

**Janusz ĆWIEK**

Politechnika Gdańska

## **OCENA RYZYKA KRUCHEGO PĘKANIA WSPOMAGANEGO PRZEZ WODÓR ZŁĄCZY SPAWANYCH STALI OKRĘTOWEJ O WYSOKIEJ WYTRZYMAŁOŚCI**

### **Słowa kluczowe**

Stale spawalne o wysokiej wytrzymałości, konstrukcje morskie, woda morską, niszczenie wodorowe, polaryzacja katodowa.

### **Streszczenie**

Oceniano podatność na niszczenie wodorowe stali 14HNMBCu (S690Q) o wysokiej wytrzymałości i jej połączeń spawanych przy obciążeniu monotonicznie rosnącym oraz stałym w wodzie morskiej. Badania przeprowadzono w powietrzu oraz w środowisku wody morskiej przy potencjale korozyjnym i przy polaryzacji katodowej. W próbie rozciągania z małą prędkością odkształcenia próbek gładkich jako mierniki podatności na kruchość wodorową przyjęto: wydłużenie, przewężenie i właściwą energię zniszczenia. Obecność lub brak opóźnionych pęknięć próbek z karbem przyjęto za miarę odporności na niszczenie wodorowe przy stałym obciążeniu.

### **Wprowadzenie**

Niskostopowe stale spawalne o wysokiej wytrzymałości stanowią grupę nowoczesnych i rozwijających się materiałów konstrukcyjnych. Postęp w kształtowaniu właściwości tych stali zmierza do polepszenia ciągliwości i spawalności bez obniżenia własności wytrzymałościowych [1].

Stale o wysokiej wytrzymałości stosowane są do budowy nowoczesnych i odpowiedzialnych konstrukcji spawanych takich, jak konstrukcje przybrzeżne, jednostki wiertnicze, poszukiwawcze i wydobywcze, rurociągi do przesyłania ropy naftowej i gazu ziemnego, okręty wojenne (nawodne i podwodne), zbiorniki ciśnieniowe, ciężkie pojazdy i maszyny robocze. Stosowanie ich często napotyka na pewne utrudnienia. Jednym z nich jest podatność na niszczenie wodorowe w formie naprężeniowego pęknięcia korozyjnego wspomaganego przez wodór oraz opóźnionego pęknięcia wodorowego [2, 3].

Oddziaływanie środowiska i absorbowanego z niego wodoru może wywierać różny wpływ na własności stali. Z reguły jest to wpływ destrukcyjny, powodujący utratę plastyczności, pogorszenie własności wytrzymałościowych (zmniejszenie rzeczywistego naprężenia zrywającego) i przedwczesne zniszczenie. Najbardziej niebezpieczne jest jednak działanie wodoru na stale o wysokiej wytrzymałości, w których pod wpływem znikomo małej zawartości wodoru może znacznie pogarszać ciągliwość. Spadek plastyczności materiału przejawia się zmniejszeniem wartości względnego wydłużenia i przewężenia w próbie rozciągania nawodorowanego materiału. Spadek plastyczności jest tym większy, im była wyższa pierwotna wytrzymałość stali na rozciąganie. Stale o wysokiej wytrzymałości są dość podatne na atak wodorowy, który objawia się kruchością i pękaniem przy niskim poziomie stałych naprężeń. Zjawisko to nazywane jest opóźnionym pękaniem wodorowym. Ponieważ pęknięcie wodorowe jest związane z dyfuzją w polu naprężeń, wokół karbu, więc większość badań prowadzona jest na próbkach ze sztucznym spiętrzeniem naprężeń w postaci karbu lub wstępnego pęknięcia [4, 5].

Konstrukcje morskie wykonane z tych stali są narażone na działanie wodoru przy ochronie katodowej oraz dodatkowo przez obecność biofilmu zawierającego bakterie redukujące siarczany. W wyniku działania bakterii przy powierzchni stali pojawia się siarkowodór będący źródłem wnikania wodoru, co prowadzi do zwiększonej jego absorpcji przez materiał.

Stale o wysokiej wytrzymałości ( $R_{p0,2 \min} = 420\div 690$  MPa) są na świecie stosowane na konstrukcje morskie, szczególnie konstrukcje przybrzeżne. W Polsce dotychczas nie stosowano tych stali do budowy statków, ze względu na ich koszt, ograniczoną spawalność oraz małą ilość danych o odporności na zmęczenie i kruche pęknięcie, w środowisku wody morskiej w tym kruchość wodorową.

Celem pracy jest odpowiedź na pytanie: czy krajowe stale spawalne S690Q są podatne na niszczenie wodorowe i jakie jest ryzyko wystąpienia pęknięć kruchych?

## 1. Materiał użyty do badań

Do badań użyto ulepszonej cieplnie blachy o grubości 12 mm ze stali o wysokiej wytrzymałości kategorii S690Q wg PN-EN 10137-2. Blachę wykonano w Hucie Częstochowa ze stali gatunku 14HNMCu.



Próbne złącza doczołowe spawano dwoma metodami najczęściej stosowanymi w przemyśle stoczniowym: automatycznie łukiem krytym oraz ręcznie, łukowo elektrodą otuloną.

## 2. Metodyka i wyniki badań

Jedną z podstawowych metod badania podatności stali na niszczenie wodoro-  
rowe jest próba rozciągania z małą prędkością odkształcenia określana w literaturze anglojęzycznej jako SSRT (Slow Strain Rate Test). Ogólnie próby odkształcenia z małą prędkością ujęte są w normie PN-EN ISO 7539-7. Próba zalecana jest do określenia podatności metali i stopów na naprężeniowe pękanie korozyjne, w tym również kruchości wodorowej.

Ocenę podatności stali o wysokiej wytrzymałości na naprężeniowe pękanie korozyjne wspomagane przez wodór przeprowadzono z wykorzystaniem próby rozciągania ze stałą, niską szybkością odkształcenia w środowisku wody morskiej przy polaryzacji katodowej.

Zasadniczą zaletą metody jest możliwość szybkiej oceny podatności materiału na niszczenie w danym środowisku.

Do wad próby SSRT można zaliczyć jej destrukcyjny charakter, ponieważ prowadzi ona zawsze do uzyskania odkształceń plastycznych i zniszczenia próbki. Wyniki prób trudno jest przełożyć na kryteria, które mogą mieć zastosowanie w praktycznym doborze materiału. Próbę SSRT najlepiej jest wykorzystywać do badań porównawczych podatności na niszczenie środowiskowe.

Konstrukcje morskie mogą zostać nawodorowane podczas eksploatacji w wyniku zastosowania ochrony katodowej i miejscowego przepolaryzowania konstrukcji wokół anod.

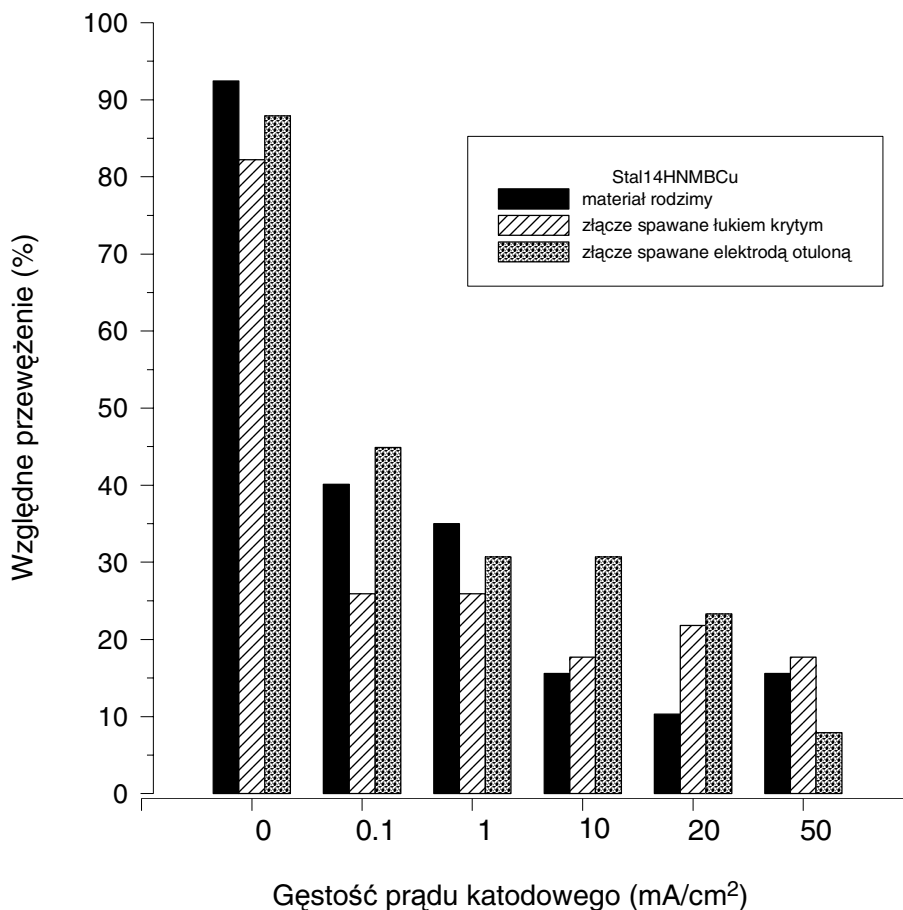
Dla odwzorowania takich warunków próby powolnego rozciągania wykonano w środowisku zastępczej wody morskiej odmiany A wg PN-66/C-06502 przy polaryzacji katodowej stosując technikę stałoprądową. Zakres gęstości prądów katodowych wyznaczono w oparciu o krzywe polaryzacji badanych stali. Z badanej blachy oraz jej złączy spawanych wykonano próbki okrągłe, gładkie o średnicy 4 mm i długości pomiarowej 50 mm wg PN-EN ISO 7539-4 do prób rozciągania ze stałą, niską szybkością odkształcenia wg PN-EN ISO 7539-7. Zastosowano szybkość odkształcenia  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Próbki wycięto prostopadle do kierunku walcowania blach oraz do osi złączy spawanych. Oś próbek znajdowała się w połowie grubości blach. Próbki wycięte ze złączy spawanych zawierały wszystkie obszary strukturalne złącza.

Wykonano trzy próby w powietrzu oraz po dwie w zastępczej wodzie morskiej przy gęstościach prądu katodowego: 0; 0,1; 1; 10; 20 i 50 mA/cm<sup>2</sup>. Podczas badań w wodzie morskiej próbki umieszczone były w komorze środowiskowej (naczyniu) z wodą morską, z elektrodą Pt-Rd do polaryzacji katodowej i zasilaczem stałoprądowym. W próbach rozciągania jako mierniki podatności

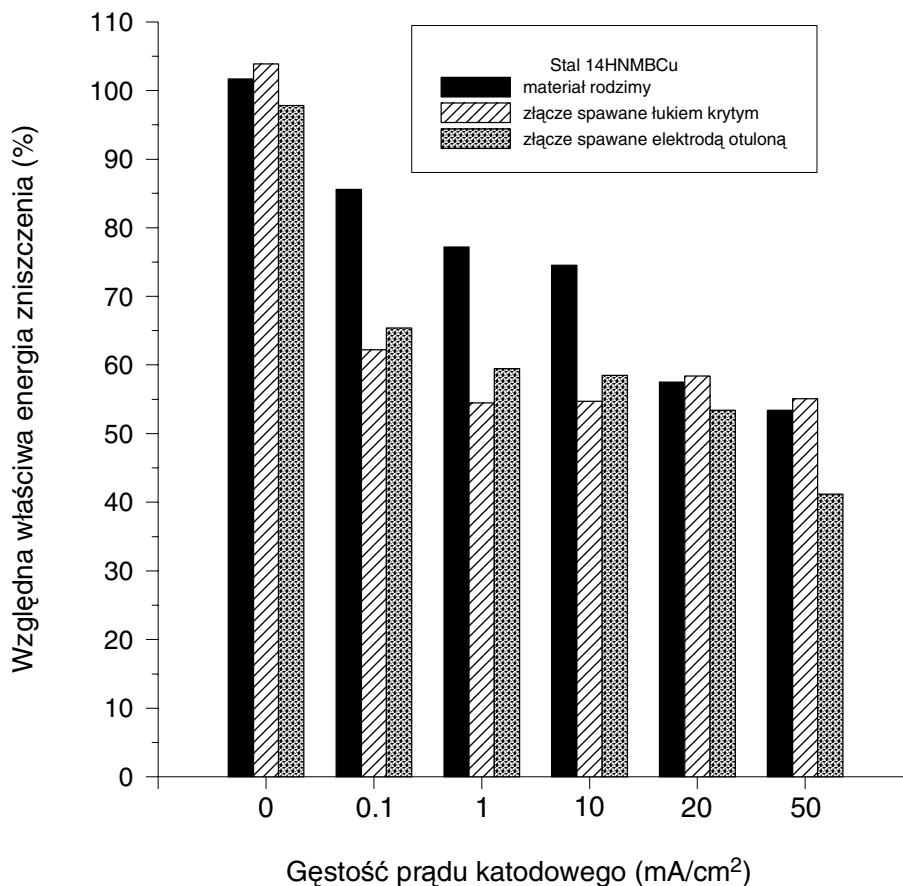


na kruchość wodorową przyjęto: wydłużenie, przewężenie i właściwą energię zniszczenia. Następnie obliczono wartości względne tych parametrów, tzn. średnią wartość wyznaczoną w wodzie morskiej przy nawodorowaniu podzieloną przez średnią wartość wyznaczoną w powietrzu.

Wartości względne przewężenia i właściwej energii zniszczenia w zależności od gęstości prądu katodowego przedstawiono na rys. 1–2. Materiał rodzimy wykazał nieznaczny spadek plastyczności przy potencjale obwodu otwartego. Zastosowanie polaryzacji katodowej spowodowało dalszy spadek plastyczności – szczególnie duże pogorszenie przewężenia. Względne wydłużenie materiału rodzimego osiągnęło minimum ok. 60% przy gęstościach prądu 20÷50 mA/cm<sup>2</sup>. Względne przewężenie osiągnęło minimum 10% przy 20 mA/cm<sup>2</sup>.



Rys. 1. Zależność względnego przewężenia od gęstości prądu katodowego



Rys. 2. Zależność względnej właściwej energii zniszczenia od gęstości prądu katodowego

Złącza spawane wykazały większy spadek plastyczności niż materiał rodzimy, ale tylko dla gęstości prądu od 0,1 do 10 mA/cm<sup>2</sup>. Przy wyższych gęstościach prądu plastyczność złączy spawanych była równa lub lepsza niż dla materiału rodzimego. Dla złącza spawanego łukiem krytym względne wydłużenie spadło do ok. 60%, a względne przewężenie do 18%. Dla złącza spawanego ręcznie elektrodą otuloną względne wydłużenie spadło do 46%, a względne przewężenie do ok. 30%. Wartość względnego przewężenia 8% przy gęstości 50 mA/cm<sup>2</sup> spowodowana była obecnością pęcherzy wodorowych w spoinie.

Spadek właściwej energii zniszczenia dla materiału rodzimego wyniósł 15÷45%, a dla złączy spawanych 40÷60%.

Badanie podatności stali spawalnej o wysokiej wytrzymałości na opóźnione pęknięcie wodorowe przy stałym obciążeniu wykonano na maszynie dźwigniowej o przełożeniu 1:25 i maksymalnej sile obciążającej 20 kN z komorą środowi-

skową. Do badań użyto próbek okrągłych o średnicy 6 mm i długości części roboczej 50 mm z karbem przygotowanych zgodnie z PN-EN 2832.

Dla próbek ze złączami spawanymi karb nacięto w strefie przejściowej pomiędzy spoiną i SWC (płaszczyzna dna karbu przecinała obszar przegrzewania SWC i spoinę).

Siły obciążające próbki dobrano w stosunku do siły zrywającej  $F_m$  wyznaczonej na identycznych próbkach zrywanych w powietrzu w próbie rozciągania z małą prędkością odkształcenia  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Wartość siły zrywającej w powietrzu wyznaczono jako średnią z trzech próbek.

Podczas badań próbki umieszczone były w komorze środowiskowej (naczyniu) z wodą morską, z elektrodą Pt-Rd do polaryzacji katodowej. Badania prowadzono w zastępczej wodzie morskiej przy potencjale obwodu otwartego oraz z polaryzacją katodową stosując trzy gęstości prądu: 0,1; 1 i 10  $\text{mA/cm}^2$ .

Próbki obciążono stałą siłą o wartości: 0,84; 0,88; 0,92; 0,96 w stosunku do średniej siły zrywającej dla danego rodzaju próbek. Dla każdej pary parametrów obciążenie gęstości prądu przeprowadzono od 2 do 3 prób. Próbki obciążone były przez czas minimum 200 godzin, przy okresowej wymianie wody morskiej w naczyniu. W przypadku zerwania, czas do pęknięcia próbki był rejestrowany automatycznie przez zegar sprzężony z układem mechanicznym maszyny dźwigniowej. Gdy próbka nie uległa zerwaniu w ciągu 200 godzin, była ona odciążona i zdejmowana z maszyny, a próba uznawana za negatywną (brak skłonności do opóźnionego pęknięcia wodorowego). Gdy chociaż jedna z próbek, przy danych parametrach, uległa zerwaniu to próbę uznawano za pozytywną (podatność do opóźnionego pęknięcia wodorowego).

Tabela 1. Ocena podatności na opóźnione pęknięcie wodorowe stali 14HNMBCu

| Gęstość prądu katodowego $\text{mA/cm}^2$ | Zerwanie próbek z karbem przy obciążeniu $F/F_m$ [%] |      |      |      |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|------|------|------|
|                                           | 0,84                                                 | 0,88 | 0,92 | 0,96 |
| 0                                         | -                                                    | -    | -    | +    |
| 0,1                                       | -                                                    | -    | +    | +    |
| 1                                         | -                                                    | -    | +    | +    |
| 10                                        | -                                                    | +    | +    | +    |

+ oznacza, że próbka została zerwana w czasie krótszym niż 200 godzin.

Czas do zerwania próbek mieści się w zakresie od 0,1 do 7,5 godziny, przy średniej arytmetycznej wynoszącej 2,46 godziny i odchyleniu standardowym 2,66 godziny. Przykładowe wyniki prób stałego obciążenia przedstawiono w tab. 1–2.

Wyniki zamieszczone w tab. 1–2 pokazują krytyczne, względne obciążenie, przy którym występuje opóźnione pęknięcie wodorowe w zależności od gęstości prądu katodowego. Stal 14HNMBCu i jej złącza spawane wykazują wysoką



odporność na niszczenie wodorowe przy stałym obciążeniu zarówno przy potencjale obwodu otwartego, jak i przy polaryzacji katodowej.

Obciążenie poniżej krytycznej wartości 0,96 nie powodowało pęknięcia materiału rodzimego i złączy spawanych przy potencjale obwodu otwartego nawet po czasie obciążenia 400÷500 godzin (wydłużenie próby przeprowadzono dla wybranych próbek).

Tabela 2. Ocena podatności na opóźnione pęknięcie wodorowe złączy spawanych łukiem krytym stali 14HNMBCu

| Gęstość prądu katodowego<br>mA/cm <sup>2</sup> | Zerwanie próbek z karbem przy obciążeniu F/F <sub>m</sub> [%] |      |      |      |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------|------|------|
|                                                | 0,84                                                          | 0,88 | 0,92 | 0,96 |
| 0                                              | -                                                             | -    | -    | +    |
| 0,1                                            | -                                                             | -    | -    | +    |
| 1                                              | -                                                             | -    | +    | +    |
| 10                                             | -                                                             | -    | +    | +    |

+ oznacza, że próbka została zerwana w czasie krótszym niż 200 godzin.

Pęknięcie próbek następowało przy obciążeniu odpowiadającym granicy plastyczności materiału rodzimego. Wyznaczony stosunek umownej granicy plastyczności do wytrzymałości na rozciąganie dla próbek gładkich w próbie SSRT wynosił ok. 0,97. Dla złączy spawanych stosunek ten był odpowiednio niższy i orientacyjnie mieścił się w zakresie 0,82÷0,94 dla złączy spawanych łukiem krytym.

Z porównania danych w tab. 1 i 2 wynika, że złącze spawane łukiem krytym ma wyższą odporność na opóźnione pęknięcie wodorowe niż materiał rodzimy.

## Podsumowanie

Badana stal 14HNMBCu w próbie SSRT wykazuje spadek własności plastycznych przy wzroście gęstości prądu katodowego – stopnia nawodorowania. Spadek właściwej energii zniszczenia wynosi do 45%, a przewężenia 60÷90%. Przy większych gęstościach prądu katodowego (10÷50 mA/cm<sup>2</sup>) obserwuje się zatrzymanie degradacji własności, co można tłumaczyć uzyskaniem stanu nasycenia materiału wodorem.

Złącza spawane wykazały większy spadek plastyczności niż materiał rodzimy, ale tylko dla gęstości prądu od 0,1 do 10 mA/cm<sup>2</sup>. Przy wyższych gęstościach prądu plastyczność złączy spawanych była równa lub lepsza niż dla materiału rodzimego.



Badana stal 14HNMBCu i jej złącza spawane są odporne na opóźnione pękanie wodorowe. Pękanie inicjowane jest przy wysokim poziomie obciążeń zbliżonym do siły odpowiadającej granicy plastyczności ( $0,88 \div 0,96$ ).

### Bibliografia

1. Ćwiek J.: Stale spawalne o wysokiej wytrzymałości. Przegląd Mechaniczny, 1996, nr 9, s. 9–15.
2. Birnbaum H.K.: Mechanisms of Hydrogen-Related Fracture of Metals. Proc. Int. Conf. „Environment-Induced Cracking of Metals”, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1988, s. 21–29.
3. Oriani R.A., Hirth J.P. and Smialowski M. [eds]: Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, Noyes Publ. Park, Ridge, USA, 1985.
4. Śmiałowski M.: Hydrogen in Steels. Pergamon Press, Oxford, 1962.
5. Timmins P. F.: Solutions to Hydrogen Attack in Steels. AMS Int. 1997.
6. PN-EN 10137-2:2000. Blacha gruba i blacha uniwersalna ze stali konstrukcyjnej o podwyższonej wytrzymałości w stanie ulepszonym cieplnie lub utwardzonym wydzieleniowo. Warunki dostawy stali ulepszonych cieplnie.
7. PN-66/C-06502. Zastępcza woda morska.
8. PN-EN ISO 7539-4:2000. Badanie korozji naprężeniowej. Przygotowanie i stosowanie próbek rozciąganych osiowo.
9. PN-EN ISO 7539-7:2000. Badanie korozji naprężeniowej. Próba odkształcania z małą prędkością.
10. PN-EN 2832:2001 Lotnictwo i kosmonautyka. Kruchość wodorowa stali. Badanie próbki z karbem.

Recenzent:

**Krzysztof ROSOCHOWICZ**

### Evaluation of hydrogen embrittlement risk in welds of high-strength steel for shipbuilding

#### Summary

Hydrogen degradation of high-strength steel and its welded joints has been evaluated under monotonically increasing, and constant load modes in sea-water. Tests were carried out in air, and sea-water at open circuit potential and under cathodic polarization. Relative values of: elongation, reduction in area, and fracture energy were chosen as measures of hydrogen degradation in slow strain rate tests (SSRT) on cylindrical smooth specimens.

Presence or lack of delayed failure of notched samples was chosen as measures of hydrogen degradation under constant load.

