

A hidrogén hatása egyes acélok mechanikai tulajdonságaira

Effect of hydrogen on the mechanical properties of certain steels

Mérő Tamás^a, Lovas László^b

^aMagyar Földgáztároló Zrt., Művelési csoportvezető, merot@mfgt.hu

^bMagyar Földgáztároló Zrt., technológus, lovasl@mfgt.hu

Kulcsszavak

hidrogén, fugacitás, szénacél, saválló acél, nagynyomású, ridegedés

Keywords

hydrogen, fugacity, carbon steel, stainless steel, high pressure, loss of ductility

Absztrakt

Ez a cikk a hidrogén gáz egyes acélokra gyakorolt hatásával foglalkozik, mely nagy nyomáson, gáz halmazállapotban történő érintkezés során fordulhat elő. A cikk elemzi a hidrogén nyomásának, szennyezettségének hatását, az érintkezés hőmérsékletének és a terhelés frekvenciájának befolyásával.

Abstract

This paper deals with the effect of hydrogen gas on certain steels, which can occur during high-pressure, gaseous contact. The article deals with the effect of hydrogen pressure, contamination, contact temperature and load frequency.

1. Bevezetés

Az Európai Unió Bizottsága a „Zöld Megállapodás” csomag céljainak lebontásaként 2020. július 8-án kihirdette a „Hidrogénstratégia a klímasemleges Európáért” c. stratégiát (továbbiakban: EU-hidrogénstratégia), amely az EU szektorintegrációs stratégiájának egyik alappillére.

Az EU-hidrogénstratégia a földgáz-infrastruktúrának szánt jövőbeli szerepéről az alábbiak szerint vélekedik:

„A meglévő földgázhálózat egy részének más célra történő átállításával meg lehetne oldani a megújuló hidrogén nagyobb távolságra történő szállítását, és előrelépést kell tenni a nagyobb volumenű hidrogéntároló létesítmények kiépítése terén.”

A fenti célokkal összhangban az EU több országában a földgáz-infrastruktúra vállalatok által indított, innovációs pilot projektek száma folyamatosan nő. Ilyen pilot projekt a Magyar Földgáztároló Zrt. (továbbiakban: MFGT) által 2021. február 1-jén indított „Akvarin” projekt is, melynek keretén belül irodalmi adatok alapján megvizsgáljuk a meglévő nyomástartó rendszerek hidrogénnek való megfelelőségét. A cikkben összefoglaljuk az elméleti kutatási fázis egyes eredményeit és következtetéseit.

Az Akvarin projektről további információk itt találhatóak:

<https://mfgt.hu/hu-HU/Akvarin>

2. A hidrogén által okozott egyes hatások áttekintése

A szénacélok hidrogén indukálta ridegedését általában a hidrogén szilárdsági tulajdonságokra, a fáradásos repedések növekedési sebességére és a törési szívósságra gyakorolt hatása alapján értékelik. Ebben a cikkben olyan vizsgálati módszereket tárgyalunk, melyek célja a nagynyomású hidrogén fémes anyagokra való hatásának mérésére szolgál, a nagy hőmérsékletű hidrogénes károsodások (angol jelölése: HTHA) hőmérsékleténél kisebb (<400 °C) hőmérsékleteken. A mechanikai tulajdonságok vizsgálatai közt vannak olyan esetek, ahol nagynyomású hidrogéngázban végzett in-situ tesztlésre van szükség.

2.1 A hidrogén nyomásának hatása

A hidrogén okozta ridegedés mértéke erősödik a hidrogéngáz parciális nyomásának növekedésével, ugyanakkor, a mechanikai tulajdonságokra való hatása kis nyomáson az erősebb, nagyobb nyomáson kisebb befolyással rendelkezik. A mechanikai tulajdonságok leginkább a fém hidrogéntartalmától függenek. Egyes esetekben a mechanikai tulajdonságok korrelálnak a hidrogén nyomásának négyzetgyökével, mivel egy korlátozott nyomástartományban a hidrogén egyensúlyi rácskoncentrációja a hidrogénnomás négyzetgyökével változik. Jobb azonban a nyomás helyett a hidrogén fugacitását figyelembe venni, mivel a fugacitás határozza meg a fémekben oldott hidrogén rácskoncentrációját nagy nyomáson. A fugacitás számításának módját a következő képlet írja le:

$$f = pe^{\frac{pb}{RT}}, \quad (1)$$

ahol:

- p: a hidrogéngáz parciális nyomása [MPa],
- b: konstans, hidrogén esetében 15,84 cm³/mol,
- R: univerzális gázállandó, 8,314 J/(mol·K),
- T: hőmérséklet [K].

Szobahőmérsékleten és kis nyomáson $f \approx p$.

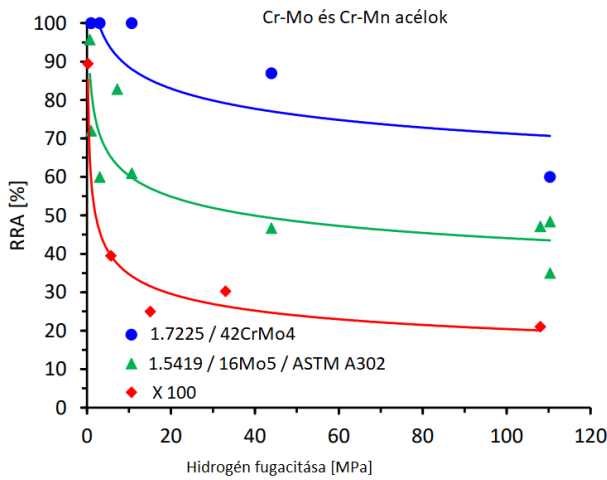
Az 2-4. ábrák könnyebb összehasonlíthatósága érdekében az RRA (relative reduction of area), relatív kontrakció mentén hasonlítjuk össze a mérési eredményeket.

Az RRA a kontrakció relatív (százalékos) csökkenését mutatja a normál atmoszférikus környezetben elvégzett vizsgálatokhoz képest. Számításának módja:

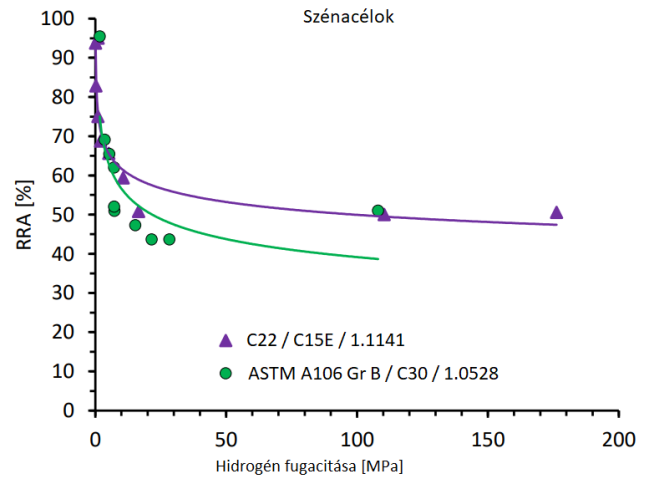
$$RRA = RA_{H_2} / RA_{ref} \cdot 100 [\%]. \quad (2)$$

Az RA_{H_2} a hidrogénben mért kontrakciót jelzi, míg az RA_{ref} pedig a referencia mérés eredménye. Az alábbiakban jellemző mérési eredményeket mutatunk be különböző acélokra.

A hidrogén hatása jól láthatóan a nyomás emelkedésével erősödik, majd fokozatosan állandósul. Szélesebb nyomástartományt vizsgáló tanulmányok szerint azonban igen nagy nyomáson a hidrogén hatása ismét erősödhet,



1. ábra: Cr-Mo és Cr-Mn acélok ridegedése a fugatás függvényében [1]



2. ábra: Szénacélok ridegedése a fugatás függvényében [1]

így említett telítésbe menő viselkedés csak egy közbelső nyomástartományban működik, ezen felül ismét felgyorsul (jellemzően 200 MPa felett).

2.2 A szennyezők hatása

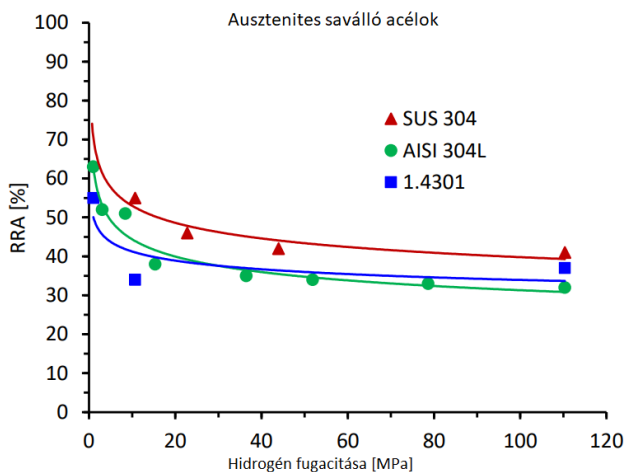
Sok olyan kutatást [2-6] végeztek, melyekben a hidrogénben jelenlévő gázzszennyezőkkel is foglalkoztak. A legtöbb ilyen vizsgálat célja az volt, hogy azonosítsák azokat a szennyezőket, amelyek inhibitorként működnek, azaz hatásuk csökkent, esetlegesen kiküszöböli a hidrogénnek a szénacélok mechanikai tulajdonságokra gyakorolt káros hatásait. Az O₂, CO, SO₂, CS₂ és N₂O azok a szennyezők, melyek hatásosnak bizonyultak azáltal, hogy akadályozzák a fém hidrogénfelvételével járó felületi reakciókat.

Szakítóvizsgálatokat és növekvő amplitudójú fárasztóvizsgálatokat végeztek különböző oxigén-koncentrációjú hidrogéngázban. Minden eredmény azt mutatja, hogy növekvő oxigénszennyezéssel (O₂ koncentrációval) a mért tulajdonságok egyre inkább a levegőben vagy inert környezetben mért értékekhez tartanak. Általában azt gondolják, hogy a szennyezők abszolút parciális nyomása az a változó, amely a hidrogén hatásának visszaszorításáért felelős, ezért a szennyező gáz koncentrációja egyre

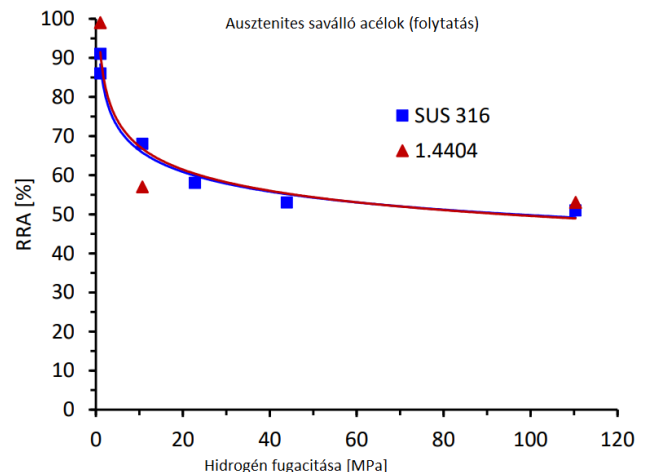
nagyobb jelentőségűvé válik a hidrogéngáz nyomásának növekedésével. Ugyanakkor azt is megmagyarázhatja, miért nem egységesek a hidrogén-acél kölcsönhatással kapcsolatos szakmai vélemények (gondoljunk például a hidrogént is tartalmazó városi gáz esetére, mely jelentősebb anyagszerkezeti probléma nélkül használható volt).

2.3 A hőmérséklet hatása

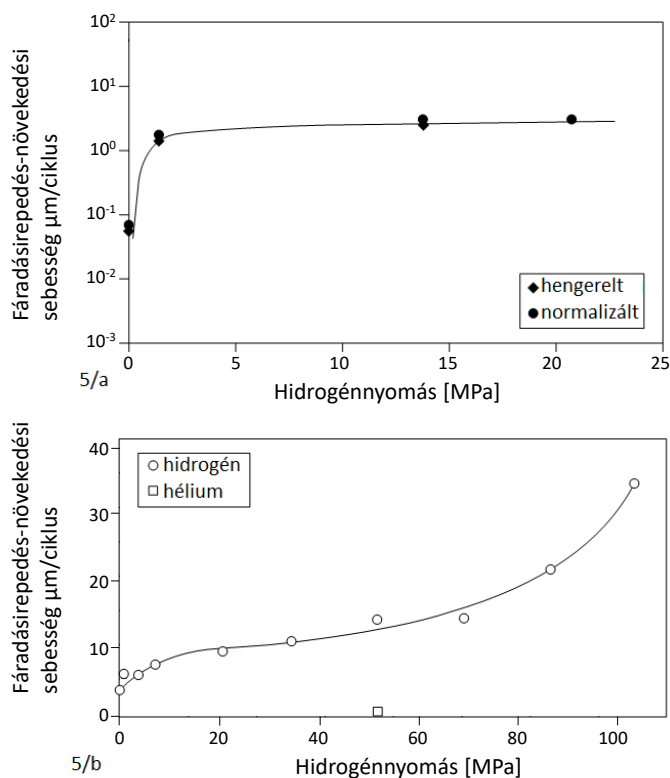
A hőmérséklet a hidrogén fémekkel való kölcsönhatását sokféle módon befolyásolja, gondoljunk a felületi reakciókra, beoldódásra, diffúzióra, csapdázódásra. E kölcsönhatások során a hidrogén ridegedésre gyakorolt hatása csak korlátozott hőmérsékleti tartományban történik. A ferrites acélok esetében a hidrogén által indukált ridegedés 200 és 300K között a legintenzívebb. Az esetek többségében a ferrites acélokban oldott hidrogén miatti ridegedése kb. 423K feletti hőmérsékleten megszűnik. Kimutatták, hogy az a hőmérséklet, amelyen állandó terhelés során maximális a repedésnövekedési sebesség, növekszik a hidrogéngáz nyomásának és az acél folyáshatárának a növekedésével. Ez arra utal, hogy a hőmérséklet a hidrogénben történő kezelés során, más paraméterekre is hatással van.



3. ábra: Cr-Ni ötvöztetésű, ausztenites korrózióálló acélok ridegedése a fugatás függvényében [1]



4. ábra: Ausztenites Cr-Ni-Mo ötvöztetésű, ausztenites korrózióálló acélok ridegedése a fugatás függvényében (folytatás) [1]



5. ábra: Fáradásirepedés-növekedési sebesség a hidrogénnyomás függvényében

(a) SA106 acélnál;

$\Delta K = 22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 1 Hz frekvencián és $R = 0,1$ [7] és

(b) HY-100 gyengén ötvözött acélnál (folyáshatár = 744 MPa)

$\Delta K = 55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 1 Hz frekvencián és $R = 0,1$ [7]

2.4 A hidrogén hatása a fáradási repedés-növekedés sebességére

A szerkezeti fémekben, inert atmoszférában mért fáradásirepedés-növekedési sebességet (angolul: fatigue crack growth rate, FCGR) a hidrogénes környezet tisztázására vagy akár annál nagyobb mértékben is növelheti. A legtöbb FCGR-mérést hidrogénezett atmoszférában hőkezelt, ferrites acélokon végezték. Ennek oka, hogy a legtöbb nyomástartó edény és csővezeték ferrites acélból készül.

A vizsgálatok szerint [8] egy küszöbnyomás felett a mechanikai tulajdonságok nem változnak tovább. Ezt mutatja az 5. ábra a) része, ami az SA 106 acél fáradásirepedés-növekedési sebességének viselkedését ábrázolja növekvő hidrogénnyomás esetén.

Meg kell jegyezni, hogy az 5. ábra b) részén bemutatott adatok nagyon magas $\Delta K = 55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ mellett készültek.

2.5 A terhelési frekvencia hatása

Általánosan elfogadott a bemutatott anyagok és vizsgálati tartományok esetében, hogy az FCGR a csökkenő frekvenciával növekszik. Ez a tendencia nem folytatódik a végtelenségig, az FCGR a frekvencia csökkenésével egy felső platót ér el, vagyis csökkenő frekvenciával addig nő, amíg el nem ér egy határfrekvenciát; ez alatt az FCGR független a frekvenciától. Ferrites acélok

esetében a technológiai szempontból releváns ΔK tartomány $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ alatt van, ekkor ez a plató körülbelül az 0,1–1 Hz alatti frekvenciákon kezdődik. E terhelési ciklus időtartama elegendő ahhoz, hogy a hidrogén bediffundáljon, és teljes mértékben teltse a repedéscsúcst.

3. Összefoglalás

Számos változó befolyásolja a gáznemű hidrogénnek az acélok mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának mérését, pl. a hidrogén nyomása, tisztasága, a vizsgált hőmérséklet-tartomány és a mintára ható terhelés sebessége.

Az áttekintett irodalmi adatok alapján a következő megállapítások tehetők:

1. A hidrogénnek az acélok tulajdonságaira gyakorolt hatását célszerű a fugacitás függvényében vizsgálni.
2. Az acélok szakítóvizsgálata során mért kontrakciójának – úgy tűnik – telítődési tartománya figyelhető meg bizonyos fugacitást követően.
3. Mivel a gáz halmazállapotú hidrogénnek legkézenfekvőbb hatása a repedések növekedésére van, leginkább a törésmechanikai tesztek alkalmasak az acélok hidrogén indukált ridegedésének jellemzésére.
4. Figyelemmel kell kísérni a hidrogén gáz nyomását és tisztaságát.

Irodalomjegyzék

- [1] Thorsten Michler, Ken Wackermann, Frank Schweizer: Review and Assessment of the Effect of Hydrogen Gas Pressure on the Embrittlement of Steels in Gaseous Hydrogen Environment. <https://doi.org/10.3390/met11040637> (letöltés dátuma: 2022.05.04.)
- [2] G. G. Hancock, H. H. Johnson: Hydrogen, oxygen and subcritical crack growth in a high-strength steel, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 236, 1966, pp. 513–516.
- [3] R. A. Oriani, P. H. Josephic: Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation, Scripta Metallurgica Vol. 6, 1972, pp. 681–688.
- [4] H. W. Liu, Y. L. Hu and P. J. Ficalora: The control of catalytic poisoning and stress corrosion cracking, Engineering Fracture Mechanics Vol. 5, 1973, pp. 281–292.
- [5] H. J. Cialone, P. M. Scott, J. H. Holbrook, K. Sieradzki, N. Bandyopadhyay: Hydrogen effects on conventional pipeline steels, Hydrogen Energy Progress, Vol. 4, 1984, pp. 1855–1867.
- [6] H. J. Cialone, J. H. Holbrook: Sensitivity of steels to degradation in gaseous hydrogen, Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control, ASTM STP962, L. Raymond, ed., ASTM, Philadelphia, PA, 1988, pp. 134–152.
- [7] NASA-CR-124410, NASA, Marshall Space Flight Center AL, 1973
- [8] R. J. Walter, W. T. Chandler: Influence of Gaseous Hydrogen on Metals Final Report,
- [9] MSZ EN ISO 11114-4 Szállítható gázpalackok. A palack- és a szelepanyagok összeférhetősége a gáztartalommal. 4. rész: A hidrogénridegedésnek ellenálló acélok kiválasztásának vizsgálati módszerei