

# RELAXATION AND HYSTERETIC PHENOMENA IN HYDROGEN-CHARGED IRON-BASED ALLOYS

**Zagorodny K.V., Shivanyuk V.N., Foct J.<sup>(1)</sup>, Gavriliuk V.G.\***

Institute for Metal Physics,  
Vernadsky blvd. 36, Kiev, 03142 Ukraine

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

## Introduction

Hydrogen in iron-based alloys causes partial  $\gamma \rightarrow \epsilon_H$  transformation that is often considered to play a definite role in hydrogen embrittlement. A reason for this transformation is that hydrogen stabilises the hcp lattice as compared to the fcc one [1] and reveals a larger solubility in the  $\epsilon$  than in the  $\gamma$  phase [2]. The knowledge about the state of hydrogen atoms in solid solutions was obtained from internal friction spectra (e.g. [3]). It was shown that hydrogen in austenitic steels (FeCrNi, FeCrNiMn alloys) causes so-called Snoek-like relaxation due to diffusion jumps of hydrogen atoms in atomic complexes of non-cubic symmetry, although some disagreement exists whether the complexes are just H-H pairs [4] or they are formed by hydrogen with substitutional atoms [3,5]. The internal friction spectra of hydrogen-charged austenitic steels are quite complicated and contain at least two relaxation peaks of which the identification is not easy. Moreover, two hysteretic peaks obviously caused by hydrogen degassing during heating near room temperature are observed at frequencies that are compatible with the hydrogen migration rate [3]. Their precise identification is so far absent.

## Results and discussion

Two types of alloys ( $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  and  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ) were chosen for studies. The first one is close to the commercial steel AISI 310 where the  $\gamma \rightarrow \epsilon_H$  transformation is rather intensive [6]. The second one is expected to possess a higher mobility of hydrogen atoms in its crystal lattice and, consequently, a smaller tendency to cause phase transformations. Samples for internal friction studies and for X-rays diffraction were hydrogen-charged electrolytically in 1N solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with addition of 50 mg/l  $\text{NaAsO}_2$  during 72 h at  $T = 300\text{K}$  and current density of 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . A Pt foil was used as anode. After

charging, specimens were stored in liquid nitrogen to prevent hydrogen degassing.

Huber diffractometer with  $\theta$ - $2\theta$  goniometer and  $\text{FeK}\alpha$ -radiation was used for X-ray diffraction. Plates of  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  were used for these studies.

Relaxation and hysteretic phenomena were studied using the internal friction technique with help of a computerized low-frequency relaxometer. The wires of different diameter were used as specimens.

X-ray diffraction studies carried out on the hydrogen-charged  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  and  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  alloys show different behavior in respect to phase transformation (see Fig. 1).

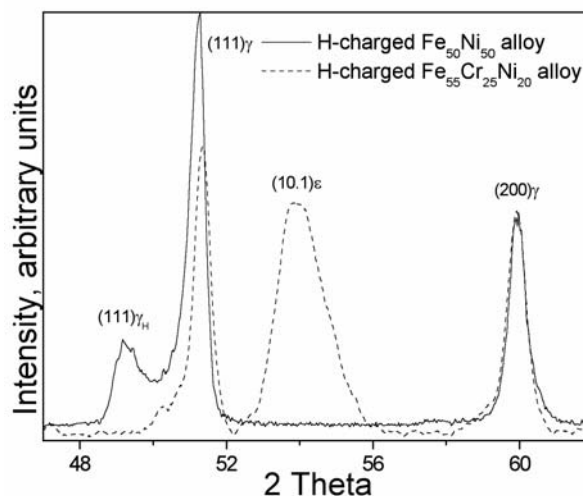


Fig.1. X-ray diffraction patterns of  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  and  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  hydrogen-charged alloys.

There is broad peak identified as (10.1) reflection from  $\epsilon$ -phase in the alloy  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ , whereas in the second alloy this phase is not observed. The only additional peak, noted as  $\gamma_H$ , appears.

Internal friction study reveals quite different spectra for  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  and  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  hydrogen-charged alloys (see Fig. 2). The identification of the IF peaks in the alloy  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  was made in [3] using the frequency shift and changing the heating rate. The frequency shift analysis of the

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

alloy  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  is made in the present study. The relaxation peaks are being shifted on the temperature scale with changing the frequency and do not undergo the influence of the heating rate, whereas the behaviour of the hysteretic peaks is just opposite.

One broad relaxation peak  $H_1^1$  at about 230 K with the activation enthalpy of about 0.55 eV, as observed in the alloy  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ , is caused by jumps of hydrogen atoms in their complexes with substitutional atoms, s-H. Two hysteretic peaks ( $H_2^1$  and  $H_3^1$ ) in the temperature range of 300 and 400 K are caused by hydrogen degassing. In contrast, the IF spectrum of the alloy  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  contains one clear hysteretic peak ( $H_2^2$ ) at 330 K and two relaxation peaks ( $H_1^2$  and  $H_1^1$ ) at 150 and 200 K with the activation enthalpies of 0.4 and 0.48 eV, respectively.

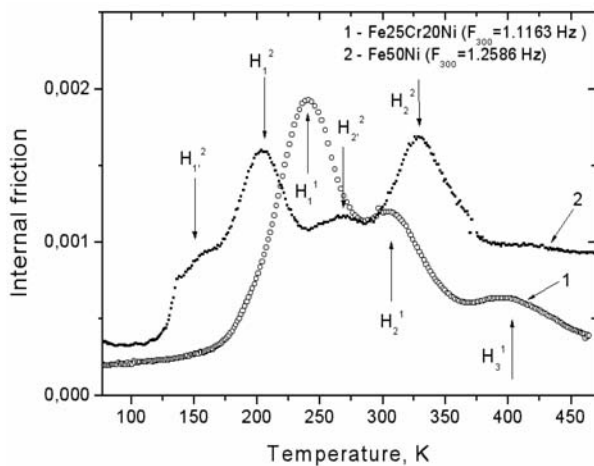


Fig. 2. Internal friction spectra of hydrogen-charged alloys  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  and  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ .

There is also some small peak  $H_2^2$  at 260 K that could not be analysed by means of the frequency shift or the heating rate variation because of its low intensity.

Based on the knowledge about the phases in the studied steels, one can conclude that hysteretic peaks  $H_2^1$  and  $H_3^1$  in the two-phase alloy  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  are caused by hydrogen degassing from the  $\gamma$  and  $\epsilon$  phases respectively. Only one hysteretic peak is observed in the alloy  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  because the hydrogen-induced  $\epsilon$  phase is not formed.

The low-temperature relaxation peak in the alloy  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  needs further studies. On account of the data on the short range atomic order in Fe-Ni

alloys (see e.g. [7]) one can suppose that it is due to the reorientation of H-H atomic pairs in the nickel-rich areas of the FeNi solid solution. The enthalpy of hydrogen migration in Ni is rather low ( $\sim 0.4$  eV), which is consistent with the low temperature of this peak. The low intensive peak  $H_2^2$  belongs probably a hysteretic process concerned with hydrogen degassing from Ni-rich volumes.

## Conclusions

1. Two phases,  $\gamma$  and  $\epsilon$ , exist in hydrogen-charged  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  alloy. Two hysteretic processes, as revealed in the internal friction spectra of hydrogen-charged  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  alloy, are caused by hydrogen degassing from these phases.
2. The absence of chromium and increase in the Ni content makes the FeNi alloy resistant to the hydrogen-caused  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation.
3. Only one large hysteretic peak, as observed in the  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  alloy, corresponds to hydrogen degassing from the  $\gamma$  solid solution that is the only phase in accordance with the and X-ray diffraction data.
4. A new low temperature relaxation peak with the activation enthalpy of 0.4 eV is observed in the hydrogen-charged  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  alloy presumably related with H-H reorientation in nickel-rich regions of the ordered Fe-Ni solid solution.

## References

1. Vakhney AG, Yaresko AN, Antonov VN, Nemoshkalenko VV, Gavriljuk VG, Tarasenko AV, Smurov I. *J Phys: Condensed Matter*; 1998;10: 6987.
2. Shivanyuk VN, Gavriljuk VG. Unpublished; 2003.
3. Gavriljuk VG, Hänninen H, Smouk SY, Tarasenko AV, Ullakko K. *Metall Mater Trans*; 1996; 27A::1815.
4. Asano S, Usui M, Shimada Y. *Scripta mater*; 1998;38:1769.
5. Gavriljuk VG, Hänninen H, Tarasenko AV, Tereshchenko AS, Ullakko K. *Acta metall mater*; 1995; 43:559.
6. Narita N, Altstetter CJ, Birnbaum HK, *Metall Trans*; 1982;13A:1355.
7. Gros J, Pauleve J. *J de Physique*; 1970;31:459.

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАВОДОРОЖЕННЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Загородний К. В., Шиванюк В. Н., Фокт Ж.<sup>(1)</sup>, Гаврилюк В. Г.\*

Институт Металлофизики, бул. Вернадского 36, Киев, 03142, Украина

<sup>(1)</sup>Лаборатория физической металлургии и инженерных материалов, USTL

## Введение

В сплавах на основе железа водород вызывает частичное фазовое превращение  $\gamma \rightarrow \epsilon_{\text{H}}$ , которое, по мнению многих авторов, играет определяющую роль в водородном охрупчивании. Причина таких фазовых преобразований состоит в том, что водород стабилизирует ГПУ структуру по сравнению с ГЦК [1] и обладает большей растворимостью в  $\epsilon$ -фазе чем в  $\gamma$ -фазе [2]. Информация о состоянии атомов водорода в твёрдых растворах была получена из спектров внутреннего трения (см. например [3]). Было показано, что водород в аустенитных сталях (сплавы FeCrNi и FeCrNiMn) вызывает релаксацию Снука, обусловленную диффузионными прыжками атомов водорода в атомных комплексах с некубической симметрией. Однако существует некоторое разногласие в том, являются ли эти комплексы только парами атомов водорода (H-H пары) [4] или они сформированы атомами водорода с атомами замещения [3,5]. Спектры внутреннего трения наводороженных аустенитных сталей весьма сложны и содержат по крайней мере два релаксационных пика, идентификация которых неоднозначна. В то же время, наблюдаются два гистерезисных пика, которые обусловлены выходом водорода в процессе нагрева при частотах, соизмеримых с скоростью миграции водорода [3]. Однако их точная природа не установлена.

## Результаты и их обсуждение

Для исследования были выбраны два сплава Fe<sub>55</sub>Cr<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> и Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. Первый по составу близок к коммерческой стали AISI 310, в которой происходит довольно интенсивное превращение  $\gamma \rightarrow \epsilon_{\text{H}}$  [6]. Во втором, как ожидается, атомы водорода будут обладать более высокой подвижностью в кристаллической решётке и, как следствие, этот сплав будет менее подвержен фазовым превращениям. Образцы для установки внутреннего трения и для рентгеновских исследований были электролитически наводорожены в 1N рас-

творе серной кислоты с небольшой добавкой NaAsO<sub>2</sub> (50 мг/л). Наводороживание производилось в течение 72 часов при температуре 300К и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. В качестве анода использовалась платиновая фольга. После наводороживания образцы были помещены в жидкий азот во избежание выхода водорода.

Для рентгеновской дифракции был использован дифрактометр Huber с  $\theta$ -2 $\theta$  гониометром. Образцами служили пластины размером 10×10×1 мм<sup>3</sup>.

Релаксационные и гистерезисные явления были изучены на установке внутреннего трения при помощи компьютеризованного низкочастотного релаксометра. В качестве образцов были использованы проволоки разных диаметров.

Исследования рентгеновской дифракции, проведённое на наводороженных сплавах Fe<sub>55</sub>Cr<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> и Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, показало различное их поведение по отношению к фазовым превращениям (см. Рис. 1).

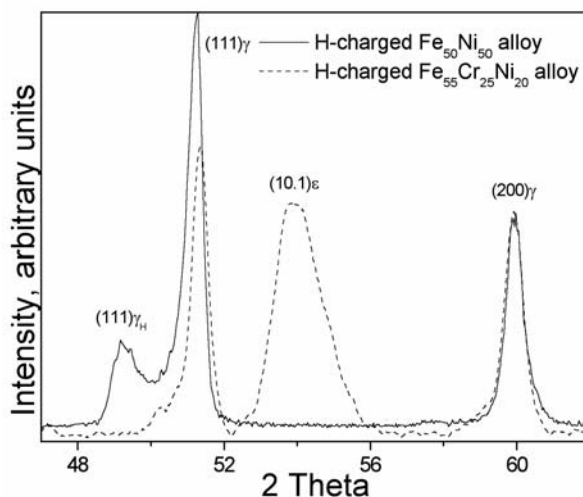


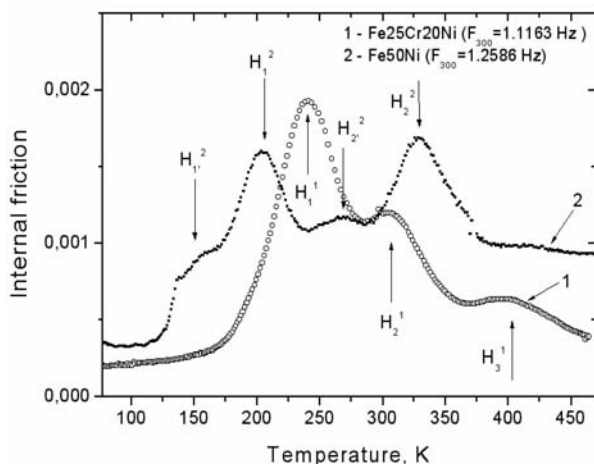
Рис.1.Рентгеновские спектры наводороженных Fe<sub>55</sub>Cr<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> и Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> сплавов.

Имеется широкий пик, идентифицированный как рефлекс (10.1)  $\epsilon$ -фазы в сплаве Fe<sub>55</sub>Cr<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub>, тогда как во втором сплаве возникает лишь дополнительный рефлекс гцк решётки, обозначенный  $\gamma_{\text{H}}$ .

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

Спектры внутреннего трения (ВТ) дают разную картину для наводороженных  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  и  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  сплавов (Рис. 2). Идентификация пиков ВТ для  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  была выполнена в [3] с использованием информации о частотном сдвиге и изменении скорости нагрева. Измерение частотного сдвига для  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  сплава сделано в настоящей работе. Релаксационные пики смещаются по температурной шкале с изменением частоты и не подвергаются влиянию скорости нагрева, тогда как гистерезисные пики ведут себя противоположным образом.

Один широкий релаксационный пик  $\text{H}_1^1$  при температуре  $\sim 230\text{K}$  с энтальпией  $\sim 0.55\text{ эВ}$ , наблюдаемый в сплаве  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ , вызван перескоками атомов водорода в их комплексах с атомами замещения (s-H). Два гистерезисных пика ( $\text{H}_2^1$  и  $\text{H}_3^1$ ) между  $300\text{K}$  и  $400\text{K}$  вызваны дегазацией водорода. Напротив, спектр ВТ сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  имеет один чисто гистерезисный пик ( $\text{H}_2^2$ ) при  $330\text{K}$  и два релаксационных пика ( $\text{H}_1^2$  и  $\text{H}_1^1$ ) при  $150\text{K}$  и  $200\text{K}$  с энтальпией  $0.4\text{ эВ}$  и  $0.48\text{ эВ}$ , соответственно.



**Рис.2.** Спектры внутреннего трения наводороженных сплавов  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  и  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ .

Есть также небольшой пик  $\text{H}_2^2$  при  $260\text{K}$ , который невозможно однозначно проанализировать, используя частотный сдвиг или скорость нагрева ввиду малой его интенсивности.

Основываясь на сведениях о фазах в изученных сталях, можно сделать вывод, что гистерезисные пики  $\text{H}_2^1$  и  $\text{H}_3^1$  в двухфазном сплаве  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  вызваны выходом водорода из  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фаз, соответственно. В сплаве  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  наблюдается только один гистерезисный пик, что связано с отсутствием  $\epsilon$ -фазы, индуцируемой водородом.

Низкотемпературный релаксационный пик в  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  сплаве требует дальнейших исследований. Принимая во внимание сведения о ближнем порядке в Fe-Ni сплавах (см. напр. [7]), можно предположить, что он обусловлен переориентацией H-H атомных пар в областях с высоким содержанием никеля в твёрдых растворах Fe-Ni. Энтальпия активации диффузии водорода в никеле довольно низка ( $\sim 0.4\text{ эВ}$ ), что находится в соответствии с низкой температурой этого пика. Малоинтенсивный пик  $\text{H}_2^2$  соответствует, вероятно, гистерезисному процессу, который отвечает за выход водорода из областей с высоким содержанием никеля.

### Выводы

1. В наводороженном сплаве  $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$  наблюдаются две фазы,  $\gamma$  и  $\epsilon$ . Два гистерезисных процесса при нагреве этого сплава вызваны выходом водорода из этих фаз.

2. Отсутствие хрома и повышение содержания никеля делает сплав Fe-Ni устойчивым по отношению к фазовому превращению  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , вызванному водородом.

3. В сплаве  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  наблюдался только один большой гистерезисный пик, который соответствует выходу водорода из твёрдого раствора  $\gamma$ -фазы, являющейся единственной фазой, в соответствии с данными рентгеновской дифракции.

4. В наводороженном сплаве  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  наблюдается новый низкотемпературный релаксационный пик с энтальпией активации  $0.4\text{ эВ}$ , который, по-видимому, связан с переориентацией пар H-H в областях упорядоченных твёрдых растворов Fe-Ni с повышенным содержанием Ni.

### Литература

1. Vakhney AG, Yaresko AN, Antonov VN, Nemoshkalenko VV, Gavriljuk VG, Tarasenko AV, Smurov I. J Phys: Condensed Matter; 1998;10: 6987.
2. Shivanyuk VN, Gavriljuk VG. Не опубликовано; 2003.
3. Gavriljuk VG, Hänninen H, Smouk SY, Tarasenko AV, Ullakko K. Metall Mater Trans; 1996; 27A::1815.
4. Asano S, Usui M, Shimada Y. Scripta mater; 1998;38:1769.
5. Gavriljuk VG, Hänninen H, Tarasenko AV, Tereshchenko AS, Ullakko K. Acta metall mater; 1995; 43:559.
6. Narita N, Altstetter CJ, Birnbaum HK, Metall Trans; 1982;13A:1355.
7. Gros J, Pauleve J. J de Physique; 1970;31:459.