

Utjecaj vodika na krhkost modernih konstrukcijskih čelika dobivenih na CSP - postrojenju

Anita BEGIĆ HADŽIPAŠIĆ,
Jadranka MALINA i Marijan MALINA

Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu
(Faculty of Metallurgy, University of Zagreb),
Aleja narodnih heroja 3,
HR - 44000 Sisak,
Republic of Croatia

begic@simet.hr

Ključne riječi

Mehanička svojstva
Mikrostruktura
Sitnozrnati TMCP-konstrukcijski čelici
Vodikova krhkost

Keywords

Hydrogen embrittlement
Fine grained TMCP-structural steels
Mechanical properties
Microstructure

Received (primljeno): 2008-04-02

Accepted (prihvaćeno): 2009-10-30

Izvornoznanstveni članak

Mehaničkim, metalografskim i SEM ispitivanjima proučavan je utjecaj vodika na krhkost modernih visokočvrstih dvofaznih DP- i višefaznih TRIP-čelika. Rezultati proučavanja mikrostrukturnih i mehaničkih svojstava termomehanički obrađenih TMCP-čelika prije i nakon navodičenja ukazali su na činjenicu da je TRIP-čelik otporniji na vodikovu krhkost, o čemu svjedoči njegova sitnozrnata mikrostruktura bez pukotina te nepromijenjene vrijednosti za mehanička svojstva nakon navodičenja.

The Influence of Hydrogen on the Frangibility of Modern Structural Steels Processed at a CSP-plant

Original scientific paper

By mechanical testing, metallographic and SEM analyses, the influence of hydrogen on the frangibility of modern high-strength dual phase DP- and multiphase TRIP-steels was studied. Results of studying of microstructural and mechanical properties of thermomechanically controlled processed TMCP-steels before and after hydrogenation indicate that TRIP-steel has higher resistance to HE, which can be seen from its fine-grained microstructure with no cracks and also from unchanged mechanical performances after hydrogenation.

1. Uvod

Vodikova krhkost je specifična vrsta napetostne korozije metala. To je pojava uzrokovana djelovanjem vodika, koji može zaostati u kristalnoj rešetci tijekom proizvodnje, prerade ili zavarivanja čelika, ali isto tako se može naknadno apsorbirati u materijale iz plinovite ili tekuće faze. Oštećenja u metalu nastala uslijed djelovanja atomarnog vodika spadaju u oštećenja prouzročena okolišem, koja nastaju kad koncentracija vodika u čeliku dostigne kritičnu razinu. Takva oštećenja ponekad su potpomognuta radnim naprezanjima i unutrašnjim napetostima u materijalu, a ispoljavaju se kao krhki lom, smanjenje duktilnosti, pojava površinskih blistera (mjehuričavost), stvaranje hidrida itd. [1-3]. Kako samo atomarni vodik može ući u metal, uvjeti koji omogućavaju njegov pristup površini čelika presudni su za određivanje opsega oštećenja koje se može pojaviti. Ti uvjeti su visoke temperature, prisustvo vlage ili izdvajanje vodika nastalog korozijom, nagrizanjem ili elektrolizom.

Ravnoteža uspostavljena tijekom reakcije u plinovitom stanju $H_2(g) \leftrightarrow H(g) + H(g)$, kod sobnih je temperatura pomaknuta ulijevo i prisutno je veoma malo atomarnog vodika, čak i u atmosferi čistog vodika, pa nema mogućnosti da H-atomi uđu u metalnu rešetku. Međutim, kod određenih uvjeta metali (uključujući čelik) tijekom uranjanja u agresivni medij mogu korodirati, pri čemu se razvija vodik kao nusprodukt na površini metala. Neki vodikovi atomi će se reakcijom rekombinacije spojiti s ostalima u molekule H_2 i izaći iz radnog medija u obliku plinovitog vodika, ali većina atoma uvijek će biti sposobna difundirati u metal, naročito u prisustvu vlažnog sumporovodika [4-7].

Pri tim temperaturama, atomarni vodik će difundirati kroz kristalnu rešetku sve dok ne dođe na mjesta nekih diskontinuiteta, poznatih u literaturi pod nazivom "zamke". Tu se spaja s drugim H-atomom i stvara molekularni vodik [8]. Povećanjem koncentracije molekularnog vodika dolazi do povećanja tlaka u čeliku,

Oznake/Symbols	
A	- izduženje, % - elongation
CE (IIW)	- ekvivalent ugljika određen prema Međunarodnom institutu za zavarivanje, % - carbon equivalent according to International Institute for Welding
CSP	- kontinuirana proizvodnja trake - compact strip production
DP	- dvofazni čelik - dual phase
HE	- indeks vodikove krhkosti, % - hydrogen embrittlement
HIC	- vodikovo napetosno raspucavanje - hydrogen induced cracking
R_e	- granica razvlačenja, MPa - yield point
R_m	- vlačna čvrstoća, MPa - tensile strength
T	- temperatura, °C - temperature
TMCP	- kontrolirani proces termomehaničke obrade - thermo-mechanically controlled process
TRIP	- transformacijom inducirana plastičnost - transformation induced plasticity
TVT	- toplovaljana traka - hot strip
Z	- kontrakcija, % - contraction
ZKE	- zasićena kalomel elektroda - saturated calomel electrode
ε	- istežanje, % - strain
σ	- naprezanje, MPa - stress

pa nastaju unutrašnje mikropukotine ili površinski blisteri.

Zbog navedenih razloga, u ovom je radu proučavan utjecaj vodika na krhkost modernih visokočvrstih dvofaznih (dual phase) DP- i višefaznih (transformation induced plasticity) TRIP- čelika. Takvi čelici dobiveni su suvremenim metalurškim tehnologijama na CSP (compact strip production) postrojenjima, koja osiguravaju kontinuiranu proizvodnju trake, počevši od proizvodnje i lijevanja čelika do završnog valjanja s kontroliranom termomehaničkom obradom TMCP (thermo-mechanically controlled process) [9,10]. Karakteristike ovih čelika su visoka čvrstoća uz istovremeno povećanu sposobnost deformacije i mogućnost apsorpiranja visoke udarne energije ("stretch" efekt). To im omogućava višefazna mikrostruktura, jer se može kombinirati visoka čvrstoća jedne faze s velikom plastičnošću druge faze ("mikrostrukturni inženjering").

2. Materijali i metode ispitivanja

Za ispitivanje vodikove krhkosti modernih konstrukcijskih čelika u radu su korištene dvije vrste uzoraka. Uzorak 1 pripremljen je iz niskougljične visokočvrste toplovaljane trake dvofaznog čelika DP 600 dobivene termomehaničkim postupkom na suvremenom CSP-postrojenju za kontinuiranu proizvodnju trake.

Uzorak 2 izrezan je iz pocinčane trake višefaznog TRIP-čelika HT700TD + Z, ZF prema EN-u 10336. Radi preglednosti uvida u kvalitetu korištenih i ispitivanih

materijala, u tablici 1 dan je prikaz njihova kemijskog sastava i pripadajući ekvivalent ugljika CE (IIW) koji je izračunat prema formuli Međunarodnog Instituta za zavarivanje:

$$CE(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} \quad (1)$$

Tablica 1. Kemijski sastav (mas. %) ispitanih čeličnih materijala

Table 1. Chemical composition (mas. %) of examined steel materials

Kem. element / Chemical element (mas. %)	Uzorak 1 / Specimen 1	Uzorak 2 / Specimen 2
C	0,05	0,21
Mn	1,23	1,73
P	0,012	0,010
S	0,003	0,0009
Si	0,42	0,34
Cu	0,16	-
V	-	0,001
Mo	0,01	0,005
Al	0,033	1,030
Cr	0,66	0,018
Ni	0,05	-
Sn	0,008	-
Nb	0,002	0,017
Ti	-	0,005
B	-	0,0002
N (ppm)	0,0085	-
Ekvivalent ugljika / Carbon equivalent CE (%)	0,40	0,50

Iz tablice 1 je vidljivo da je uzorak 1 niskouglični čelik legiran s kromom te vrlo čisti čelik s niskim udjelom fosfora i sumpora, zbog čega se smanjuje mogućnost stvaranja sulfida i drugih uključaka. Uzorak 2 je također vrlo čist čelik, ali se od uzorka 1 razlikuje po tome što ima viši sadržaj ugljika i mangana zbog čega mu je i veći CE ekvivalent. Kod njega je važno zamijetiti da ima viši sadržaj aluminija i mikrolegiran je s niobijem.

Degradacija materijala uzrokovana apsorpcijom vodika tijekom korozivne reakcije može se procijeniti na osnovi promjene mehaničkih svojstava navodičenih epruveta. Epruvete za vlačni pokus izrezane su u smjeru valjanja te brušene brusnim papirima No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, isprane u destiliranoj vodi i odmašćene u acetonu, nakon čega su uronjene u 0,5 M H_2SO_4 + 10 mg As_2O_3/L otopine, prethodno deaeriranu s 99,999 % N_2 tijekom 15 minuta s predtlakom od 1 bara i protokom od 200 mL N_2/h L otopine. Arsen (III)-oksid dodavao se s ciljem sprječavanja stvaranja molekularnog vodika, tako da se uslijed velike prekrivenosti površine uzorka adsorbiranim atomima vodika- H_{ads} , značajno olakšava njihova apsorpcija u metal. Uz radnu elektrodu (uzorak), u ćeliji za navodičenje nalazile su se zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda i Pt-mrežica kao protuelektroda [11]. Katodna polarizacija izvedena

je s pomoću potenciostata *Wenking 68 FR0.5*. Uzorci oblika epruveta bili su katodno polarizirani 24 h pri potencijalu od -600 mV u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu kod temperature $T = (19 \pm 2)$ °C. Nakon polarizacije u ubrzanom korozivskom testu epruvete su ispitane istezanjem do loma na *Instron kidalici tipa 1196*, uz brzinu deformacije 2 mm/min.

Metalografska ispitivanja uzoraka pripremljenih standardnom tehnikom provedena su na svjetlosnom metalografskom mikroskopu s digitalnom kamerom (*Olympus GX 51*) i sustavom za automatsku obradu slike (*AnalySIS® Materials Research Lab*).

Nakon navodičenja ispitnih epruveta i kidanja na kidalici, snimane su prijelomne površine na *Scanning elektronskom mikroskopu tip JXA-50A electron probe microanalyzer tvrtke JEOL* i uspoređivane s prijelomnim površinama nenavodičenih uzoraka.

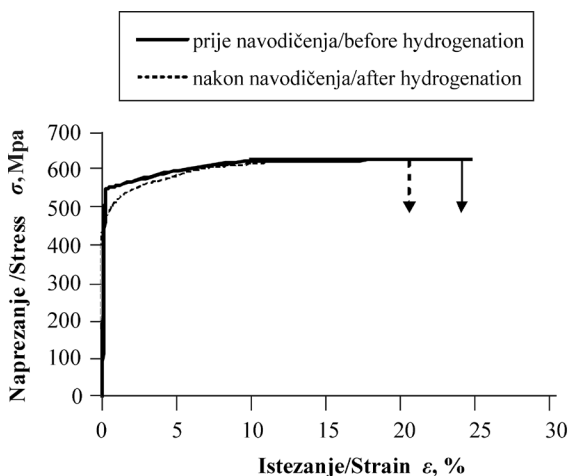
3. Rezultati istraživanja

U tablici 2 navedena su mehanička svojstva dobivena kidanjem uzoraka na kidalici, a njihovi pripadajući dijagrami naprezanje-istezanje prikazani su na slikama 1 i 2.

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanih čeličnih materijala prije i nakon navodičenja

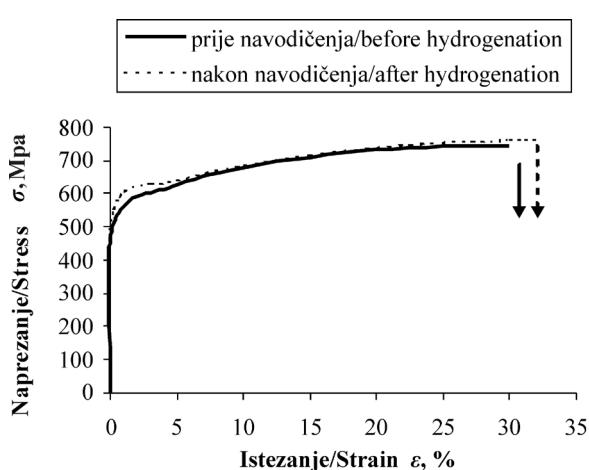
Table 2. Mechanical properties of examined steel materials before and after hydrogenation

Uzorak / Specimen	Stanje /Condition	Granica razvlačenja/ Yield point R_e , MPa	Vlačna čvrstoća/ Tensile strength R_m , MPa	Izduženje / Elongation A , %	Kontrakcija / Contraction Z , %
1	prije/before	545	628	24,0	63,5
	nakon/after	468	628	20,0	26,3
2	prije/before	509	743	30,0	36,4
	nakon/after	554	760	32,0	40,5



Slika 1. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorak 1

Figure 1. Diagram stress-strain for specimen 1



Slika 2. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorak 2

Figure 2. Diagram stress-strain for specimen 2

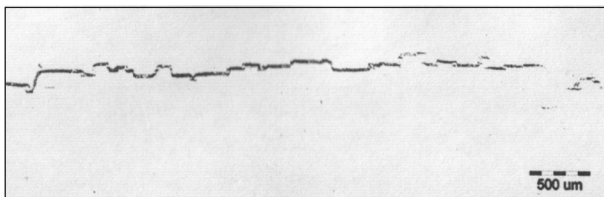
Iz podataka za kontrakciju uzoraka prije i nakon navodičenja, kao pokazatelj vodikove krhkosti izračunat je indeks vodikove krhkosti HE, prema sljedećoj jednadžbi:

$$HE / \% = \frac{Z(zrak) - Z(H_{aps})}{Z(zrak)} \times 100. \quad (2)$$

Tako je za uzorak 1 dobiven indeks vodikove krhkosti u iznosu od 58,6 %, dok je za uzorak 2, HE = 0 %.

Nakon navodičenja i kidanja ispitnih epruveta, izrezan je dio suženog ispitnog dijela svakog uzorka i uliven poprečno na smjer valjanja te obrađen metalografski u svrhu pronalaženja eventualnih pukotina.

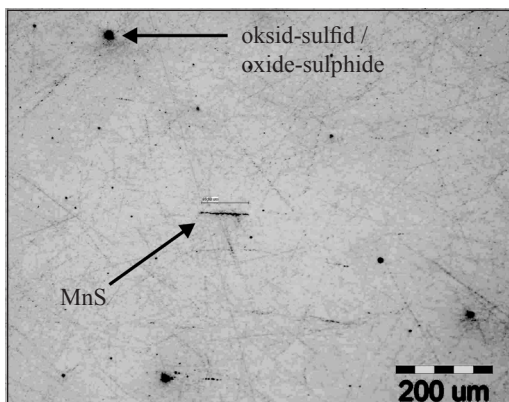
Na uzorku 1 pronađena je samo jedna pukotina duljine 9300 μm i širine 401,99 μm . Ona se proteže u centralnom dijelu duž cijelog poprečnog presjeka uzorka, a jedan njen dio prikazan je na slici 3. Promatranjem uzorka 2 nije uočena nijedna pukotina.



Slika 3. Metalografska snimka pukotine nakon navodičenja uzorka 1 uz povećanje 50x

Figure 3. Optical micrograph of crack after hydrogenation of specimen 1 with magnification 50x

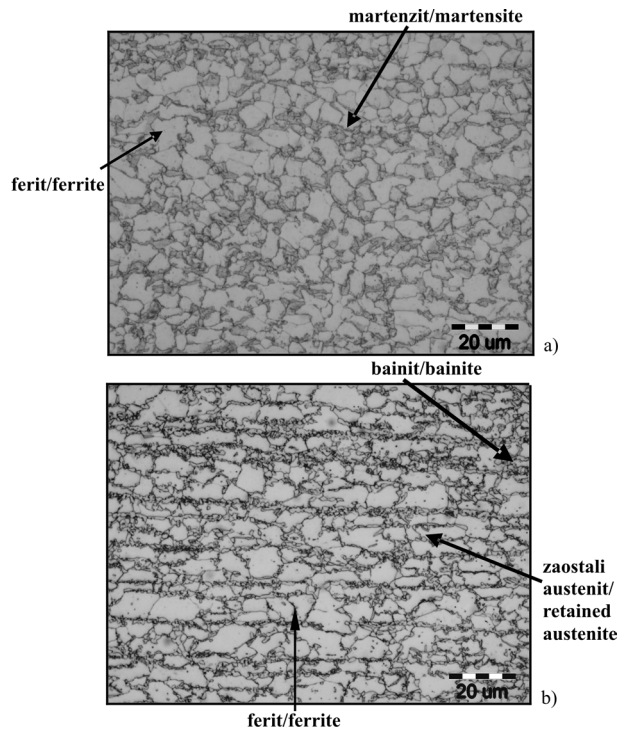
Metalografskom analizom također je utvrđeno da samo uzorak 1 sadrži uključke tipa oksid-sulfida i MnS, što možemo vidjeti na slici 4. Globularni oksid-sulfidni uključci ravnomjerno su raspoređeni po cijelom presjeku uzorka, dok su izduženi MnS uključci vidljivi mjestimično i smješteni su u centralnom dijelu uzdužnog presjeka uzorka.



Slika 4. Metalografska snimka uključaka u uzorku 1 uz povećanje 100x

Figure 4. Optical micrograph of inclusions in specimen 1 with magnification 100x

Mikrostrukture ispitanih uzoraka nagrizanih nitalom prikazane su na slici 5.



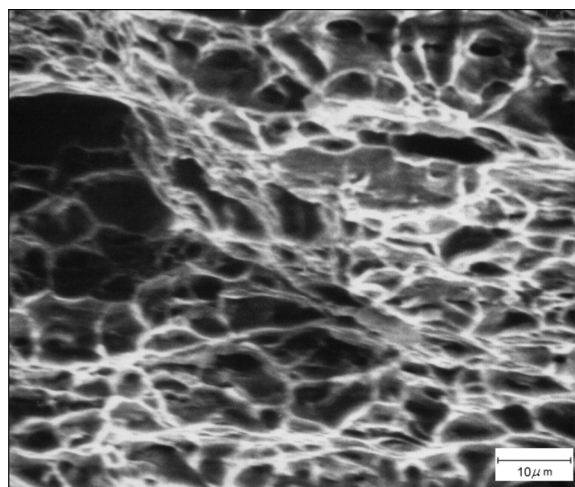
Slika 5. Mikrostruktura ispitanih čeličnih materijala nagrizanih nitalom (povećanje 1000x): a) uzorak 1; b) uzorak 2

Figure 5. Microstructure of examined steel materials etched with natal (magnification 1000x): a) specimen 1; b) specimen 2

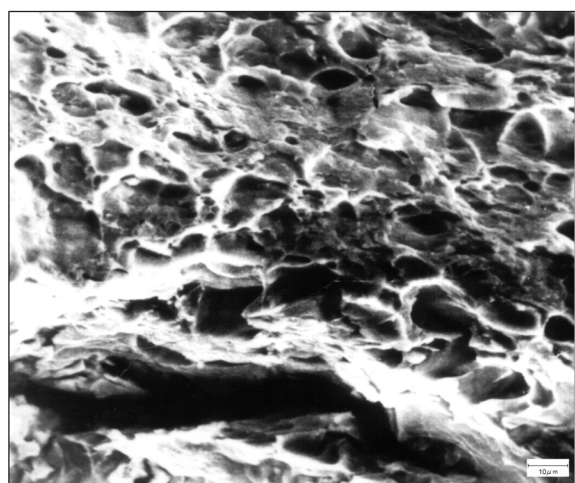
Razlika između navodičenih i nenavodičenih uzoraka, osim prema nastalim pukotinama, može se uočiti i na prijelomnim površinama nakon kidanja do loma. Na slikama 6 i 7 prikazan je prijelom prije i nakon navodičenja za uzorke 1 i 2.

4. Rasprava rezultata istraživanja

Analizom rezultata istraživanja uočeno je da se ispitani čelici razlikuju s obzirom na otpornost prema vodikovoj krhkosti. Poznato je da konvencionalni konstrukcijski čelici pokazuju više ili manje izraženu deformaciju pri granici razvlačenja i naknadno očvršćivanje deformacijom prije loma. U usporedbi s tim, DP-čelik nema izraženu granicu razvlačenja (slika 1). Kao posljedica djelomične martenzitne transformacije, u mekom feritu formiraju se dislokacije, koje se počinju klizati već pri niskim naprezanjima. Ova specifična mikrostruktura daje kontinuiran prijelaz od elastičnog ka plastičnom području na krivulji naprezanje-istezanje te objašnjava nedostatak izražene deformacije pri granici razvlačenja. Porastom naprezanja značajno se povećava istezanje, što je rezultat ne samo očvršćivanja deformacijom u feritu već je također posebno povezano s postojećim martenzitom.



a)

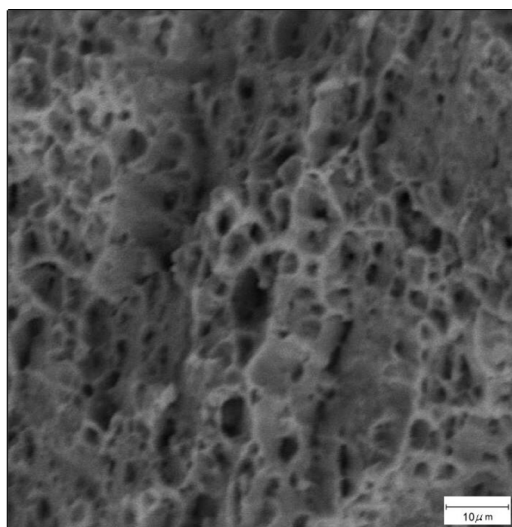


b)

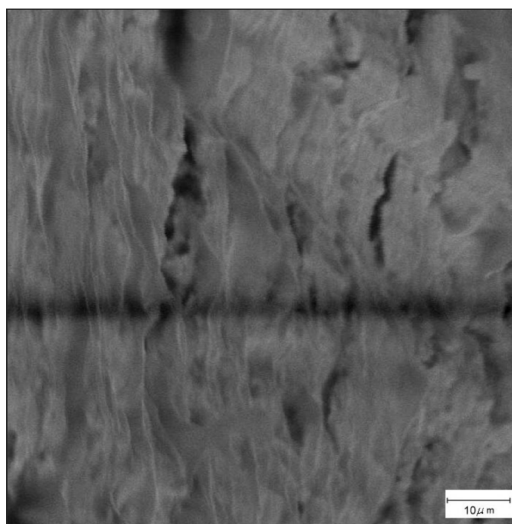
Slika 6. SEM snimke prijelomnih površina uzorka 1 nakon kidanja do loma (povećanje 1000x): a) prije navodičenja; b) nakon navodičenja

Figure 6. SEM micrographs of cracked surfaces of specimen 1 after tensile testing (magnification 1000x): a) before hydrogenation; b) after hydrogenation

Iz tablice 2 je vidljivo da uzorak 1 nakon navodičenja pokazuje određeni pad granice razvlačenja i kontrakcije, što upućuje na to da apsorbirani vodik štetno utječe na navedena svojstva ovoga čelika. Razlog tome su moguće zamke u mikrostrukтури koje mogu biti različiti karbidi, uključci (posebno MnS), granice zrna i dislokacije [12]. Metalografska analiza je pokazala da uzorak 1 ima vrlo malo izduženih uključaka tipa MnS (dimenzija oko 90-100 μm), dok su oksid-sulfidni uključci tipa (Ca, Mn) S-kristala mješanaca (prosječnih dimenzija 2-3 μm) homogeno raspoređeni po cijelom uzdužnom presjeku uzorka (slika 4). Značajna karakteristika oksid-sulfida je da im tvrdoća raste s porastom kalcija pa kod valjanja zadržavaju globularnu formu, za razliku od grubih MnS uključaka, čiji izduženi oblik i bitno veće dimenzije povećavaju anizotropna svojstva materijala.



a)



b)

Slika 7. SEM snimke prijelomnih površina uzorka 2 nakon kidanja do loma (povećanje 1000x): a) prije navodičenja; b) nakon navodičenja

Figure 7. SEM micrographs of cracked surfaces of specimen 2 after tensile testing (magnification 1000x): a) before hydrogenation; b) after hydrogenation

Da su kod uzorka 1 zamke zastupljene i na granicama zrna, posebno između dviju faza, može se zaključiti analiziranjem mikrostrukture na slici 5a. DP-čelik predstavlja dvofazni čelik koji se sastoji od ferita i otoka martenzita. Iz slike se može vidjeti da je to izrazito sitnozrnata mikrostrukтура veličine zrna No. 13 [13]. Naime, analiziranom čeliku dodan je krom (0,66 %), koji djeluje stabilizirajuće na austenit i smanjuje kritičnu brzinu hlađenja potrebnu za bezdifuzijsku pretvorbu. To pak pomaže stvaranju martenzita, koji je inače s aspekta H₂ najnepovoljnija faza u mikrostrukтури. Upravo su za nastanak pukotine u mikrostrukтури uzorka 1 odgovorni martenzitni otoci. Poznato je da je prosječna mikrotvrdoća martenzita izrazito visoka [14].

Drugim riječima, veliki pad kontrakcije kod DP-čelika, a time i visoki indeks vodikove krhkosti HE i karakteristična HIC-pukotina, pokazali su veliku osjetljivost na vodikovu krhkost. Razlog tome je vjerojatno navedena mikrostruktura.

Analizirajući rezultate uzorka 2 uočeno je da, iako su ovdje veće zatezne čvrstoće radi otvrdnjavanja Mn-kristalima mješancima i vrlo finim precipitatima niobija, apsorbirani vodik nije bitno utjecao na sposobnost izduženja tog materijala (slika 2) te nije došlo do bitne promjene kontrakcije, kao u slučaju dvofaznog čelika.

Što se tiče uključaka, oni kod uzorka 2 nisu evidentirani, a to se povezuje s činjenicom da je ispitan TRIP-čelik izuzetno čist materijal sa sadržajem sumpora od 0,0009 % (tablica 1). Zbog vrlo malog udjela karbida (ugljik se zadržao u zaostalom austenitu) i nedostatka uključaka, udio zamki je veoma malen pa za razliku od DP-čelika, kod ovog materijala nisu uočene nikakve HIC-pukotine. Manji udio zamki kod uzorka 2 može se objasniti njegovom povoljnijom mikrostrukturom (bez martenzita). Mikrostruktura je također sitnozrnata (veličina zrna iznosi No. 13), kao i kod uzorka 1, s tom razlikom što ovaj čelik ima tri faze: ferit, bainit i zaostali austenit (slika 5b). Zaostali austenit je s aspekta vodikove krhkosti mnogo povoljnija faza od martenzita, jer ima višu topljivost ugljika i vodika te nižu tvrdoću.

Analizirajući rezultate SEM analize prijelomnih površina (slika 6 i 7), može se uočiti da postoji bitna razlika između navodičenih i nenavodičenih uzoraka u oba slučaja. Prijelomi nenavodičenih uzoraka su duktilne prirode, za razliku od navodičenih uzoraka, kod kojih se uočavaju karakteristični kalavi transgranularni prijelomi.

5. Zaključak

- Ispitivanja mehaničkih svojstava uzorka 1 pokazala su da nakon navodičenja kod ovog materijala dolazi do određenog pada granice razvlačenja i kontrakcije, što upućuje na to da apsorbirani vodik štetno utječe na navedena svojstva ovog čelika. U tom materijalu ustanovljene su HIC-pukotine i izračunat je relativno visoki indeks vodikove krhkosti HE.
- Slabija otpornost ovog čelika može se pripisati ustanovljenim segregacijama MnS i udjelu martenzitne faze u mikrostrukтури za koju je poznato da bitno pogoršava otpornost na vodikovu krhkost.
- Uzorak 2 pokazao je izvanredna svojstva pri apsorpciji vodika, o čemu svjedoči činjenica da se mehanička svojstva ovog materijala ne pogoršavaju nakon navodičenja, tj. gotovo da se i ne mijenjaju. Također nisu ustanovljene nikakve HIC-pukotine u materijalu, a vrijednost za indeks vodikove krhkosti HE je nula.

- Visoka otpornost prema vodikovoj krhkosti kod uzorka 2 može se pripisati njegovoj visokoj čistoći i sitnozrnatoj mikrostrukтури koja se sastoji od ferita, bainita i zaostalog austenita.

Zahvala

Ovaj rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524 "Okolišem potpomognuta degradacija metala i adsorpcija na otpadnim C-materijalima"; financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

- [1] MALINA, J.; SAMARDŽIĆ, I.; MALINA, M.: *Hydrogen Affected Cracking of Welded Steel Joints*, The European Corrosion Congress-Proceedings book, Riva del Garda 2001, paper No. 173, 1-8.
- [2] MALINA, J.; GOJIĆ, M.; MALINA, M.: *Effect of hydrogen on the Stress Corrosion Behaviour of Medium Carbon Mn/Mn-V Steel*, Transactions of Technical University of Košice 2(1992), 185-193.
- [3] GODEC, B.; GRDUN, V.: *Krhkost nizkoogljičnoga jekla zaradi stika s tekočo kovino*, *Materiali in Tehnologije* 35(2001)3-4, 181-186.
- [4] MALINA, J.; MALINA, M.; BEGIĆ HADŽIPAŠIĆ, A.: *Otpornost zavarenih TMCP čelika na koroziju u H₂S mediju*, Third International Conference Mehanization, automation and robotization in welding and allied processes-Proceedings book, Zadar 2005, 119-126.
- [5] MALINA, J.; SEFAJA J.; MALINA, M.; IVANIŠ, K.: *Stress Corrosion Cracking of Low-Alloyed Steels in Hydrogen Sulfide Environment*, Ninth European Congress on Corrosion-Proceedings book, Vol. II, Utrecht 1989, 254-259.
- [6] MALINA, J.; MALINA, M.; NOVOSSEL-RADOVIĆ, V.: *Microstructural Aspects of Sulfide Stress Corrosion in OCTG Steels*, European Corrosion Congress-Proceedings book, Budapest 2003, paper No. 121.
- [7] MALINA, J.; MALINA, M.; NOVOSSEL-RADOVIĆ, V.: *Laboratory Testing of Low Alloyed Steels for Resistance to Sulfide Stress Corrosion*, 13th International Conference Corrosion of Underground Structures-Proceedings book, Košice 2003, 47-53.
- [8] MIETZ, J.: *Investigations on Hydrogen-Induced Embrittlement of Quenched and Tempered Prestressing Steels*, *Materials and Corrosion* 51(2000), 80-90.
- [9] HENSGER, K. E.: *Processing of Advanced Structural Steels on CSP Plants*, *Metalurgija* 41(2002)3, 183-190.
- [10] HENSGER, K. E.; FLEMING, G.: *Recent Developments in Compact Strip Production of Nb-microalloyed Steels*, International Conference Niobium 2001, Orlando 2001.

- [11] MALINA, J.; BEGIĆ HADŽIPAŠIĆ, A.; BABIĆ TOPIĆ, D.: *Utjecaj vodika na krhkost nodularnog lijeva*, Ljevarstvo 48(2006)3, 59-65.
- [12] VEHOVAR, L.: *Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost*, Železarski zbornik 25(1991)1, 1-13.
- [13] ...: ASTM E112-96e1: 1996 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- [14] MISSORI, S.: *Weld Metal Microstructures on Dissimilar Steels Laser Beam Welded Joints*, Microsc. Microanal. 11(2005)2, 1838-1839.