

## Diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározása hegesztési varratokban

Fehérvári Gábor\*, Udvardi Tibor\*\*, Gyura László\*\*\*

\* Linde Gáz Magyarország Zrt., e-mail: gabor.fehervari@hu.linde-gas.com

\*\* Ganz Energetikai Gépgyártó Kft., e-mail: udvardit@ganz-holding.hu

\*\*\* Linde Gáz Magyarország Zrt., e-mail: laszlo.gyura@hu.linde-gas.com

**Absztrakt:** A műszaki fejlődés előrehaladtával egyre nagyobb súllyal szerepelnek a nagyszilárdságú acélok hegesztett szerkezetek alapanyagaként. Ezen anyagok egy részénél egyrészt a repedések elkerülése érdekében, másrészt a nagyszilárdságú acélok fokozott repedésérzékenysége miatt különösen fontos a diffúzióképes hidrogén mennyiségének ismerete. Különösen lényeges ez csővezetékek hegesztésénél – ahol a hidrogén jelenléte a hegesztési technológiától és hegesztőanyagtól függvényében eltérő lehet – és nehéz acélszerkezetek hegesztésénél. Jelenleg Magyarországon nincs lehetőség a diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározására, ezért fontosnak tartjuk egy vizsgálóhely létrehozását. A diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározása lehetőséget ad különböző hegesztőanyagok és technológiák minősítésére a hidegrepedés érzékenység szempontjából. A Linde tervbe vette egy vizsgálóbázis létrehozását, melynek első lépéseiről és kísérleti eredményeiről számolunk be.

**Abstract** As the technology is developing the importance of using the high-strength steels in welded constructions is becoming greater. For some of these materials the knowledge of the diffusible hydrogen content is important both in order to avoid the cracks and also because the greater cracking sensitivity of the high strength steels. It is most significant at pipeline welding and welding of heavy steel constructions where the existing hydrogen could be different depending on the welding technology and filler metal. There is no possibility to measure the diffusible hydrogen content in Hungary nowadays, therefore we think it is important to establish a test place. Measuring the diffusible hydrogen content gives an opportunity to qualify various welding material and technologies in terms of cold crack sensitivity. We are to establish a test equipment at Linde Gáz Magyarország Zrt. and we report the first steps and test results of this.

**Kulcsszavak:** diffúzióképes hidrogén, hidrogén mérése, hegesztés utáni repedés, hegesztőanyagok, nedvességtartalom

## 1. Bevezetés

Durva megközelítésben az atomos állapotú hidrogént tekintjük diffúzióképesnek, mert a hidrogénatom elfér az általánosan alkalmazott szerkezeti anyagokat alkotó atomok között. Ha hegesztés (vagy egyéb technológiai folyamat) következtében atomos hidrogén kerül a kristályrácsba, akkor a koncentrációtól és a hőmérséklettől függő sebességű diffúzió indul meg. Kristályhatároknál és egyéb, mikroszkopos méretű diszkontinuitásoknál a hidrogénatomok jelenléte (esetleg molekulává alakulása) feszültséget okoz, ami lokális alakváltozáshoz vagy (rideg szövetelemek jelenlétében) repedések keletkezéséhez vezet.

A hidrogén okozta repedések elkerülésére az első jelentős hazai kutatásokat a Vasipari Kutató Intézetben végezték az 1960-as években [1]. Ennek nyomán látott napvilágot a hegesztett szerkezetek acéljainak első korszerű szabványa [2], amely figyelembe vette a diffúzióképes hidrogén repedésképződésre gyakorolt hatását. A hegesztési kultúra fejlesztésére létrehozták a diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározására és a diffúzióképes hidrogéntartalom hatásának mérésére szolgáló eszközparkot. Kutatásaik rangos helyet vívtak ki a nemzetközi együttműködésekben is.

A kezdetek óta több mint negyven év telt el, de a diffúzióképes hidrogéntartalom mérése és hatásának megismerése ma is a hegesztés-fejlesztés intenzíven művelt területe, és a hegesztett szerkezetek minőségbiztosításának fontos eszköze az egész világon. A Linde elkötelezett a hegesztés minőségbiztosításának szolgálatában, ezért elhatározta a diffúzióképes hidrogéntartalom mérésére szolgáló eszközrendszer létrehozását és működtetését. Jelen közlemény célja a diffúzióképes hidrogéntartalom mérésének korszerűsítésére, és hatásának megismerésére szolgáló, legújabb eredmények összefoglalása. Ezúton is hírt szeretnénk adni a Linde ezen új szolgáltatásáról, amely reményeink szerint hozzá fog járulni a hazai hegesztés színvonalának növeléséhez.

## 2. Hidrogén oldódásának elmélete a varratfűrdő felületén

A hegesztőanyagok hidrogéntartalmának fő forrása a por vagy a védőgázok nedvességtartalma, a hidroxidokban lévő víz, a hidrokarbonátok, az olaj, a szennyeződések és hasonlók [3]. A forrástól függetlenül a hidrogén mind atomos, mind molekuláris formában jelen van az ívplazmában. Az abszorpció a plazma és a hegfűrdő határfelületén megy végbe, majd a hidrogén áramlással terjed szét a hegfűrdőben [4]. A hegesztési hidrogént tanulmányozó legtöbb kutató a Sievert törvényen alapuló, egyszerű modellt veszi alapul, és feltételezi, hogy a gázban lévő molekuláris hidrogén, valamint az olvadék által abszorbeált hidrogén arányos a kétatomos hidrogén parciális nyomásának négyzetgyökével, és exponenciálisan nő a reakció hőmérsékletével.

Úgy tűnik, hogy a Sievert törvény kvalitatív jól megmagyarázza a kétatomos hidrogén parciális nyomásának hatását, mivel az abszorbeált hidrogén mennyisége monoton nő a parciális nyomással. Kvantitatív azonban a reakcióhőmérséklet Sievert törvény alapján történő számítása irreális eredményt ad. A számított hőmérséklet sokkal nagyobb, mint 2500 °C, amely acélok ívhegesztésénél a Block-Bolton és Eagar által bizonyítottan [5] megfigyelhető maximális hőmérséklet. Azok a kutatók, akik a Sievert törvényt használták, nem találtak magyarázatot a valóságos reakcióhőmérsékletekre vonatkozó saját eredményeikre [6]. Gedeon és Eagar új modellt alkotott [7, 8], amelynek megértéséhez figyelembe kell venni a hidrogén viselkedését a plazma és a hegfürdő határfelületén. A plazma hőmérséklete ívhegesztésnél nagyobb, mint 8000 K, amely elegendő a hidrogén molekulák disszociációjához. Dinulescu és Pfender tanulmányai [9] szerint az atomos hidrogén hőmérséklete lényegesen meghaladja a varratfürdő felületének hőmérsékletét, ami azt jelenti, hogy az atomos hidrogén reakcióhőmérséklete lényegesen nagyobb, mint a kétatomos hidrogéné. Az új modell két részből áll: a kétatomos hidrogén disszociációja a nagytömegű plazmában, és az egyatomos hidrogén abszorpciója a folyékony határfelületen. A hidrogén abszorpciójára vonatkozó modell – a Sievert törvénytől eltérően – azt mutatja, hogy nagy hőmérsékletű rendszerekben az aktív gázok oldhatósága nő a hőmérséklet csökkenésével, valamint a hidrogén abszorpció gradiense nő a reakcióhőmérséklet csökkenésével. Ez annyit jelent, hogy az abszorpció főleg a hegfürdő külső szélénél megy végbe. Ez közvetlenül ellentmond a Sievert törvényen alapuló feltételezésnek, ami arra a következtetésre vezet, hogy a hidrogén maximális abszorpciója a hegfürdő nagy hőmérsékletű, középső részén megy végbe. Ahhoz hogy a modell érvényes legyen, elegendő mennyiségű hidrogénnek folyamatosan disszociálni kell, és meg kell érkezni a hegfürdő felületéhez.

### **3. Az előmelegítés szerepe a hidrogén okozta repedésképződésben**

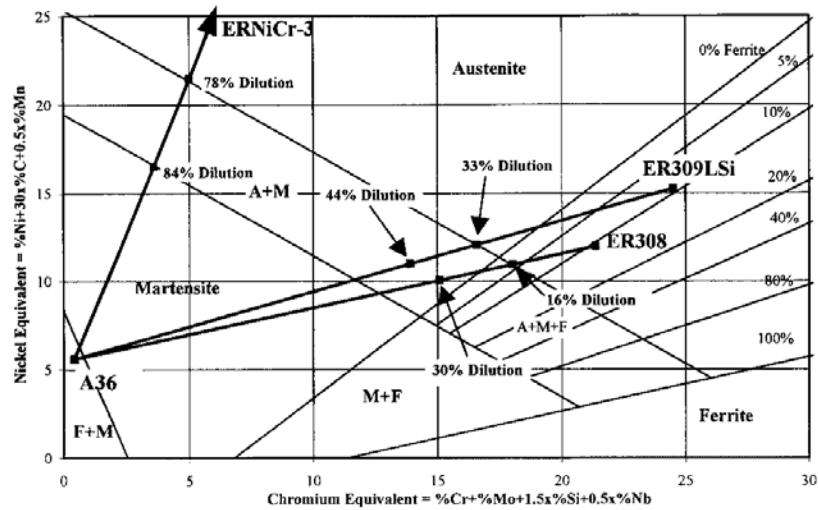
Előmelegítéssel a repedésérzékeny szövetszerkezet képződése meggátolható, ami csökkenti a repedésképződés kockázatát. Az ausztenit viszonylag sok hidrogént képes oldani, szemben a ferrittel. Ötvözetlen acél hegesztésekor gyors lehűlés esetén is az ausztenit átalakulása nagyobb hőmérsékleten játszódik le, mint ötvözött acélok esetén. Edződésre hajlamosabb acélnál gyors lehűlés esetén az ausztenit rideg szövetelemmé, martenzitté alakul. A martenzit képződése kis hőmérsékleten megy végbe, ahol a hidrogén atomok diffúziója jelentősen lelassul. A rideg szövetelem jelenléte és a hidrogén atomok kis mozgékonyasága együttesen repedést okoz. Előmelegítéssel csökkenthető a lehűlés sebessége, ezáltal a rideg szövet képződése, valamint a nagyobb hőmérsékleten eltöltött hosszabb tartózkodási idő kedvez a hidrogénkoncentráció csökkenésének. Ezért ezen acélok hegesztésénél nagyon fontos a hegfürdő alacsony hidrogéntartalma, a megfelelő hőbevitel és a hegesztés előtti előmelegítési hőmérséklet pontos megválasztása.

Kutatók több elméleti modellt készítettek [10, 11], amely a hegesztés után repedések kialakulására való hajlamot hozza összefüggésbe a hidrogéntartalommal, szövetszerkezet által okozott feszültségekkel és a lehülési sebességgel. A modellek fő célja, hogy repedés megakadályozásához szükséges előmelegítés mértékét meghatározza. Az előmelegítési hőmérsékletet általában tapasztalati összefüggés szerint a kémiai összetétel alapján számított karbon egyenértékűtől függően adják meg. (A karbon egyenértékű számítására használt két legismertebb formula az IIW által elfogadott CE és az eredetileg japánok által publikált PCM). Csupán a karbon egyenértékű alapján azonban nem lehet meghatározni a szükséges előmelegítési hőmérsékletet. Az alapanyag vastagsága nagymértékben befolyásolja a hűlési sebességet, ezáltal a repedésre való hajlamot.

#### **4. Hidrogén okozta repedés különböző típusú fémek varratának beolvadási határán**

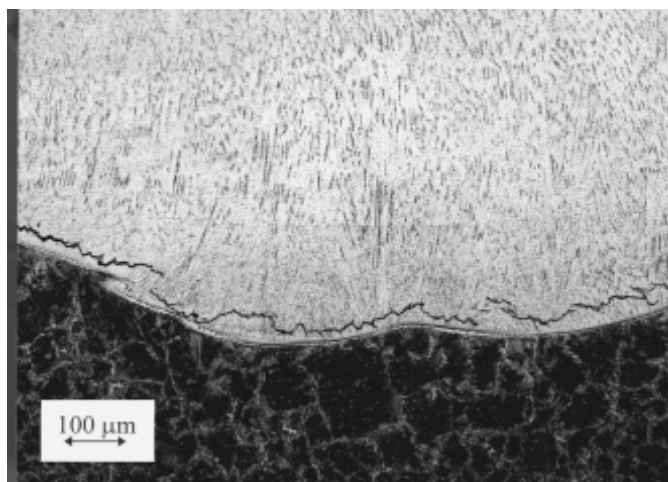
Heterogén kötéseket gyakran alkalmaznak erőművi és petrokémiai berendezéseknél. Számos esetben találtak repedéseket és elválásokat különböző fémek határfelületén, különösen ferrites acélok korrózióálló acélokkal való platírozásánál. Ezeket a repedéseket és elválásokat számos szerző a hegesztési hidrogén hatásának tulajdonítja [12]. Általánosságban a megolvadási határra merőleges kristályhatárok alakulnak ki (I. típusú szemcsehatárok). Ausztenites varrat és ferrites alapanyag határán gyakran megfigyelhetők ún. II. típusú szemcsehatárok [13], amelyek durván párhuzamosak a beolvadási vonallal. A platírozott rétegek hidrogén okozta elválása a kutatók nagy része szerint ezeket a II. típusú szemcsehatárokat követi, és gyártáskor keletkezik (azaz nem az üzemi üzemeltetéskor diffundáló hidrogén következménye).

A Schaeffler diagram [14] (1. ábra) alapján megállapítható, hogy a ferrit / ausztenit határfelületnél közbelső összetételek alakulnak ki, amelyek elősegítik martenzites és ausztenit-martenzites mikroszerkezet kialakulását. A repedéseket ezekben a beolvadási határ mentén kialakuló, martenzites zónákban figyelték meg. A beolvadási határ mentén kialakuló mikroszerkezet és a hidrogén okozta repedések kapcsolatának gondosabb tanulmányozására kísérleteket végeztek GTAW eljárással, argon és argon-6%hidrogén védőgázzal [15]. A kísérleteket szerkezeti acél (0.17C, 0.7Mn), és három féle hegesztőanyag felhasználásával végezték. Két rozsdamentes-acél hegesztőanyagot (ER 308: 20Cr 10Ni és ER 309LSi: 23Cr 14Ni) és egy nikkel-ötvözet hegesztőanyagot (ER NiCr-3: 73Ni 20Cr) vontak vizsgálatba.



1. ábra. A varrat szövetszerkezetét jelző pontok a Schaffler-diagramban különböző hegesztőanyagok és alapanyag hígulás esetén

19 mm vastag lemezek között hegesztett többrétegű varratot, és V-horonyba hegesztett egyrétegű varratot vizsgáltak. A többrétegű varratokban megfigyeltek a beolvadási határ menti martenzites zónákat, amelyek keménysége meghaladta HV 400-at. A repedések feltárására oldal-hajlító vizsgálatot végeztek, de repedéseket egyetlen esetben sem találtak. Ennek valószínű magyarázata a próbatestek kis mérete és a hidrogén eltávozásához elegendően magas (260 °C) hőmérséklete. Az egyrétegű varratok argon védőgáz használata esetén repedésmentesek voltak, argon-hidrogén keverék esetén megrepedtek. Ez bizonyíték arra nézve, hogy a repedéseket a diffúzióképes hidrogén okozza. A repedések a beolvadási vonal közelében, a martenzites régióban keletkeztek. A legnagyobb repedési hajlamot az ER 308 mutatta, amelynél 16% felhígulás elegendő a martenzit képződéséhez. ER 308-as hegesztőanyaggal készített varratban keletkezett repedést mutat a 2. ábra. A legkisebb az ER NiCr-3 repedési hajlama, amelynél ez a szám 78% [15].



**2. ábra.** Beolvadási profillal párhuzamos repedés ER 308 hegesztőanyaggal készített varrat mikrofelvételén (Nital marószert, Ar-6%H<sub>2</sub> védőgáz) [15]

## 5. A diffúzióképes hidrogéntartalom mérése

A diffúzióképes hidrogéntartalom természeténél fogva nem független a mérés módszerétől, ezért a vizsgálati feltételeket szabványok rögzítik. 80-as évek elején az AWS hegesztőanyagokkal foglalkozó szakbizottsága létrehozta a diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározásával foglalkozó munkacsoportot. A csoport alapvető feladata az volt, hogy a hegesztőanyag bizottság számára olyan vizsgálati módszert dolgozzon ki, amely alkalmas a hegesztőanyagok osztályozására a varrat diffúzióképes hidrogéntartalma alapján. A Nemzetközi Hegesztési Intézet II. Bizottsága időről-időre körvizsgálatokat (round robin test) szervez a módszer tökéletesítése és nemzetközi egységesítése céljából. A jelenleg szabványos módszert az ISO DIS 3690:2008, és az AWS A 4.3-93 írja elő. Saját módszerünket ezek figyelembe vételével fejlesztjük ki.

## Összefoglalás

A dolgozat áttekinti a diffúzióképes hidrogéntartalom mérésének lehetőségét, a hidrogén viselkedését a hegesztési varratokban, hidrogéntartalom közvetlen hatásait és hidrogén okozta repedések lehetséges elkerülésének eszközeit. Tárgyaljuk a hidrogén oldódásának a Sievert-törvényen alapuló, de attól nagyban eltérő hatásmechanizmusát. Irodalom alapján mutatjuk be, hogy például az erőművi és petrokémiai berendezéseknél a hidrogén jelenléte nagyon fontos tényező a

repedésérzékenység megítélése szempontjából. Beszámolunk folyamatban lévő munkánkról, amelynek keretében mérő eszközt fejlesztünk ki az érvényben lévő szabványok alapján a diffúzióképes hidrogéntartalom meghatározására.

**Irodalomjegyzék**

- [1] Rittinger János: ötvözetlen és gyengén ötvözött szerkezeti acélok vizsgálata, 4-1-060 / 66-67
- [2] MSZ 6280
- [3] Bailey, N., Coe, F. R., Gooch, T. G., Hart, P. H. M., Jenkins, N., Pargeter, R. J.: *Welding Steels without Hydrogen Cracking*, Abington Publishing and ASM International, ch.1.1993
- [4] National Materials Advisory Board: *Effective Use of Weld Metal Yield Strength for HY-Steels*. Report No.NMAB-380. Contract MDA-903-82-c-0434, National Academy Press, 1983
- [5] Block-Bolten, A. and Eagar, T. W.: *Metal Vaporization from Weld Pools*, *Met.Trans.*15B(9),461-469,1984
- [6] Salter, G. R., Milner, D. R.: *Gas Absorption from Arc Atmosphere*, *British Welding Journal*, 89-100, Feb.1960
- [7] Gedeon, S. A., Eagar, T. W.: *Thermomechanical Analysis of Hydrogen Absorption in Welding*, *Welding Research Supplement*, 264-271, July 1990
- [8] Suh, D., Eagar, T. W.: *Mechanistic Understanding of Hydrogen in Steel Welds*, *Proceedings of International Workshop Conference on Hydrogen Management for Welding Applications*, Ottawa, Ontario, Canada, 1998
- [9] Dinulescu, H. A., Pfender, E.: *Analysis of the Anode Boundary Layer of High Intensity Arcs*, *Jornal of Applied Physics* 51(6),3149-3157,1980
- [10] Irving, B.: *Preheat: The Main Defence against Hydrogen Cracking*, *Welding Journal*, 25-31, July 1992
- [11] Signes, E. G., Howe, P.: *Hydrogen-assisted Cracking in High-Strength Pipeline Steels*, *Supplement to the Welding Journal*, 163s-176s, august 1988
- [12] Blondeau, R., Pressouyre, G. 1982. *Contribution to a Solution to the Debonding Problem in 2.25Cr-1Mo Heavy Wall Reactors*. *Proceedings of the First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*. Washington, D.C
- [13] Asami, K., Sakai, T. *Hydrogen Induced Cracking at Interface between Stainless Steel Overlay Weld Metal and Base Metal in Pressure Vessel*. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 21(6)
- [14] Schaeffler, A. L. 1949. *Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal*. *Metal Progress* 56(11): 680-680B
- [15] Rowe, M. D., Nelson, T. W., Lippold, J. C.: *Hydrogen-Induced Cracking along the Fusion Boundary of Dissimilar Metal Welds*, *Supplement to the Welding Journal*, 31s-37s, Feb.1999