

The effect of hydrogen alloying on strain hardening and fracture of a high-nitrogen austenitic steel

E. G. Astafurova^{1,†}, V. A. Moskvina^{1,2}, N. K. Galchenko¹, E. V. Melnikov¹, G. G. Maier¹,
A. G. Burlachenko¹, S. V. Astafurov¹, G. N. Zakharov¹

[†]elena.g.astafurova@gmail.com

¹Institute of strength physics and materials science, Siberian branch of RAS, 2/4 Akademicheskoy ave., Tomsk, 634055, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia

The effect of the duration of electrolytic hydrogenation on tensile mechanical properties and fracture behavior of fine-grained high-nitrogen austenitic steel Fe-17Cr-10Mn-7Ni-1V-0.09C-0.65N (wt.%) was investigated. Hydrogenation leads to the formation of a gradient structural state in the steel. A thin ($< 15 \mu\text{m}$) brittle surface layer is formed on the side surfaces of the samples, which cracks during plastic flow. The central parts of the samples are destroyed in transgranular viscous mode similar to the samples destroyed without hydrogen charging. The thickness of the brittle surface layer increases and its mechanism of the destruction in tension changes with increasing duration of saturation of the samples with hydrogen: from brittle mixed (transgranular and intergranular) after saturation for 8 and 16 hours to fully intergranular for 32 – 50 hours of hydrogen-charging. Hydrogenation has negligible effect on the stages of the plastic flow and the yield stress of the steel, but leads to a decrease in elongation and in an ultimate tensile stress. The change in the plastic properties of the steel occurs nonlinearly: the hydrogen embrittlement index, which characterizes the change in the total elongation of hydrogenated samples relative to the one without hydrogen, increases up to 26% when saturated with hydrogen up to 16 hours, and, with an increase in duration of saturation up to 50 hours, on the contrary, decreases down to 17%. The change in steel plasticity after hydrogen charging correlates with variations in the strain-hardening rate and cracking mode of the sample surface in tension depending on the duration of saturation.

Keywords: austenite, high-nitrogen steel, hydrogen embrittlement, strain hardening, fracture.

УДК 669:539.4

Влияние легирования водородом на деформационное упрочнение и разрушение высокоазотистой аустенитной стали

Астафурова Е. Г.^{1,†}, Москвина В. А.^{1,2}, Гальченко Н. К.¹, Мельников Е. В.¹, Майер Г. Г.¹,
Бурлаченко А. Г.¹, Астафуров С. В.¹, Захаров Г. Н.¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия

В работе исследовали влияние продолжительности электролитического наводороживания на механические свойства при растяжении и особенности разрушения мелкозернистой высокоазотистой аустенитной стали Fe-17Cr-10Mn-7Ni-1V-0.09C-0.65N (мас. %). Наводороживание приводит к формированию градиентного состояния в стали — на боковых поверхностях образцов формируется тонкий ($< 15 \mu\text{m}$) хрупкий поверхностный слой, который растрескивается в процессе пластического течения, а центральная часть образцов разрушается транскристаллитно вязко по аналогии с образцами, разрушенными без легирования водородом. Толщина хрупкого поверхностного слоя возрастает при увеличении продолжительности насыщения образцов водородом и изменяется механизм его разрушения при растяжении: от хрупкого смешанного (транскристаллитного и интеркристаллитного) при малой продолжительности насыщения (8 и 16 ч.) до полностью интеркристаллитного при большей продолжительности наводороживания (32 – 50 ч.). Наводороживание слабо влияет на стадийность пластического течения исследуемой стали и значения предела текучести, но приводит к уменьшению удлинения и временного сопротивления разрушению. Изменение пластических свойств стали происходит нелинейно: коэффициент водородного охрупчивания образцов, который характеризует изменение общего удлинения наводороженных образцов относительно состояния без водорода, увеличивается до 26% при насыщении водородом вплоть до 16 часов, а с увеличением продолжительности насыщения до 50 часов, напротив, уменьшается до 17%. Изменение пластичности наводороженных образцов коррелирует с наблюдаемыми изменениями коэффициента деформационного упрочнения стали, особенностями и механизмами растрескивания поверхности образцов при растяжении в зависимости от продолжительности насыщения.

Ключевые слова: аустенит, высокоазотистая сталь, водородное охрупчивание, деформационное упрочнение, разрушение.

1. Введение

Развитие водородной энергетики требует разработки новых высокопрочных конструкционных материалов, устойчивых к водородному охрупчиванию. Высокоазотистые аустенитные стали (ВАС) в ряде приложений выигрывают у традиционных Cr-Ni аустенитных нержавеющих сталей (АНС) так как в них устранен основной недостаток последних — низкий предел текучести — при сохранении высоких пластических свойств и коррозионной стойкости [1,2].

С. San Marchi с коллегами [3] установили, что азотистые стали Fe-21Cr-6Ni-9Mn-0,23N и Fe-22Cr-13Ni-5Mn-2Mo-0,35N могут заменить АНС 300й серии при изготовлении сосудов высокого давления для хранения водорода. Р. Rozenak [4] также показал, что легирование АНС AISI 316, 321 и 347 азотом до 0,28 мас. % усиливает их устойчивость к водородному растрескиванию — например, после наводороживания величина удлинения при растяжении изменяется на 33% и 58% соответственно для стали AISI 316 с азотом и без него. Для азотсодержащей стали Fe-18Cr-8Ni-6Mn-0,25N изменения прочности и вязкости были незначительны при испытаниях в среде газообразного водорода (предел текучести и предел прочности повышался на 15 и 5% соответственно, величина удлинения возрастала от 51 до 54% при наводороживании) [5]. При этом ряд работ, выполненных на аустенитных сталях с более высокой концентрацией атомов азота в твердом растворе, указывает на то, что ВАС склонны к водородному охрупчиванию и не могут выступать в качестве замены традиционных стабильных АНС [5–10]. Таким образом, ввиду относительно небольшого числа исследовательских работ по влиянию наводороживания на механические свойства и механизмы разрушения ВАС и многообразия структурно-фазовых состояний, получаемых в них в зависимости от химического состава и термической обработки, вопрос устойчивости ВАС к водородному охрупчиванию остается дискуссионным.

Настоящая работа направлена на исследование влияние продолжительности электролитического наводороживания на механические свойства при растяжении и особенности разрушения высокоазотистой аустенитной стали Fe-17Cr-10Mn-7Ni-1V-0,09C-0,65N.

2. Материал и методы исследования

Для исследования использовали стабильную ВАС Fe-17Cr-10Mn-7Ni-1V-0,09C-0,65N, мас.%. После горячей (1050°C) и холодной (23°C) прокатки стальные прутки отжигали при 1100°C (12 мин.) и закаливали в воду. Для растяжения вырезали образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 0,5 × 2,5 × 18 мм, механически их шлифовали и электролитически полировали. После полирования толщина образцов составляла 0,4 мм.

Насыщение образцов водородом осуществляли при комнатной температуре и плотности тока 50 мА/см² в 1N растворе H₂SO₄ с добавлением CH₄N₂S. Продолжительность наводороживания (t_H) составляла 8, 16, 32

и 50 часов. После наводороживания вплоть до проведения механических испытаний образцы хранили в жидком азоте для того, чтобы предотвратить выход водорода. После наводороживания на полированных боковых поверхностях образцов не наблюдали растрескивания, вспучивания или каких-либо иных эффектов воздействия водорода. Изображения поверхностей образцов до и после наводороживания (50 ч.), полученные с использованием металлографического микроскопа Альтами MET1С, приведены на Рис. 1.

Одноосное растяжение с начальной скоростью 1×10^{-4} с⁻¹ проводили при комнатной температуре на установке LFM 125 (Walter+Bai AG, Швейцария). На основе машинных диаграмм растяжения (сила P — перемещение траверсы Δl) рассчитывали зависимости 'Engineering Stress-Engineering Strain' (Engineering Stress $s = P/S_0$, Engineering Strain $e = \Delta l/l_0$, S_0 — начальная площадь поперечного сечения образца, l_0 — начальная расчетная длина образца) и зависимости 'True Stress-True Strain' (True Stress $\sigma = s(e + 1)$, True Strain $\varepsilon = \ln(e + 1)$). Зависимости 'True Stress-True Strain' строили только для области равномерной деформации. По данным об удлинении образцов при растяжении оценивали коэффициент водородного охрупчивания (hydrogen embrittlement index, HEI) $HEI = (\delta_H - \delta_0)/\delta_0$, где δ_0 и δ_H — величины общего удлинения образцов без и с водородом.

Микрорельеф боковых поверхностей и поверхностей излома исходных и наводороженных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа VEGA3 TESCAN. Исходную зёрнистую структуру стали изучали методом дифракции обратнорассеянных электронов с использованием микроскопа Quanta 200 3D.

3. Результаты и их обсуждение

После закалки сталь имела мелкозернистую аустенитную структуру со средним размером зерна 3,7 мкм и двойниками отжига. В исходном состоянии сталь обладала высокими прочностными свойствами (Рис. 2а, 2б, кривая 1). Зависимость коэффициента деформационного упрочнения от истинной деформации $\theta(\varepsilon)$ имеет три стадии, после небольшой стадии с высоким упрочнением

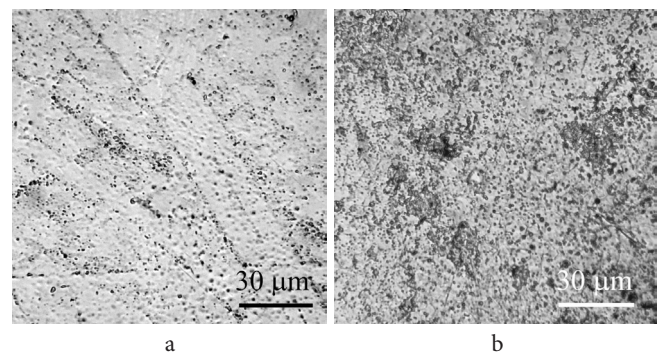


Рис. 1. Изображения поверхности стальных образцов, полученные методом световой микроскопии, до (а) и после (б) наводороживания в течение 50 часов.

Fig. 1. Side surface images of steel specimens obtained by light microscopy before (a) and after (b) hydrogen-charging for 50 hours.

ем следует протяженная стадия с упрочнением, близким к линейному с $\theta \approx 2000$ МПа, а затем переход к стадии формирования шейки (Рис. 2с). На боковых поверхностях разрушенных образцов, деформированных без наводороживания, вблизи области разрушения наблюдали большое количество полос локализованной деформации, расположенных перпендикулярно к оси растяжения (Рис. 3а). Внутри полос видны поры, несплошности и микроскопические трещины (Рис. 3а, вклейка). Излом стали в исходном состоянии транскристаллитный вязкий с образованием ямок разного масштаба, однородный по толщине образца (Рис. 4а).

Электролитическое насыщение образцов водородом слабо влияет на стадийность пластического течения и величину условного предела текучести стали (Рис. 2а, 2б). При этом удлинение образцов изменяется существенным образом. Насыщение образцов водородом в течение 8 и 16 часов сопровождается уменьшением их пластичности: коэффициент НЕИ составляет 15% и 26% соответственно (Табл. 1). При увеличении продолжительности наводороживания до 32 и 50 часов, напротив, коэффициент НЕИ уменьшается до 20 и 17% соответственно. Так же немонотонно изменяется и величина временного сопротивления разрушению (Табл. 1). Коэф-

фициент θ на линейной стадии упрочнения для наводороженных образцов постепенно уменьшается с увеличением продолжительности насыщения стали водородом (Рис. 2с), что, вероятно, указывает на развитие процессов локализации скольжения и на преобладание сдвига в одной системе, как это ранее наблюдали в сталях, легированных водородом и азотом [1,5,8].

Исследование морфологии поверхностей излома указывает на формирование градиентного состояния в наводороженных образцах — в результате насыщения водородом в них образуется хрупкий поверхностный слой, толщина которого возрастает при увеличении продолжительности обработки (Рис. 4б–4д). В Табл. 1 приведены значения толщины поверхностного хрупкого слоя d_H в зависимости от продолжительности насыщения стальных образцов водородом t_H , определенные по фактограммам и оцененные по известному соотношению для величины диффузионной зоны $d_H = \sqrt{D_V t_H}$, (где $D_V = 7,37 \times 10^{-16}$ м²/с для аустенита [11]). Сопоставление данных, приведенных в таблице, показывает хорошее согласие оценочных величин глубины диффузионной зоны и экспериментальных величин толщины поверхностного хрупкого слоя. Это доказывает, что формирование такого слоя является следствием электро-хи-

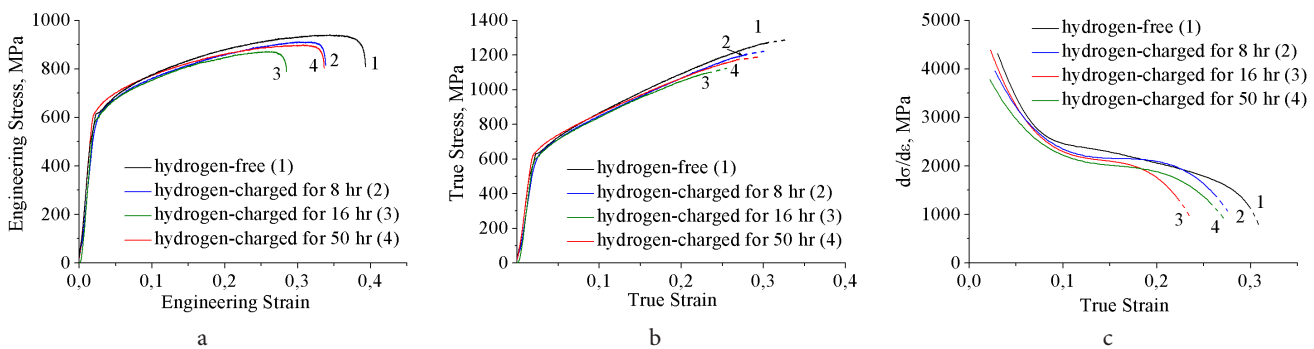


Рис. 2. Условные (а) и истинные (б) кривые течения высокоазотистой стали при растяжении и коэффициенты деформационного упрочнения (с) в зависимости от продолжительности насыщения водородом.

Fig. 2. Tensile engineering stress-engineering strain (a) and true stress-true strain (b) curves and strain hardening coefficient (c) for high-nitrogen steel in dependence on hydrogen-charging duration.

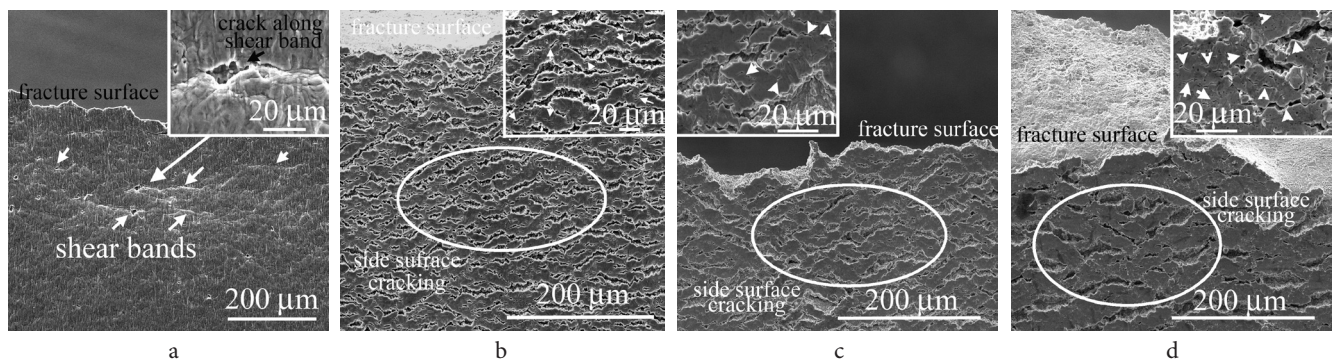


Рис. 3. Изображения боковой поверхности стальных образцов вблизи разрушения, полученные методом растровой электронной микроскопии: образцы разрушены при растяжении в состоянии без водорода (а) и после наводороживания в течение 8 ч (б), 16 ч (с) и 50 ч (д). Стрелки и вклейка на (а) указывают на полосы локализованной деформации. Стрелки на вклейках (б–д) указывают на зернограницные трещины.

Fig. 3. SEM-images of the side surface of the steel specimens near the tensile fracture zones: hydrogen-free (a) and hydrogen-charged for 8 h (b), for 16 h (c) and for 50 h (d) specimens fractured in tension. The arrows and the insert on (a) indicate the localized shear bands. The arrows on the inserts (b–d) indicate grain boundary cracks.

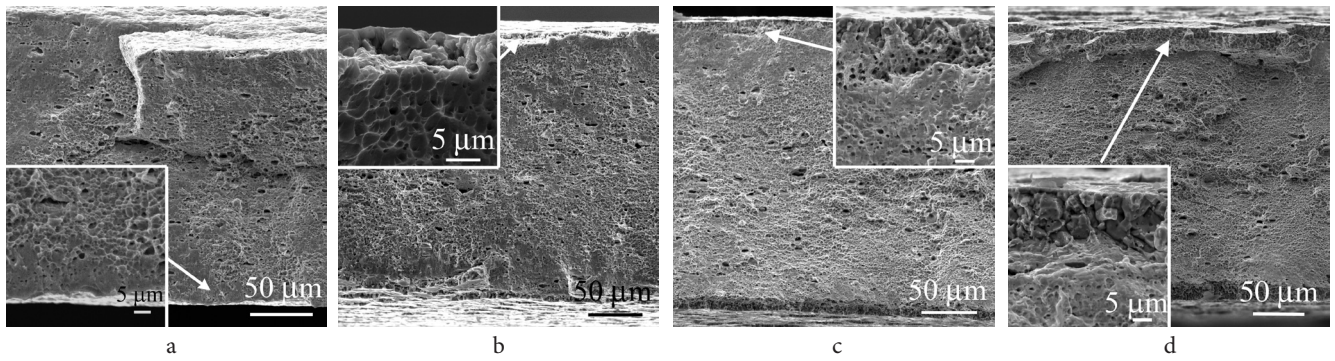


Рис. 4. Изображения поверхностей разрушения стальных образцов, полученные методом растровой электронной микроскопии: образцы разрушены при растяжении в состоянии без водорода (а) и после наводороживания в течение 8 ч (b), 16 ч (c) и 50 ч (d).

Fig. 4. SEM-images of the fracture surfaces in steel specimens: hydrogen-free (a) and hydrogen-charged for 8 h (b), for 16 h (c) and for 50 h (d) specimens.

Табл. 1. Характеристики водородного охрупчивания высокоазотистой стали.

Table 1. Hydrogen embrittlement characteristics in high-nitrogen steel.

t_H	HEI, %	d_H , мкм (эксперимент) d_H , μm (experiment)	d_H , мкм (расчет) d_H , μm (estimated)	σ_B , МПа, σ_{UTS} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа $\sigma_{0,2}$, МПа	Однородное удлинение, % Uniform Elongation, %	Общее удлинение, % Total Elongation, %
Без водорода Hydrogen-free	0	0	0	940 ± 20	590 ± 10	33 ± 3	39 ± 2
8 часов 8 hours	15	$4,4 \pm 0,6$	4,6	910 ± 20	560 ± 30	29 ± 3	33 ± 2
16 часов 16 hours	26	$6,9 \pm 0,6$	6,5	840 ± 30	570 ± 30	26 ± 2	29 ± 2
32 часа 32 hours	20	$10,7 \pm 0,9$	9,2	880 ± 20	560 ± 20	30 ± 2	31 ± 2
50 часов 50 hours	17	$13,6 \pm 1,3$	11,5	900 ± 10	590 ± 20	30 ± 3	32 ± 2

мического насыщения стали водородом и позволяет нам на его примере проследить изменение механизма разрушения легированной водородом стали при растяжении.

На основе анализа микрорельефа изломов в поверхностном слое разрушенных стальных образцов можно отметить несколько важных особенностей по влиянию водорода на механизм разрушения ВАС при растяжении. Во-первых, для исследуемой стали характерно изменение механизма разрушения при растяжении от вязкого в исходном состоянии без водорода к хрупкому после легирования водородом (Рис. 4). Во-вторых, увеличение продолжительности насыщения образцов водородом приводит к изменению механизма излома в поверхностном (наводороженном) слое при растяжении — от смешанного транскристаллитного и интеркристаллитного (8–16 ч. насыщения) к полностью интеркристаллитному (32–50 ч) (Рис. 4b–4d).

На боковых поверхностях образцов, наводороженных в течение 8 и 16 часов, наблюдаются многочисленные поверхностные трещины, длина которых составляет десятки микрон. Чаще всего трещины распространяются по телу зерен, но встречаются и зернограничные трещины (Рис. 3b, 3c, зернограничные трещины

обозначены стрелками на вклейках). После 32 и 50 часов наводороживания и растяжения растрескивание происходит только вдоль границ зерен, количество трещин становится существенно меньше, чем при меньшей продолжительности насыщения, а их длина достигает нескольких сотен микрон (Рис. 3c, 3d). При $t_H \leq 16$ ч на гладких боковых поверхностях между трещинами видны следы сдвига (Рис. 3b, 3c, вклейки), то есть поверхностный наводороженный слой испытывает пластическую деформацию в отличие от образцов, наводороженных в течение 50 часов, поверхность которых гладкая и передача сдвига через поверхностный слой не происходит (Рис. 3d, вклейка). Это вызвано как увеличением толщины наводороженного слоя при увеличении продолжительности обработки, так и изменением механизма излома наводороженного слоя — разрушением по границам зерен.

Изменение механизма разрушения поверхностного хрупкого слоя при растяжении коррелирует с зависимостью коэффициента HEI от продолжительности наводороживания. То есть, формирование транскристаллитных хрупких трещин (сколов) на поверхности образца после наводороживания $t_H \leq 16$ ч и растяжения способ-

ствуется большим эффектом охрупчивания стали по сравнению с интеркристаллитным разрушением поверхности при растяжении образцов ВАС, наводороженных в течение 32 и 50 часов.

Излом центральной части наводороженных образцов вязкий, аналогичный тому, который наблюдали при разрушении исходных образцов. Поскольку даже после продолжительного насыщения водородом удлинение стали достаточно большое, то неизбежен перенос атомов водорода на дефектах кристаллического строения при пластической деформации образцов в их центральную часть. При этом влияние легирования водородом на механизм разрушения центральной части образцов не очевидно, но оно проявляется в изменении коэффициента деформационного упрочнения на линейной стадии и пластичности стали. Между вязкой центральной частью и хрупким поверхностным слоем видна узкая переходная зона, на которой наблюдается деформационный рельеф (например, на Рис. 4d). Это указывает на тот факт, что после растрескивания поверхностного слоя образцы испытывают значительную пластическую деформацию. Механические свойства стали на стадии однородной деформации при этом определяются не столько влиянием диффузионной зоны с максимальной концентрацией водорода после насыщения, сколько влиянием водорода на механизмы деформации стали в центральной части образцов. Для описания этого влияния необходимы дальнейшие детальные электронно-микроскопические исследования структуры образцов ВАС, но на основе литературных данных можно ожидать, что такое поведение вызвано процессами микролокализации скольжения, описываемыми для сталей в работах [5,9,12,13].

Независимо от продолжительности насыщения стали водородом после растяжения образцы остаются немагнитными, то есть легирование водородом не приводит к появлению α' -мартенсита (из возможных фаз — γ , ϵ и α' — только последняя является магнитной) несмотря на свойство водорода понижать энергию дефекта упаковки стали и способствовать развитию деформационных фазовых переходов [1].

Экспериментально обнаруженное изменение механизма разрушения в поверхностном слое при растяжении образцов ВАС в зависимости от продолжительности электролитического насыщения образцов водородом коррелирует с ранее описанными данными [5,9], которые указывали на интеркристаллитный излом ВАС при растяжении наводороженных образцов. В отличие от настоящей работы авторы исследовали образцы ВАС в среде газообразного водорода при неизменной его концентрации и проследить стадийность изменения типа излома (вязкий транскристаллитный — хрупкий транскристаллитный — хрупкий интеркристаллитный) они не имели возможности.

Таким образом, формирование транскристаллитных трещин на боковой поверхности наводороженных в течение 8 и 16 часов образцов при растяжении приводит к уменьшению пластичности исследуемой ВАС.

А изменение механизма излома в поверхностном слое при растяжении образцов, наводороженных в течение 32 и 50 часов, от транскристаллитного к интеркристаллитному сопровождается увеличением удлинения стали. Усиление микролокализации сдвига, которое сопровождается уменьшением коэффициента упрочнения, также способствует увеличению равномерного удлинения образцов, так, что этот эффект начинает преобладать над процессом охрупчивания поверхности при растяжении образцов, наводороженных в течение 32 – 50 ч.

4. Заключение

Электролитическое наводороживание высокоазотистой аустенитной стали Fe-17Cr-10Mn-7Ni-1V-0,09C-0,65N приводит к формированию градиентного состояния. Независимо от продолжительности насыщения, центральная часть образцов разрушается транскристаллитно вязко по аналогии с образцами, разрушенными без легирования водородом. На боковых поверхностях стальных образцов формируется хрупкий поверхностный слой, который растрескивается в процессе пластического течения и механизм разрушения в нем зависит от продолжительности насыщения образцов водородом.

Толщина хрупкого поверхностного слоя возрастает при увеличении продолжительности насыщения образцов водородом: от 4 мкм после 8 часов наводороживания до 14 мкм после 50 часов насыщения. С увеличением продолжительности насыщения изменяется механизм разрушения в поверхностном слое при статическом растяжении: от хрупкого смешанного (транскристаллитного и интеркристаллитного) при малой продолжительности насыщения (до 16 ч.) до полностью интеркристаллитного при большой продолжительности наводороживания (32 – 50 ч.). Формирование транскристаллитных хрупких трещин, формирующихся на поверхности образца при растяжении, сопровождается большими эффектами охрупчивания стали по сравнению с интеркристаллитным разрушением поверхности.

Наводороживание слабо влияет на стадийность пластического течения исследуемой стали при растяжении. Увеличение пластичности при растяжении образцов, наводороженных в течение 32 – 50 часов, по сравнению наводороженными в течение 16 часов сопровождается уменьшением коэффициента деформационного упрочнения стали, что, вероятно, связано с усилением планарности сдвига.

Благодарность/Acknowledgements. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №17-19-01197). Авторы благодарны профессору С.Н. Кулькову за помощь с проведением исследований методом сканирующей электронной микроскопии./The authors acknowledge funding from the Russian Science Foundation under the grant №17-19-01197. The authors thank Professor S.N. Kulkov for his assistance with scanning electron microscopy.

Литература/References

1. V.G. Gavriljuk, H. Berns. High nitrogen steel. Springer, Berlin. (1999) 379 p.
2. O.A. Bannych, V.M. Blinov, Dispersion-Hardening Nonmagnetic Vanadium-Containing Steels. Moscow, Nauka. (1990) 190 p. (in Russian) [О.А. Банньх, В.М. Блинов. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали. Москва, Наука. 1980. 190 с.]
3. C. San Marchi, D.K. Balch, K. Nibur, B.P. Somerday. J. Press. Vessel Technol. 130, 483–491 (2008), DOI: 10.1115/1.2967833
4. P. Rozenak. J. Mater. Sci. 25, 2532–2538 (1990), DOI: 10.1007/BF00638055
5. T. Michler, C. S. Marchi, J. Naumann, S. Weber, M. Martin. Int. J. Hydrogen Energy. 37, 16231–16246 (2012), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.071
6. T. Michler, J. Naumann. Int. J. Hydrogen Energy. 35, 1485–1492 (2010), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.050
7. M. F. Shehata, S. Schwarz, H-J. Engelmann, M. Uhlemann. Mater. Sci. Technol. 13, 1016–1022 (1997).
8. N. Igata, T. Fujida, H. Yumoto, J. Nucl. Mater. 179–181, 656–658 (1991).
9. M.P. Phaniraj, H.J. Kim, J.Y. Suh, J. H Shim, S.J. Park, T.H. Lee. Int. J. Hydrogen Energy. 40, 13635–13642 (2015), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.163
10. E. G. Astafurova, V.A. Moskvina, G.G. Maier, E.V. Melnikov, G.N. Zakharov, S.V. Astafurov, N.K. Galchenko. J. Mater. Sci. 52, 4224–4233 (2017), DOI: 10.1007/s10853-016-0676-z
11. Y. Wang, X. Wang, J. Gong, L. Shen, W. Dong. Int. J. Hydrogen Energy. 39, 13909–13919 (2014), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.122
12. V.G. Gavriljuk, V.N. Shyvaniuk, B.D. Shanina. Acta Mater. 53, 5017–5024 (2005), DOI: 10.1016/j.actamat.2005.07.028
13. D.P. Abraham, C.J. Altstetter. Metall. Trans. A. 26, 2859–2871 (1995).