

DIAGNOSTIC EXPERIMENTAL RESULTS ON «PSEUDO-HYDRIDES» IN IRON-BASED ALLOYS AND THEIR ROLE IN HYDROGEN EMBRITTLEMENT

Shivanyuk V.N.*, **Foct J.⁽¹⁾**, **Gavriljuk V.G.**

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

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

Introduction

The role of phase transition in hydrogen embrittlement is still unclarified. In stable austenitic steel only the fcc→hcp transition of the γ austenite to the ϵ martensite is clearly proved as hydrogen-induced phase transformation. The ϵ phase was properly identified using X-ray diffraction and TEM studies (see e.g. [1,2]). Another phase (γ^* or γ_H) was also suggested to be formed under hydrogen charging of austenitic steels [1-3]. An attempt to clarify the nature of the hydrogen-induced phases in austenitic steels and their effect on hydrogen embrittlement is presented in this work.

Results and discussion

The γ_H phase was characterised in [3] as originating from a miscibility gap in the Me-H system, which has to result in the decomposition of the hydrogen-charged austenite into the pseudo-hydride Me_2H and the hydrogen-depleted solid solution

consistent with the case of miscibility gap. If some pseudo-hydride and H-depleted γ phase could be formed as a result of decomposition of the H solid solution, hydrogen degassing can affect only the intensity of the pseudo-hydride reflections, not its lattice parameter. Then, after the pseudo-hydride disappears due to decrease in the H content, the lattice parameter of the H-depleted solid solution starts to decrease. The data presented in Fig. 1 show quite different behaviour and give an unambiguous evidence that hydrogen in the alloy $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ forms just an inhomogeneous solid solution without any trace of the miscibility gap.

Another important result is that the alloying with nitrogen increases the hydrogen solubility in austenite, i.e. assists the formation of γ_H -phase in terms of “pseudo-hydride” formation. At the same time nitrogen suppresses formation of the ϵ phase, i.e. stabilizes the austenitic phase.

The formation of the ϵ phase, which is sometimes denoted as a pseudo-hydride, is considered as a reason for the hydrogen-caused embrittlement of austenitic steels (see e.g. [2,5]). The main experimental fact supporting this conclusion is that the habit plane of the ϵ phase in austenitic steels $(111)_\gamma$ is at the same time the plane of the hydrogen-caused fracture [1,2,5].

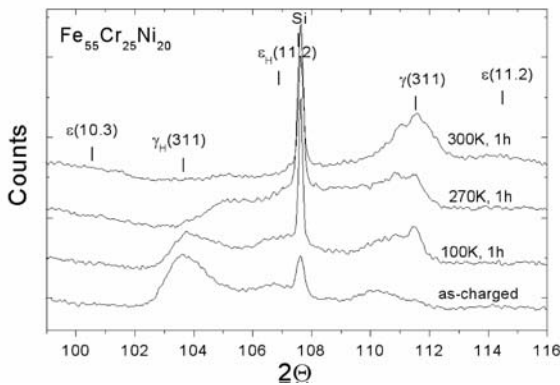


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the alloy $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ after hydrogen charging (72 hours at 50 mA/cm^2 in $1N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 250 \text{ mg/l NaAsO}_2$) and subsequent heating to different temperatures. Measurements at 100 K, $Co \text{ K}\alpha$ radiation.

However, the X-Ray diffraction studies show (Fig. 1) that, with decreasing hydrogen content during hydrogen degassing, the positions of the X-ray reflections are shifted permanently to those of the hydrogen-free γ solid solution, which is not

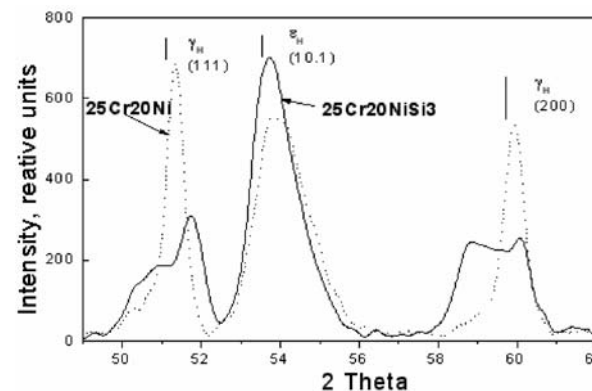


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of alloys $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ and $Fe_{52}Cr_{25}Ni_{20}Si_3$ measured just after hydrogen charging (48 hours at 25 mA/cm^2 in $1N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 125 \text{ mg/l NaAsO}_2$).

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

It seems promising to test a role of the ϵ phase in hydrogen embrittlement using the alloying of austenitic steels with elements that affect the intensity of the $\gamma \rightarrow \epsilon$ transition and hydrogen embrittlement in opposite directions. Choosing of Si as alloying element was caused for two reasons. First, it decreases stacking fault energy of austenite [6] and promotes the formation of the ϵ phase in the iron-based alloys [7,8]. Second, Si is known to improve resistance to stress corrosion cracking of austenitic steels in hydrogenating environments, namely the steady state creep stage where the hydrogen permeation is found to be a controlling factor (see e.g. [9]). Therefore one can expect a positive effect of Si on resistance to hydrogen embrittlement (HE).

The specimens of two alloys $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ and $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_3$, $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ in dimensions, were charged by hydrogen at room temperature. The hydrogen-to-metal atom ratio $c_{\text{H}}/c_{\text{Me}}$ was about 0.4 according to Baranovsky-Lewis calibration curve. Siemens X-Ray diffractometer with CoK_α radiation was utilised for studies of the hydrogen-induced phases.

Fig. 2 shows a fragment of the X-Ray diffraction pattern of alloys $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ and $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_3$ after hydrogen charging

Table 1

Steel	H-free			H-charged			HE %
	$R_{p0.2}$ MPa	R_m MPa	δ_0 %	$R_{p0.2}$ MPa	R_m MPa	δ_{H} %	
$\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$	149	393	6.4	166	277	2.5	65
$\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_3$	197	389	7.4	192	356	4.5	39

The change in the fraction of the ϵ martensite can be just estimated from the ratio of intensities of the γ and ϵ reflections. It is seen that the addition of Si to the CrNi steel increases the fraction of the hydrogen-induced ϵ phase. Silicon also increases stability of the ϵ phase during hydrogen degassing. At the same time, mechanical tests show that Si positively affects

ductility of hydrogen-charged austenitic steels (see Table 1).

This result is definitely in contradiction with the suggested critical role of the ϵ phase in hydrogen embrittlement.

Conclusions

1. Hydrogen in fcc iron-based alloys forms inhomogeneous solid solution without any trace of miscibility gap.
2. By the example of the Si effect on the hydrogen-caused phase transformation and brittleness, it is shown that no correlation exists between the formation of the hydrogen-induced ϵ phase and decrease in ductility of austenitic steels, which is at variance with the pseudo-hydride hypothesis.

References

1. Inoue A, Hosoya Y, Masumoto T. Trans ISIJ 1979; 19: 170.
2. Szumer A, Janko A, Corrosion, 1979; 35: 461.
3. Ulmer DG, Altstetter CJ. Acta mater 1993; 41: 2235.
4. Gavriljuk VG, Hänninen H, Tereshchenko AS, Ullakko K. Scripta metall mater 1994; 31: 781.
5. Rozenak P, Robertson IM, Birnbaum HK. Acta metall mater 1990; 38: 2031.
6. Schramm RE, Reed RP. Metall Trans 1975; 16A: 1345.
7. Bogachev IN, Yegolaev VF. Iron-Manganese Alloys (in Russian), Metallurgiya, Moscow, 1964.
8. Makogon YuN, Nikolin BI, Sokolov OG. Izvestia AN USSR, Metalli (in Russian) 1978; 3: 120.
9. Uhlig UU, White RU. Trans ASM 1960: 52.

ДИАГНОСТИКА «ПСЕВДОГИДРИДОВ» В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ИХ РОЛИ В ВОДОРОДНОМ ОХРУПЧИВАНИИ

Шиванюк В.Н.^{*}, Фокт Ж.⁽¹⁾, Гаврилюк В.Г.

Институт металлофизики, пр. Вернадского 36, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾Лаборатория физики металлов и конструкционных материалов, Лилльский Университет, строение С6, 2-й этаж, 59655 Вилльнёв, Франция

Введение

Роль фазовых переходов в водородном охрупчивании остается до сих пор невыясненной. В стабильных аустенитных сталях при наводороживании наблюдается только переход гцк→гпу из γ аустенита в ϵ мартенсит, надёжно идентифицированный с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции (см. напр. [1,2]). Предполагается также, что другая фаза (γ^* or γ_H) тоже формируется при водородном насыщении аустенитных сталей [1-3]. В данной работе сделана попытка выявить природу индуцированных водородом фаз в аустенитных сталях и их влияния на водородное охрупчивание.

Результаты и обсуждение

В работе [3] γ_H -фаза характеризуется как фаза, которая возникает вследствие разрыва смешиваемости в системе металл-водород, в результате чего наводороженный аустенит должен распадаться на псевдогидрид Me_2H и обедненный водородом твердый раствор.

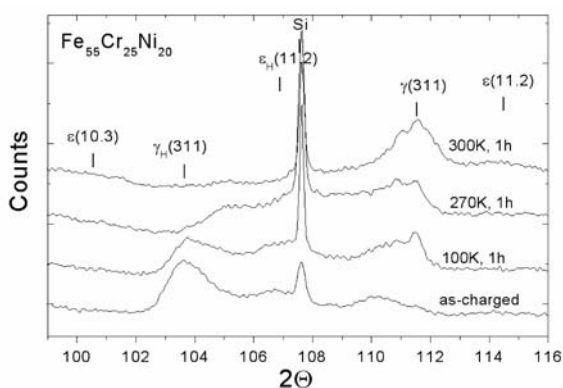


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы сплава $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ после наводороживания (72 часа при 50 mA/cm^2 в $1N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 250 \text{ мг/л NaAsO}_2$) и дальнейшего нагрева до разных температур. Измерения проводились при 100 К и излучении CoK_{α} .

Однако, рентгеновские дифракционные исследования показывают (Рис. 1), что с уменьшением содержания водорода в процессе

выхода водорода из образца позиции рентгеновских рефлексов постоянно смещаются к таковым для свободного от водорода γ твердого раствора, что не согласуется со случаем, когда имеет место разрыв смешиваемости. Если бы некий псевдогидрид и обедненная водородом γ фаза могли возникать в результате распада наводороженного твердого раствора, выход водорода мог бы повлиять только на интенсивность рефлексов от псевдогидридов, но не на параметр кристаллической решетки. Только после того как исчезает псевдогидрид, параметр решетки обедненного водородом твердого раствора начинает уменьшаться по причине дальнейшего уменьшения количества водорода. Данные, представленные на Рис.1, однозначно свидетельствуют о том, что водород в сплаве $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ формирует неоднородный твердый раствор без какого-либо следа разрыва смешиваемости.

Другим важным результатом является то, что легирование азотом повышает растворимость водорода в аустените, то есть способствует формированию так называемой γ_H -фазы. В то же время азот подавляет формирование ϵ -фазы, то есть, стабилизирует аустенитную фазу.

Формирование ϵ -фазы, которая иногда квалифицируется как псевдогидрид, рассматривается как причина водородного охрупчивания аустенитных сталей (см. напр. [2,5]). Основным экспериментальным фактом в поддержку этой гипотезы есть то, что плоскостью габитуса ϵ -фазы в аустенитных сталях является плоскость $(111)_{\gamma}$, которая одновременно является плоскостью разрушения, обусловленного водородом [1,2,5].

Выбранный нами метод проверки роли ϵ -фазы в водородном охрупчивании заключается в том, что материал, в данном случае аустенитная сталь, легируется элементом,

^{*} fax: 380 44 4243310, e-mail: shyva@imp.kiev.ua

который влияет на интенсивность $\gamma \rightarrow \varepsilon$ перехода и на водородное охрупчивание в разных направлениях. Выбор кремния как легирующего элемента в данном случае неслучаен по двум причинам. Первая – кремний понижает энергию дефектов упаковки аустенита [6], таким образом способствуя формированию ε -фазы в сплавах на основе железа [7,8]. Вторая причина – кремний известен как элемент, который улучшает сопротивление аустенитных сталей коррозионному растрескиванию под напряжением в водородосодержащих средах, особенно на стадии установившейся ползучести, в котором проникновение водорода является контролирующим фактором (см. напр. [9]). Таким образом, можно ожидать позитивного влияния кремния на сопротивляемость водородному охрупчиванию (ВО).

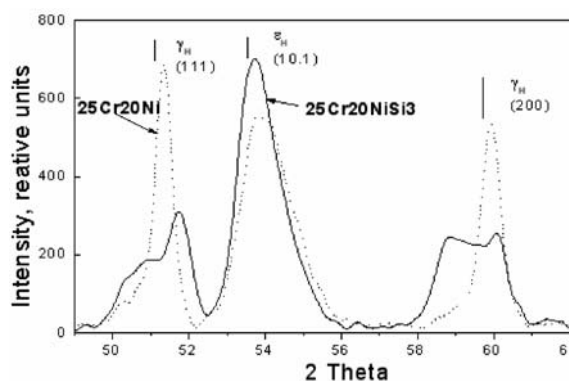


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ и $Fe_{52}Cr_{25}Ni_{20}Si_3$, снятые сразу после наводороживания (48 часа при 25 мА/см² в 1N H₂SO₄ + 125 мг/л NaAsO₂).

Образцы двух сплавов $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ and $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}Si_3$, размерами 15×15×1 мм³ были электролитически заряжены водородом при комнатной температуре. Отношение количества атомов водорода к количеству атомов металла c_H/c_{Me} было около 0,4, согласно калибровочной кривой Барановского-Льюиса. Для исследований фаз, обусловленных водородом, был использован рентгеновский дифрактометр производства фирмы Siemens с CoK α излучением.

На Рис. 2 показан фрагмент рентгеновской дифрактограммы сплавов $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ и $Fe_{52}Cr_{25}Ni_{20}Si_3$ после наводороживания.

Изменение доли ε -мартенсита может быть определено из отношения интенсивностей рефлексов γ - и ε -фаз. Видно, что добавление кремния в CrNi стали повышает долю вызванной водородом ε -фазы. Кремний также

повышает стабильность ε -фазы в процессе выхода водорода. В то же время, механические испытания показывают, что Si позитивно влияет на пластичность наводороженных аустенитных сталей (см. Табл.1).

Таблица 1

Сталь	Без водорода			С водородом			В О %
	$\sigma_{0.2}$ МПа	σ_B МПа	δ_0 %	$\sigma_{0.2}$ МПа	σ_B МПа	δ_H %	
$Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$	149	393	6.4	166	277	2.5	65
$Fe_{52}Cr_{25}Ni_{20}Si_3$	197	389	7.4	192	356	4.5	39

Этот результат определенно находится в противоречии с предположением о критической роли ε -фазы в водородном охрупчивании.

Выводы

1. Водород в гцк сплавах на основе железа образует неоднородный твёрдый раствор без разрыва смешиваемости.
2. На примере влияния кремния на индуцированное водородом фазовое превращение и хрупкость показано что не существует прямой зависимости между формированием ε -фазы и уменьшением пластичности аустенитных сталей, что не подтверждает псевдогидридную гипотезу ВО.

References

1. Inoue A, Hosoya Y, Masumoto T. Trans ISIJ 1979; 19: 170.
2. Szumer A, Janko A, Corrosion, 1979; 35: 461.
3. Ulmer DG, Altstetter CJ. Acta mater 1993; 41: 2235.
4. Gavriljuk VG, Hänninen H, Tereshchenko AS, Ullakko K. Scripta metall mater 1994; 31: 781.
5. Rozenak P, Robertson IM, Birnbaum HK. Acta metall mater 1990; 38: 2031.
6. Schramm RE, Reed RP. Metall Trans 1975; 16A: 1345.
7. Bogachev IN, Yegolaev VF. Iron-Manganese Alloys (in Russian), Metallurgiya, Moscow, 1964.
8. Makogon YuN, Nikolin BI, Sokolov OG. Izvestia AN USSR, Metalli (in Russian) 1978; 3: 120.
9. Uhlig UU, White RU. Trans ASM 1960: 52.