1. Спектры спинового резонанса электронов проводимости для образцов сплава FeCr18Mn18N0.88 (масс%) до и после наводораживания.

2. Единственной индуцированной водородом фазой в аустенитных сталях является ϵ -мартенсит. Его возможная роль в ВО была исследована используя легирование аустенитных сталей элементами, способствующими (Si) или препятствующими (Ni) образованию ϵ -мартенсита [2]. Установлено, что Si улучшает стойкость стали к ВО, в то время как Ni ухудшает сопротивление ВО, что не подтверждает гипотезу псевдогидридов.

3. Уменьшение напряжения старта дислокационных источников и повышенная подвижность дислокаций были обнаружены используя амплитудно-зависимое внутреннее трение [3] (Рис. 2), что согласуется с гипотезой HELP.

* fax: 380 44 4243310, e-mail: gavr@imp.kiev.ua

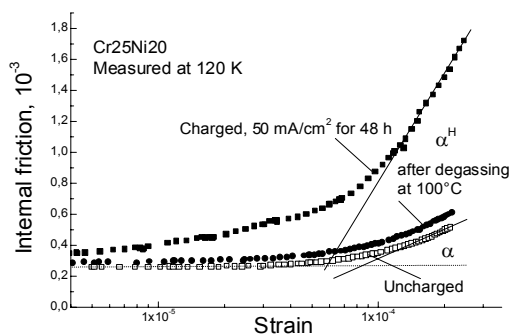


Рис. 2. Внутренне трение, обусловленное дислокациями, как функция деформации в стали Cr25Ni20. Наклон α пропорционален площади, замечаемой дислокациями.

4. Влияние легирующих элементов на энтальпию миграции атомов водорода в аустенитных сталях исследовалось используя релаксацию Снука. Полученные значения сопоставлены с данными механических испытаний $HE = [(\delta_0 - \delta_H)/\delta_0] \times 100$, где δ_0 и δ_H – значения относительного удлинения образцов до и после наводороживания (Рис. 3). Установлено, что ВО тем меньше, чем больше энтальпия миграции водорода.

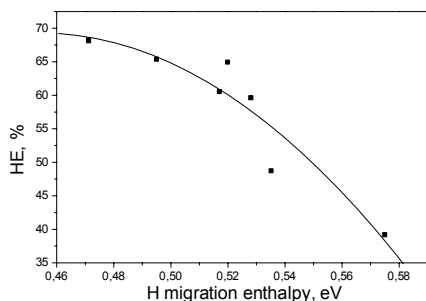


Рис. 3. Корреляция между водородным охрупчиванием $HE = [(\delta_0 - \delta_H)/\delta_0] \times 100$ и энтальпией миграции атомов водорода в решётке аустенита

5. Установлено, что с повышением концентрации водорода в аустенитной стали увеличивается концентрация термодинамически равновесных вакансий [4].

Выводы

На основе выполненных исследований предложен следующий механизм ВО:

- (i) вследствие увеличения концентрации свободных электронов водород уменьшает напряжение старта пластического течения и повышает подвижность дислокаций;
- (ii) обусловленное водородом увеличение плотности состояний на поверхности Ферми уменьшает энергию дефекта упаковки и, как следствие, вызывает планарное скольжение;
- (iii) Водородные атмосферы вокруг дислокаций увеличивают концентрацию вакансий, что локально уменьшает несущую нагрузку площадь в полосе скольжения и вызывает локализацию деформации.
- (iv) благодаря локальному уменьшению модуля сдвига в водородных атмосферах уменьшается расстояние между дислокациями и соответственно увеличивается число дислокаций в скоплении, что приводит к раннему раскрытию субмикротрещин;
- (v) Вызванное водородом макроразрушение аустенитных сталей происходит вследствие слияния субмикротрещин по пересекающимся активным или неактивным плоскостям скольжения (111)_γ, что объясняет наблюдаемый характер поверхности разрушения, в частности её пилообразный вид.

Литература

1. Shanina BD, Gavriljuk VG, Kolesnik SP, Shivanyuk VN. Paramagnetic spin resonance in hydrogen-charged stainless austenitic steels. *J. Physics D: Applied Physics* 1999; 32:298-304.
2. Shivanyuk VN, Foct J, Gavriljuk VG. On a role of hydrogen-induced ϵ -martensite in embrittlement of stable austenitic steel. Submitted to *Scripta Materialia* (2003).
3. Shivanyuk VN, Foct J, Gavriljuk V.G. Hydrogen-enhanced microplasticity of austenitic steels studied by means of internal friction. *Materials Science and Engineering* 2001; A300:284-290.
4. Gavriljuk VG, Bugaev VN, Petrov YuN, Tarasenko AV, Yanchitsky BZ. Hydrogen-induced equilibrium vacancies in FCC iron-base alloys. *Scripta Materialia* 1996; 34(6):903-907.