



VETYTALOUS – TERÄKSEN VAATIMUKSET VETY-YMPÄRISTÖSSÄ
HYDROGEN ECONOMY – STEEL REQUIREMENTS IN HYDROGEN
ATMOSPHERE

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Konetekniikan kandidaatintyö

2022

Aino Syväniemi

Tarkastaja: DI Kalle Lipiäinen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Energiajärjestelmät

Konetekniikka

Aino Syväniemi

Vetytalous – teräksen vaatimukset vety-ympäristössä

Konetekniikan kandidaatintyö

2022

33 sivua, 5 kuvaa ja 2 taulukkoa

Tarkastaja: DI K.L.

Avainsanat: vetytalous, teräs, vetyhauraus, mekaaniset ominaisuudet

Vetytalouden käyttöönoton kannalta on tärkeää tutkia vedyn vaikutusta teräksen mekaaniisiin ominaisuuksiin. Vety voi haurastuttaa terästä, mikä on erityisesti ongelmallista vedyn kuljetukselle ja säilönnälle. Tässä työssä selvitetään, miksi vety haurastuttaa terästä ja miten vetyhaurastuminen tapahtuu. Käydään eri teräksiä läpi, jotta saadaan monipuolinen näkemys vedyn vaikutuksesta teräkseen. Jos vety-ympäristöön sopivia teräksiä löytyy, käydään läpi niiden vetyhaurastumista estävät ominaisuudet. Selvitetään myös, kuinka nämä ominaisuudet saadaan valmistettua. Työ toteutetaan kirjallisuuskatsauksena, jossa käytettyjen lähteiden luotettavuus sekä ajankohtaisuus on varmistettu.

Teräksen mikrorakenne vaikuttaa erittäin paljon siihen, kuinka vety vaikuttaa teräkseen. Teräkset, jotka ovat rakenteeltaan tilakeskeisiä, ovat alttiimpia vetyhaurastumiselle kuin esimerkiksi rakenteeltaan pintakeskeiset teräkset. Erityisen altis vetyhaurastumiselle on martensiittinen teräs. Vety kuitenkin haurastuttaa kaikkia teräksiä ja heikentää niiden mekaanisia ominaisuuksia, kuten lujuutta, kovuutta ja sitkeyttä. Kaikkien tässä työssä käsiteltyjen terästen plastisuus heikentyi huomattavasti vetyaltistumisen jälkeen. Teräksissä oli nähtävissä murtumapinnan muuttuminen sitkeästä hauraaksi lohkomurtumaksi ja näennäiseksi lohkomurtumaksi. Yleisin haurastumismekanismi oli vedyn edistämä lokaaliplastisuus (HELP) ja toiseksi yleisin oli vedyn edistämä epäkoheesio (HEDE). Vetyhaurastumista voidaan ehkäistä muun muassa lämpökäsittämällä terästä ja lisäämällä siihen karbideja. Vetyhaurastuminen on monimutkainen tapahtuma, jota täytyy vielä tutkia. Vain näin voidaan kehittää entistä paremmin vety-ympäristöön soveltuvia teräksiä.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

School of Energy Systems

Mechanical Engineering

Aino Syväniemi

Hydrogen economy – Steel requirements in hydrogen atmosphere

Bachelor's thesis

2022

33 pages, 5 figures and 2 tables

Examiner: MSc K.L.

Keywords: hydrogen economy, steel, hydrogen embrittlement, mechanical properties

It is important for hydrogen economy to research hydrogen's effect on steel. Hydrogen can embrittle steel's mechanical properties which makes transporting and storing hydrogen a problem. In this thesis, it is considered why hydrogen embrittlement happens to steel and how the embrittlement mechanism works. Multiple different steels are examined to get versatile understanding of hydrogen embrittlement. If a steel has properties that help fight embrittlement, those properties are studied, and their production methods are observed. This thesis is a literary review which uses reliable and diverse sources.

The microstructure of a steel has a great impact on how hydrogen affects it. Steels that have a body centered lattice are more susceptible to hydrogen embrittlement than steels with a face centered lattice. Especially vulnerable to embrittlement is martensitic steel. Even if some steels are more susceptible than others, they all suffer from hydrogen embrittlement. Their mechanical properties, such as strength, hardness, and toughness, are weakened due to hydrogen. Every steel's strain, that was examined in this thesis, reduced considerably due to hydrogen exposure. The fracture surfaces of the steels turned from a ductile fracture to a cleavage or quasi-cleavage fracture. The most common embrittlement mechanism was hydrogen enhanced localized plasticity (HELP) and the second most common was hydrogen enhanced decohesion (HEDE). Hydrogen embrittlement can be prevented by heat treating the steel and adding carbides into it. Hydrogen embrittlement is a complex process that requires more research. It is only then that manufacturing of steels suitable for a hydrogen atmosphere can occur.

LYHENNELUETTELO

Lyhenteet

SJR	SCImago Journal Rank (SCImago tieteellisen aikakauslehden arvo)
SNIP	Source Normalized Impact per Paper (Normalisoitu lähdevaikutavuus per paperi)
HELP	Hydrogen enhanced localized plasticity (vedyn edistämä lokaaliplastisuus)
HEDE	Hydrogen enhanced decohesion (vedyn edistämä epäkoheesio)
HPT	Hydrogen pressure theory (vety-paineteoria)
Q&P	Quenching and partitioning (sammutus ja ositus)
Q&T	Quenching and tempering (nuorutus)
Q&P&T	Quenching, partitioning, and tempering (sammutus, ositus ja päästö)
TWIP	twinning-induced plasticity steel (kaksostumisen tuottama plastinen teräs)

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Lyhenneluettelo

1	Johdanto.....	6
2	Teoria.....	8
2.1	Tutkimusmenetelmät.....	8
2.2	Vetytalous	9
2.3	Vety, hiilivety ja vetyhauraus	10
2.4	Teräsmateriaalit.....	11
3	Tulokset	14
3.1	Haurastumismekanismit.....	16
3.2	Vedyn vaikutus teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin	18
4	Tulosten analyysi.....	22
4.1	Tutkimuksen objektiivisuus, reliabiliteetti ja validiteetti.....	22
4.2	Pohdinta ja keskeiset johtopäätökset.....	23
4.3	Jatkotutkimusaiheet.....	27
5	Yhteenveto.....	29
	Lähteet	31

1 Johdanto

Suomen hallitus on asettunut tavoitteeksi, että Suomi on hiilineutraali vuoteen 2035 mennessä. Suomi pyrkii myös olemaan maailman ensimmäinen fossiilivapaa hyvinvointiyhteiskunta. (Valtioneuvosto.) Suomen tavoitteet ovat mahtipontiset, ja Valtioneuvosto mainitsee keinoissa muun muassa yhteiskunnan sähköistymisen ja uusiutuvan sähköntuotannon lisäämisen. Verrattuna muihin Euroopan maihin, kuten Saksaan, Suomi on kuitenkin jäljessä vetytalouden kanssa. Saksan liittovaltion talous- ja ilmastotoimien ministeriö BMWK (2022) mainitsee tammikuun lehdistötiedotteessa, että maan vetystrategiana on edistää vetyteknologian käyttöä ja kaksinkertaistaa päästöttömän vedyn tuottaminen. Suomella ei ole valtiona vastaavanlaisia tavoitteita.

Vetytaloutta pidetään mahdollisena ilmastonmuutoksen hidastajana, ellei jopa pysäyttäjänä. Vetytaloudessa perinteiset fossiiliset polttoaineet korvataan vedyllä laajassa mittakaavassa. Vedyn tuottaminen ja käyttäminen ovat lähes päästöttömiä toimenpiteitä, jos tuotannossa käytetään uusiutuvaa energiaa (Pahwa ja Pahwa 2014, VI). Vetytalouden käyttöönottoa kuitenkin hidastaa vedyn vaikutus teräksen ominaisuuksiin. Terästä käytetään muun muassa vedyn varastoisemisessa ja kuljetuksessa. (Pahwa ja Pahwa 2014, 92.) Sopivien teräksen löytäminen vety-ympäristöön on erittäin oleellista, sillä suurten vetymäärien vapautuminen ilmakehään voi jopa edistää ilmastonmuutosta (Rigas ja Amyotte 2013, 917). Vetytaloudessa käytettävän vedyn määrä on varmasti iso, jolloin vetyvuotojen mahdollisuus on suuri.

Yleisesti vetytaloudesta löytyy hyvin edenneitä suunnitelmia (Dawood, Anda ja Shafiullah 2020, 3851), mutta vedyn varastointi ja kuljetus kaipaavat vielä lisätutkimuksia. Kokoaikainen altistuminen vedylle aiheuttaa metalleissa vetyhaurautta (Pahwa ja Pahwa 2014, 92). Nykyisistä luokitelluista teräksistä ei tiedetä, mitkä ovat parhaita vaihtoehtoja vety-ympäristöön. Tämän työn tavoitteena on selvittää vedyn vaikutusta teräksen ominaisuuksiin, sekä sitä, kuinka teräs pärjää vety-ympäristössä. Tutkimuksen avulla yritetään löytää parhaat vaihtoehtoisen teräkset olemassa olevista nykyisistä teräksistä. Keskeisenä kysymyksenä on siis vedyn diffuusio teräkseen. Mistä johtuu, että vety haurastuttaa terästä? Mihin muihin

ominaisuuksiin kuin lujuuteen vety vaikuttaa? Miten vety-ympäristöön soveltuvan teräksen ominaisuudet on saatu aikaan? Miten teräs pärjää vety-ympäristössä?

Työ toteutetaan kirjallisuuskatsauksena, jonka avulla etsitään vastaukset edellä esitettyihin kysymyksiin. Kirjallisuuskatsauksen teoriaosuudessa käydään läpi vety-ympäristön vaikutusta teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin ja miten teräs pärjää kyseisessä ympäristössä. Pääpaino on olemassa olevissa, luokitelluissa teräksissä. Vety-ympäristöön soveltuvien terästen selvittämisen jälkeen perehdytään vielä tarkemmin niiden ominaisuuksiin, ja miten nämä ominaisuudet on saatu aikaan.

2 Teoria

Tässä kappaleessa käydään läpi tutkimuksen menetelmät vaiheittain sekä avataan tutkimukselle oleellista teoriaa. Vetytalous, sen ajankohtaisuus, taustat ja tavoitteet selvitetään myös lyhyesti. Vedystä ja teräksestä kerrotaan yleisesti aineina sekä käydään läpi vedyn vaikutuksia teräsmateriaaleihin.

2.1 Tutkimusmenetelmät

Koska työ toteutetaan kirjallisuuskatsauksena, keskitytään työssä laadukkaiden lähteiden käyttöön tiedon analysoinnissa. Tiedonhakuun käytetään LUT yliopiston tiedekirjaston Primo-aineistotietokantaa ja Scopus-tietokantaa.

Hakusanoina käytetään englanninkielisiä sanoja steel, hydrogen, hydrogen economy, embrittlement, mechanical ja properties. Tietoa haetaan englanniksi laadun parantamiseksi, ja koska suomeksi ei löydy tarpeeksi tietoa. Hakuyhdistelminä käytetään

- steel* AND hydrogen AND embrittlement
- steel* AND hydrogen AND embrittlement AND “mechanical properties”
- steel* AND hydrogen AND embrittlement AND “mechanical proper*”
- “hydrogen economy”

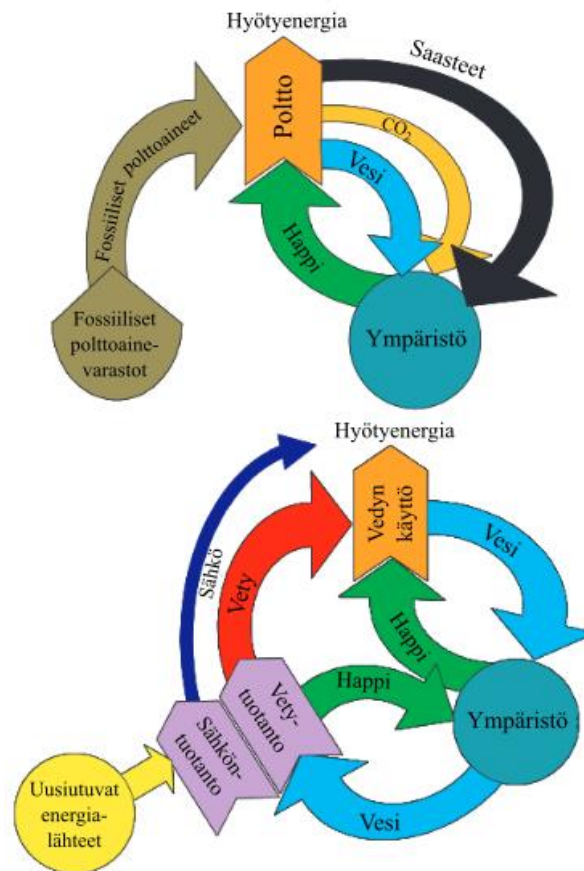
Hakua rajoitetaan etsimällä vertaisarvioituja aikakausilehtiä, ja niiden julkaisuja, vuosilta 2012–2022. Rajoittamalla julkaisuvuotia kymmeneen vuoteen ja sen alle varmistetaan, että saadut julkaisut ovat edelleen ajankohtaisia ja tieto luotettavaa. Perustiedon kohdalla, jonka oletetaan säilyneen muuttumattomana, vanhemmatkin lähteet kelpaavat, mutta silloin tietoa tulee verrata tarpeen mukaan uudempiin julkaisuihin. Kirjat toimivat hyvinä lähteinä perustiedolle metalleista ja vedystä. Lähteinä käytetyt kirjat löytyvät LUT yliopiston tiedekirjastosta.

Kun sopiva artikkelilähde löytyy, tarkistetaan vielä sen luotettavuutta analysoimalla Scopus-tietokannan mittareita. SJR on lyhenne sanoista SCImago Journal Rank. Se on mittari, joka kertoo lehden arvokkuuden lähteenä (Elsevier, 2020a). Mitä korkeampi SJR-arvo lehdellä on, sitä arvokkaampi se on lähteenä. SJR-arvo mahdollistaa eri lähteiden vertailun keskenään riippumatta lähteen aihealueesta. Se huomioi, että kaikki käytetyt lähteet eivät ole samanarvoisia. (Elsevier, 2020a.) Toisena mittarina Scopusuksessa toimii SNIP, Source Normalized Impact per Paper, joka kertoo lähteen yhteydestä riippuvan vaikuttavuuden. Se on lähteen keskimääräisen viittausmäärän suhde lähteen viittauspotentiaaliin aihealueellansa. SNIP ottaa siis huomioon lähteen aihealueen sekä muun muassa viittausvaikuttavuuden vanhenemisnopeuden. (Elsevier, 2020b.) Tässä työssä lähteiksi suositaan vertaisarvioituja tieteellisiä julkaisuja lehdistä, joiden SRJ ja SNIP ovat yli 1,5.

2.2 Vetytalous

Vety on tärkeässä roolissa ilmastonmuutoksen torjunnassa. Tieteellisessä julkaisussaan Cader, Koneczna ja Olczak (2021) mainitsevat, kuinka yli 30 maalla on olemassa vetyyn liittyviä suunnitelmia. Useat kehittyneet maat olivat tehneet suunnitelmia päästäkseen kohti vetytaloutta jo vuonna 2008 (Barbir 2009, 309).

Vedyn todellinen potentiaali fossiilisten polttoaineiden korvaajana tapahtuu vain, jos vetyä saadaan tuotettua uusiutuvalla energialla (Barbir 2009, 310). Tämä on vetytalouden perusta. Barbir (2009, 309) väittää, että vetytalouteen ja vetyyn kohdistuva kritiikki tulee väärinkäsityksistä. Vedyn palamisreaktio ei tuota hiilidioksidipäästöjä, ja sen polttaminen voidaan välttää muuttamalla sitä energiaksi sähkökemiallisesti esimerkiksi polttokennoissa (Barbir 2009, 309). Nämä ovat erinomaisia ominaisuuksia, mutta yksittäisessä käytössä ne eivät auta, kuten monesti kritisoidaan. Vetytalous toimii vain, jos se otetaan mahdollisimman laajassa mittakaavassa käyttöön, niin globaalisti kuin lokaalisti. Vetytalouden ja fossiilisiin polttoaineisiin perustuvan talouden kierrot esitellään kuvassa 1. Kuvan tekstit on käännetty englannista suomeksi tätä työtä varten.



Kuva 1. Fossiilisia polttoaineita käyttävän talouden kierto ja vetytalouden kierto (Barbir 2009, 309).

Vetytalouden käyttöönotto ei ole kuitenkaan niin helppoa. Vielä nykyään vedyn tuottamiseen käytetään fossiilisia polttoaineita (Barbir 2009, 309; Cader ym. 2021, 4829). Tilannetta voidaan parantaa investoimalla uusiutuvaan energiaan sekä vetyyn erikoistuneeseen tutkimus- ja kehitystyöhön, mitkä vahvistavat vedyntuotannon mahdollisuuksia (Cader ym. 2021, 4829). Yksi näistä mahdollisista tutkimus- ja kehityskohteista on teräs vety-ympäristössä.

2.3 Vety, hiilivety ja vetyhauraus

Vety on alkuaine, jota merkitään kemiallisella merkillä H. Se on ominaisuuksiltaan hajuton, väritön ja mauton kaasu. (Pahwa ja Pahwa 2014, 89.) Sellaisenaan vety ei ole myrkyllistä tai

haitallista metallille korroosion muodossa, mutta kokoaikaisessa altistumisessa, erityisesti oikealaisten olosuhteiden kanssa, se aiheuttaa metalleille vetyhaurautta (Pahwa ja Pahwa 2014, 89, 92; Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 423).

Vetyhaurastuminen tapahtuu, kun vetyioni tunkeutuu metalliin tai jo metallissa olemassa oleva vety muodostaa esimerkiksi vetymolekyylin H_2 . Koska vain atomitilassa oleva vety voi liikkua metallihilassa, vetymolekyylit aiheuttavat painetta metallin sisällä, mikä laajentaa molekyylin valtaamaa tilaa ja näin alentaa metallin lujuutta. Heikentynyt lujuus altistaa metallin haurasmurtumalle. (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 189.)

Toinen yhdiste, jonka vetyioni voi muodostaa metallissa on metaani CH_4 (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 189). Metaani on yksinkertaisin orgaaninen yhdiste ja hiilivety. Hiilivedyiksi kutsutaan orgaanisia yhdisteitä, joissa on vain kahta alkuainetta, hiiltä ja vetyä. (Morrison ja Boyd 1992, 39.) Korroosiokäsikirjassa (2008, 190–191) ohjeistetaan pitämään hitsattavat pinnat puhtaina rasvoista, sillä ne sisältävät hiilivetyjä, jotka pääsevät liukenemaan sulan metallin sisälle erittäin helposti.

2.4 Teräsmateriaalit

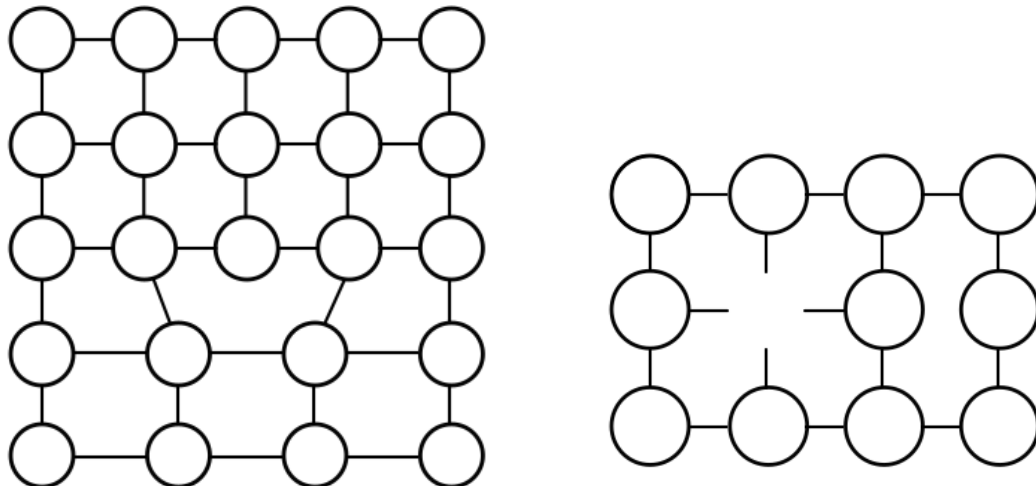
Materiaalit, joiden atomikokonaisuudesta rautapitoisuus on vähintään puolet ja hiilipitoisuus on 0,03–2 prosenttia luokitellaan teräksiksi (Koivisto ym. 2004, 76). Tässä työssä fokus on konstruktiomateriaaleissa, painotus teräksissä, joita voidaan käyttää toimivan infrastruktuurin rakentamisessa. Koivisto ym. (2004, 134) luettelevat rakenneteräksiä yhdistäviksi ominaisuuksiksi muun muassa alhaisen hiilipitoisuuden, 0,2–0,8 prosenttia, sekä seostamattomuuden tai niukan seostuksen.

Ruostumattomissa teräksissä on kromia vähintään 10,5 prosenttia. Ruostumattomat teräkset luotellaan runsasseosteisiksi rakenneteräksiksi, joiden seosaineiden määrän rajana pidetään viittä prosenttia (Koivisto ym. 2004, 129). Ruostumattomat teräkset jaetaan neljään

ryhmään: ferriittisiin, austeniittisiin, austeniittis-ferriittisiin ja martensiittisiin. (Koivisto ym. 2004, 144.)

Metallin hilarakenne kertoo, kuinka metallin muodostavat atomit ovat järjestäytyneet kolmiulotteisesti (Koivisto ym. 2004, 39). Esimerkiksi austeniitti on myös raudassa nähtävä hilan pintakeskeinen muoto, joka on luonteeltaan sitkeää. Hilarakenne vaikuttaa metallin mekaanisiin ominaisuuksiin. (Koivisto ym. 2004, 51–52, 89.) Koivisto ym. (2004, 39) kertovat rakenneterästen tärkeimmiksi mekaanisiksi ominaisuuksiksi myötölujuuden, murtolujuuden, murtovenymän ja iskusitkeyden.

Vaikka hilarakenne ajatellaan erittäin säännölliseksi, siitä löytyy yleensä normaalista eroavia kohtia eli hilavikoja. Niistä kiinnostavimmat ovat vakanssit ja dislokaatiot. Vakanssi tarkoittaa tyhjää atomin paikkaa hilassa ja dislokaatio puutteellista atomitasoa. (Koivisto ym. 2004, 52–53.) Kuvassa 2 nähdään miltä dislokaatio ja vakanssi näyttävät hilarakenteessa.



Kuva 2. Dislokaatio ja vakanssi.

Vakanssit edesauttavat atomien diffuusiota metallissa (Koivisto ym. 2004, 53). Vety pystyy diffusoitumaan teräkseen vakanssien, dislokaatioiden tai teräksessä vallitsevan hilarakenteen ansiosta.

Metallin tiedetään olevan kiteinen jähmeässä muodossa. Näitä kiteitä kutsutaan myös rakeiksi, joiden välissä on niitä yhdistävät raerajat. Raerajoihin vaikuttaa rakeiden koko. Rae-kokoa muokkaamalla voidaan vaikuttaa metallin ominaisuuksiin, kuten sitkeyteen ja lujuuteen. (Koivisto ym. 2004, 39, 289.) Koska hilaviat vaikuttavat vahvasti vetyhaurastumiseen, myös raekoon ja raerajojen voidaan olettaa vaikuttavan asiaan. Vetyhaurastumismekanismeja ja niihin vaikuttavia asioista käydään Tulokset-osiossa tarkemmin läpi.

3 Tulokset

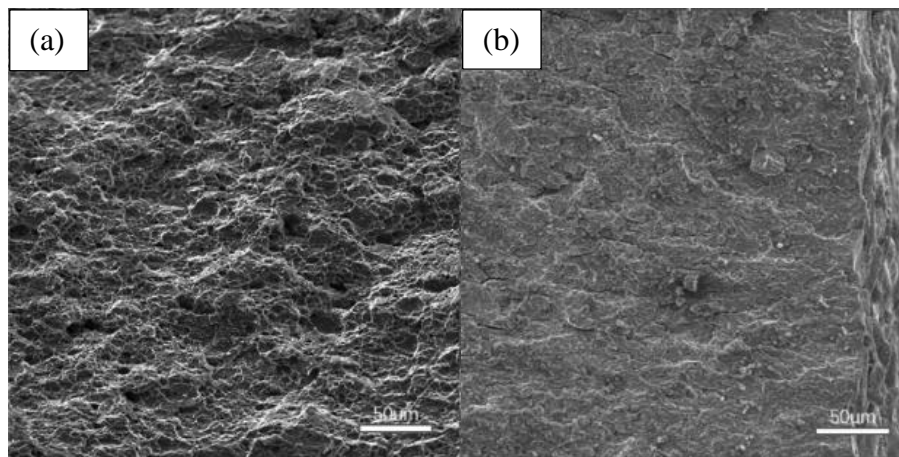
Vety vaikuttaa teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin. Vedyn diffuusioon teräkseen vaikuttaa taas useita tekijöitä aina ympäristöstä teräksen hilarakenteeseen asti. Tiedeyhteisöllä ei kuitenkaan ole vielä yhtenäistä mielipidettä vedyn tarkasta vaikutusmekanismista haurastumisessa. Tässä kappaleessa käydään läpi yleisimmät murtumat, haurastumismekanismit ja näihin kahteen vaikuttavat tekijät.

Lohkomurtuma on tyypillinen haurasmurtuma rakenneteräksille. Siinä murtuma voi edetä pitkin metallin raerajoja. Raekoolla on tärkeä merkitys lohkomurtumassa. Mitä isompi raekoko, sitä helpommin murtuma etenee. (Koivisto ym. 2004, 41–42.) Iso raekoko tarkoittaa myös vähemmän pinta-alaa raerajoilla, joka aiheuttaa suurempia menetyksiä muun muassa sitkeydessä (Shin ym. 2019, 510). Shin ym. (2019, 511) huomasivat, että pienempi raekoko tuotti sitkeän murtuma-alueen koepalassa sekä paremman vetyhaurastumisen sietokyvyn. Koivisto ym. (2004, 42) kertovat, kuinka epäpuhtaudet, jotka päätyvät raerajoille, toimivat raerajamurtuman syynä, sillä ne heikentävät raerajoja ja niiden koheesiota. Lohkomurtuma voi myös edetä kulkemalla rakeiden läpi (Koivisto ym. 2004, 41). Mohtadi-Bonab, Mosaoumi ja Szpunar (2021, 107533) havaitsivat API X60- ja API X60SS-teräksien kanssa, että murtuma etenee erityisesti kovien rakeiden läpi, kun niissä on suuria määriä dislokaatioita ja sisäistä energiaa. Shin ym. (2019, 514) huomasivat martensiitissa lokaaleja rakeiden läpi kulkevia säröjä.

Raerajamurtuma on tyypillistä martensiittiselle teräkselle. Martensiittinen teräs on runsashiilistä ferriittiä, joka on ominaisuuksiltaan kovaa sen runsaan hiilimäärän takia. Hilaltaan se on tetragoninen ja tilakeskeinen. Martensiittia saadaan luotua austeniitista. (Koivisto ym. 2004, 93.) Martensiitissa lohkomurtuma lähtee liikkeelle aikaisemmasta austeniittisestä raerajasta (Nagao ym. 2012, 5189; Shin ym. 2019, 511). Sälemartensiitissa lohkomurtuma alkaa aikaisempien austeniittisten raerajojen lisäksi sälerajoilta (Nagao ym. 2012, 5189). Koska martensiittinen rakenne on altis vetyhaurastumiselle, todennäköisyys halkeaman

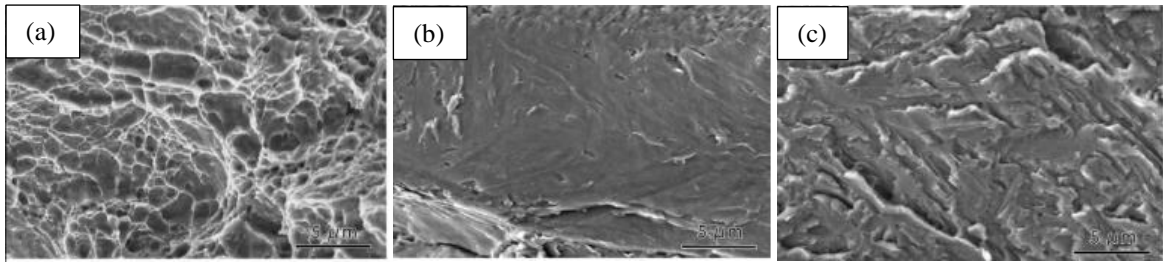
alkamiselle siitä on suuri. Vety saa siis martensiitin usein ensimmäisenä halkeamaan (Wang ym. 2022, 142498; Zhu ym. 2014, 13039).

Toinen martensiittisessä rakenteessa havaittu tyypillinen murtuma vetyaltistumisen jälkeen on näennäinen lohkomurtuma (kuva 4 (c)) (engl. quasi-cleavage fracture) (Shin ym. 2019, 511; Nagao ym. 2012, 5186). Nimen perusteella voisi kuvitella näennäisen lohkomurtuman tapahtuvan samalla tavalla kuin lohkomurtuman, mutta termi ei kuvaa tarpeeksi hyvin todellista murtumisprosessia (Nagao ym. 2012, 5189; Merson ym. 2016, 35). Näennäinen lohkomurtuma -termi kuvaakin paremmin murtumapinnan ulkonäköä (Merson ym. 2016, 35). Verrattuna oikeaan lohkomurtumaan, näennäisen lohkomurtuman murtopinta on huomattavasti tasaisempi (Merson ym. 2016, 41). Koska murtumaprosessista ei ole tarkkaa yhteistä näkemystä, näennäiseksi lohkomurtumaksi lasketaan erityyppisiä lohkomurtumapintoja (Merson ym. 2016, 35). Kuvassa 3 nähdään ero teräksen murtumapinnassa ennen vedylle altistumista (a), ja sen jälkeen (b). Ilman vetyä kyseessä on perinteinen sitkeä murtuma, jossa on nähtävissä koloja ja vetyaltistumisen jälkeen näennäinen lohkomurtuma (Zhou ym. 2019, 22550).



Kuva 3. X80-teräksen murtopinta (a) ilman vetyä, (b) sisäisen ja ulkoisen vedyn kanssa (Zhou ym. 2019, 22551).

Kuvassa 4 on sälemartensiitin murtumapinnat. X80-teräksen ja sälemartensiitin näennäisen lohkomurtuman kanssa nähdään samanlaisia ”palkeenkieliä”. Liuskojen reunat ovat nähtävissä martensiitissa helpommin lähikuvan avulla.



Kuva 4. Sälemartensiitin murtopinta. (a) sitkeä mikrovoidien aiheuttama murtuma ei vedylle altistettuna, (b) ”tasainen” (engl. flat) pinta vetyaltistumisen jälkeen ja (c) näennäinen lohkomurtuma vedyn jälkeen. (Nagao ym. 2012, 5186.)

3.1 Haurastumismekanismit

Yleisimmin hyväksytyt vedyn aiheuttamat haurastumismekanismit metalleille ovat vedyn edistämä epäkoheesio (HEDE), vety-paineteoria (HPT) ja vedyn edistämä lokaaliplastisuus eli HELP.

Vety-paineteoriassa vetyatomi tunkeutuessa teräkseen, se aiheuttaa hiilikatoa muodostamalla teräksessä olevan sementiitin hiilen kanssa metaanikaasua CH_4 , joka haurastuttaa terästä. Kaasun aiheuttama paine ja hiilikato metallissa heikentävät sen mekaanisia ominaisuuksia. Metaanikaasu kuitenkin tarvitsee muodostuakseen korkean lämpötilan, joka on yli $220\text{ }^\circ\text{C}$. (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 191.) Vetyhaurastumiseen vaikuttaa siis lämpötila ja paine.

Kuten kappaleessa 2.4 mainittiin, hilaviat vaikuttavat vetyhaurastumiseen vahvasti, sillä ne muun muassa sitovat hyvin vetyä (Wang ym. 2022, 142491). Hilavioista tärkeimpiä ovat vakanssit, dislokaatiot ja mikrovoidit. Mikrovoidit kuuluvat sitkeän murtuman muodostumiseen, esimerkiksi 430 ferriittisen ruostumattoman teräksen murtuma on sitkeä mikrovoidien yhtymä ennen vedylle altistamista (Wang ym. 2022, 142500). Voidit voivat kuitenkin auttaa myös vetydiffuusion jälkeen murtuman etenemisessä, kun vetyä kertyy esimerkiksi aikaisemmin mainituille austeniitin raerajoille (Shin ym, 2019, 514). Vakanssien tiedetään edistävän diffuusiota metallihilassa, ja niitä löytyy rakeiden sisältä ja raerajoilta. Ne voivat myös

liikkua metallihilassa. (Koivisto ym. 2004, 53.) Voidaan siis päätellä, että vakanssit edistävät myös vedyn diffuusiota hilan läpi raerajoille. Vety itsessään voi myös lisätä hilavikojen määrää metallissa, lämpötilan ja muodonmuutosnopeuden (engl. strain rate) vaikuttaessa kuitenkin tähän ilmiöön (Doshida ja Takai 2014, 106). Lämpökäsittelmällä teräs 200 °C vedyn aiheuttamien vakanssien ja vakanssikertymien määrä pienenee teräksessä. Myös dislokaatioiden määrä pienenee, kun lämpökäsittelyn lämpötila nousee yli 400 °C. (Doshida ja Takai 2014, 103–104.) X80- teräksessä lämpökäsittely 200 °C aiheuttaa välisija-atomien, kuten hiili ja typpi, liikkumisen dislokaatioihin, jolloin ne muuttuvat liikkumattomiksi. Tämä auttaa erityisesti sisäisen vedyn aiheuttamaan haurastumiseen. (Zhou ym. 2019, 22555, 22557.)

Dislokaatiot ovat erityisen mielenkiinnonkohteena vetyhaurastumista tutkittaessa. Verrattuna hiladiffuusioon, dislokaatiot kykenevät kuljettamaan vetyä isommissa konsentraatioissa ja pidemmälle särön kärkeen. Kuljetettu konsentraatio voi olla jopa kolme kertaa niin suuri kuin hiladiffuusion kuljettaman vetykonsentraatio. Vedyn kuljetukseen vaikuttaa myös HELP, sillä se edesauttaa dislokaatioaktiivisuutta hilassa. (Dadfarnia ym. 2015, 524.) Vedyn aktiivinen rooli muodonmuutoksessa toimii edellytyksenä HELP-mekanisille. Tarvitaan tarpeeksi suuria lokaaleja vetykonsentraatioita, jotka johtavat hauraaseen murtumaan. (Martin ym. 2019, 735.) Song ja Curtin (2014, 62, 67) mukaan kaksi useimmiten ehdotettua toimintamekanismia HELP:lle eivät toimi. Ensimmäinen mekanismi on, että vety lisää dislokaatioiden liikkuvuutta ja toinen on, että vety vähentää dislokaatioiden välistä vuorovaikutusta, joka edesauttaisi siirrosliukuman tapahtumista. He ehdottavatkin HELP:lle vielä tuntematonta dislokaatiokiinnitysmekanismia. Martin ym. (2019, 747) ovat kuitenkin sitä mieltä, että HELP kuvaa parhaiten haurasmurtumaa sen eri muotoineen. He käyvät läpi kirjallisuuskatsauksessaan useita rakennemateriaaleja, teräksestä nikkeliin. Kaksostetussa teräksessä HELP aiheuttaa dislokaatioiden kertymistä kaksostumisrajalle sekä raerajamurtumien syntymistä (Shin ym. 2019, 514). Tätä dislokaatioaktiivisuutta on nähtävissä myös sälemartensiitista tehdyissä koekappaleissa halkeamapinnan alapuolella (Nagao ym. 2012, 5187). Näiden perusteella Martinin ym. (2019, 747) ehdottama eräänlainen dislokaatioaktiivisuuden aiheuttama kierre, jossa dislokaatioiden kuljettama vety vaikuttaa dislokaatioiden toimintaan, mikä edistää vedyn kuljettamista, olisi mahdollinen vaihtoehto.

HEDE nimensä mukaisesti tarkoittaa vedyn vähentämää koheesiota rae- ja faasirajoilla. Kuten lohkomurtuman kanssa käytiin läpi, yksi syy raerajamurtumille on raerajojen koheesion heikkeneminen. HEDE siis vähentää materiaalin sitkeyttä ja saa aikaan lohkomurtuman (Wang ym. 2022, 142500). HELP vaikuttaa koheesioon suurien vetykonsentraatioiden avulla sekä edistää murtumista muuttamalla lokaalia jännitystilaa (Martin ym. 2019, 747). Tästä voidaan päätellä, että HEDE ja HELP tuottavat samanlaisia tuloksia metallissa. Yhdessä esimerkiksi sopii Mn TRIP teräs, jonka kylmävalssatun koepalan murtumapinnassa oli kahdenlaisia kuoppia: tyhjiä ja rakeita sisältäviä (Han, Nam ja Lee 2016, 9–10). Molempien kuoppien tapauksessa kyseessä oli raerajamurtuma. Rakeita sisältävät kuopat syntyivät HEDE:in johdosta aikaisemmillä austeniittisilla raerajoilla, kun taas tyhjtä kuopat olivat HELP-mekanismien tuotosta ferriittisten rakeiden kohdalla. (Han ym. 2016, 9–10.)

3.2 Vedyn vaikutus teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin

Vetytalouden käyttöönoton kannalta on olennaista, että vedyn säilöntä ja kuljetus saataisiin ratkaistua vetyhaurastumisen osalta. X-teräkset, kuten X70 ja X80, ovat käytössä usein putkien materiaalina esimerkiksi maakaasun kuljetuksessa (Zhou ym. 2019, 22547; Haq ym. 2013, 2544). Muodonmuutosnopeus vaikuttaa vetyhaurastumiseen. Teräksen vetyhaurastumisherkkyys laskee, kun muodonmuutosnopeus kasvaa (Zhou ym. 2019, 22557; Álvarez ym. 2019, 15638). Haurastumisherkkyys on erittäin alhainen pelkkää sisäistä vetyä sisältävälle X80-teräkselle korkeassa muodonmuutosnopeudessa. Yksi syy tälle on, että vedyllä ei ole tarpeeksi aikaa sitoutua dislokaatioihin. (Zhou ym. 2019, 22550, 22557.) Muodonmuutosnopeus ei vaikuta pelkästään haurastumisherkyyteen, vaan myös halkeamatyyppiin. Jos API X60- ja X60SS-teräksiin vaikutti alhainen muodonmuutosnopeus, teräksien halkeamilla oli enemmän aikaa ydintyä ja edetä hilavirheitä pitkin (Mohtadi-Bonab ym. 2021, 105733).

Käsitellyissä teräksissä on eroja vetyhaurastumisherkyyden suhteen. Esimerkiksi sammu-
tettu ja osioitu eli Q&P (engl. quenching and partitioning) teräs on herkempi vetyhaurastu-
miselle kuin Q&T eli nuorrutettu teräs (Zhu ym. 2014, 13032). Vety vaikuttaa huomattavasti
Q&P teräksen sitkeyteen, minkä takia murtumapinta muuttuu sitkeistä mikrovoidikertymistä
yhdistelmäksi lohkomurtuma- ja näennäisiä lohkomurtuma-alueita. Vaikuttavana

mekanismina toimii HELP. (Zhu ym. 2014, 13037–13038.) Yksi tapa parantaa tällä lailla käsitellyn erittäin vahvan teräksen kestävyyttä vetyhaurastumista vastaan on päästää teräs matalassa lämpötilassa, ja päästön aikana lisätä teräksen matriisiin ϵ -karbideja. Karbidit sitovat hyvin vetyä, mikä vähentää vedyn aiheuttamia halkeamia. Karbidien tuottama apu muuttuu tehottomaksi, kun sidotun vedyn määrä kasvaa tarpeeksi paljon. (Zhu ym. 2015, 21, 23–24.)

Myös Wang ym. (2022, 142498) toteavat karbidien vähentävän vetyhaurastumisherkkyttä. Karkaistu 430 ferriittinen ruostumaton teräs koostuu ferriitistä, sälemartensiitista ja raerajakarbideista. Tässäkin tapauksessa karbidit auttavat kuitenkin vain tiettyyn pisteeseen saakka. Mitä korkeammaksi karkaisulämpötila nousee, sitä enemmän karbideja katoaa teräksestä. Lämpötilassa 1060 °C lähes kaikki karbidit katosivat. Martensiitin ja ferriitin ($\gamma+\alpha$) aluilla plastisuus heikentyi lähes 80 prosenttia vedylle altistumisen jälkeen. Juuri näillä aluilla karbidien häviäminen lisäsi voimakkaasti vetyhaurastumisherkkyttä. (Wang ym. 2022, 142493, 142495, 142500.)

Lähes kaikki lähteet raportoivat koekappaleidensa lujuuden huomattavasta heikkenemistä vedylle altistumisen jälkeen. Tämä on nähtävissä taulukossa 1, johon on koottuna eri terästen myötölujuudet ja venymät ennen vedylle altistumista ja sen jälkeen. Taulukkoon laitettiin niiden lähteiden teräkset, joiden venymät ja muodonmuutosnopeudet olivat kerrottu. X80-teräksen myötölujuuteen vety ei vaikuttanut, mutta muodonmuutosnopeudella oli vaikutusta. Ferriittisestä ruostumattomasta teräksestä taulukkoon valitaan alhaisimmassa ja korkeimmassa lämpötilassa lämpökäsittelyt tulokset. TRIP-teräksestä esitetään kuuma- ja kylmävalssatut arvot. Taulukon TWIP ja martensiittinen tarkoittavat monikerroksista terästä, jossa on vuorotellen martensiittista ja kaksostettua eli TWIP-terästä. Taulukossa TWIP meinaa koekappaletta, jossa ensimmäinen kerros on TWIP-terästä ja martensiitissa ensimmäinen kerros on martensiittista terästä (Shin ym. 2019, 509). Lujuuden ja venymän arvot ovat katsottuina kuvaajista, joten todelliset tarkat luvut voivat hieman poiketa taulukon luvuista.

Taulukko 1. Eri terästen myötölujuudet ja venymät ilman vedylle altistumista ja vetyaltistumisen kanssa. Alleviivatut arvot ovat vedylle altistuneita. Jos vety pienensi venymää yli puolella, vedyn vaikutus on iso. Vedyn haurastumismekanismi on myös kerrottuna.

Teräs	Myötölujuus (MPa)	Muodonmuutosnopeus (1/s)	Venymä (%)	Vedyn vaikutus	Mekanismi
X80	560	2×10^{-5}	18	suuri	HELP
	<u>560</u>	2×10^{-5}	<u>2,5</u>		
	<u>560</u>	2×10^{-4}	<u>4</u>	suuri	
AISI430 FFS 720 °C	400	$2,5 \times 10^{-4}$	22	pieni	HELP + HEDE
	<u>425</u>	$2,5 \times 10^{-4}$	<u>17,5</u>		
1060 °C	405	$2,5 \times 10^{-4}$	12	suuri	
	<u>405</u>	$2,5 \times 10^{-4}$	<u>2</u>		
Q&P 980	745	1×10^{-5}	20	suuri	HELP
	<u>722</u>	1×10^{-5}	<u>2,5</u>		
Q&P&T 980	-	1×10^{-5}	17,5	suuri	HELP
	-	1×10^{-5}	<u>3</u>		
Mn TRIP kuumavalssattu	637	1×10^{-4}	24	suuri	HEDE
	-	1×10^{-4}	<u>3</u>		
kylmävalssattu	864	1×10^{-4}	22	suuri	HELP + HEDE
	-	1×10^{-4}	<u>6</u>		
API X60	-	0,5 mm/min	29,5	suuri	HEDE
	-	0,5 mm/min	<u>11</u>		
API X60SS	-	0,5 mm/min	29	suuri	
	-	0,5 mm/min	<u>9</u>		
TWIP	960	1×10^{-3}	53	suuri	HEDE
	<u>800</u>	1×10^{-3}	<u>10</u>		
martensiittinen	1300	1×10^{-3}	40	suuri	HELP
	<u>1100</u>	1×10^{-3}	<u>16</u>		
S235JR	165	5×10^{-3}	47	pieni	HELP
	<u>150</u>	5×10^{-3}	<u>23,5</u>		

Taulukko esittelee kattavasti vedyn vaikutuksen eri terästen venymään. Venymiä ei pystytä vertaamaan toisiinsa erityisen hyvin johtuen vaihtelevista muodonmuutosnopeuksista, joten varmuudella ei voi sanoa mikä tämän listan teräksistä pärjäsikin parhaiten vety-ympäristössä. Teräkset jaetaan kuitenkin kahteen ryhmään vedyn vaikutuksen mukaan. Jos

vetyaltistuminen madaltaa teräksen venyvyyttä yli 50 prosenttiyksikköä, vedyn vaikutus on suuri. Muutoin vedyn vaikutus on pientä. Taulukon teräksistä vain kahdella vedyn vaikutus on pieni, 430 ruostumattomalla teräksellä sekä S235. Huomataan, että vähiten vedystä karsineet teräkset ovat vähiten lujia.

4 Tulosten analyysi

Tässä kappaleessa tarkastellaan saatujen tulosten paikkansapitävyyttä eri näkökulmista. Tuloksia pohditaan, ja niistä esitellään keskeisimmät johtopäätökset sekä käydään läpi mahdolliset jatkotutkimusaiheet.

4.1 Tutkimuksen objektiivisuus, reliabiliteetti ja validiteetti

Tämän tutkimuksen objektiivisuus on varmistettuna käyttämällä monipuolisesti lähteitä, jotka ovat eri maissa ja eri instituutioissa olevien ihmisten tekemiä. Lähteitä etsiessä ajankohtaisuus varmistettiin rajaamalla julkaisuvuotta sekä pidettiin mielessä mahdolliset mittarit, kuten SJR ja SNIP. Lähteiksi olisi voinut etsiä vielä laajemmin esimerkiksi konferenssipapereita. Myös koko tutkimuksen rajoittaminen yhteen teräsryhmään, kuten X-teräksiin, olisi voinut olla hyvä vaihtoehto. Näin olisi saatu helpommin keskenään vertailtavia tuloksia, joita olisi voinut paremmin yleistää sekä hyödyntää muissa tutkimuksissa. Tämä työ kuitenkin antaa hyvän yleiskuvan teräksen ja vedyn välisestä suhteesta vetyhaurastumisessa.

Objektiivisuuteen sitoutuu hyvin reliabiliteettiin. Se tarkoittaa työn luotettavuutta eli kuinka luotettavasti saadut tulokset on saatu aikaan. Tässä työssä se tarkoittaa muun muassa lähteiden laatua ja monipuolisuutta. Taulukossa 2 on lueteltuna työssä käytetyt lähteet sekä niiden SJR- ja SNIP-arvot. Lähteinä käytettävät artikkelit on julkaistu tieteellisissä lehdissä, joille Scopus-tietokanta on antanut SJR- ja SNIP-arvot.

Taulukko 2. Lähteiden vertailu

Lähde	SJR 2020 (>1,5)	SNIP 2020 (>1,5)
Acta Materialia	3,322	2,928
Energies	0,598	1,161
Energy	1,961	2,014
Engineering Failure Analysis	0,840	1,821
International Journal of Hydrogen Energy	1,212	1,335
Journal of the Mechanics and Physics of Solids	1,857	2,048
Materials Science & Engineering A	1,574	1,973
Scripta Materialia	2,027	1,814

Kaikki käytetyt lehdet eivät täytä molemmissa mittareissa haluttua 1,5 arvoa. Käytetyn lehden maine ei takaa, että siinä julkaistut artikkelit olisivat automaattisesti parempia kuin vähemmän tunnettujen lehtien. Se, että kaikki tässä työssä käytetyt artikkelit ovat kaikki vertaisarvioituja ja eivät ole yli 10 vuotta vanhoja, varmistaa työn luotettavuuden ja ajankohtaisuuden. Lähteinä käytetyt kirjat, Konetekniikan materiaalioppi ja Korroosiokäsikirja, ovat yli 10 vuotta vanhoja. Niiden ajatellaan olevan myös luotettavia, sillä haettu tieto esimerkiksi teräksen rakenteesta tai vedyn ominaisuuksista on pysynyt muuttumattomana.

Validiteetti eli pätevyys taas kertoo, kuinka hyvin käytetty mittaustapa mittaa haluttua asiaa. Kirjallisuuskatsaus on hyvä tapa kerätä tietoa halutusta aiheesta. Sen avulla saadaan selville ajankohtainen tieto ja mahdolliset puutteet, jotka tarvitsevat jatkotutkimusta. Yksi tapa mitata pätevyyttä on kysyä, että vastasivatko käytetyt lähteet tutkimuskysymyksiin. Tämän avulla voidaan mitata myös työn luotettavuutta. Tämä työ vastaa johdannossa esitettyihin tutkimuskysymyksiin, jotka käydään läpi kappaleessa 4.2.

4.2 Pohdinta ja keskeiset johtopäätökset

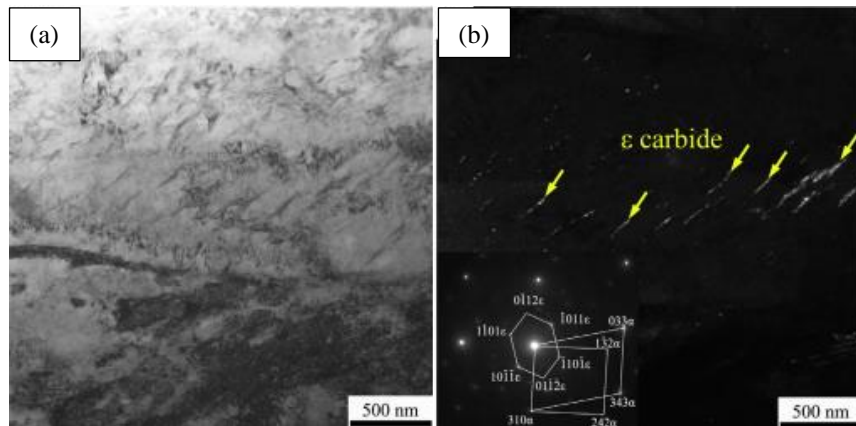
Mistä johtuu, että vety haurastuttaa terästä? Pieni ja kevyt vety diffusoituu metallihilaan helposti, erityisesti mitä korkeampia lämpötila ja paine ovat (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 238). Hilaviat, kuten dislokaatiot, estävät vedyn liikettä hilassa sitomalla sitä (Wang ym. 2022, 142491). Sitomalla vetyä teräksen dislokaatiot estävät vedyn poistumisen siitä,

jolloin teräksen lujuus pysyy heikentyneenä (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 191). Hyvänä esimerkkinä toimii X80-teräs, jonka haurastumisen päätekijänä toimi vedyn sitoutuminen metallihilaan (Zhou ym. 2019, 22557). Toisaalta vedyn sitoutuminen dislokaatioihin voi auttaa heikentämään vetyhaurastumista. Jos vety sitoutuu dislokaatioon, se ei voi enää liikkua ja viedä vetyä pidemmälle (Song ja Curtin 2014, 62). Jotkut dislokaatiot voivat kuitenkin kuljettaa vetyä suuremmissa konsentraatioissa teräksen sisällä (Dadfarnia ym. 2015, 524), mikä on tärkeä osa HELP-mekanismia (Martin ym. 2019, 747). Suuret lokaalit vetykonsentraatiot metallihilassa yhdistettynä vedyn edistämään plastisuuteen heikentävät koheesiota raerajoilla (Dadfarnia ym. 2015, 524; Martin ym. 2019, 747). HELP vaikuttaisi olevan vetyhaurastumisen kannalta tärkein mekanismi. Toisena tulee HEDE. Taulukosta huomataan, kuinka lähes jokaisen teräksen ehdotettuna haurastumismekanismina toimii HELP. Jossain tapauksissa, kuten 430 ruostumattoman teräksellä tai TRIP teräksellä, HEDE toimi yhdessä HELP:n kanssa. Tämän takia voitaisiin ajatella, että molemmat mekanismit vaikuttavat toisiinsa. Voiko HELP tapahtua ilman HEDE-mekanismia, jos haurastumismekanismille ratkaisevaa on vedyn heikentämä koheesio (HEDE) sekä vedyn kertyminen ja muuttunut lokaalijännitystila (HELP) yhdessä? Voiko HEDE toimia, jos HELP ei ole edistämässä dislokaatioaktiivisuutta ja tuomassa tarpeeksi vetyä raerajoille? Useilla teräksillä HELP ja HEDE aiheuttivat lohkomurtumia ja näennäisiä lohkomurtumia. Murtumat alkoivat lähes aina teräksen raerajoilta, faasirajoilta tai hilavioista. Näiden voisi sanoa toimivan teräksen heikkoina kohtina, jotka tulisi pitää mielessä valittaessa terästä vety-ympäristöön.

Mihin muihin ominaisuuksiin kuin lujuuteen vety vaikuttaa? Vaikuttamalla metallihilaan ja mikrorakenteeseen, vety vaikuttaa suoraan kaikkiin teräksen ominaisuuksiin, jotka ovat riippuvaisia metallihilan koostumuksesta. Näihin ominaisuuksiin lujuuden lisäksi kuuluu muun muassa kovuus, muovattavuus ja kulumiskestävyys. (Koivisto ym. 2004, 37–38.) Vety vaikuttaa metallin hila- ja mikrorakenteeseen esimerkiksi edellisessä kappaleessa mainitulla dislokaatiositoutumisella. Myös vedyn aiheuttama hiilikato teräksessä vaikuttaa teräksen ominaisuuksiin (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 238). Hiilikato todennäköisesti vaikuttaa martensiittisessä teräksessä sen kovuuteen, kun hilan kovuuden aiheuttavat hiiliatomit (Koivisto ym. 2004, 93) vähentyvät. Vedyn vaikutus teräksen ominaisuuksiin on siis laaja. Puhuttaessa erityisesti rakenneteräksistä, tärkeimpinä ominaisuuksina voidaan pitää lujuutta ja

sitkeyttä (Koivisto ym. 2004, 86). Vedyn vaikutus juuri niihin on huomattavin. Sitkeyden heikkeneminen on nähtävissä erityisen selkeästi taulukossa 1.

Miten vety-ympäristöön soveltuvan teräksen ominaisuudet on saatu aikaan? Paremmin vety-ympäristössä pärjäävät teräkset ovat lujuudeltaan heikompia, sillä vahvempi teräs on alttiimpi haurasmurtumalle. Taulukosta 1 tämä on nähtävissä, sillä taulukon vähiten lujat metallit olivat ainoat, joihin vedyn vaikutus oli pientä. Yksi syy tähän on mikrorakenteessa. Tilakeskeinen rakenne, kuten ferriitillä ja martensiitilla, on yleisesti herkempi haurasmurtumalle sen vähäisen liukusysteemimäärän takia (Koivisto ym. 2004, 283). Martensiitti on erittäin vahvaa ja kovaa, mikä tekee siitä alttiin haurasmurtumalle (Koivisto ym. 2004, 93; Zhu ym. 2014, 13031). Kerrostettu teräs voisi olla yksi mahdollisuus parantaa teräksen pärjäämistä vety-ympäristössä. Shin ym. (2019, 510) kertovat, kuinka vahvemman koepalan, jossa on enemmän kovia martensiittisiä kerroksia, mekaaniset ominaisuudet heikkenivät vähemmän kuin pehmeämmän koepala. Tämän ajatellaan johtuvan keskimmäisen kerroksen ominaisuuksista. Vahvemmassa koepalassa keskimäinen kerros on kaksostettua terästä, joka on sitkeämpää kuin martensiittinen teräs. (Shin ym. 2019, 508, 515.) Toinen mahdollisuus on karbidit, jotka auttavat vastustamaan vetyhaurastumista tiettyyn rajaan saakka (Wang ym. 2022, 142500; Zhu ym. 2014, 23–24). Ne pienentävät diffusoituvan vedyn määrää sekä sitovat diffusoituvia vetyatomeja, ja näin vähentävät myös dislokaatioiden liikettä (Zhu ym. 2014, 23). Kaikki tämä yhdessä vähentää teräksen vetyhaurautta. Karbidien auttava vaikutus loppuu, kun lämpötila nousee liian korkeaksi (Wang ym. 2022, 142493) tai kun liian paljon vetyä on sitoutuneena teräkseen (Zhu ym. 2015, 23–24). Kuvasta 5 nähdään miltä karbidit näyttävät Q&P&T teräksen martensiitissa.



Kuva 5. Mikrovalokuva Q&P&T teräksen martensiittista: (a) vaaleataustainen kuva karbideista ja (b) tummataustainen kuva, jossa näkyy karbidien heijastukset (Zhu ym. 2015, 23).

Taulukon 1 430-terästä, joka ei kärsinyt vetyaltistumisesta yhtä pahasti kuin taulukon muut teräkset, auttaa alhainen lämpökäsittelyn lämpötila, mikä varmistaa, että karbidit eivät poistu teräksestä, jolloin vetyhaurastuminen ei ole niin voimakasta. Lämpökäsittelyllä on oleellinen rooli teräksen vetyhaurastumisessa. Austeniittisissa seoksissa jäädytyksen huomataan aiheuttamavan vedyn desorptiota martensiittisen transformaation dislokaatioiden avulla (Koyama ym. 2016, 52). Koyama ym. (2016, 51) toteavat, että ylimääräistä desorptiota ei tapahdu jäädytyksen aikana, kun martensiittista muutosta ei tapahdu. Lämpökäsittelyllä saadaan parannettua teräksen ominaisuuksia sopivammaksi haluttuun käyttökohteeseen (Koivisto ym. 2004, 85–86). Esimerkiksi kylmävalssaus aiheutti pienempää plastisuuden menetystä kuin kuumavalssaus (Han ym. 2016, 10). Vetyhaurastumista voidaan ehkäistä myös valitsemalla ultraäänitarkastettu virheetön teräs (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 191). Virheetöntä terästä saadaan lämpökäsittelmällä teräs oikeassa lämpötilassa, jossa halutut hilaviat häviävät metallihilasta (Doshida ja Takai 2014, 103).

Miten teräs pärjää vety-ympäristössä? Taulukosta 1 nähdään, kuinka vety heikentää eri terästen venymää. Vety siis haurastutti kaikkia tässä työssä käsiteltyjä teräksiä. Austeniittinen teräs kuitenkin pärjää martensiittista paremmin vety-ympäristössä, sillä se ei ole tilakeskeinen eikä yhtä kova. Lohkomurtuma ei olekaan tyypillistä austeniitille (Koivisto ym. 2004, 89). Vety myös liukenee austeniitissa paremmin kuin martensiitissa (Zhu ym. 2014, 13036;

Han ym. 2016, 9). Paremman liukenevuuden voitaisiin ajatella auttavan austeniittia vetyhaurastumista vastaan, sillä parempi liukenevuus voisi auttaa vetyä myös liukenemaan helpommin ulos teräksestä. Vety-ympäristön olosuhteet vaikuttavat vetyhaurastumiseen. Mitä kauemmin teräs on vedylle altistuneena, sitä enemmän teräs heikentyy. Hidas muodonmuutosnopeus kasvattaa teräksen vetyhaurautta (Zhou ym. 2019, 22550). Teräksen rakenne vaikuttaa tähänkin. H8 teräksen hauraspinta-ala kasvoi, kun siirtymänopeus pieneni, mutta S355 teräkseen se ei vaikuttanut (Álvarez ym. 2019, 15638–15639). Teräkselle parasta olisi, jos sitä ei altistaisi vedylle ollenkaan tai varmistaisi, että altistumisaika on mahdollisimman lyhyt. Valitsemalla vety-ympäristöön pehmeämmän teräksen, joka ei ole rakenteeltaan tilakeskeinen, vaikuttaisi olevan paras vaihtoehto. Käsittelemällä terästä oikein ja vähentämällä sen hilavirheitä, parannetaan sen mahdollisuuksia pärjätä vety-ympäristössä. Tekemällä kaiken mitä teräkselle voi tehdä ei silti kuitenkaan takaa, etteikö vety vaikuttaisi heikentävästi teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin.

4.3 Jatkotutkimusaiheet

Vety haurastuttava ominaisuus on aina ollut olemassa, mutta ilmastonmuutoksen ja vetytalousluomien paineet ovat tehneet siitä entistä relevanttimman aiheen. Vetyhaurastumismekanismista tarvitaan lisätutkimuksia, sillä tutkijoilla ei ole vielä täysin yhtenäistä mielipidettä niistä. Yksi mahdollinen jatkotutkimuksen aihe on siis vedyn tarkan sijainnin selvittäminen metallihilassa. Se auttaisi selvittämään vedyn täsmällisen vaikutusmekanismin haurastumisessa, mikä taas edesauttaisi vety-ympäristöön sopivan teräksen kehittämisessä. Uusien kuvantamis- ja laskutapojen kehittyessä tutkimuksista saatavat tulokset ovat koko ajan tarkempia, ja nämä tulokset avaavat uusia näkökulmia vetyhaurastumisesta.

Teräksen pinnoittamisen vaikutusta vedyn diffuusioon ja vetyhaurastumiseen ei tässä työssä käyty läpi. Pinnoitteilla ja suojamalleilla voidaan estää vetyhaurastumisen tapahtumista, jos ne antavat tarpeeksi tiiviin suojan teräksen pinnalle (Kunnossapitoyhdistys ry 2008, 191). Pinnoitteiden käyttö voi altistaa teräksen kuitenkin vetyhaurastumisesta poikkeavalle korroosiolle, kuten ruosteelle (Lipiäinen ym. 2022, 107090). Erilaisten pinnoitusten vaikutus teräksen vetyhaurastumiseen voisi toimia hyvin esimerkiksi kirjallisuuskatsauksen aiheena.

Kun vety-ympäristöön sopivia teräksiä löytyy, tulee vastaan kysymys valmistuksesta ja massatuotannosta. Taloudellisesta näkökulmasta olisi tärkeä selvittää edullisesti ja helposti tuotettavia teräksiä, jotka soveltuvat vety-ympäristöön. Jatkotutkimusaiheena voisi olla vety-ympäristöön soveltuvien terästen valmistusmenetelmät vetytaloudessa.

5 Yhteenveto

Vetytalouden käyttöönoton kannalta teräksen ominaisuuksien muutokset vety-ympäristössä on tärkeä aihe. Rakennemateriaalien haurastuminen vetyaltistumisen jälkeen tulee ottaa huomioon vetytaloudessa. Vetyhaurastuminen altistaa rakenteen lähiympäristön ja sen ihmiset mahdolliseen vaaraan. Tutkimalla ja kehittämällä konstruktio materiaaleja, jotka pärjäävät vety-ympäristössä, otetaan yksi askel lähemmäs vetytaloutta. Tietenkin uusituvan energian kokonaisvaltainen käyttöönotto on oleellisempaa, sillä koko vetytalouden ympäristöystävällisyys perustuu siihen. Kuitenkin parantamalla teräksen selviämismahdollisuuksia vedyn kanssa saataisiin huomattavaa taloudellista hyötyä ja parannettua yleistä turvallisuutta. Tämän työn tavoitteena oli selvittää miten ja miksi vety vaikuttaa teräksen mekaanisiin ominaisuuksiin.

Vedyn aiheuttamista haurastumismekanismeista HELP vaikuttaisi olevan parhain. Siinä vedyn aiheuttama plastisuus lisää teräksen dislokaatioiden liikettä, jotka puolestaan voivat kuljettaa vetyä suurissa konsentraatioissa raerajoille ja muualle metallihilaan. Suuret vetykonsentraatiot ja paikalliset jännityksen muutokset vaikuttavat heikentävästi muun muassa raerajojen koheesioon. Raerajat yhdessä faasirajojen kanssa ovat yleisiä halkeaman aloituskohtia. Erityisesti martensiittinen teräs on altis vetyhaurastumiselle sen tilakeskeisen rakenteen ja kovuuden takia. Austeniittinen teräs taas toimii martensiittista paremmin vetyaltistumisen jälkeen, koska vety liukenee austeniitissa paremmin. Kaikki teräkset kuitenkin kärsivät vedyn aiheuttamasta haurastumisesta mikrorakenteestaan riippumatta. Vetyhaurastumista voidaan ehkäistä käsittelemällä terästä, esimerkiksi vähentämällä hilavikoja lämpökäsittelyn avulla tai lisäämällä metallihilaan karbideja, jotka sitovat vetyä.

Vaikka HELP vaikuttaa olevan parhain selitys vedyn haurastumismekanismille, tutkijoilla ei kuitenkaan ole vielä täysin yhtenäistä näkemystä asiasta. Osittain tämä johtuu vähäisestä tutkimusten määrästä ja osittain teknologiasta, joka ei vielä muun muassa havaitse vedyn tarkkaa sijaintia metallihilassa. Mahdollisia jatkotutkimusaiheita voisi olla vetyhaurastumismekanismien tarkempi tutkimus, teräksen pinnoittamisen vaikutus vetyhaurastumiseen ja

vety-ympäristöön sopivien terästen valmistuksen tarkastelua tuotannon kannalta. Vetyhaurastumisen perusteellinen tutkiminen auttaa kehittämään vety-ympäristöön sopivia teräksiä, jotka mahdollistavat turvallisen ja toimivan vetytalouden.

Lähteet

- Álvarez, G. ym. 2019. Hydrogen embrittlement of structural steels: Effect of the displacement rate on the fracture toughness of high-pressure hydrogen pre-charged samples. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44(29). s. 15634-15643. doi: <https://doi.org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1016/j.ijhydene.2019.03.279>
- Barbir, F. 2009. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy*. 34(3). s. 308-312. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.07.007>
- BMWK. 2022. Germany's current climate action status. Luettu 1.2.2022. Saatavissa: <https://www.bmwi.de/Redaktion/EN/Pressemitteilungen/2022/20220111-habeck-presents-germanys-current-climate-action-status-need-to-triple-the-rate-of-emission-reductions.html>
- Cader, J., Koneczna, R. ja Olczak, P. 2021. The Impact of Economic, Energy, and Environmental Factors on the Development of the Hydrogen Economy. *Energies*. 14(16). s. 4811-4833. doi: <https://doi.org/10.3390/en14164811>
- Dadfarnia, M. ym. 2015. Modeling hydrogen transport by dislocations. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. 78. s. 511-525. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2015.03.002>
- Dawood, F., Anda M. ja Shafiullah G.M. 2020. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 45. s. 3847-3869. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>
- Doshida, T. ja Takai, K. 2014. Dependence of hydrogen-induced lattice defects and hydrogen embrittlement of cold-drawn pearlitic steels on hydrogen trap state, temperature, strain rate and hydrogen content. *Acta Materialia*. 79. s. 93-107. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.008>
- Elsevier. 2020a. How is SJR (SCImago Journal Rank) used in Scopus? Luettu: 18.2.2022. Saatavissa: https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/14883/supporthub/scopus/
- Elsevier. 2020a. How is SNIP (Source Normalized Impact per Paper) used in Scopus? Luettu: 19.2.2022. Saatavissa: https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/14884/supporthub/scopus/

Han, J., Nam, J.H. ja Lee, Y.K. 2016. The mechanism of hydrogen embrittlement in inter-critically annealed medium Mn TRIP steel. *Acta Materialia*. 113. s. 1–10. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.038>

Haq, A. ym. 2013. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 38. s. 2544–2556. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.127>

Koivisto, K. ym. 2004. *Konetekniikan materiaalioppi*. 10. painos. Helsinki: Edita Prima Oy. 336 s.

Koyama, M. ym. 2016. Martensitic transformation-induced hydrogen desorption characterized by utilizing cryogenic thermal desorption spectroscopy during cooling. *Scripta Materialia*. 122. s. 50-53. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.012>

Kunnossapitoyhdistys ry. 2008. *Korroosiokäsikirja*. 4. painos. Helsinki: KP-Media Oy. 930 s.

Lipiäinen, K. ym. 2022. Fatigue strength of hot-dip galvanized S960 cut edges and longitudinal welds. *Journal of Construction Steel Research*. 189. s. 107083-107094. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2021.107083>

Martin, M.L. ym. 2019. Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials. *Acta Materialia*. 165. s. 734–750. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.014>

Merson, E. ym. 2016. Quantitative characterization of cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture surfaces with the use of confocal laser scanning microscopy. *Materials Science and Engineering A*. 665. s. 35-46. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.023>

Mohtadi-Bonab, M.A., Masoumi, M. ja Szpunar, J.A. 2021. A comparative fracture analysis on as-received and electrochemically hydrogen charged API X60 and API X60SS pipeline steels subjected to tensile testing. *Engineering Failure Analysis*. 129. s. 105721-105735. doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105721>

Morrison, R.T., Boyd, R.N. 1992. *Organic chemistry*. 6. painos. New Jersey: Prentice-Hall Inc.

Nagao, A. ym. 2012. The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel. *Acta Materialia*. 60. s. 5182-5189. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.040>

Pahwa, P.K., Pahwa, G.K. 2014. *Hydrogen Economy*. New Delhi: TERI.

Rigas, F. ja Amyotte, P. 2013. Myths and Facts about Hydrogen Hazards. *Chemical Engineering Transactions*. 31. s. 913-918. doi: <https://doi.org/10.3303/CET1331153>

Shin, S.E. ym. 2019. Hydrogen embrittlement in multilayer steel consisting of martensitic and twinning-induced plasticity steels. *Materials Science and Engineering A*. 759. s. 508-517. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.085>

Song, J. ja Curtin, W.A. 2014. Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using α -Fe as a model system. *Acta Materialia*. 68. s. 61–69. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.008>

Valtioneuvosto. Ei päivämäärää. Hiilineutraali ja luonnon monimuotoisuuden turvaava Suomi. Luettu 1.2.2022. Saatavissa: <https://valtioneuvosto.fi/marinin-hallitus/hallitusohjelma/hiilineutraali-ja-luonnon-monimuotoisuuden-turvaava-suomi>

Wang, T. ym. 2022. Effect of hydrogen on the mechanical properties and fracture modes of annealed 430 ferritic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 832. s. 142491-142503. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142491>

Zhou, C. ym. 2019. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40(23). s. 22547-22558. doi: <https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1016/j.ijhydene.2019.04.239>

Zhu, X. ym. 2014. Hydrogen trapping sites and hydrogen-induced cracking in high strength quenching & partitioning (Q&P) treated steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39. s. 13031-13040. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.079>

Zhu, X. ym. 2015. Improved resistance to hydrogen embrittlement in a high-strength steel by quenching–partitioning–tempering treatment. *Scripta Materialia*. 97. s. 21-24. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.030>