

A DIFFÚZIÓS HIDROGÉNTARTALOM HEGESZTETT KÖTÉSEKRE GYAKOROLT HATÁSA

Kovács Judit

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

Ahmad Yasser Dakhel

PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Anyagszerkeztani és Anyagtechnológiai Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: yaser.dakhel@gmail.com

Lukács János

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

Absztrakt

A hidrogén okozta repedés, illetve a hidegrepedés egy gyakran előforduló károsodási mechanizmus, ami a fémek és az ötvözetek többségére hatással van. A hidegrepedést számos külső és belső paraméter befolyásolja, így a repedés kialakuláshoz hozzájáruló tényezők meghatározása gyakran nehézségbe ütközik. Jelen áttekintő cikkben, hazai és nemzetközi szakirodalmi források alapján, a hidrogén előfordulását, oldhatóságát, diffúzióját és mennyiségi meghatározásának a lehetőségeit vizsgáljuk, valamint a hidegrepedés mechanizmusát és kialakulásának lehetséges megakadályozási módjait foglaljuk össze.

Kulcsszavak: diffúzióképes hidrogéntartalom, hidrogén okozta repedés, hidegrepedés, hegesztés, acélok

Abstract

Hydrogen assisted cracking, or cold cracking is a common failure mechanism that affects most metals and alloys. Cold cracking is affected by several external and internal parameters, so determining the factors that contribute to crack formation is often difficult. This review examines the solubility, diffusion, and measurement of hydrogen based on domestic and international literature and summarizes the mechanism of cold cracking and the possibilities to prevent it.

Keywords: diffusible hydrogen content, hydrogen assisted cracking, cold cracking, welding, steels

1. Bevezetés

A hidrogén és a fémek között fellépő kölcsönhatás, mind tudományos mind ipari szempontból, fokozott figyelmet kapott az elmúlt évtizedekben. Ez a figyelem az egy-egy szűkebb területre (például hegesztés vagy csővezetékes termékszállítás) való fókuszálás mellett kiterjed, illetve elvezet a szerkezetintegritás [1, 2] világába, lényegesen összetettebb megközelítést megcélözva.

A hidrogén fémekre gyakorolt káros hatása hidrogén okozta ridegedésként (*hydrogen embrittlement*) vagy hidegrepedésként (*cold cracking*) ismert. Erről a jelenségről már 1875-ben beszámolt W. H. Johnson, a következőt írva: „Ez a mindenki számára nyilvánvaló változás különösen csökkenti a vas keménységét és szilárdságát és még figyelemre méltóbb, hogy a változás nem állandó, csak átme-

neti jellegű, mert idővel a fém visszanyeri eredeti szívósságát és szilárdságát”. Az 1920-as évektől a hidrogén káros hatásai felkeltették a kohászok, a vegyészek és a fizikusok érdeklődését. A hidrogén okozta ridegedés mechanizmusára Zapffe és Sims alkotta az első látványos modellt, 1941-ben. Feltételezték, hogy a hidrogén összegyűlik az anyagok mikroüregeiben és egyéb anyagfolytonossági hiányainak a környezetében, ahol nagy nyomás alakul ki. Feltételezésüket nem támasztották alá fémfizikai megfigyelések, de az alap gondolatot több későbbi elmélet is felhasználta. A hidrogén hegeszthetőségre gyakorolt hatásának első vizsgálatait az 1940-es években, az Egyesült Államokban végezték, Rollason ötvözött acélokon, Flanigan pedig lágyacélokon végzett vizsgálatokat. Az 1970-es években összegezték a hidrogén okozta ridegedés elméletét és leírására különböző modelleket készítettek.

A hidrogénnel kapcsolatos vizsgálatok napjainkig folyamatosak voltak és még mindig vannak megválaszolatlan kérdések és fejlesztési lehetőségek, különösen az anyagok szüntelen fejlesztésének köszönhetően. Annak ellenére, hogy a nagyszilárdságú acélokat jól hegeszthetőnek tekintik, a hegesztéssel kapcsolatos követelmények a szilárdság növekedésével egyre szigorúbbak. Különösen a 960 MPa folyáshatár feletti (jellemzően bénites, martenzites szövetszerkeztű) acélok esetén jelent problémát a hidrogén okozta elridegedés. Ezekben az acéloknak a diffúzióképes hidrogéntartalom, a feszültség és a repedésre hajlamos szövetszerkeztet kombinációjának köszönhetően, a hegesztést követően a hőhatásövezetben és a varratban egyaránt előfordulhat hidegrepedés [3-7].

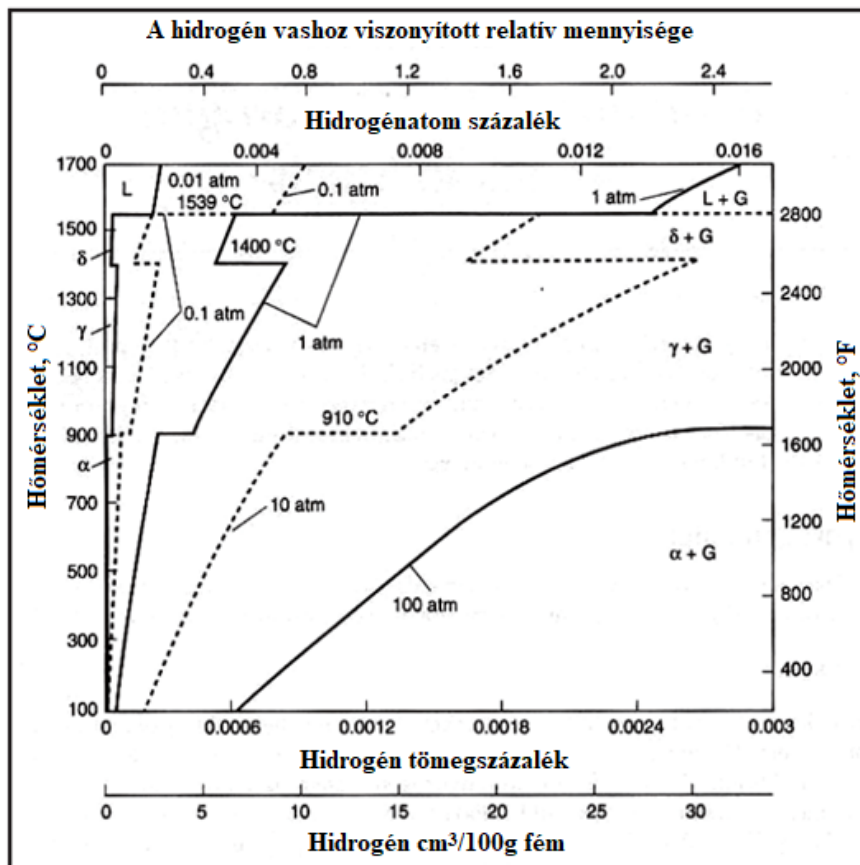
2. A hidrogéntartalom forrása

A hidrogén abszorpciója az acéloknak bekövetkezhethet az acélglyártás vagy a későbbi üzemelés során is, például különböző hőkezelő eljárások vagy hegesztés esetén. Ez meghatározott terhelési körülmények között mechanikai tulajdonságromlást, hidegrepedést okozhat. Általában a hidrogén gáz formában, vagy a hidrogén tartalmú folyékony fázisok elektrokémiai redukciója útján jut a fémekbe. Ez a folyamat sok különböző paraméter függvénye. Az első esetben ezek főként környezeti tényezők, mint például az alkalmazott nyomás, a gáz tisztasága és a hőmérséklet. A második esetben a domináns tényezők az elektrolit-fém határfelület potenciálja, az alkalmazott áramsűrűség, az elektrolit összetétele és az oldat pH-ja [3, 8].

A hegesztés közben a hidrogén abszorpciója a gáznemű molekuláris hidrogén disszociációjával történik az ívoszlopban. A hidrogén forrása hegesztéskor a légkör, a hegesztési hely környezetében megjelenő víz, amelynek eredete a lecsapódó pára, a csapadék, a bevonat vagy a fedőpor nedvességtartalma, illetve a védőgáz, valamint az alapanyag vagy a hozaganyag felületén található rozsda és más szennyeződés, szerves anyag (festék, zsír, olaj). Korábbi kutatások kimutatták, hogy a hegesztési paraméterek befolyásolhatják a varratok diffúzióképes hidrogéntartalmát. Az eredmények azt mutatták, hogy a megnövekedett áramátadó távolság (az áramátadó és a munkadarab közötti távolság) csökkenti a hidrogéntartalmat. A megnövekedett áramátadó távolsággal megnő a huzal szabad hossza és az idő, így a hidrogén el tud távozni a hozaganyagból, még mielőtt elérné az ívet. Ezenkívül, a hegesztési feszültség (ív-hossz) is hatással van a hidrogéntartalomra. A megnövekedett feszültség nagyobb ív-hosszat eredményez, így több hidrogén tud disszociálni, viszont állandó áramátadó távolság esetén a szabad huzalhossz csökken, ami magasabb hidrogén koncentrációhoz vezet a varratban. Továbbá, a nagyobb huzalelőtolási sebesség megnöveli a hozaganyag mennyiségét, ami szintén megnövekedett hidrogéntartalmat eredményez [9-12].

3. A hidrogén oldhatósága

A hidrogén acélban való oldhatósága függ a hőmérséklettől, a nyomástól és a kristályszerkezettől. A hidrogén oldhatóságának változása az acél különböző fázisaiban a hőmérséklet és a nyomás függvényében az 1. ábrán látható. Az ábrán jól látszik, hogy a hőmérséklet növekedésével a hidrogén oldhatósága ugrásszerűen növekszik, amikor a ferrit ausztenitté alakul; illetve az oldhatóság ugrásszerűen csökken, amikor az ausztenit delta-ferritké alakul. A folyékony fázis elérésekor az oldhatóság hirtelen és erőteljesen megnő. A folyékony vasban a hidrogén oldhatósága 1600 °C-on 1 bar nyomáson 34 tömeg ppm-re tehető. Amikor a folyékony fém gyorsan, nem egyensúlyi körülmények között szobahőmérsékletre hűtik, az acélban visszamaradt hidrogén mennyisége jóval meghaladhatja az oldhatósági határértéket, mivel a hidrogén oldhatósága az acélban szobahőmérsékleten meglehetősen alacsony. A hidrogén oldhatósága a martenzitben 0,4 tömeg ppm, ami alacsonyabb, mint az ausztenitben, de magasabb, mint a ferritben ($3 \cdot 10^{-4}$ tömeg ppm) [13].



1. ábra. A hidrogén oldhatósága az acélban a hőmérséklet és a nyomás függvényében [13]

4. A hidrogén diffúziója a hegesztett kötésben

A hidrogén okozta ridegedés kezdeti folyamata a hidrogén anyagon keresztüli diffúziójához kapcsolódik. A hidrogén behatolása akkor kezdődik, amikor atomi hidrogén van a fém felületén, ezért hidrogén

diffundálhat a fémbe. Nagy mennyiségű hidrogén atom rekombinálódhat a fém belsejében H_2 -t képezve, amely nagy nyomás hatására gázbuborék formájában maradhat a fém belsejében. A repedések keletkezése és terjedése is a hidrogéntartalom ezen pontján történik. Ezért fontos felmérni, hogy a hidrogén diffúziója eltérő módon megy-e végbe a különböző szövetszerkezetekben, mint például az alapfémekben és a varratban [14].

Az adszorpció és a disszociáció után a hidrogén abszorpcióval oldódik fel a légkörből, a következőképpen [15]:



a koncentrációja pedig a Sieverts törvény alapján írható le [15]:

$$c_H = K_S \cdot (p_{H_2})^{1/2}, \quad (2)$$

ahol c_H [mol/cm³] az oldott H atomok koncentrációja, K_S a Sieverts állandó, és p_{H_2} [bar] a hidrogén nyomása a környezetben.

A hidrogén abszorpcióját nem csak a gáznemű hidrogén, hanem gyakran elektrolitok is okozhatják (például az acélok korróziója esetén). A vas savas környezetben történő korróziója során a Volmer-reakció [15]:



az adszorbeált H rekombinációja (Tafel reakció) [15]:



és a H_{ad} adszorpció [15]:



játszódik le. Ezeknek a reakcióknak a kölcsönhatása létrehozza az a_H hidrogénaktivitást a fém felületén, amelyet erősen befolyásolnak az elektrolitban lévő inhibitorok és promóterek, valamint az ötvöző elemek és a szennyeződések jelenléte a fém felületén. A hidrogénaktivitást a c_H hidrogénkoncentráció határozza meg, ami a H_2 c_H^0 hidrogénkoncentrációhoz kapcsolódik $T = 0$ °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson [15]:

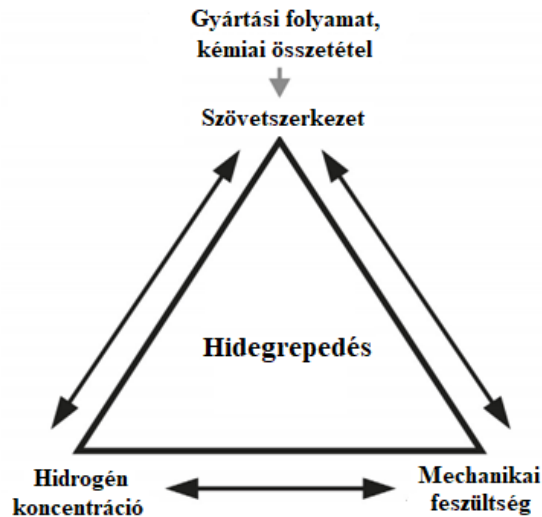
$$a_H = \frac{c_H}{c_H^0} = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^0} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Ha az anódos oldódási reakció (3a) fokozódik (például kén jelenlétében) és/vagy a rekombinációs reakció (3b) késik (például arzén miatt), akkor az acél felületén nagyon magas hidrogén aktivitás léphet fel, ami a hidrogén nagy mennyiségű abszorpcióját eredményezi [15].

5. Hidegrepedés a hegesztett kötésekben

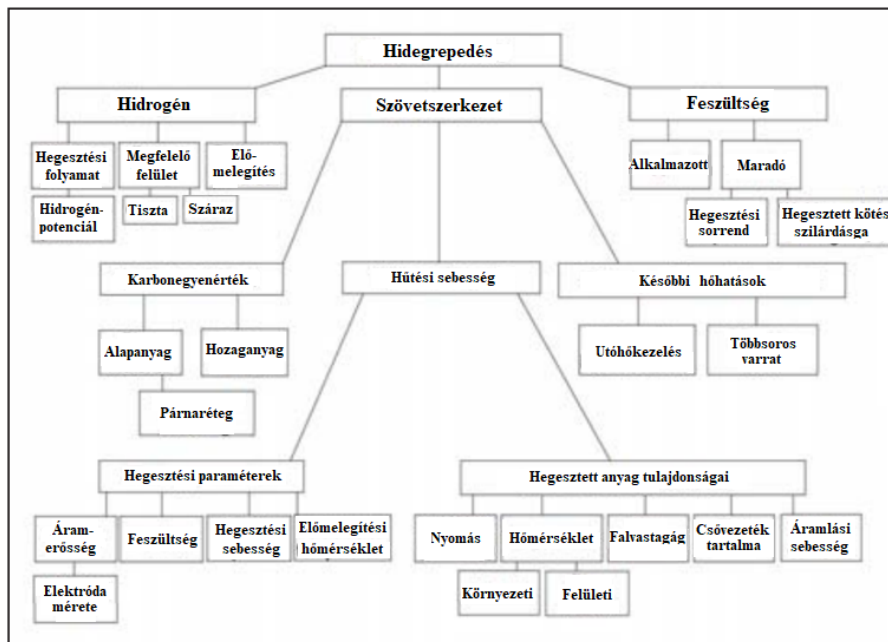
A hidrogén okozta hidegrepedés az egyik leggyakoribb hiba főként nagyszilárdságú acélok varratainál, mert a hidrogén kívülről történő felvétele gyakorlatilag elkerülhetetlen. Késleltetett repedési karakterisztikája miatt, mivel 200 °C alatti hőmérsékleten a varratban, hőhatásövezetben vagy az alapanyagban is megjelenhetnek repedések, akár a hegesztés után több nappal is, komoly veszélyt jelent a szerkezeti biztonságra. A hegesztés következtében fellépő hidegrepedést általában a hegesztett kötésben három együttesen fellépő tényező okozza: a kemény szövetszerkezet (mint például a bénit vagy martenzit), a diffúzióképes hidrogén jelenléte és a magas (maradó) feszültségállapot (2. ábra). A hegesztett

kötés kialakítása közben, különösképpen, ha nagyszilárdságú acélról van szó, az előbb említett három tényező az idő változásával összetett módon változik és egymást is befolyásolja [6, 11, 16-18].



2. ábra. A hegesztés következtében fellépő hidegrepidést okozó három tényező [6]

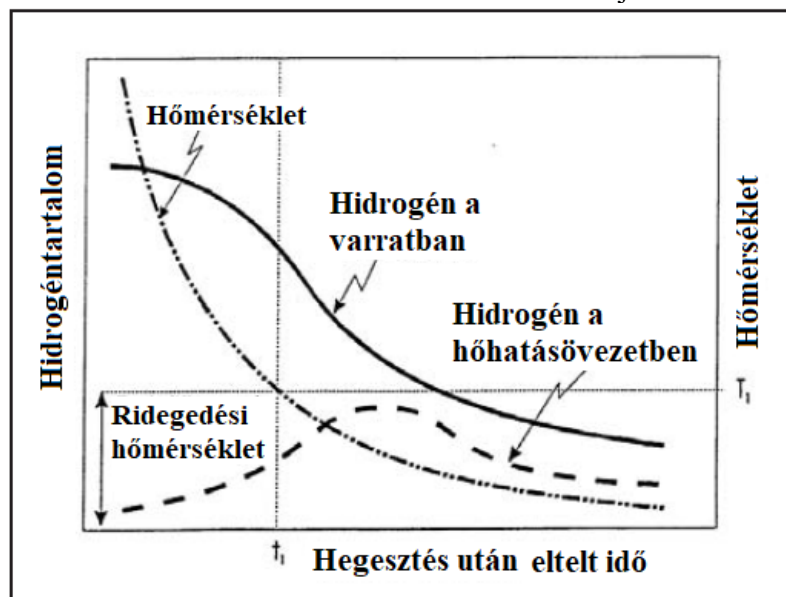
Mivel a hidrogén okozta repedés jelenlétét, a 3. ábrán látható tényezők mellett, számos egyéb tényező is befolyásolja (mint például a terhelés módja és nagysága, a hidrogén anyagba jutásának módja, a próbadarab mérete, egyéb szövetszerkezeti tényezők), a hagyományos hidegrepidési vizsgálatok (tesztek) végeredményei nagy szórást mutatnak [19].



3. ábra. A hidegrepidést befolyásoló tényezők [13]

A folyáshatár növelésével a mechanikai tulajdonságok jelentős romlása figyelhető meg diffúzióképes hidrogén jelenlétében. Ez csökkenő alakíthatósághoz és rosszabb alakváltozási képességhez vezet, amelynek következtében a mechanikai terhelések hatására hidegrepedés következhet be. A hidrogén okozta hidegrepedés kialakulásának esélye a húzófeszültség növelésével is növekszik, ezért a legfőbb megoldás a hidegrepedés jelenségének kiküszöbölésére a hidrogénszint csökkentése és az előmelegítés [11, 16, 19].

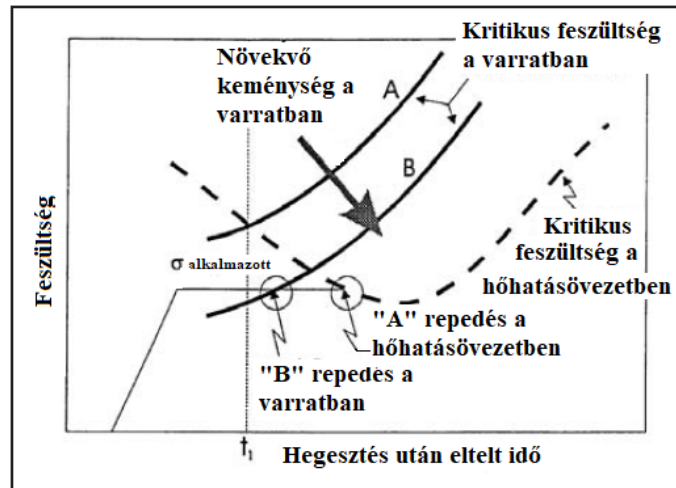
Tekintettel arra, hogy a nagyszilárdságú acélok bénites és martenzites szövetszerkezetűek, a hegesztés során törekedni kell a minél kisebb hőbevitelre (kis $t_{8/5}$ -ös hűlési időre), hogy a hegesztett kötés mechanikai tulajdonságai megfelelőek legyenek. A régebbi fejlesztésű, alacsonyabb szilárdságú acélok esetén a hidegrepedés jellemzően a hőhatásövezetben következett be, mivel hegesztés közben gyors hűlés volt tapasztalható, így durvaszemcsés, nagy keménységű zóna alakult ki. A 690 MPa vagy annál nagyobb folyáshatárú, nagyszilárdságú acélokban a repedésképződés előfordulhat a varratban is. Ötvözött acélok esetén az alapfém és a hozaganyag összetétele közel azonos, ennek megfelelően a varratban és a hőhatásövezetben ugyanaz az átalakulási folyamat játszódik le. Ilyenkor a diffúzióképes hidrogéntartalom nem tér el a hőhatásövezetben és a varratban, így hidegrepedésre egyformán hajlamosak lesznek. Nagy szilárdságú, alacsony ötvöztetésű acélok esetén, ahol csökkentett a karbon tartalom, az acél szilárdságát mikroötvözéssel és különböző termomechanikus módszerek alkalmazásával érik el, ezért a hőhatásövezet és a varrat is ferrites marad, de a varrat hajlamosabb lesz hidegrepedésre, mint a hőhatásövezet. Matsuda és kollégái tanulmányozták a hőhatásövezet elhelyezkedését a hegesztett kötésen belül. Tanulmányukban a hidrogénkoncentráció időbeli változását külön vizsgálták a varratban és a hőhatásövezetben és feltételezték, hogy a kettő eltér egymástól, amint azt a 4. ábra mutatja. Ezt a különbséget a varrat és a hőhatásövezet eltérő hőterhelésének tulajdonították.



4. ábra. A varrat és a hőhatásövezet hidrogéntartalmának változása hegesztés után [13]

A varrat és a hőhatásövezet feszültségének hegesztés utáni változását szemlélteti az 5. ábra. Nyilvánvaló, hogy alacsonyabb keménységű varrat esetén a hidegrepedés a hőhatásövezetben fog megjelenni, mivel a hidegrepedés kialakulásához szükséges feszültség szint a varratban magasabb, mint a hőhatásövezetben. Másrészt, keményebb varrat esetén a repedés a varratban kezdődik, mivel a hi-

degrepedéshez szükséges kritikus feszültség a varratban korábban jelenik meg, mint a hőhatásövezetben [11, 13, 16, 19].



5. ábra. A varrat és a hőhatásövezet feszültségének változása hegesztés után [13]

A: kis varrat keménység, repedés keletkezése a hőhatásövezetben

B: nagy varrat keménység, repedés keletkezése a varratban

Vizsgálatok alapján a különböző anyagminőségek esetén különböző hidrogéntartalom megengedhető a repedések elkerülése érdekében. A kis szilárdságú S355 acél hegesztésénél a hőhatásövezet megfelelő alakíthatósággal rendelkezik egészen 8 ppm hidrogén tartalomig. Összehasonlításképpen, S690Q acélnál a megengedhető hidrogén tartalom maximum 3ppm lehet, míg S960QL és S1100QL anyagminőségeknél már csak 2 ppm [9].

6. A hidegrepedés mechanizmusa

A hidrogén okozta hidegrepedés terjedésének magyarázatára számtalan mechanizmust alkottak, azonban egyik mechanizmus sem magyarázza el teljesen a hidegrepedés terjedését, és mai napig viták vannak arról, hogy melyik a legpontosabb leírás. Összefoglalva ezeket a mechanizmusokat, a hidrogén okozta hidegrepedés kialakulásának sorrendje a következőképpen írható le [13].

- A hegesztőív atmoszféra közelében található nedvesség felbomlik hidrogénmolekulákká, hidrogénatomokká és hidrogénionokká.
- A hidrogén molekulák, atomok és ionok feloldódnak az olvadt hegfürdőben.
- A hegesztett fém lehülése és megszilárdulása során a hidrogénnel túltelítetté válik.
- A hegesztett fémbe a túltelített hidrogén hajlamos a hőhatásövezetbe történő vándorlásra.
- Ha a hőhatásövezet ausztenites, a hegesztett fémbe található hidrogén bediffundál a beolvadási vonalon keresztül a hőhatásövezetbe, mivel az ausztenitnek jobb a hidrogénoldó képessége. Ha a hőhatásövezet a varrat előtt alakul át, azaz, ha a varrat ausztenites, akkor a hidrogén a varratban marad.
- Amíg a hidrogén feloldódik az ausztenites varratban vagy hőhatásövezetben, a gyors lehülés során az ausztenit átalakul a repedésekre érzékeny martenzitté vagy bénitné. Az ausztenitben ténylegesen oldott hidrogén így magas energiájú állapotban marad a bénitben vagy martenzitben.

- A nagy energiájú hidrogén diffúzió segítségével a rácshibákban és az anyagfolytonossági hiányokban halmozódik fel.
- A hegesztett kötésben maradó húzófeszültség, amelyet az átalakulás miatti térfogatváltozások generálnak – és amelyet további külső korlátok egészítenek ki –, a felhalmozódott hidrogénnel közösen a rács folytonossági hiányait repedés méretűre növelik. A felhalmozódott hidrogén felgyorsíthatja a repedést azáltal, hogy csökkenti a fémrács kohéziós szilárdságát. Ha a repedés kialakult, akkor úgy növekszik, ahogy nő az adott repedésnél a hidrogén koncentráció.
- A repedés növekedésével a repedés csúcsa eltávolodik a hidrogén koncentrációjának pontjától, majd a hidrogén a repedés csúcsához diffundál, hogy megkönnyítse a további repedésnövekedést.

Mivel a hidrogén a hidegrepedésért felelős három tényező egyike, ezért el kell távolítani vagy csökkenteni kell a varratba kerülő hidrogéntartalmat. A varratba kerülő hidrogéntartalomnak csak egy része képes diffúzióra. A hőmérséklettől függően az elnyelt hidrogén egy része „csapdában” marad a varratban. Ezt a hidrogén tartalmat nevezzük maradó hidrogéntartalomnak. A maradó hidrogéntartalom nem járul hozzá a repedések kialakulásához, mivel nem képes diffúzióra. Az elnyelt hidrogén másik része, amely szabadon diffundálhat a hegesztett kötésen belül és kívül is, diffúzióképes hidrogénként ismert. Elfogadott tény, hogy a diffúzióképes hidrogén a felelős a repedések kialakulásáért, mivel azok képesek csak vándorolni. Ezért szükséges, hogy a varrat diffúzióképes hidrogéntartalmát meghatározzuk [13, 20].

7. A hidegrepedés kialakulásának megakadályozása

A hidegrepedés előfordulása csekély valószínűségű, ha a három kiváltó tényező közül akár csak az egyik is hiányzik: repedésre hajlamos szövetszerkezet, maradó feszültség és elegendő diffúzióképes hidrogéntartalom.

Számos megoldás létezik arra, hogy csökkentsük a hidegrepedés kialakulásnak veszélyét a hidrogén felvétel korlátozásával. Ez megoldható például az elektrolitikus reakciók hidrogénfelvételének csökkentésével, korróziógátlók adagolásával vagy olyan bevonat alkalmazásával, amely nem engedi át a hidrogént. Ezenkívül, különböző ötvöző elemek, például V, Ti vagy B is alkalmazható az anyag hidrogén oldóképességének befolyásolására. A maradó feszültséget és a kialakuló szövet keménységét nehéz befolyásolni, ezért általában a diffúzióképes hidrogéntartalmat szokták. Mivel a diffúzióképes hidrogén fő forrása hegesztés estén az elektróda nedvességtartalma, ezért a varratba kerülő hidrogén mennyiségét az elektródák szárításával lehet csökkenteni. A cellulózos bevonattal ellátott elektródák hidrogénben gazdag ívatmoszférát hoznak létre az ív körül. Ennek következtében hidegrepedésre hajlamos acélok esetén tilos cellulózos elektródával hegeszteni [8, 9, 13, 16].

A hidegrepedés kockázatának lecsökkentésére a legjobb módszer a hűlési sebesség csökkentése. A kisebb hűlési sebesség több időt biztosít a hidrogénnek, hogy kidiffundáljon a varratból. A kis hűlési sebesség megkönnyíti a ferrites és perlites szövetek kialakulását is, amelyek kevésbé érzékenyek a hidegrepedésre, mint a martenzit vagy a bénit. Az egyik leggyakrabban alkalmazott módja a hűtési sebesség csökkentésének a hőbevitel növelése; azonban ez hátrányosan befolyásolhatja a varrat mechanikai tulajdonságait [8, 9, 13, 16].

A hegesztés során elnyelt hidrogén mennyiségének csökkentése érdekében a jelenlegi szabványok különböző hőhatásokat javasolnak, például előmelegítést, hosszabb hőntartást és utóhőkezeléseket. A cél a hidrogén diffúzió idejének meghosszabbítása növelt hőmérsékleten; azonban figyelembe kell venni, hogy a növelt hőmérséklet (előmelegítés és rétegeközi hőmérséklet) megnövelheti a hegesztési

maradó feszültséget. Ennek megfelelően a legegyszerűbb és leggyakrabban használt technológia a hidegrepedés kialakulásának csökkentésére a hegesztési alapanyag előmelegítése [8, 9, 13, 16].

Két alapvető módszer létezik az acélok hegesztésénél alkalmazandó biztonságos előmelegítési hőmérséklet meghatározására. Ezen módszerek egyike, a keménységszabályozáson alapul. Segítségével a hőhatásövezet szövetszerkezete és keménysége optimálisabb lesz a hidegrepedés elkerülésére. A másik módszer pedig a hidrogén szint szabályozási módszer, amely a diffúzióképes hidrogéntartalom csökkentésére helyezi a hangsúlyt. Az optimális módszer megválasztása a karbon és egyéb ötvözők mennyisége alapján történik. A hidegrepedéssel kapcsolatos tanulmányokban, a különféle ötvözőelemeket a hidegrepedés kialakulására gyakorolt hatásuk alapján egyetlen tényezővel fejezik ki, amelyet karbonegyenértékként ismerünk (CE). A karbonegyenérték becslésének több módja van, attól függően melyik kutató vagy kutatócsoport alkotta az adott képletet. A karbonegyenérték mindig csak az acél egy összetételi tartományában érvényes. Általánosságban elmondható, hogy ha nő a karbonegyenérték, akkor a hidegrepedés kialakulásának a veszélye is magasabb. Érdemes megjegyezni, hogy az ötvözőtartalom növekedésével a CE növekszik, és az acélok még alacsony karbontartalom és magas ötvözőtartalom esetén is hajlamosak a hidegrepedésre. A hidegrepedés elkerülése érdekében szintén alkalmazhatók különböző utóhőkezelési eljárások is, azonban ezek többnyire idő- és költségigényes eljárások, ezért a hidrogénfelvételt már a hegesztési folyamat paramétereivel érdemes elkezdni szabályozni [8, 9, 13, 16].

8. A diffúzióképes hidrogéntartalom mérése

Számos módszer létezik a diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározására a hegesztett kötésekben, azonban ezek közül a módszerek közül a különböző szabványok, mint például IIW/ISO, AWS, JIS, DIN stb., csak néhány módszert javasolnak. Az ISO3690:2018(E) szabványban pedig csak három szerepel közülük: a glicerín módszer (*glycerin method*), mint feltételesen alkalmazható eljárás és a higany módszer (*mercury method*), amelyekben a hidrogén gyűjtését és mérését szobahőmérsékleten hajtják végre, valamint a hordozógázos módszer (*hot carrier gas extraction*). Az egyéb alkalmazott módszerek többsége is hasonló a higany vagy glicerín módszerekhez, csak a vizsgálatban alkalmazott folyadéktípusban térnek el egymástól. Ezeknek a módszereknek a hatékonysága látható a higanyos módszerhez képest az 1. táblázatban [13, 21].

1. táblázat A diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározásának hatékonysága különböző gyűjtőközegek esetén [13, 23-25]

Gyűjtő közeg	Hatékonyság [%]
Higany	100
10N K ₂ CO ₃	38-42
Víz	2-8
Szilikonolaj	5-32
Glicerín	79-88
Etil alkohol	23-39
Desztillált víz	58-72
Etilén-glikol	18-32
Paraffin	10-19
Szén-tetraklorid	10-20

A diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározásának egyik módszere a higany módszer, amelynek a jelenleg elfogadott változatát az ISO 3690:2018(E) szabvány tartalmazza. A szabvány alapján egy szabályos méretű próbatestre egy varratsort kell hegeszteni, majd a hegesztés után gyorsan le kell hűteni azt. Ezt követően, a próbatestet bűrettába helyezve, az eltávozó hidrogént összegyűjtik. Az összegyűlt hidrogén mennyiségét a hőmérséklettel és nyomással korrigálni kell [21]:

$$V = \frac{273 \cdot (p - h) \pi r^2 C}{760 \cdot (273 + T) \cdot 1000}, \quad (5)$$

ahol V : a hidrogén mennyisége [ml], p : a légnyomás [mm] (higanyra vonatkozóan), h : a higany szint különbsége a bűretta két ága között [mm], r : a kapillaris csőszakasz belső sugara [mm], C : a gázoszlop hossza a higany felett [mm], T : szobahőmérséklet a mérés ideje alatt [°C].

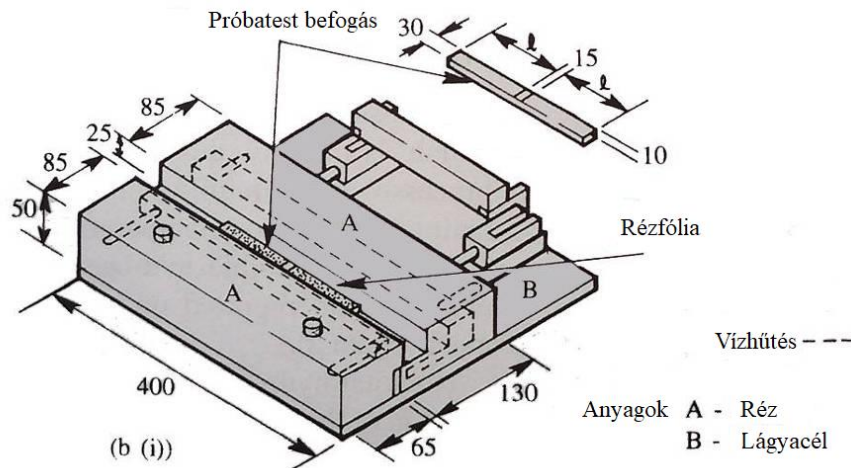
Ezt követően a próbatestet el kell távolítani a készülékből és meg kell határozni a tömegét 0,1 g (egy esetben 0,01 g) pontossággal. A 100 g varratra vonatkoztatott hidrogén mennyiségét az alábbi összefüggéssel számíthatjuk [21]:

$$H_D = V_{STP} \cdot \frac{100}{m_2 - m_1}, \quad (6)$$

ahol H_D : a hegesztett próbatest diffúzióképes hidrogéntartalma [ml/100g], V_{STP} : hidrogén mennyisége normál hőmérsékleten és nyomáson [ml], m_2 : a hegesztett próbatest tömege [g], m_1 : a próbatest tömege hegesztés előtt [g].

A hidrogén mennyiségét vonatkozhatjuk a varrat tömegére is, de ez esetben a varrat keresztmetszét meg kell határozni [21].

A diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározásánál fontos az eljárás paramétereinek pontos előírása és azok betartása. A szabványos, rézből készült befogószerkezetet mutatja a 6. ábra [7].



6. ábra. Egy szabványos vízűtéses befogó készülék rajza és méretei [7]

A vizsgálat elvégzése során a próbatestekkel, a hegesztési technológiával és egyéb körülményekkel kapcsolatban számos előírást kell figyelembe venni, a mérés pontossága és reprodukálhatósága érdekében. Ezeket az előírásokat a szabvány részletesen tartalmazza. A szabványok 45 °C-os hőmérsékleten

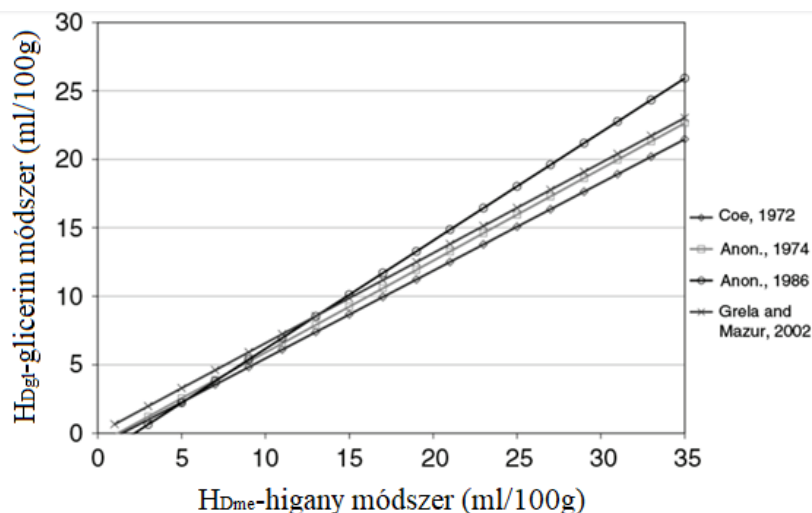
72 órás vizsgálati időt, míg 150 °C-on már csak 6 órás vizsgálati időt írnak elő. Ezen a hőmérsékleten viszont a higany erősen párolog, aminek az egészségügyi kockázata magas [21].

A diffúzióképes hidrogéntartalom mérésére szolgáló egyik régebbi eljárás a ma is alkalmazható glicerinnel. Maga a módszer nagyon hasonló a higanyos módszerhez, viszont ebben az esetben a gyűjtőközeg a glicerinnel. Ezzel az eljárással lényegesen kedvezőbb a vizsgálat során kapott hidrogén mennyisége, mint a higanyos módszer alkalmazásakor. Ezt az eltérést elsősorban a hidrogén eltérő oldhatósága okozza a munkafolyadékban. Ennek a hatásnak a kiküszöbölésére, a szabványok alapján, laboratóriumi körülmények között van lehetőség, különböző összefüggések meghatározásával, a higanyos módszerhez viszonyítva a megbízható és reprodukálható eredmények eléréséhez. Ilyen összefüggésekre mutat példákat a 2. táblázat [26], ahol H_{Dgl} : a diffúzióképes hidrogén tartalom a glicerinnel, H_{Dme} : a diffúzióképes hidrogén tartalom a higany módszerrel.

2. táblázat A glicerinnel és a higany módszer eredményeinek kapcsolata

Összefüggés	Forrás
$H_{Dgl}=0.81 \cdot H_{Dme}-1.71$	[26]
$H_{Dgl}=0.64 \cdot H_{Dme}-0.93$	[27]
$H_{Dgl}=0.67 \cdot H_{Dme}-0.80$	[28]
$H_{Dgl}=0.79 \cdot H_{Dme}-1.73$	[29]
$H_{Dgl}=0.658 \cdot H_{Dme}$	[30]

A 2. táblázatban bemutatott összefüggések különbözőnek látszanak egymástól, de a grafikus ábrázolás (7. ábra) alapján csak kis különbség van közöttük.



7. ábra. A glicerinnel és a higany módszer eredményeinek összehasonlítása [26-30]

Mivel a megfelelő összefüggés segítségével jól alkalmazható ez az eljárás is, alkalmazása elterjedt; azonban meg kell említeni azt is, hogy 5ml/100g alatti hidrogéntartalom esetén már nem javasolt az alkalmazása [26].

A hordozógázos módszer lényege, hogy a próbatestet kemencében, maximum 400 °C-ra melegítik, inert gázban, például argonban. A próbatestből távozó hidrogén elegyedik az argon gázzal, amelynek hővezető képessége a hidrogén mennyiségi arányától függően megváltozik. A hővezető képesség

megváltozását gázkromatográffal mérik. A mérés pontossága érdekében az argon gáz tisztaságát és áramlási mennyiségét pontosan szabályozni és ellenőrizni kell. A diffúzióképes hidrogén összegyűjtéséhez szükséges idő 45 °C-on kb. 72 óra, míg 400 °C-on csupán 35 perc. 400 °C feletti hőmérsékleten megnő a veszélye annak, hogy a vegyület formájában kötött hidrogén is eltávozik a próbatestből. Ilyenkor a diffúzióképes és a maradó hidrogén együttes mennyiségét határozzuk meg, amely a hegesztési repedések kockázatának megítélése szempontjából nem használható adat. Az eltávozó hidrogén oxidációjának elkerülése érdekében, 300 °C feletti extrakció esetén, a próbatest felületén lévő oxidokat is el kell távolítani [7, 21].

9. Összefoglalás

A hegesztett szerkezetek megbízhatósága fokozott követelményeket támaszt a hegesztési technológiával szemben. A technológia kidolgozásához szükséges információs bázis részét képezi a hidrogéntartalom ismerete, mivel a diffúzióképes hidrogéntartalom a hidegrepedések keletkezésének egyik kiváltó oka (a repedésre hajlamos szövetszerkezet és mechanikai feszültség mellett). A hegesztés során a hidrogén forrása lehet a hegesztési hely környezetében megjelenő víz, a lecsapódó pára, a csapadék, a bevonat vagy a fedőpor nedvességtartalma, illetve a védőgáz, az alapanyag vagy a hozaganyag felületén található rozsdá és szerves anyag (festék, zsír, olaj). A repedések elkerülése érdekében, a hegesztés során biztosítani kell, hogy a diffúzióképes hidrogéntartalom szabályozott legyen, valamint, hogy elegendő idő álljon rendelkezésre ahhoz, hogy a hidrogén diffúzió segítségével eltávozzon a varratból, mielőtt az környezeti hőmérsékletre hűl. Ebből kifolyólag a diffúzióképes hidrogéntartalom megfelelő ismerete elengedhetetlen az optimális előmelegítési hőmérséklet kiválasztásához a hidegrepedés kockázatának elkerülése érdekében.

A hidegrepedés mechanizmusának magyarázatára különböző elméletek léteznek, de ezen mechanizmusok egyike sem magyarázza terjes mértékben a hidegrepedést. Ahhoz, hogy a hidegrepedést jobban megérthessük, a hegesztett kötés helyi hidrogéntartalmának mérésére van szükség, amelyre napjainkban számos módszer áll rendelkezésre. Ezek közül a módszerek közül a különböző szabványok, mint az IIW/ISO, az AWS stb. csak néhány módszert javasolnak. Ide tartozik a glicerín módszer és a higany módszer, amelyekben a hidrogén gyűjtését és mérését szobahőmérsékleten hajtják végre, valamint a hordozógázos módszer.

Az anyagok folyamatos fejlesztése okán még nagyobb figyelmet igényel a hidrogén jelenléte a hegesztett kötésben. Egy alacsony szilárdságú, például S355 acél esetén a megengedett hidrogénkoncentráció a hőhatásövezetben 8ppm-ig terjedhet, S690Q esetén ez a határérték csak körülbelül 3 ppm, míg S1100QL esetén már 2 ppm alatt van.

10. Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „*Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése*” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Lukács, J., Nagy, Gy., Harmati, I., K. Fótos, R., K. Koncsik Zs.: *Szemelvények a mérnöki szerkezetek integritása témaköréből* (szerk. Lukács, J.), Miskolci Egyetem, Miskolc, 2012, ISBN 978-963-358-000-4.

- [2] Koncsik, Zs.: *A szerkezetintegritás helye és szerepe az oktatásban és a kutatásban*, Multidiszciplináris Tudományok 2019, 9: 63-71. <https://doi.org/10.35925/j.multi.2019.4.5>
- [3] E. Van den Eeckhout, I. De Baere, T. Depover, K. Verbeken: *The effect of a constant tensile load on the hydrogen diffusivity in dual phase steel by electrochemical permeation experiments*, Materials Science & Engineering 2020, A 773: 138872. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138872>
- [4] W.H. Johnson: *On some remarkable change produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids*, Proc. R. Soc. Lond. 1875, 23: 168–179. <https://doi.org/10.1098/rspl.1874.0024>
- [5] J. C. Villalobos, A. Del-Pozo, B. Campillo, J. Mayen, S. Serna: *Microalloyed steels through history until 2018: Review of chemical composition, processing and hydrogen service*, Metals, 2018, 8: 351. <https://doi.org/10.3390/met8050351>
- [6] T. Schaupp, W. Ernst, H. Spindler, T. Kannengiesser: *Hydrogen-assisted cracking of GMA welded 960 MPa grade high-strength steels*, International journal of hydrogen energy 2020, 45: 20080-20093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.077>
- [7] Fehérvári G.: *Diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározása hegesztési varratokban*, Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2010.
- [8] S. Salmi, M. Rhode, S. Jüttner, M. Zinke: *Hydrogen determination in 22MnB5 steel grade by use of carrier gas hot extraction technique*, Weld World 2015, 59: 137–144. <https://doi.org/10.1007/s40194-014-0186-z>
- [9] T. Schaupp, M. Rhode, T. Kannengiesser: *Influence of welding parameters on diffusible hydrogen content in high-strength steel welds using modified spray arc process*, Welding in the World 2018, 62: 9–18. <https://doi.org/10.1007/s40194-017-0535-9>
- [10] Komócsin M.: *Anyagok hegeszthetősége*, Digitális tankönyvtár, 3.3 fejezet, 2013.
- [11] E. Steppan, P. Mantzke, B. R. Steffens, M. Rhode, T. Kannengiesser: *Thermal desorption analysis for hydrogen trapping in microalloyed high-strength steels*, Weld World 2017, 61:637–648.
- [12] E. Betz, H. K. Leung: *Technical note: Hydrogen diffusion in welded joints and its relation to lamellar tearing*, Welding Research Supplement, June, 1979, pp 177-178.
- [13] P. Girish Kumar, K. Yu-ichi: *Diffusible Hydrogen in Steel Weldments – A status review*, Transactions of JWRI 2013, 42(1): 39-62.
- [14] R. C. Souza, L. R. Pereira, L. M. Starling, J. N. Pereira, T. A. Simões, J. A. C. P. Gomes, A. H. S. Bueno: *Effect of microstructure on hydrogen diffusion in weld and API X52 pipeline steel base metals under cathodic protection*, International Journal of Corrosion 2017: 4927210. <https://doi.org/10.1155/2017/4927210>
- [15] H. Jürgen Grabke, E. Riecke: *Absorption and diffusion of hydrogen in steels*, Mater. Tehnol. 2000, 34: 331-342.
- [16] T. Schaupp, M. Rhode, H. Yahyaoui, T. Kannengiesser: *Influence of heat control on hydrogen distribution in high-strength multi-layer welds with narrow groove*, Welding in the World, 2019, 63: 607–616. <https://doi.org/10.1007/s40194-018-00682-0>
- [17] Z. Xiong, W. Zheng, L. Tang, J. Yang: *Self-gathering effect of the hydrogen diffusion in welding induced by the solid-state phase transformation*, Materials 2019, 12: 2897. <https://doi.org/10.3390/ma12182897>
- [18] J. Yang, G. Liu, W. Zheng: *Study on Hydrogen Diffusion Behavior during Welding of Heavy Plate*, Materials, 2020, 13: 3887. <https://doi.org/10.3390/ma13173887>

- [19] W. L. Costin, O. Lavigne, A. Kotousov, R. Ghomashchi, V. Linton: *Investigation of hydrogen assisted cracking in acicular ferrite using site-specific micro-fracture tests*, Materials Science & Engineering 2016, A 651: 859–868. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.044>
- [20] U. Yadav, C. Pandey, N. Saini, J. G. Thakre, M. M. Mahapatra: *Study on hydrogen-assisted cracking in high-strength steels by using the Granjon implant test*, Metallogr. Microstruct. Anal. 2017, 6: 247–257. <https://doi.org/10.1007/s13632-017-0351-z>
- [21] ISO 3690:2018(E): *Welding and allied processes — Determination of hydrogen content in arc weld metal*.
- [22] M.A. Quintana: *Welding Journal* 1984, 63(5): 141-149.
- [23] Y. Kikuta, T. Araki, A. Ookubo, H. Ootani: *Journal of Japan Welding Society* 1976, 45(2): 1008-1015. <https://doi.org/10.2207/qjjws1943.45.1008>
- [24] M. A. Quintana, J. R. Dannecker: *Hydrogen Embrittlement, prevention and Control*, ASTM 1988, STP 962: 247-268.
- [25] G.C. Schmid, R.D. Rodabaugh: *Welding Journal* 1980, 58(8): 217-225.
- [26] D. Fydrych, J. Labanowski: *An experimental study of high-hydrogen welding processes*, *Revista De Metalurgia*, 2015, 51(4): e055. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.055>
- [27] Coe F.R.: *The comparison of hydrogen levels*. International Institute of Welding Document IIW Doc. II-A-305-1972, 1972.
- [28] Anon.: *Relation between hydrogen contents by IIW and JIS method*. International Institute of Welding, Document IIW Doc. II-698-74. 1974.
- [29] Anon.: *Method of measurement for hydrogen evolved from steel welds*. International Institute of Welding, Document IIW Doc. II-1073-86. 1986.
- [30] Grella P., Mazur M.: *Comparison investigations of hydrogen diffusing from weld deposit determined by glycerin and mercury methods*. Institute of Welding Bulletin 2002, 46: 54–55.