

HIDROGÉNNEL KAPCSOLATOS KÁROSODÁSI MÓDOK ACÉLCSÖVEK ESETÉN

Kovács Judit 

PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: metkjudit@uni-miskolc.hu

Lukács János 

egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: janos.lukacs@uni-miskolc.hu

Absztrakt

Napjainkban egyre nagyobb igény mutatkozik a hidrogén erőforrásként történő felhasználására. Ehhez a megvalósítás egyik fontos lépése a hidrogénszállítási infrastruktúra biztosítása. A nagy mennyiségű szállítás egyik lehetséges módja a csővezetékben történő szállítás, mivel sok országban, köztük hazánkban is, van kiterjedt földgázvezeték hálózat. A biztonságos szállítás megvalósításához azonban megfelelő háttér-információkkal kell rendelkezni, mivel a hidrogénnel kapcsolatos károsodási módok a fémek mechanikai károsodásának egyik legösszetettebb formái. A különböző károsodási módok csoportosítása és a különböző károsodási mechanizmusok leírása nem egységes a szakirodalomban. Szintén problémát jelent, hogy a különböző károsodást okozó mechanizmusok egyszerre is előfordulhatnak. Jelen közleményben összefoglaltuk a szakirodalomban található leggyakoribb mechanizmusokat, amelyek során a károsodási mechanizmusban szerepe van a hidrogénnek.

Kulcsszavak: hidrogén szállítás, csővezeték, károsodási formák

Abstract

Nowadays, there is a growing demand for the use of hydrogen as a power source. One important step towards is providing of hydrogen transport infrastructure. One possible way to transport large amounts of hydrogen is by pipelines, as many countries, including ours, have extended natural gas pipeline networks. However, to ensure safe transport, it is necessary to have the appropriate background information, as hydrogen-related damage is one of the most complex forms of mechanical damage of metals. The classification of the different damage modes and the description of the different damage mechanisms are not uniform in the world literature. Another problem is that different damage mechanisms can occur simultaneously. In the present research work, we have summarised the most common mechanisms in the literature where hydrogen plays a key role in the damage mechanism.

Keywords: hydrogen transportation, pipeline, failure modes

1. Bevezetés

A hidrogén, mint energiahordozó térnyerése Európa számára kulcsfontosságúvá vált az olaj-, és gázmezők rendelkezésre állásnak csökkenése, valamint a fenntarthatóság iránti igény növekedése miatt. A hidrogén energiahordozóként történő felhasználásának egyik kulcsfontosságú lépése a hidrogénszállí-

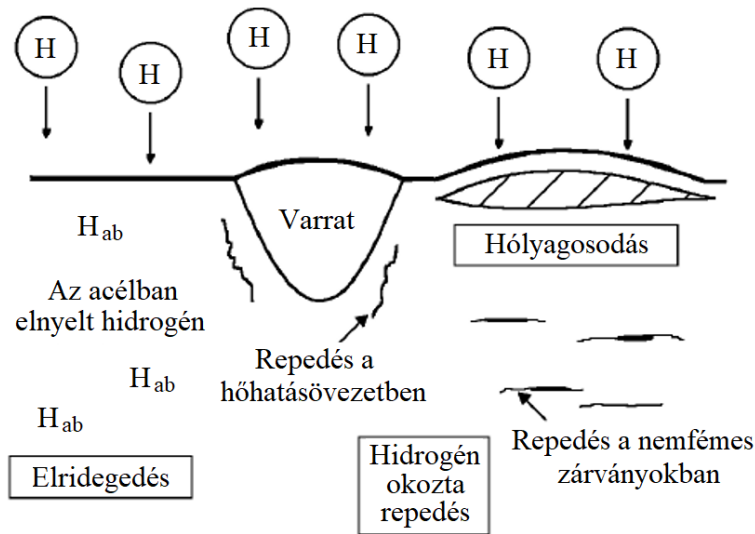
tási infrastruktúra, amelyről érdemes kiterjedt kutatást végezni a hidrogén biztonságos szállításának biztosítása érdekében. A hidrogén alacsony energiasűrűsége miatt a hosszútávú szállítás nagyon költséges lehet. Sok országban van kiterjedt, már meglévő földgázvezeték hálózat, amelyet a hidrogén szállítására lehetne használni (Iannuzzi, 2011; Olden et al., 2012; Amaro et al., 2014a; Amaro et al., 2014b; International Energy Agency, 2019; Slifka et al., 2013; Fekete et al., 2015; Gabetta et al., 2013; Lopez et al., 1999). Ezekben a hálózatokban a hidrogén földgázzal keverve is szállítható, amely lehetőség további kérdéseket vet fel. Használható-e a már meglévő földgázvezeték infrastruktúra? Vannak-e energetikai vagy anyagi korlátozások? Milyen mértékben lehetséges a hidrogént a földgázba keverni? További nyitott kérdéseket is fel lehetne tenni, viszont első lépésként meg kell vizsgálni a hidrogén hatását a különböző csővezetéki acélokra (Gondal, 2016; Haeseldonckx et al., 2007).

A szerkezeti anyagok hidrogén által okozott mechanikai károsodása a fémek károsodásának egyik legösszetettebb jelensége, a károsodási folyamat kinematikájának új - a fémekben lévő hidrogén nélküli károsodásokhoz képest fellépő - ismeretlenei miatt. A vasban, az acélban és az ötvözetekben oldott hidrogénatomok olyan egyedi tulajdonságokkal rendelkeznek, mint például a változó és eltérő diffuzivitás és oldhatóság. A hidrogén rontja a fémek tulajdonságait, köztük az acélok mechanikai tulajdonságait. Ennek eredményeként az ipari alkatrészek különböző típusú károsodása gyakran előfordul a fémekben jelenlévő hidrogén miatt. A hidrogén okozta károsodás általánosan használt megnevezés, amelyet a fémek károsodási folyamatának és a különböző mechanizmusoknak adnak, a hidrogénnel való kölcsönhatás miatt. A hidrogén okozta károsodás magában foglalja a hidrogén jelenlétében bekövetkező mechanikai károsodások széles skáláját, a hiba típusát, az anyag szövetszerkezeti változásait és a hidrogén-anyag kölcsönhatásokat. A világirodalomban erős nézeteltérések figyelhetők meg a hidrogén okozta károsodások mechanizmusairól és osztályozásáról (Djukic et al., 2015; Meliani et al., 2011; Cappelletti et al., 2010).

Mivel a hidrogénnel kapcsolatos különböző károsodási módok esetén jelenleg nincs egységes csoportosítás, jelen cikk célja, hogy (a teljesség igénye nélkül) összefoglalja a leggyakoribb hidrogénnel kapcsolatos károsodási módokat.

2. Károsodási módok, mechanizmusok hidrogén esetén

A hidrogén okozta károsodás kifejezés a különböző típusú meghibásodási módokat foglalja magában, beleértve a hidrogén okozta elridegkedést, a (meg)repedést és a hólyagosodást. A különböző problémákra különböző elnevezéseket alkalmaznak, és a terminológiát illetően nincs egyetértés. Számos megjelenési mód között van átfedés, de az egyértelmű kategorizálás bonyolult. Míg a hólyagosodást és a magas hőmérsékleten történő hidrogén okozta károsodást nehéz összetéveszteni más károsodási formákkal, addig a hidrogén okozta repedések különböző formáinak azonosítása nehézségeket okozhat. A hidrogén okozta károsodás minden formájának fontos jellemzője a hidrogén jelenléte a fémek belső részében, amely általában anódos oldódás nélkül képez repedéseket. Bár a hidrogén forrása lehet korróziós reakció, valamint kémiai reakciók is előfordulhatnak, a probléma nem a klasszikus kémiai „anód-katód” korrózió. Az 1. ábra vázlatosan mutatja be a főbb hidrogén okozta problémákat, amelyek egy acélban normál hőmérsékleten előfordulhatnak, viszont ki kell emelni, hogy nem minden károsodási típus fordulhat elő egyszerre, és nem is mind fordulhat elő egy adott acéltípusban. Általában a hidrogén okozta károsodás minden formájának előfordulási valószínűsége nő a szilárdság növekedésével (és a nagyobb szilárdsági kategóriába tartozó acél minőségek fejlődésével), viszont a hólyagosodás szinte minden acélban előfordulhat (Francis, 2001).



1. ábra. A hidrogén okozta elridegedés, repedés és hólyagosodás folyamata (Francis, 2001)

Az olaj- és gáziparban a hidrogénnel kapcsolatos leggyakoribb meghibásodások közé tartozik a „szulfid feszültség okozta repedés” (sulphide stress cracking: SSC), a „hidrogén feszültség okozta repedés” (hydrogen stress cracking: HSC), a „hidrogén okozta repedés” (hydrogen induced cracking: HIC, korábban réteges tépődés (stepwise cracking: SWC)), a „feszültségorientált hidrogén okozta repedés” (stress oriented hydrogen induced cracking: SOHIC), a „feszültségkorróziós repedés” (stress corrosion cracking: SCC), a „magas hőmérsékletű hidrogén támadás” (high-temperature hydrogen attack: HTHA), a „hidrogén okozta hólyagosodás” (hydrogen blistering: HB) és a „hidrogén okozta elridegedés” (hydrogen embrittlement: HE) (Iannuzzi, 2011). Ezen kívül, mivel a csővezetékek tartalmaznak hegesztett kötések, hidegrepedések is előfordulhatnak, azonban ennek részletezéstől jelen cikkben eltekintünk, azt egy korábbi cikkben már összefoglaltuk (Kovács et al., 2021).

2.1. Szulfid feszültség okozta repedés

Az SSC megjelenési formája általában olyan repedés, amely kevés elágazást tartalmaz, általában transzgranuláris és a töretfelülete szulfid korróziós részeket tartalmaz. A hidrogén okozta károsodások más formáitól eltérően a repedés megtöri a felületet. Az SSC esetén a H_2S a hidrogén fő forrása. A H_2S és a CO_2 jelenléte a gázfázisban lecsökkenti a környezet pH-ját az ötvözet depasszivációs pH-ja alá, növelve a proton kisülés sebességét. A depassziváció különböző réseken, anyagfolytonossági hiányokon belül is előfordulhat, ezért a helyi korrózió az SSC előjele is lehet. Hasonlóképpen, az oldatban lévő szulfid hatására nagyobb mennyiségű hidrogén jut a fémbe, mivel a kénről kimutatták, hogy gátolja a hidrogén rekombinációját. Az SSC egy katódos folyamat, amelyet egy alkalmazott katódos polarizáció gyorsít fel. Ennek eredményeként az SSC tovább súlyosbodhat (Iannuzzi, 2011; Francis, 2001; Case et al., 2018a; Case et al., 2018b).

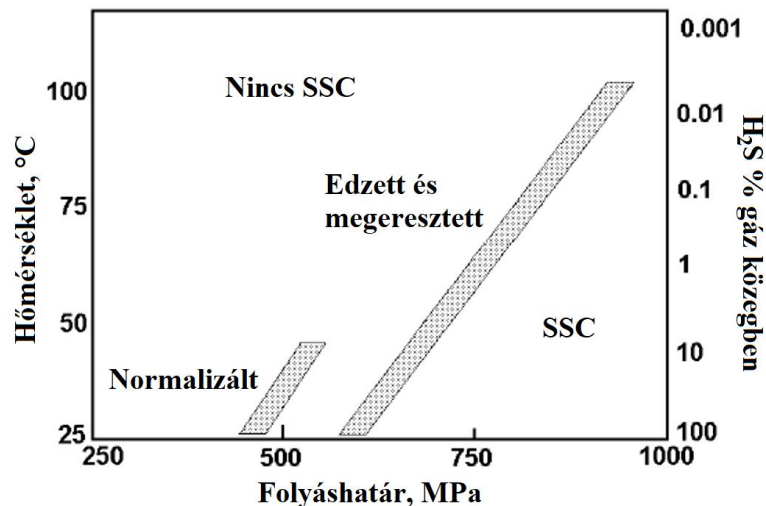
Az SSC megjelenésének előfeltételei a következők (Francis, 2001; Zhao et al., 2008; López et al., 1996):

- vizes hidrogén-szulfid oldatok jelenléte;
- fogékony anyagok – az SSC iránti fogékonyságot befolyásolja az anyag kémiai összetétele, szilárdsága, hőkezelési állapota és szövetszerkezete. A megeresztett martenzit jobb ellenállás

biztosít, mint más szövetszerkezetek, de a megeresztés nélküli martenzit (vagy bénit) jelenléte rontja az SSC-vel szembeni ellenállást. Az SSC kialakulásának valószínűsége a szilárdság növekedésével növekszik, de előfordulhat normál acéloknál is, amelyek HRC keménysége 22 alatti (folyáshatára megközelítőleg 550 MPa).

- Olyan ötvözők, mint például a C, a Mn és a P, amelyek szegregációs sávokat idéznek elő;
- Üzemi hőmérséklet és idő, a legtöbb hidrogén okozta károsodáshoz hasonlóan elsősorban környezeti hőmérsékleten fordul elő.
- A környezet hidrogénion koncentrációja. Az SSC-re való hajlam csökken a pH növekedésével. 6-9 közötti pH érték felett az anyagok ellenállóak, az adott körülményektől függően.
- Az SSC-vel szembeni ellenállás az üzemi hőmérséklet növekedésével nő; ennek eredményeként a szobahőmérsékleten fogékony anyagok magasabb hőmérsékleten ellenállóak lehetnek.
- A teljes feszültség (alkalmazott és maradó); általában nagy szakítószilárdságú és keménységű területekből indul ki, például nagyobb keménységű varratoknál vagy a hőhatásövezetben.
- A hidrogén-szulfid koncentráció és a nyomás; általában több mint 50 ppm hidrogén-szulfidot igényel, de alacsonyabb koncentrációnál is előfordult már repedés.

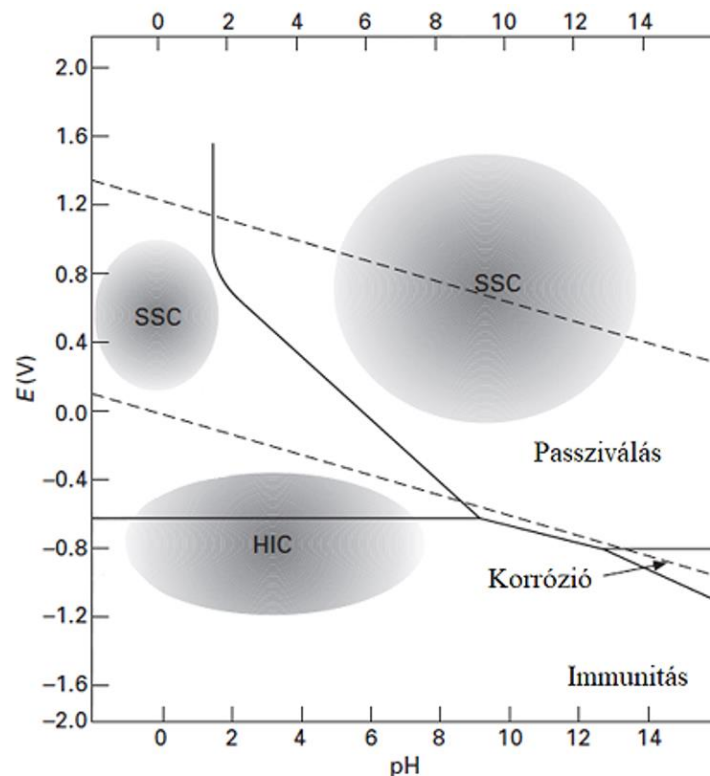
A 2. ábra a hőmérséklet és a hidrogén-szulfid koncentráció hatását mutatja nagyszilárdságú acélok esetén. A hőmérséklet növekedésével vagy a hidrogén-szulfid koncentráció csökkenésével az SSC-vel szembeni ellenállás nő és nagyobb szilárdságú acélok alkalmazhatók. A nagyszilárdságú acélok azonban általában hajlamosabbak az SSC-re, mint a kisebb szilárdságúak. Az ábrán szintén látható, hogy az edzett és megeresztett acélok hajlamosabbak a károsodásra, mint a normalizált acélok. Megjegyzésre érdemes, hogy az ábra az általános tendenciákat mutatja, ezért nem használható különböző ötvözetek egyedi viselkedésének a meghatározására (Francis, 2001; Case et al., 2018).



2. ábra. A hőmérséklet és a hidrogén-szulfid koncentráció hatása nagyszilárdságú acélok SSC károsodására (Francis, 2001)

Szénacél és martenzites korrózióálló acélok esetén fellépő SSC során a hidrogénatomok és a fémrács közötti szilárd állapotú reakciók során rideg repedések keletkeznek. Ennek ellenére ennek a folyamatnak a korrózióálló acélokban történő lejátszódása magában foglalja a helyi vagy általános anódos korrózió kialakulását kloridok és alacsony pH-érték jelenlétében. A korrózióálló acélok SSC fogékonysága az

anyagot borító passzív réteg stabilitásától, valamint a környezet pH-jától és kloridtartalmától függ. A ferrites és a (nem megeresztett) martenzites szövetszerkezetű anyagok hajlamosak az SSC-re, ezért a különböző előírások, mint például az ISO 15156, a DNV RP F101, az EFC-16 és az EFC-17, korlátozzák maximális keménységüket a H_2S , a pH és a környezet hőmérsékletétől függően. A 3. ábra szemlélteti azokat a potenciális és pH tartományokat, ahol tipikus gyártási környezetben előfordulhat SSC szénacélok és alacsonyán ötvözött rozsdamentes acélok esetén (Iannuzzi, 2011; Francis, 2001; López et al., 1996; Mendibide et al., 2009).



3. ábra. Károsodási módok a szénacél pH-jának és elektrokémiai potenciáljának függvényében (Iannuzzi, 2011)

Kísérletek alapján: azt állapították meg, hogy nem az acélok szilárdsága a domináns tényező az SSC esetén. Az eredmények alapján az öregített mikroötvözött tús ferritnek volt a legjobb az SSC-vel szembeni ellenállása a legnagyobb szilárdság mellett. A vizsgálatok alapján a szövetszerkezetek SSC ellenállása növekvő sorrendben: nem ötvözött tús ferrit, nem ötvözött ferrit-perlit, mikroötvözött ferrit-perlit, mikroötvözött tús ferrit és öregített mikroötvözött tús ferrit. Továbbá, minél nagyobb volt az alkalmazott feszültség, annál gyakrabban fordult elő SSC. A karbonitridek és a rögzített diszlokációk szintén hozzájárultak a jobb SSC ellenálláshoz (Zhao et al., 2008).

Az SSC megelőzésének módszerei közé tartozik a pH szabályozás vagy az inhibitorok hozzáadása. A hegesztés utáni hőkezelés nagymértékben lecsökkenti az SSC megjelenésének valószínűségét. Az ilyen típusú kezeléseknél két pozitív hatása van. Egyrészt csökkennek az alakításból vagy a hegesztés-

ből származó maradó feszültségek, másrészt az acél megeresztése a küszöbérték alá csökkenti a keménységet a hőhatásövezetben. Ezek a módszerek azonban nem teljesen megbízhatóak, ezért az SSC-vel szemben ellenálló anyagok alkalmazása az előnyben részesített megoldás. Az ellenálló anyagokat az MR0175 NACE szabvány nevezi meg (Francis, 2001).

2.2. Hidrogén feszültség okozta repedés

Néhány szerző kifejezetten különbséget tesz a HSC és az SSC között, habár mindkettő a hidrogén okozta elridegedés miatt kialakuló repedések sajátos módja. Ebben a tekintetben a HSC külső katódos töltéssel jár, ezért katódos módon indul el a folyamat, anélkül, hogy a galvanikus párok miatt az aktívabb anyagok által kiváltott anódos oldódás megtörténne. Ezzel szemben az SSC is elindulhat katódos módon, de mindig korrózióval jár (Iannuzzi, 2011).

2.3. Hidrogén okozta repedés

A HIC szénacélok esetén az egyik szokásos formája a hidrogén okozta elridegedésnek, amely a csapdák hidrogén általi nyomásának következtében kialakuló kis lamináris repedések lépésszerű terjedéséből és összekapcsolódásából ered. Ellentétben az SSC-vel és a HSC-vel, külső igénybevétel nélkül fordul elő. A hidrogén koncentrációjának növekedésével a belső hidrogénnyomás feszültsége a lamináris repedéseken belül növekszik, ami a szomszédos repedések átmenő (keresztirányú) összekapcsolódását eredményezi az egyenes, sík repedések között. A 3. ábra megmutatja azokat a potenciál és pH-tartományokat, ahol a HIC előfordulhat szénacél és gyengén ötvözött korrózióálló acélok esetén (tipikus gyártási környezetben) (Iannuzzi, 2011; Popov et al., 2018).

Ebből eredően a hidrogén által kiváltott repedés komoly probléma a gáz- és olajiparban, ami számos berendezés meghibásodását okozza. Kis szilárdságú, kis karbon tartalmú acélokban fordul elő, amelyeket csővezetékekben, reaktorokban és savas szénhidrogénnel érintkező nyomástartó edényekben használnak. A folyamat leírására az irodalomban feszültség-szorpciós repedési mechanizmust javasoltak. A mechanizmus szerint a repedést a hidrogén adszorpciója okozza a repedés csúcánál lévő hibánál, ami a fématom felületi energiájának húzóerőre vonatkozó csökkenését eredményezi. Az ötvözet HIC-vel szembeni ellenállása csökken, ha a szilárdság vagy a hibasűrűség nő; a nagy hibasűrűségű vagy kemény mátrixú acélok fogékonyak a HIC-re és a ridegtörésre. A repedést kiváltó kritikus minimális belső feszültség a hidrogénkoncentráció növekedésével csökken. A szénacélok hőkezelése csökkenti a hidrogénkoncentrációt az ötvözetben, növelve a repedéshez szükséges minimális belső feszültséget. A HIC fogékonyt az acél összetétele és a folyamat paraméterei szabályozzák. A gyártási folyamat és a nemfémes zárványok növelik az ötvözet azon képességét, hogy elnyelje és megkösse a hidrogént. Az ötvözet HIC-vel szembeni ellenállását a kéntartalom és a teljes szulfidzárvány hossz szabályozza. Az ötvözetben lévő Al- és Ca-oxidok elősegítik a nukleáció megindítását. A HIC-t az ötvözet szövetszerkezete is befolyásolja. A tús ferrit hatékonyan köti meg a hidrogént. Az olyan ötvözők, mint a Cu (0,2%) növelik az ötvözet HIC-vel szembeni ellenállását. Az ellenállás az ötvözetek kéntartalmának csökkentésével, egységes szövetszerkezettel és a zárványok morfológiájának szabályozásával javítható. Az acélok HIC-vel szembeni fogékonyt az ötvözet diffúzióképes hidrogéntartalmával, ami nő a rugalmas tartományban alkalmazott terhelés hatására. A HIC-re való hajlam azonban az ötvözet szilárdságával nő (Popov et al., 2018).

A különböző irodalmakban különféle módszereket javasolnak a HIC bekövetkezési valószínűségének a csökkentésére. Ezen módszerek közé tartozik a szövetszerkezet tervezés, az ötvözés, az utóhőke-

zelés, a lézeres felületmódosítás, a sörétezés és a bevonatok alkalmazása. Az acélokban a hidrogén diffúziós folyamatát erősen befolyásolják az acél anyagszerkezeti jellemzői, mivel a fázisok, a szemcsehatárok, a szemcsék alakja, a vakanciák, a diszlokációk, a nem-fémes zárványokkal érintkező határfelületek, a kiválások és az anyagfolytonossági hiányok csökkenthetik a hidrogén mobilitását azáltal, hogy csapdaként működnek. A szemcsehatárok, a diszlokációk és az alacsony kötési energiájú mikroüregek reverzibilis csapdának minősülnek. Az irreverzibilis csapdák a csővezetéki acélokban a különféle nem-fémes zárványok és kiválások például, Al_2O_3 , $(Fe, Mn)S$, $FeO Al_2O_3$, $Al-Mg-Ca-O$, Si-vaskarbid, MnS , TiC , TiN , NbC , VC , $Ti, Nb(C, N)$ és $Ti_4C_2S_2$. A csővezetéki acélokat termomechanikusan szabályozott folyamatokkal állítják elő, ezért a szövetszerkezet, a szemcseméret, a zárványok és a kiválások térfogathányada és a diszlokációsűrűség nagymértékben függ a folyamat tényleges paramétereitől. Az ötvöző elemek és a zárványok a melegen hengerelt lemez középvonalának közelében koncentrálnak. Továbbá, a hűtési sebesség különbség a lemez széle és közepe között eltérő szemcseméretet és diszlokáció sűrűséget eredményezhet. Ezen problémák elkerülésére a legújabb fejlesztések a mangán szint csökkentésére összpontosítottak (Popov et al., 2018).

2.4. Feszültségorientált hidrogén okozta repedés

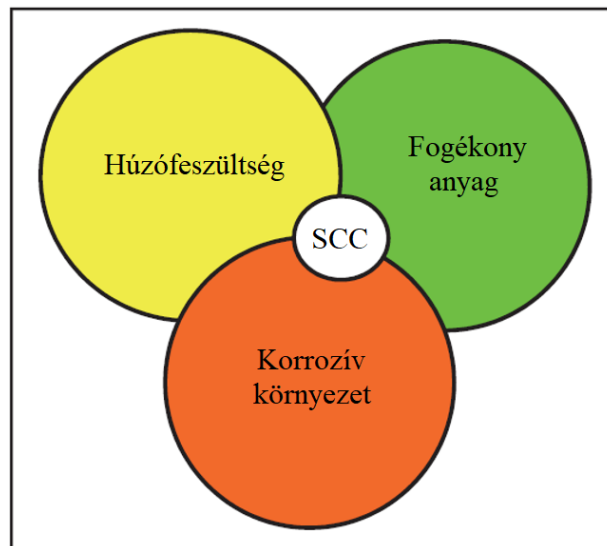
A SOHIC két különböző, hidrogén által indukált károsodási mechanizmus kombinációjának eredménye: HIC és SSC. Akkor lép fel, amikor a fém és a szulfidzárványok határfelületén hidrogén szabadul fel, ami a hengerlési iránnyal párhuzamos repedéseket, anyagfolytonossági hiányokat okoz. Végül a törést a párhuzamos repedésekre merőleges repedések okozzák. SOHIC előfordulhat csővezetéki acélokban, amikor hidrogén-szulfid van jelen a szállított közegben. Az ilyen repedések kialakulásának valószínűsége fokozódik a kemény zónák - például a hegesztett kötések - közelében lévő zárványok esetén. A csővezetéki acélok kéntartalmának csökkentése, a zárványok formájának a szabályozása és a helyes hegesztési paraméterek alkalmazása minimalizálja az ilyen hibákat. A SOHIC általában, de nem kizárólagosan kapcsolódik a szénacélból készült hegesztett szerkezetek anyagfolytonossági hiányaihoz és hőhatásövezetéhez. Továbbá fontos kiemelni, hogy az SSC-nek és HIC-nek ellenálló ötvözetek esetén is kialakulhat SOHIC bizonyos típusú környezeti, feszültségi és alakváltozási körülmények között. Ez tovább bővítheti a 3. ábrán látható hajlamossági tartományokat az SSC és HIC zónák kombinálásával (Iannuzzi, 2011; Francis, 2001).

2.5. Feszültségkorróziós repedés

Ellentétben az SSC-vel és más hidrogén okozta elridegedési mechanizmussal, az SCC a helyi korrózió egyik formája, amely mechanikai vagy tartós mikrokúszás-depassziváció következtében feloldódással jár, más szavakkal az SCC egy anódos folyamat, amely egy passzív film jelenlétét igényli. Az SCC-t elsősorban a passzív film stabilitása szabályozza, ezért érzékeny a környezet pH-jára, hőmérsékletére és halogénid anion tartalmára. A 3. ábra szemlélteti azokat a potenciál és pH tartományokat, ahol az SCC előfordulhat tipikus termelési környezetben, ami a korrózióálló acélok esetében általában sokkal kiterjedtebb, mint az SSC és HIC hajlamossági tartományok (Iannuzzi, 2011; Sowards et al., 2013).

Az SCC két formája létezhet földalatti csővezetéki acélok esetén. Az SCC egyik formája a szemcsék között terjed és az acélfelülettel érintkező koncentrált lúgos elektrolithoz kapcsolódik, amelyet gyakran neveznek magas pH-értékű SCC-nek vagy klasszikus SCC-nek. Az SCC másik formája transzgranulárisan terjed és az acélfelülettel érintkező híg, semleges pH értékű elektrolithoz kapcsolódik, amelyet általában alacsony pH-értékű SCC-nek, nem kalsszikusnak vagy közel semleges SCC-nek neveznek. Jelen-

leg néhány mechanizmussal magyarázzák az SCC előfordulását, beleértve a hidrogén szerepét a repedés-csúcsok előrehaladásának fokozásában és a lehetséges szinergikus növekedést a fáradás és a korrózió által. A magas pH-jú SCC esetén megfigyelhető, hogy a repedés kialakulási és terjedési mechanizmusa magában foglalja az anódos feloldódást. Ezzel szemben alacsony pH-érték esetén az SCC a repedés csúcsának és oldalainak feloldódásával jár, amit a hidrogén acélba jutása kísér. A nagy szakítószilárdságú acélok érzékenyebbek az SCC-re. Az SCC folyamatban a repedések a csúcsuk előtti anódos oldódás következtében terjednek, a csúcsok hidrogén okozta mechanizmussal történő elridegedése miatt. Az is kiderült, hogy a csővezeteki acélok repedési viselkedése a talajban az alkalmazott katódos védelemtől függ. Különböző potenciálok alkalmazásával az SCC folyamat dominanciája megváltozik. Viszonylag alacsony potenciál mellett az acél repedése elsősorban az anódos oldósági mechanizmuson alapul. Ha az alkalmazott potenciál negatívan növekszik, akkor a hidrogén részt vesz a repedési folyamatban, ami tranzgranuláris repedési módot eredményez (Contreras et al., 2011; Manfredi et al., 2002).



4. ábra. SCC-t okozó tényezők (Cottis, 1982)

Az SCC kialakulása az anyag folyáshatára alatt és jellemzően a mérnöki szerkezet tervezési feszültsége és kifáradási határa alatt történik. Számos jelentős katasztrófa is feszültségkorróziós repedésekkel járt, beleértve nagynyomású gázszállító csővezetékek törését, kazánok felrobbanását, valamint erőművek és olajfinomítók megsemmisülését. SCC előfordulhat gázt és folyadékot szállító csővezetékekben is, de gyakoribb és katasztrófálisabb a gázvezetékekben. A feszültségkorróziós repedés a csővezetékek meghibásodásának egyik legváratlanabb formája, amely nem jár fémvesztéssel, és nem tévesztendő össze a falvékonyodás okozta töréssel. Az SCC a csővezetékeken kis repedésekkel indul a földalatti csövek külső felületén. Ezek a repedések kezdetben szabad szemmel nem láthatók és leggyakrabban csoportokban vannak jelen, úgy, hogy az összenövés azonos irányú és merőleges az alkalmazott feszültségre (Contreras et al., 2011; Cottis, 1982).

Az SCC négy szakaszra osztható (Contreras et al., 2011):

1. repedés képződés;
2. a repedések lassú növekedése;
3. a repedések egyesülése;
4. (gyors) repedésterjedés és tönkremenetel.

Ez a folyamat akár évekig is eltarthat az acél, a környezet és az igénybevételek körülményeitől függően (Contreras, 2011).

Szerencsére az SCC kialakulása három különböző tényező egyidejű fennállásától függ, ami a 4. ábrán látható (Contreras et al., 2011; Cottis, 1982).

Az SCC két típusának pH alapján történő megkülönböztetése esetén a pH mérése a cső felületével érintkező környezetben történik. A magas pH-jú (9-nél nagyobb) típus interkrisztallin, míg az alacsony pH-jú (6 körüli) típus főként transzgranuláris repedéssel jár. A magas pH értékű repedés általában a passzíváló oxidfilm felszakadásával jár, amit a repedés csúcsában történő oldódás követ (Contreras et al., 2011).

Az SCC folyamat felgyorsított korróziót és az átlagosnál nagyobb korrózióérzékenységet foglal magában, miközben az anyag nagy része jellemzően passzív. A leggyakoribb aktív út a szemcsehatár, ahol a szennyezők szegregációja kismértékben megnehezíti a passzivációt. Összefoglalva, előfordulhat olyan réskorrózió, amely során a szemcsehatár korrodálódik, miközben a próbatest felülete és a repedés falai passzívok maradnak. Ez a folyamat feszültség nélkül is megtörténhet, és szemcsehatár korrózióhoz vezethet, ami egyenletesen oszlik el a próbatesten. Az alkalmazott feszültség hatása valószínűleg főként a repedések felnyitására irányul, ezáltal lehetővé téve a korróziós részek könnyebb diffúzióját a repedés-csúcsról, valamint a repedés-csúcs gyorsabb korrodálását. Az aktív korróziós folyamatokat eleve korlátozza a fém korróziós sebessége a repedés-csúcsnál, ami körülbelül 10^{-2} mm/s-ra korlátozza a maximális repedésnövekedési sebességet, bár a repedésnövekedési sebesség általában sokkal lassabb, körülbelül 10^{-8} mm/s (nagyjából 1 mm 3 év alatt) vagy kevesebb. A repedések növekedési üteme a legszélsőséges esetekben viszonylag gyorsnak mondható, mivel akár 1 mm/s is lehet. A ferrites acél térben középpontos köbös kristályszerkezetében viszonylag kis hézagok vannak a fématomok között, de a hézagok közötti csatornák viszonylag szélesek. Következésképpen, a hidrogénnek viszonylag kicsi az oldhatósága a ferrites acélban, de viszonylag nagy a diffúziós együtthatója. Ezzel szemben a felületen középpontos köbös ausztenitrác hézagai nagyobbak, de a közöttük lévő csatornák kisebbek, így az olyan anyagoknak, mint például az ausztenites korrózióálló acél nagyobb a hidrogén oldóképessége és alacsonyabb a diffúziós együtthatója. Ezért, általában sokkal tovább tart (napok helyett évek), amíg az ausztenites anyagok elridegednek a felszínről beszivárgó hidrogén hatására (Francis, 2001; Cottis, 1982).

Lényegében a feszültségkorróziós repedések vizsgálatához egyszerűen a vizsgált anyag vagy alkatrész feszültség alatti mintáját kell kitenni a kérdéses környezetnek. A szabványos vizsgálatok (mint például a BS, az ASTM, az ISO és más szabványokban szereplők) általában arra szolgálnak, hogy egy anyag SCC-re való hajlamát olyan környezetben vizsgálják, amelyről ismert, hogy problémákat okozhat, illetve, hogy alkatrészeket vizsgáljanak annak megállapítására, hogy rendelkeznek-e az anyagtulajdonságok és a maradó feszültségek repedés kialakulásához vezető kombinációjával. Csővezetékek esetén két általános megközelítés létezik az SCC megelőzésére. Az első a meglévő feszültségkorróziós repedések felkutatása és kezelése, mielőtt elég nagy méretűek lesznek ahhoz, hogy károsodást okozzanak. A felkutatás történhet roncsolásos (hidrosztatikus) vagy roncsolásmentes vizsgálatok (vezetékben végzett ellenőrzések) segítségével. A második megközelítés a feszültségkorróziós repedések növekedésének megakadályozását vagy késleltetését foglalja magában, azért, hogy hosszabb idő alatt érjék el a kritikus méretet. Alternatívaként a környezet, az elektrokémiai potenciál, a feszültség szint és a hőmérséklet módosítása szolgálhat (Manfredi et al., 2002; Cottis, 1982).

2.6. Magas hőmérsékletű hidrogéntámadás

A HTHA a hidrogén okozta károsodások egy típusa, ami egy külső hidrogénforrásnak kitett fémekben keletkezik, amelybe a hidrogén működés közben vagy elektrokémiai folyamatok (a fém hidrogénkorrozója) során a környezet hatására kerül, növelt nyomáson és hőmérsékleten (amikor a hőmérséklet meghaladja a 200°C-ot). A HTHA akkor következik be, amikor az elnyelt hidrogén a szövetszerkezetben lévő ötvöző- vagy szennyező anyagokkal kölcsönhatásba lépve oldhatatlan, általában gáz halmazállapotú fázist képez. Az elnyelt hidrogén nagyon könnyen mozog, és a szemcsehatárhoz, a zárványokhoz vagy más szövetszerkezeti hibákhoz kapcsolódó pórusokban és mikropórusokban kezd felhalmozódni. A póruson belül az elnyelt hidrogén hidrogénmolekulákká egyesül, amelyek a karbonnal reakcióba lépve metánt képeznek. Ez a reakció az acélokban körülbelül 200 °C feletti hőmérsékleten dekarbonizációs és cementit bomlási reakcióval párosul. A reakciók a szemcsehatárokon játszódnak le, ahol a metán belső nyomást gyakorol, és repedéseket vagy hosszúkás pórusokat képez a fémekben. A HTHA kialakulása és az alkatrész üzemelése során bekövetkező károsodás után a fém hidrogén okozta ridegégének kell megjelennie (Djukic et al., 2016).

2.7. Hidrogén okozta hólyagosodás

A hidrogén okozta hólyagosodás hólyagok kialakulását eredményezi hajókon, csöveken vagy más, kis szilárdságú hengerelt acélból készült gyártmányokon. A HB egy olyan folyamat, amelyet erősen befolyásol az ötvözet tisztasága és szennyezőanyag-tartalma. Általában a felületen keletkező atomi hidrogén molekuláris hidrogénné egyesül és gyorsan távozik a felületről. De bizonyos anyagok, mint például hidrogén-szulfid jelenlétében a rekombináció nagyon lelassul. Ennek eredményeként a hidrogénatomok az acélba diffundálnak. Az acél sok mikroszkopikus üreget, és az acélglyártás során keletkező makroszkopikus rétegződési vagy anyagfolytonossági hiányt (is) tartalmaz. A fémen belül egy ilyen hibához érkező atomos hidrogén képes az üregben molekuláris hidrogénné rekombinálódni. A hidrogénmolekula megnövekedett mérete megakadályozza, hogy a gáz visszadiffundáljon a kristályrácsra keresztül, és ezekben az üregekben rendkívül nagy hidrogénnyomás tud kialakulni. Ez jelentős feszültséget gyakorol a környező fémre, amely ennek hatására képlékenyen alakváltozik, a rétegei oldalirányban terjeszkednek, vagy a felszínen hólyagok keletkeznek. A hólyagosodásra való hajlam az acélban lévő rétegek jelenlététől és a belső nemfémes zárványok jellegétől, alakjától és méretétől függ. Számos nagyszilárdságú acél-, és nikkalapú ötvözet kevésbé hajlamos a hidrogén okozta hólyagosodásra, ezért ezeket kifejezetten ilyen alkalmazásokra fejlesztették ki (Iannuzzi, 2011; Francis, 2001; Popov et al., 2018).

2.8. Hidrogén okozta elridegedés

A hidrogén okozta elridegedés a legsúlyosabb károsodási mechanizmus a földbe fektetett csővezetéki acélokban. A hidrogén okozta elridegedés, a fémes anyagok mechanikai tulajdonságainak romlását, valamint a képlékenység és a szakítószilárdság csökkenését okozza, ami általában a törésállóság csökkenését és szubkritikus repedéseket eredményez az atomos formában oldott hidrogén és a feszültség jelenléte miatt. A hőmérséklet meghatározó tényező a hidrogén diffúziója során, így befolyásolja az anyag hidrogén koncentrációját, ezáltal, pedig a hidrogén okozta elridegedés mértékét is. Ezért a repedések terjedése a csővezetéki acélokban erősen függ a hőmérséklettől. A hidrogén okozta elridegedés nagyon alacsony hidrogénkoncentrációnál (kb. 1 ppm) következik be, és azt eredményezheti, hogy az általában szívós fémek rideggé válnak. Szövetszerkezeti változások nem következnek be, de a nyúlás jelentős csökkenése és anyagvesztés figyelhető meg. A szakítószilárdság csökkenése az alakváltozási sebesség csökkenésével egyre súlyosabbá válik. A vas, az acél és ötvözetek HE-je rendkívül érdekes jelenség,

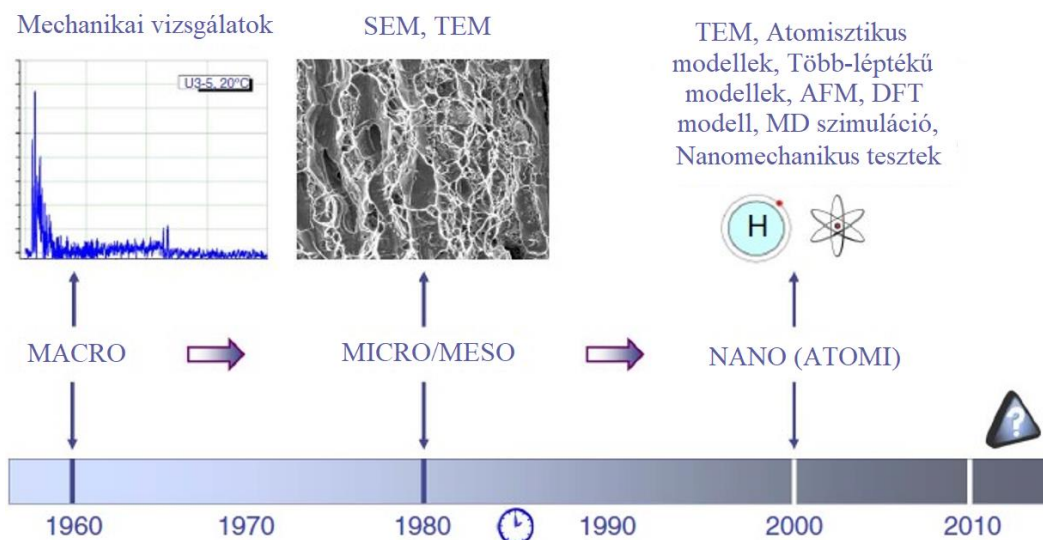
mivel ezeket az anyagokat számos ipari alkalmazásban széles körben használják, ugyanakkor teljesen kidolgozott, gyakorlatban is alkalmazható prediktív fizikai modell még nem létezik (Djukic et al., 2015; Francis, 2001; Pal et al., 2017; Pendse et al., 1985; Xing et al., 2019).

A hidrogén okozta elridegedés az ötvözet hidrogén kitétsége és a gyártás során (például öntés, kémiai tisztítás, pácolás, galvanizálás, elektrokémiai megmunkálás, katódvédelem, hegesztés, hengerlés és hőkezelés) az anyagba jutó vagy az alkalmazás során a környezetnek való kitétsége révén (például katódos elektrokémiai reakciók miatt) az anyagba jutó hidrogénnek az eredménye. A hidrogén forrása szerint a hidrogén okozta elridegedésnek két típusa van: környezeti hatások révén végbemenő és belső hidrogén okozta elridegedés. A környezeti hatások révén végbemenő hidrogén okozta elridegédést a korróziós reakcióból származó hidrogén behatolása okozza, amely akkor következik be, amikor az anyagokat hosszú ideig teszik ki levegőnek. Például, a hidakban alkalmazott csavarok késleltetett törése következhet be, ha hosszú ideig nedves levegőnek vagy esőnek vannak kitéve. A belső hidrogén okozta elridegédést az acélokba jutó hidrogén felhalmozódása okozza hőkezelés, savas pácolás és galvanizált feszültségforrás során. Például, a galvanizált csavar a terhelést követően rövid időn belül megrepedhet (Popov et al., 2018; Djukic et al., 2016; Liu et al., 2016).

Az adott HE mechanizmus aktiválódása és annak hatása a mechanikai tulajdonságok romlására a különböző minőségű acélok és szerkezeti anyagok esetén függ (Djukic et al., 2019):

- az anyag szövetszerkezetétől (hiba- és szennyezősűrűségtől);
- a hidrogén forrásától, a hidrogén töltésétől, felvételétől, diffúziójától, a hidrogén és a különböző csapdák közötti kölcsönhatástól és a csapdák állapotától;
- a hidrogéntartalomtól, valamint annak globális és helyi eloszlásától; valamint
- a környezeti és a mechanikai terhelés globális és helyi tényezőinek különböző mérettartományokban (makro, mikro, mezo, és nanoatomikus) értelmezhető állapotától.

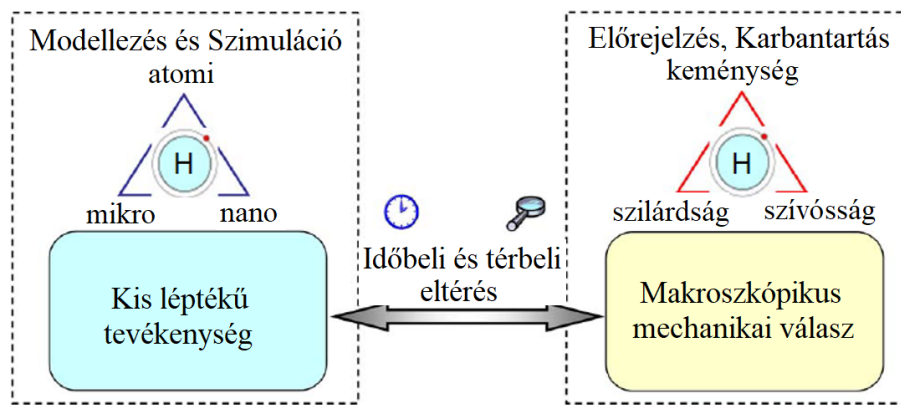
A hidrogén okozta elridegedés tanulmányozásának történelmi áttekintése az 5. ábrán látható. A vizsgálatok fokozatos fejlődése figyelhető meg a makro-megközelítéstől (amelyet a 20. század közepén alkalmaztak) a mikro-mezo-megközelítésen keresztül (amelyet a 20. század utolsó évtizedeiben alkalmaztak) egészen a legmodernebb kutatásokban alkalmazott nano és atomi vizsgálatokig (Djukic et al., 2016).



5. ábra. A hidrogén okozta elridegedés tanulmányozásának történelmi áttekintése (Djukic et al., 2016)

A leggyakoribb a multidiszciplináris megközelítés, amely különböző fejlett kísérleti és laboratóriumi módszereken, elméleti és kvantummechanikai-molekuláris modelleken, modern mikro- és nanovizsgálatokon, mikro-törésmechanikán, atomisztikus vizsgálatokon és a szilárdtest fizika alkalmazásán alapul, biztosítja a feltételeket a HE rendkívül összetett, sokrétű és gyakran egyidejűleg aktív mechanizmusainak a sokkal jobb megértéséhez (Djukic et al., 2016).

A komponensek makroszintű hidrogén okozta elridegedésének számítógépes modellezése általában elhanyagolja a polikristályos anyag szövetszerkezetének részleteit, és csak nagyon korlátozott megértést nyújt magáról a jelenségeiről és nano- és atomi szintű mechanizmusairól (6. ábra) (Djukic et al., 2016).



6. ábra. A hidrogén okozta elridegedés jelenségének vizsgálata (Djukic et al., 2016)

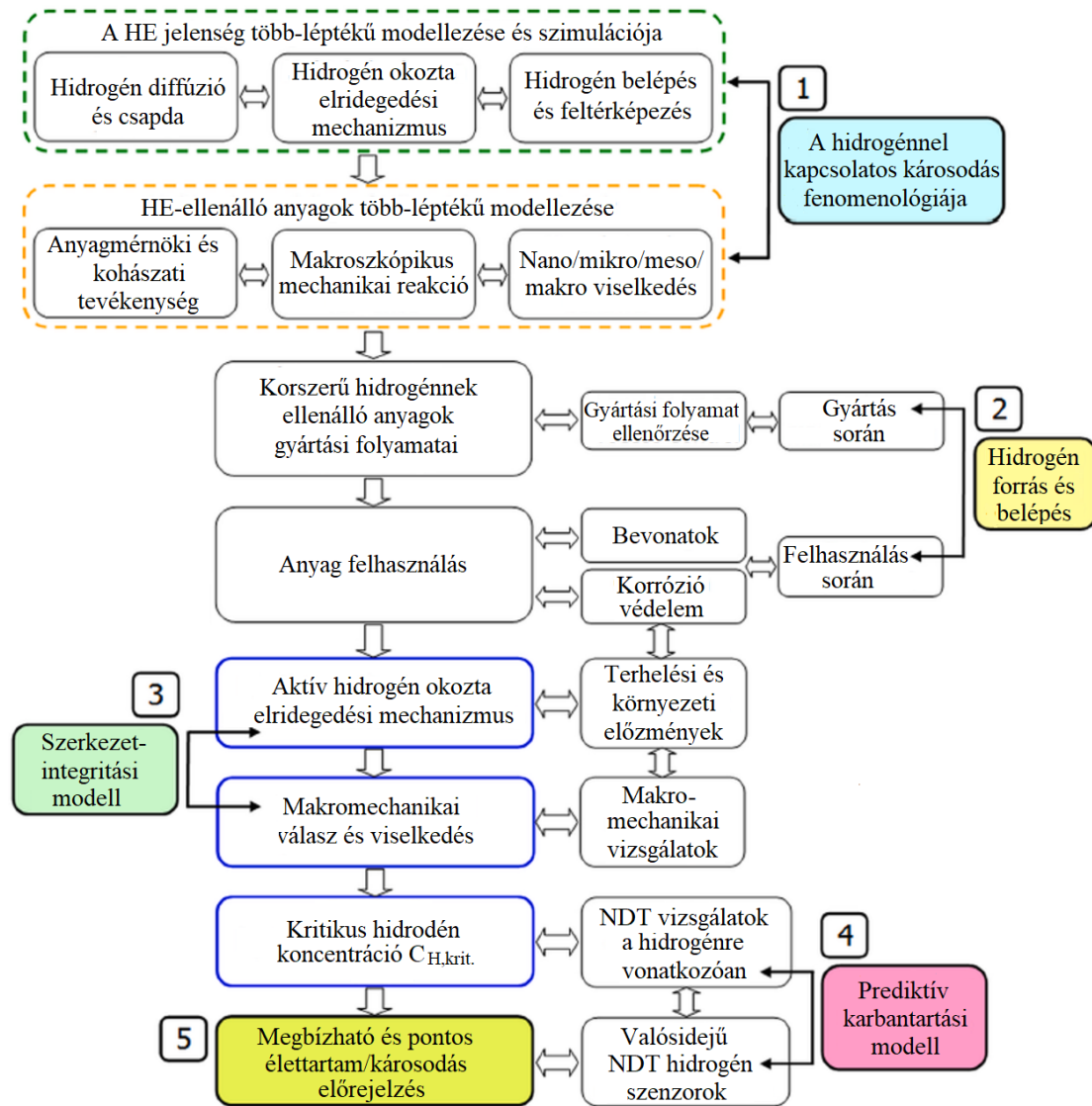
A szennyező elemek (mint például kén, oxigén, karbon, nitrogén, bór) atomtömeg-transzportjával kapcsolatban még mindig több olyan változó van, amelyet nem ismerünk egyértelműen (Djukic et al., 2016).

Számos kutatás megerősítette a terhelés alatti szerkezetek hidrogén által okozott károsodást, amely az anyagok makromechanikai tulajdonságainak megváltozásában nyilvánul meg. A jellemzően érintett mechanikai tulajdonságok a következők: szakítószilárdság, folyáshatár, keménység, törési szívóosság, ütőmunka, nyúlás, fáradási élettartam és repedésterjedési sebesség (Djukic et al., 2019).

A közzétett tanulmányok következtetései gyakran ellentmondásosak és azt mutatják, hogy a korábban említett folyáshatár és szakítószilárdság mellett, a szívóosságot és a keménységet is jelentősen befolyásolhatja a hidrogén, számos tényezőtől függően. A jellemző tényezők a következők: a hidrogén forrása (gáznemű/elektrokémiai töltés), az anyag összes és helyi hidrogéntartalma, valamint a próbatest hidrogénkoncentráció gradiense. Gyakran a hidrogéntartalomtól, a hidrogén-diszlokáció kölcsönhatásoktól és a különböző acéltípusokban zajló helyi csapdaktól és eloszlási folyamatoktól függően a hidrogén hatása ellentétes lehet. A mechanikai tulajdonságok tekintetében szívóosság-, valamint keménység csökkenés/növekedés is megfigyelhető különböző esetekben. Egyes acélokban ugyanakkor a hidrogén hatása elhanyagolható a makromechanikai tulajdonságváltozások tekintetében (Djukic et al., 2019).

Léteznek különböző összetett HE modellek, mint például: „hidrogén által elősegített képlékenység” (hydrogen enhanced local plasticity: HELP), „a hidrogénnel elősegített feszültség által kiváltott vakancia” (hydrogen enhanced strain-induced vacancy: HESIV), az „adszorpció által kiváltott diszlokáció-kibocsátás” (adsorption-induced dislocation emission: AIDE) és a Defactant koncepció, valamint a

„hidrogén által indukált dekohézió” (hydrogen induced decohesion: HEDE). Egy adott HE mechanizmus aktivitásának mértéke és dominanciája, valamint a HE előrejelzésére szolgáló különböző szimuláció alapú mechanizmustérképek számos paramétertől függenek.



7. ábra. Az acélok hidrogén okozta mechanikai károsodási folyamatainak értékelésére, szabályozására és előrejelzésére vonatkozó korszerű megközelítés (Djukic et al., 2019)

- . A legfontosabb paraméterek a következők (Djukic et al., 2019; Djukic et al., 2014; Sun et al., 2020):
- peremfeltételek,
 - a hidrogénkoncentrációja a repedéscsúcson közelében,
 - rácshibák,
 - anyagminőség,
 - terhelési sebesség,

- hidrogén kémiai potenciál,
- kezdeti repedésméret,
- hidrogéndiffúziós aktiválási entalpia,
- hőmérséklet,
- a hasadási feszültség intenzitása.

Az acélokhoz javasolt különböző HE-mechanizmusok közötti szinergia áttekintése, értékelése és számszerűsítése még mindig nem megvalósított. Különösen a „képlékenység által vezérelt” HE mechanizmusok, mint a HELP, a HESIV, az AIDE és egy dekohézió alapú HEDE mechanizmus együttes hatása a makro- és mikromechanikai tulajdonságokra hiányzik (Djukic et al., 2019; Djukic et al., 2014; Sun et al., 2020).

A kutatók évtizedek óta vitatkoznak a különböző HE-modellekről, és még mindig nem jutottak el a HE-jelenségek valódi megértésének olyan szintjére, amely gyakorlati modelleket biztosítana az ipari alkalmazáshoz. A hidrogénnel kapcsolatos mechanikai degradációs folyamatok és a fémekben végbe menő HE értékelésére, ellenőrzésére és megelőzésére szolgáló módszerek megvalósítása megköveteli, hogy az alkalmazás szempontjából releváns változókat beépítsék az alapokba, amelyek meghatározzák az összes szükséges, egymást követő lépést. Ez előfeltétele a 7. ábrán látható, a jövőben az ipari gyakorlatban is alkalmazható előrejelző modell kidolgozásának.

Egy ilyen modellnek biztosítania kell a HE mechanizmusok közötti szinergiának és a mechanizmus makromechanikai tulajdonságokra gyakorolt egyidejű hatásának a kritikus értékelését és a számszerűsítését. Az acélokban a hidrogén által okozott mechanikai degradációs folyamatok és a HE megelőzésére irányuló javaslat, a gyakorlati ipari alkalmazáshoz, a következő lépésekből áll (Djukic et al., 2019):

1. a hidrogénnel kapcsolatos degradáció fenomenológiai elemzése (a HE jelenségek több skálájú modellezése és szimulációja);
2. a hidrogénforrások és a fémbe/komponensbe való bejutás vizsgálata;
3. egy szerkezetintegritási modell felállítása;
4. prediktív karbantartási modell létrehozása, amelynek a jövőre nézve alapot kell nyújtania;
5. különböző alkatrészek HE okozta károsodásának megbízható és pontos előrejelzése.

Az anyag üzemelés közbeni hidrogén okozta tényleges leromlási kinetikája és az aktív HE mechanizmusok elsősorban a helyi feszültségállapottól és a hidrogénkoncentrációtól függenek a károsodás helyén, azaz a repedés csúcsában. A HE jelenség megértésében alapvető szerepet játszanak az ismeretek és részletes tanulmányok (Djukic et al., 2019):

- a hidrogénfejlődési reakciókról,
- a hidrogén belépési kinetikájáról,
- a fémen keresztüli permeációs sebességről,
- a transzportkinetikáról,
- a rácsdiffúziós/diszlokációs transzportról és
- az újraelosztási és csapdázási folyamatokról a kulcsfontosságú mikroszerkezeti jellemzőknél.

Az átfogó HE-vizsgálatok során kapott eredményeket általában a javasolt HE-modellek (HELP, HESIV, AIDE és Defactant koncepció) valamelyike független aktivitásának vagy egy dekohéziós alapú (HEDE) modellnek tulajdonították. A különböző HE-vizsgálatok többnyire csak egy adott HE-mechanizmus dominanciáját emelték ki. A modellezések és kísérletek révén a közelmúltban több HE mechanizmus együttes hatását is megerősítették (Olden et al., 2012; Djukic et al., 2019; Djukic et al., 2014; Villalba et al., 2009).

3. Összefoglalás és következtetések

Jelen cikkben összefoglaltuk a szakirodalomban található leggyakoribb mechanizmusokat, ahol a károsodás során szerepe van a hidrogénnek. Az összefoglalt károsodási módok a következők: szulfid feszültség okozta repedés, hidrogén feszültség okozta repedés, hidrogén okozta repedés, feszültségorientált hidrogén okozta repedés, feszültségkorróziós repedés, magas hőmérsékletű hidrogéntámadás, hidrogén okozta hólyagosodás és hidrogén okozta elridegedés.

Az összefoglalás jól szemléltette, hogy a hidrogén okozta károsodások leírására jelenleg nem áll rendelkezésre egységes módszer, valamint a jelenleg alkalmazott csoportosításokban is átfedések találhatóak; a lejátszódó különböző folyamatok pedig – jelenleg – még nem ismertek teljesen. Ezenkívül, a mechanizmusok megértését nehezíti, hogy a különböző károsodási módok egyszerre is előfordulhatnak.

A jellemzett károsodási módok esetén a befolyásoló tényezők különbözők, viszont az anyagminőség, az anyagszerkezet és a hidrogén mennyisége minden esetben befolyásolja a különböző károsodási mechanizmusokat. A hidrogén tartalom esetén leginkább a diffúzióképes hidrogéntartalomnak van jelentősége.

Mivel a már meglévő csővezetékhalozatok régi (akár több mint 50 éves) csöveket is tartalmazhatnak, a gyártási hibák és a különböző anyagfolytonossági hibák gyakoribbak lehetnek, valamint a hosszú távú üzemelés negatív hatása is elősegítheti a különböző károsodásokat. Tekintettel arra, hogy jelenleg nem áll rendelkezésre egységesen elfogadott modell a hidrogént szállító csövek gyakorlati alkalmazásához, ezért kiterjedt anyagvizsgálatokra van szükség az egyes hálózatok használhatóságának megítélése érdekében; megfelelés esetén beleértve annak vizsgálatát is, hogy milyen mennyiségben szállítható biztonságosan (a bekevert) hidrogén. Az elmúlt évtizedek tendenciájának megfelelően, a technika fejlődése mélyebb ismereteket és jobb megértést biztosíthat a témában, amely elősegíti a különböző károsodási módok és mechanizmusok leírását és egységesítését, illetve a gyakorlati alkalmazásból eredő tapasztalatok is elősegíthetik a további kutatásokat.

4. Köszönetnyilvánítás

Jelen cikk A KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS MINISZTERIUM ÚNKP-22-3 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.



Irodalom

- [1] Iannuzzi, M. (2011). Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production. *Woodhead Publishing Limited*, 15, 570–607. <https://doi.org/10.1533/9780857093769.4.570>
- [2] Olden, V., Alvaro, A., Akselsen, O. M. (2012). Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API X70 pipeline steel welded joint, Experiments and FE simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11474–11486. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.005>

- [3] Amaro, R. L., Rustagi, N., Drexler, E. S., Slifka, A. J. (2014a). Sensitivity analysis of fatigue crack growth model for API steels in gaseous hydrogen. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 119, 6–14. <https://doi.org/10.6028/jres.119.002>
- [4] Amaro, R. L., Rustagi, N., Findley, K. O., Drexler, E. S., Slifka, A. J. (2014b). Modeling the fatigue crack growth of X100 pipeline steel in gaseous hydrogen. *International Journal of Fatigue*, 59, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.08.010>
- [5] International Energy Agency (2019). *The Future of Hydrogen, Seizing today's opportunities*. Report.
- [6] Slifka, A. J., Drexler, E. S., Stalheim, D. G., Amaro, R. L., Lauria, D. S., Stevenson, A. E., Hayden, L. E. (2013). *The effect of microstructure on the hydrogen-assisted fatigue of pipeline steels*, Proceedings of the ASME 2013 Pressure Vessels & Piping Division Conference, PVP2013, Paris, France. <https://doi.org/10.1115/PVP2013-97217>
- [7] Fekete, J. R., Sowards, J. W., Amaro, R. L. (2015). Economic impact of applying high strength steels in hydrogen gas pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10547–10558. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.090>
- [8] Gabetta, G., Fassina, P., Hoxha, G., Carlo, S. D., Pontarollo, A., Sgorlon, S., Tolomio, M.: *Test devices to assess SCC in ultra high pressure of H₂S*, 2013 Nace Corrosion, Conference & Expo, Orlando, FL, USA. <https://doi.org/10.2118/171950-MS>
- [9] Lopez, H. F., Bharadwaj, R., Albarran, J. L., Martinez, L. (1999). The role of heat treating on the sour gas resistance of an X-80 steel for oil and gas transport. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A, 2419–2428. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0250-2>
- [10] Gondal, I. A. (2016). *Compendium of hydrogen energy*. Volume 2: Hydrogen Storage, Transportation and Infrastructure, Woodhead Publishing Series in Energy, pp 301-322. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00012-2>
- [11] Haeseldonckx, D., D'haeseleer, W. (2007). The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11), 1381–1386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.018>
- [12] Djukic, M. B., Zeravcic, V. S., Bakic, G. M., Sedmak, A., Rajcic, B. (2015). Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model. *Engineering Failure Analysis*, 58, 485–498. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.05.017>
- [13] Meliani, M. H., Azari, Z., Matvienko, Y. G., Pluvinage, G. (2011). The effect of hydrogen on the master failure curve of APL 5L gas pipe steels. *Procedia Engineering*, 10, 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.155>
- [14] Capelle, J., Gilgert, J., Pluvinage, G. (2010). A fatigue initiation parameter for gas pipe steel submitted to hydrogen absorption. *International Journal of hydrogen energy*, 35, 833–843. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.063>
- [15] Francis, R. A. (2001). Stress corrosion cracking and hydrogen cracking: differences, similarities and conclusion. *CAP*, 052.
- [16] Kovács, J., Dakhel, A. Y., Lukács, J. (2021). A diffúziós hidrogéntartalom hegesztett kötésekre gyakorolt hatása. *Multidiszciplináris tudományok*, 11. 227–240. <https://doi.org/10.35925/j.multi.2021.4.27>
- [17] Case, R., Shadravan, A., Rumann, A.: *Nanostructured steel susceptibility to sulfide stress corrosion cracking*, 2018a NACE International, Corrosion Conference & Expo, Texas, 10495.

- [18] Case, R., Gonzalez, M.: *Fracture toughness assessment of the susceptibility for sulfide stress corrosion cracking in high strength carbon and low alloy steels: A review*, 2018b NACE International, Corrosion Conference & Expo, Texas, 10851.
- [19] Zhao, M. C., Liu, M., Atrens, A., Shan, Y. Y., Yang, K. (2008). Effect of applied stress and microstructure on sulfide stress cracking resistance of pipeline steels subject to hydrogen sulfide. *Materials Science and Engineering A*, 478, 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.067>
- [20] López, H. F., Raghunath, R., Albarran, J. L., Martinez, L. (1996). Microstructural aspects of sulfide stress cracking in an API X-80 pipeline steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27A, 3601–3611. <https://doi.org/10.1007/BF02595451>
- [21] Mendibide, C., Sourmail, T. (2009). Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement. *Corrosion Science*, 51, 2878–2884. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.013>
- [22] Popov, B. N., Lee, J. W., Djukic, M. B. (2018). *Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking, HIC Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Chapter 7, Elsevier, pp. 133-162. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
- [23] Sowards, J. W., Weeks, T. S., McColskey, J. D. (2013). The influence of simulated fuel-grade ethanol on fatigue crack propagation in pipeline and storage-tank steels. *Corrosion Science*, 75, 415–425. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.026>
- [24] Contreras, A., Salazar, M., Albiter, A., Galván, R., Vega, O. (2011). *Assessment of Stress Corrosion Cracking on Pipeline Steels Weldments Used in the Petroleum Industry by Slow Strain Rate Tests*. Arc Welding, Chapter 7., INTECH, pp. 127-150. <https://doi.org/10.5772/26569>
- [25] Manfredi, C., Otegui, J. L. (2002). Failures by SCC in buried pipelines. *Engineering Failure Analysis*, 9, 495–509. [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(01\)00032-2](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(01)00032-2)
- [26] Cottis, R. A. (1982). *Stress Corrosion Cracking, National Physical Laboratory*. DTI, NPL Management Limited.
- [27] Djukic, M. B., Bakic, G. M., Zeravcic, V. S., Sedmak, A., Rajcic, B. (2016). Hydrogen embrittlement of industrial components: Prediction, prevention, and models. *Corrosion*, 72(7), 943–961. <https://doi.org/10.5006/1958>
- [28] Pal, V. K., Singh, L. P., Pandey, C. (2017). Control of hydrogen assisted cracking in high strength steel welds. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 6(4), 156–1617.
- [29] Pendse, R. D., Ritchie, R. O. (1985). A study of fatigue crack propagation in prior hydrogen attacked pressure vessel steels. *Metallurgical Transactions A*, 16A, 1491–1501. <https://doi.org/10.1007/BF02658681>
- [30] Xing, X., Zhou, J., Zhang, S., Zhang, H., Li, Z. (2019). Quantification of temperature dependence of hydrogen embrittlement in pipeline steel. *Metals*, 12, 585. <https://doi.org/10.3390/ma12040585>
- [31] Liu, F., Zhao, Y. (2016). Effects of hydrogen induced delay fracture on high-strength steel plate of automobile and the improvement. *Frattura ed Integrità Strutturale*, 36, 139–150. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESI.36.14>
- [32] Djukic, K. B., Makic, G. M., Zeravcic, V. S., Sedmak, A., Rajcic, B. (2019). The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. *Engineering Fracture Mechanics*, 216, 106528. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>

- [33] Djukic, M. B., Zeravic, V. S., Bakic, G., Sedmak, A., Rajcic, B. (2014). Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel. *Procedia Materials Science*, 3, 1167–1172. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.06.190>
- [34] Sun, B., Krieger, W., Rohwerder, M., Ponge, D., Raabe, D. (2020). Dependence of hydrogen embrittlement mechanisms on microstructure-driven hydrogen distribution in medium Mn steels. *Acta Materialia*, 183, 313–328. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.029>
- [35] Villalba, E., Atrens, A. (2009). Hydrogen embrittlement and rock bolt stress corrosion cracking. *Engineering Failure Analysis*, 16, 164–175. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2008.01.004>