De invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrossing van X-56 staal.

P.M. Withagen

Scriptie afstudeeropdracht

Naam:	P.M. Withagen
Begeleiders:	A.H.M. Krom (TU Delft)
	R.W.J. Koers (Shell Research Arnhem)
Datum:	augustus 1994

Shell Research

Westervoortsedijk 67^D 6800 AA Arnhem

TU Delft

Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde Vakgroep Toepassingen van Materialen in Constructies Sectie Breukverschijnselen en Lange-duurgedrag van Materialen (TMC-2)

VOORWOORD

Dit afstudeerverslag heb ik geschreven als onderdeel van mijn studie aan de faculteit der Materiaalkunde van de Technische Universiteit te Delft. De uitvoering van de afstudeeropdracht heeft echter geheel plaatsgevonden bij de afdeling Material Characterization (MC) van Shell Research te Arnhem. Ik hoop dat dit onderzoek het inzicht van de lezer in dit onderwerp vergroot en daardoor bijdraagt aan een juiste uitvoering van de (breukmechanica)testen ten behoeve van het onderzoek van waterstofverbrossing en de juiste interpretatie van de resultaten daarvan.

i

Bij deze wil ik alle mensen van de afdeling MC bedanken voor de hulp die zij mij geboden hebben bij het voltooien van mijn afstudeeropdracht. In het bijzonder wil ik Ronald Koers van Shell Research Arnhem en Alfons Krom van TU Delft bedanken voor hun ondersteuning en hun begeleiding. Ook wil ik Fred Schat van het TNO-Metaalinstituut te Apeldoorn danken voor de prettige samenwerking en het uitvoeren van de waterstofconcentratiemetingen. Tot slot wil ik mededelen dat ik me aanbevolen houd voor suggesties, opmerkingen en opbouwende kritiek naar aanleiding van dit rapport.

SAMENVATTING

Ter bestudering van de invloed van de reksnelheid op waterstofverbrossing zijn trekproeven uitgevoerd op X56-staal dat door middel van kathodische polarisatie met waterstof wordt beladen. De trekproeven zijn uitgevoerd met verschillende reksnelheden en potentialen.

Uit de resultaten blijkt dat de verbrossing toeneemt naarmate de reksnelheid lager is en/of de kathodische potentiaal hoger is.

De waterstofverbrossing kan verklaard worden door middel van localisatie van plastische instabiliteit ten gevolge van waterstof. Plastische instabiliteit zal daarbij optreden als een kritische waterstofconcentratie wordt overschreden. Ten gevolge van de inhomogene waterstofverdeling is echter met de gebruikte methode het niet mogelijk om de waterstof-concentratie ter plaatse van breuk te meten.

De invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrossing van X56-staal is goed te beschrijven in termen van aanvoersnelheid van waterstof en de tijd die nodig is voor de vorming van locaal verhoogde waterstofconcentraties.

ABSTRACT

Slow tensile tests are performed with cathodically charged X56 steel in order to investigate the influence of strain rate on hydrogen embrittlement. The tests are performed within a range of strain rates and applied potentials. The results show that the embrittlement increases with decreasing strain rate and increasing cathodic potential.

Hydrogen embrittlement can be explained by localisation of plastic instability due to hydrogen. Instability will occur when a critical hydrogen content is exceeded. Measurement of the local hydrogen content at the fracture surface with the applied technique is not possible, because of the inhomogenous hydrogen distribution.

The effect of the strain rate on hydrogen embrittlement of X56 steel can be described in terms of the rate of hydrogen supply and the time to build up locally increased hydrogen concentrations.

INHOUDSOPGAVE

		Blz.	
VOO	OORWOORD		
SAM	ENVATTING/ABSTRACT	ii	
1.	INLEIDING	1	
2.	THEORIE	3	
2.1.	Waterstofverbrossingsmechanismen	3	
2.2.	Invloed van plastische deformatie op waterstofverbrossing	5	
	2.2.1. Concentratie	5	
	2.2.2. Waterstoftransport	6	
2.3.	Invloed van deformatiesnelheid op waterstofverbrossing	11	
2.4.	Onderzoek van waterstofverbrossing met trekproeven	12	
	2.4.1. De trekproef	12	
	2.4.2. Invloed van waterstof op de spanning/rek-relatie	13	
	2.4.3. Reksnelheid bij trekproeven	15	
2.5.	Fractografie van waterstofverbrossing	16	
3.	EXPERIMENTELE PROCEDURE	18	
4.	RESULTATEN	23	
5.	DISCUSSIE	27	
6.	CONCLUSIES	40	
7.	AANBEVELINGEN	41	
RE	FERENTIES	42	
FIG	UREN	48	
AP	PENDIX A: Meting van de concentratie diffundeerbare waterstof		

APPENDIX B: Overzicht van resultaten

1. INLEIDING

Corrosie door H_2S -houdende zure milieus is een veel voorkomend en veelomvattend probleem in de olie- en gasindustrie en in de petrochemische industrie. Eén van de problemen die daarbij kunnen optreden is het verbrossen van stalen pijpleidingen of vaten e.d. doordat atomair waterstof het metaal binnendringt. Dit verschijnsel wordt waterstofverbrossing genoemd. Het atomaire waterstof kan onder andere gevormd worden ten gevolge van corrosie van het materiaal door zure milieus maar ook bij kathodische bescherming van installaties [1]. Het is bekend dat de aanwezigheid van H_2S de waterstofopname in sterke mate bevordert.

Om de integriteit van een installatie te kunnen bepalen worden defecten opgespoord met niet-destructieve technieken en wordt door middel van breukmechanica-analyses de acceptatie van deze defecten bepaald. Bij zo'n analyse wordt gebruik gemaakt van de breuktaaiheid van het materiaal. In gevallen waarbij waterstofverbrossing optreedt zal de breuktaaiheid gereduceerd worden, wat tot gevolg heeft dat minder grote defecten geaccepteerd kunnen worden. Het resultaat kan grote economische gevolgen hebben, wanneer daardoor de installatie stil gezet zou moeten worden. Het is dan ook van groot belang dat in de breukmechanica-analyse zo realistisch mogelijke breuktaaiheidswaarden worden gebruikt. Helaas bestaat er, ondanks het vele onderzoek dat in de laatste decennia is uitgevoerd, nog geen eenduidige verklaring voor het effect van waterstof op de mechanische eigenschappen van staal.

Om de invloed van waterstof op staal te onderzoeken is door Shell Research een project gestart waarbij de invloed van waterstof(verbrossing) op staal nader wordt onderzocht. In het kader van dit onderzoek zijn breukmechanicatesten uitgevoerd in waterstofhoudende milieus. Uit deze testen is gebleken dat de breukweerstand bij scheurinitiatie (J_{IC}) afneemt naarmate de breukmechanicatest bij lagere snelheid wordt uitgevoerd. Met andere woorden: de verbrossing neemt toe naarmate de testen bij lagere deformatiesnelheden wordt uitgevoerd (zie figuur 1). Tevens blijkt uit de resultaten, weergegeven in figuur 2, dat bij een hoge waterstofconcentratie de J_{IC}-waarde nagenoeg constant is.

De invloed van de reksnelheid op de verbrossing heeft belangrijke consequenties voor de keuze van de deformatiesnelheid waarbij breukmechanicatesten worden uitgevoerd. Indien er bijvoorbeeld een test wordt uitgevoerd met een te hoge deformatiesnelheid dan kan het effect van waterstofverbrossing sterk worden onderschat. Daarnaast mogen de resultaten van de testen die uitgevoerd zijn bij verschillende deformatiesnelheden niet zomaar met elkaar worden vergeleken. Ten behoeve van het verkrijgen van realistische resultaten en om vergelijking van de resultaten mogelijk te maken is een richtlijn voor de deformatiesnelheden

voor deze breukmechanicatesten van groot belang. Echter, op dit moment bestaan hiervoor geen concrete richtlijnen. Het ontbreken van een geverifieerde theorie voor het reksnelheidseffect op de waterstofverbrossing bemoeilijkt het opstellen van richtlijnen voor de keuze van de reksnelheid bij breukmechanicatesten. Dit is de reden om fundamenteler naar dit vraagstuk te kijken.

Het doel van dit onderzoek is dan ook het beschrijven en verklaren van de invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrossing van staal, zoals in de breukmechanicatesten is waargenomen. Hiervoor zijn trekproeven met lage reksnelheden uitgevoerd op API-5L-X56-staal. De trekproeven worden uitgevoerd met verschillende reksnelheden en op proefstaafjes met daarin verschillende waterstofconcentraties. De concentratie kan worden gevarieerd door het materiaal potentiostatisch te beladen met verschillende kathodische potentialen. Daarnaast wordt geprobeerd een richtlijn te geven voor de deformatiesnelheid waarbij breukmechanicatesten moeten worden uitgevoerd.

In het volgende hoofdstuk wordt de achtergrondinformatie gegeven die bij de bespreking en de discussie van de resultaten van dit onderzoek van belang zijn. Vervolgens wordt in hoofdstuk 3 een beschrijving gegeven van de uitgevoerde experimenten. Na beschrijving en discussie van de resultaten (hoofdstukken 4 en 5) zal aan de hand van de resultaten van dit onderzoek een verklaring gegeven worden voor de resultaten van de breukmechanicatesten. De conclusies en aanbevelingen van dit onderzoek worden gepresenteerd in de hoofdstukken 6 en 7.

2. THEORIE

Voor het overzicht wordt in paragraaf 2.1 een korte beschrijving gegeven van de belangrijkste theorieën voor de verklaring van het mechanisme van waterstofverbrossing. Vanwege de belangrijke rol die deformatie kan hebben op waterstofverbrossing zal deze in paragraaf 2.2 nader worden beschouwd. Vervolgens zal in paragraaf 2.3 worden ingegaan op de invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrossing en zal een mogelijke verklaring voor dit effect gegeven worden. In paragraaf 2.4 zal worden ingegaan op het gebruik van de trekproef als testmethode voor het onderzoek naar waterstofverbrossing en de veranderingen van de spanning/rek-relatie onder invloed van waterstof. Ook zal in deze paragraaf enige aandacht worden besteed aan de keuze van de testsnelheid. Ten slotte zal in paragraaf 2.5 op basis van de theorieën uit paragraaf 2.1 gekeken worden naar de invloed van waterstof op het breukgedrag van ongelegeerd staal.

2.1. Waterstofverbrossingsmechanismen

Ondanks het vele onderzoek dat is verricht op het gebied van waterstofverbrossing bestaan er veel onduidelijkheden over het mechanisme dat de verbrossing veroorzaakt [2-4]. In de loop der tijd zijn er verschillende theorieën opgesteld voor de verklaring van het verbrossingsgedrag van materialen door waterstof. Echter geen van de theorieën geeft een volledige verklaring voor het mechanisme van waterstofverbrossing. Bovendien zijn er zeer sterke aanwijzingen dat waterstofverbrossing niet met één enkel mechanisme te beschrijven is, maar meerdere tegelijkertijd optredende mechanismen omvat [4-9]. De theorieën die het mechanisme van waterstofverbrossing het best beschrijven zijn de decohesietheorie en de locale plasticiteitstheorie [9]. Deze mechanismen zijn veelvuldig beschreven en bediscussieerd [2-4,9,10]. In dit rapport zal daarom worden volstaan met een korte beschrijving van het principe van deze theorieën.

Decohesietheorie

Eén van de oudste en meest toegepaste verklaringen voor waterstofverbrossingsmechanisme is de decohesietheorie [11,12]. De basis van deze theorie is de locale verlaging van de bindingskracht tussen de roosteratomen ten gevolge van een hoge waterstofconcentratie op een geringe afstand van de scheurtip [10-13]. Daardoor wordt locaal de kritische trekspanning voor splijtbreuk (modus I) verlaagd [14]. Bij een voldoende hoge concentratie wordt hierdoor een microscheur geïnitieerd die vervolgens uitgroeit richting de scheurtip. Aanwijzingen voor de geldigheid van de decohesietheorie berusten slechts op resultaten van theoretische berekeningen. Experimentele resultaten, met name vanuit de fractografie, zijn in strijd met de decohesietheorie [15,16], maar leveren onvoldoende bewijs om deze theorie te kunnen verwerpen. Omdat noch de geldigheid van de decohesietheorie als het tegendeel bewezen is, blijft deze theorie een mogelijke verklaring voor het waterstofverbrossingsmechanisme.

Interne drukopbouw

Door trapping van waterstof door microholtes aan insluitsels (bijvoorbeeld MnS) op korrelgrenzen kan een inwendige gasdruk opgebouwd worden. Door de mechanische spanningen die daardoor optreden, in combinatie met een relatief zwakke bindingssterkte van het grensvlak, kan delaminatie van insluitsels bij lagere spanningen plaatsvinden dan die vereist zijn voor decohesie van de matrix. De aanwezigheid van een extern opgelegde spanning kan de delaminatie bevorderen. Degradatie van het materiaal ten gevolge van drukopbouw wordt veelvuldig waargenomen in staal met een gelaagde ferriet/perlietstructuur [4,17] en wordt aangeduid met 'Hydrogen Induced Cracking' (HIC). Het is algemeen aanvaard dat interne drukopbouw onder bepaalde omstandigheden een bijdrage kan leveren aan de waterstofverbrossing, maar niet een primaire verbrossingsmechanisme kan zijn [18].

Locale plasticiteitstheorie

In veel gevallen wordt breuk ten gevolge van waterstofverbrossing "bros" genoemd vanwege de geringe plasticiteit die op macroschaal waargenomen wordt. Beachem [19,20] suggereerde als eerste dat waterstofverbrossing in staal in feite gepaard gaat met locaal optredende plasticiteit ter plaatse van verhoogde waterstofconcentraties. Dit mechanisme wordt daarom aangeduid met 'Hydrogen Enhanced Local Plasticity' (HELP) [6,9,19,21,22]. De locaal, hogere waterstofconcentraties kunnen worden gevormd ter plaatse van hoge spanningsconcentraties aan insluitsels of aan een scheurtip [23]. Het is dat waargenomen de weerstand die de dislocatiebeweging ondervindt van obstakels vermindert ten gevolge van opgelost waterstof en dat daardoor de vereiste spanning voor plastische deformatie afneemt [24-29]. Hierdoor kan er locaal afschuiving plaatsvinden [30-37] bij lagere spanningen dan die vereist zijn voor deformatie in de rest van het materiaal. Het mechanisme waardoor de locaal optredende plasticiteit leidt tot locale breuk is niet bekend [30]. Doordat de plastische deformatie slechts zeer locaal optreedt blijft de deformatie op macroscopische schaal beperkt. Dit zal bij lage vergroting waargenomen worden als "verbrossing". De HELP-theorie wordt in toenemende mate ondersteund door recente waarnemingen en mag daarom beschouwd worden als de meest betrouwbare beschrijving van het verbrossingsmechanisme.

2.2. Invloed plastische deformatie op waterstofverbrossing

De overeenkomst tussen de theorieën voor het verklaren van het waterstofverbrossingsmechanisme is dat ze ervan uitgaan dat verbrossing optreedt als locaal een kritische waterstofconcentratie wordt overschreden. Bij de vorming van locaal verhoogde concentraties speelt plastische deformatie een belangrijke rol. In deze paragraaf zal daarom nader op dit onderwerp worden ingegaan.

2.2.1. Concentratie

Elastische spanningen in het materiaal ten gevolge van (plastische) deformatie kunnen leiden tot een verhoogde oplosbaarheid van waterstof. Op plaatsen met een hydrostatische trekspanning, zoals aan een scheurtip, kan meer waterstof in het materiaal oplossen terwijl op plaatsen met een hydrostatische drukspanning de oplosbaarheid lager is. Doordat de spanningsverdeling in het materiaal in het algemeen niet homogeen is, kunnen locale verschillen in waterstofconcentratie ontstaan. Sofronis en McMeeking [38] hebben aangetoond dat de verhoging van de (locale) waterstofconcentratie door elastische spanningen vanwege de lage vloeigrens bij lage-sterkte-staal van ondergeschikt belang is. Door de hoge vloeigrens kan dit effect wel een belangrijke rol spelen bij hoge-sterkte-staal.

Veel hogere locale waterstofconcentraties kunnen gevormd worden door het invangen ('trapping') van waterstof in elastische spanningsvelden rondom dislocaties, opgeloste atomen, precipitaten of door trapping van waterstof in holtes. De grootte van de locale waterstofconcentratie in de atmosfeer is afhankelijk van de bulkconcentratie en het soort trap. De rol van trapping is uitgebreid beschreven en gemodelleerd in een groot aantal studies [4,10,39-43].

Door de mogelijkheid van het invangen van waterstof door dislocaties [44] speelt de plastische deformatie een zeer belangrijke rol bij de vorming van verhoogde waterstofconcentraties. Tijdens plastische deformatie zullen nieuwe dislocaties gevormd worden, waardoor de trapdichtheid toeneemt met de rek. Het is aangetoond dat in polykristallijn Armco ijzer de trapdichtheid tijdens uniforme plastische deformatie gelijkmatig toeneemt met de rek (zie figuur 3) [45]. Daardoor kan, zelfs al zouden de initiële traps verzadigd zijn, trapping in toenemende mate optreden naarmate de plastische deformatie vordert. Deze situatie wordt aangeduid met 'dynamische trapping' vanwege de vorming van nieuwe traps en het vullen van deze traps met waterstof, hetgeen resulteert in een dynamische interactie tussen het invangen van waterstof door de traps en de vorming van nieuwe traps.

Naast de vorming van dislocaties kan de toename van de trapdichtheid door plastische deformatie ook veroorzaakt worden door de decohesie van onder andere carbidegrensvlakken. Hierdoor worden holtes gecreëerd die waterstof kunnen invangen [42].

2.2.2. Waterstoftransport

In de vorige paragraaf is beschreven hoe door plastische deformatie de trapdichtheid toeneemt en daardoor kan leiden tot een verhoging van de oplosbaarheid van waterstof. Bij de vorming van locaal verhoogde waterstofconcentraties speelt het transport van waterstof naar de traps een belangrijke rol. Ook het transport van waterstof in het materiaal kan in een belangrijke mate beïnvloed worden door plastische deformatie.

Het is bekend dat de diffusie wordt beïnvloed door elastische spanningsvelden in het materiaal [10]. De grootte en de richting van de diffusie is daarbij afhankelijk van de spanningsverdeling in het materiaal. Door Misra en Rama Rao [46] is bijvoorbeeld aangetoond dat ten gevolge van een verhoogde diffusie door een mechanische spanning de korrelgrenssegregatie van waterstof wordt bevorderd. Daarnaast is de diffusie in sterke mate afhankelijk van de grootte en de verdeling van aanwezige traps. Tijdens de diffusie kan waterstof ingevangen worden door traps en kan daardoor niet verder diffunderen [47]. Hierdoor is meer tijd nodig voor het opbouwen van een waterstofconcentratie op een zekere afstand van het oppervlak. Met andere woorden: de effectieve diffusiesnelheid neemt af [37,48-56]. McNabb en Foster hebben de tweede wet van Fick aangepast en voorzien van een term die trapping van waterstof door traps beschrijft [57]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + N_T \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

Waarin: $\frac{\partial n}{\partial t} = k \cdot C \cdot (1-n) - p \cdot n$

Met:

C = waterstofconcentratie in rooster [aantal H-atomen/cm³];

 N_{T} = trapdichtheid [aantal traps/cm³];

n = fractie van de traps dat gevuld is met waterstof;

- k = snelheidsconstante voor het invangen van waterstof door de traps in een volume, (trapping-coëfficiënt) [cm³/s];
- p = snelheidsconstante voor het afgeven van waterstof door de traps in hetzelfde volume aan het rooster, (de-trapping-coëfficiënt) [1/s];
- t = tijd[s];
- D = de diffusiecoëfficiënt van waterstof in het rooster [cm²/s].

In dimensieloze vorm geschreven:

 $\frac{\partial w}{\partial \tau} = \lambda \cdot u - \mu \cdot w - \nu \cdot u \cdot w$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$
(2)

Waarin:

Met:

$$u = \frac{C}{C_0}, \quad w = \frac{n \cdot N_t}{C_0}, \quad \tau = \frac{\dot{D} \cdot t}{a^2}, \quad x = \frac{x}{a}$$
$$\lambda = \frac{N_t \cdot k \cdot a^2}{p}, \quad \mu = \frac{p \cdot a^2}{D}, \quad \nu = \frac{k \cdot C_0 \cdot a^2}{D}$$

Hierin is u de genormaliseerde waterstofconcentratie in het rooster en w de genormaliserde waterstofconcentratie dat is ingevangen door traps. C_0 is een referentieconcentratie (bv. bulkconcentratie), a een karakteristieke lengte (bv. dikte van proefstuk) en x de coördinaat in de x-richting. De parameters λ en μ beschrijven respectievelijk de waarschijnlijkheid waarmee waterstofatomen in en uit een trap springen. De parameter ν beschrijft de afname van λ ten gevolge het vullen van de traps. De parameters $\lambda,\,\mu$ en v zijn gerelateerd aan respectievelijk de dislocatiesnelheid, bindingsenergie en de kinetiek van het invangen van waterstof door traps. Bij een gegeven reksnelheid is de parameter λ evenredig met de trapdichtheid. Immers als de dichtheid van mobiele dislocaties toeneemt in de tijd, neemt de snelheid van de mobiele dislocaties (V) af vanwege $\delta\epsilon/\delta t$ =pbV. De parameter μ is evenredig met exp(-EB/k·T), waarin EB de bindingsenergie van een trap voorstelt. Sterke traps hebben een hoge bindingsenergie en kunnen daardoor veel waterstof invangen [10]. Zoals eerder is opgemerkt neemt het waterstoftransport daardoor af. De parameter v is evenredig met de waterstofconcentratie in de bulk en is daardoor gerelateerd aan de aanvoer van waterstof vanuit een extern milieu naar de bulk. In referentie [45] is beschreven hoe met behulp van metingen van de permeatie van waterstof door een membraan de waarden van deze parameters bepaald kunnen worden.

Het model van McNabb en Foster gaat uit van een constante trapdichtheid en houdt dus geen rekening met de mogelijke vorming van traps tijdens plastische deformatie. De vergelijking 2 is daarom niet geschikt voor de beschrijving van dynamische trapping. Om de diffusie tijdens plastische deformatie beter te kunnen beschrijven heeft Hashimoto [45] het McNabb en Foster model aangepast door een tijdsafhankelijke trapdichtheid in rekening te brengen. Deze wijziging houdt in dat de parameter λ in vergelijking 2 vervangen moet worden met een tijdsafhankelijke parameter $\lambda(\tau)$. Bij het aanpassen van het McNabb en Foster model is aangenomen dat $\partial N_T / \partial t \ge 0$ en dat de nieuw gevormde traps geen waterstof bevatten. Bovendien wordt aangenomen dat de gemiddelde waterstofconcentratie in alle traps, dus ook de nieuw gevormde traps, gelijk is. (Dit is echter in strijd met de vorige

aanname). Daarnaast gaat het model ervan uit dat de gevormde traps immobiel zijn. Hierdoor geeft het model geen goede beschrijving van de situatie tijdens een trekproef. Tijdens plastische deformatie vindt immers dislocatiebeweging plaats, dus zullen traps door het materiaal verplaatsen. Ook houdt het bovenstaande model geen rekening met de mogelijkheid dat tijdens plastische deformatie het waterstof dat door dislocaties is ingevangen met mobiele dislocaties kan worden meegesleept. Hierdoor is waterstoftransport door het materiaal mogelijk [4,58,59]. Ter illustratie is in figuur 4 [45] de invloed van de dislocatiesnelheid op de waterstofconcentratie rond een randdislocatie weergegeven. Hieruit blijkt dat bij toenemende snelheid van de dislocaties de concentratie waterstof die door de dislocaties meegevoerd kan worden, afneemt [45]. Door een beperkte diffusiesnelheid bij kamertemperatuur heeft het getrapte waterstof bij hogere dislocatiesnelheid zullen de dislocaties daardoor van de waterstofatmosfeer los kunnen breken. Verschillende onderzoekers hebben aangetoond dat bij kamertemperatuur het losbreken van een waterstofatmosfeer tijdens langzame trekproeven onwaarschijnlijk is [59,45].

Hashimoto heeft met behulp van berekeningen aangetoond dat transport door dislocaties, in kristallijn Armco ijzer bij kamertemperatuur, een grote bijdrage kan leveren aan het transport van waterstof door het materiaal [45]. De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in figuur 5. Dit figuur toont de waterstofverdeling in een eenzijdig beladen membraan dat bij verschillende reksnelheden gedeformeerd wordt. De berekening is uitgevoerd voor een hoge en een lage bulkconcentratie. Uit figuur 5.a. blijkt dat bij een lage bulkconcentratie en een hoge reksnelheid het transport van waterstof door middel van dislocaties de vorming van een uniforme concentratie bevorderd. De indringdiepte van waterstof is in dit geval groter dan bij het zuivere diffusieproces (reksnelheid=0). In deze figuur is ook te zien dat bij een hoge reksnelheid de maximale concentratie lager is. Dit wordt veroorzaakt door een gecombineerd effect van diffusie en dislocatietransport. In het geval van curve 4 kunnen de dislocaties die aan het intree-oppervlak gevormd worden en in de richting van het midden van het membraan bewegen vanwege de hoge snelheid slechts een kleine hoeveelheid waterstof invangen. Hierdoor is de verhoging van de waterstofconcentratie aan het oppervlak relatief klein. Doordat de dislocaties slechts gedeeltelijk gevuld zijn is ook de effectiviteit van het waterstoftransport laag. Door de hoge dislocatiesnelheid is de indringdiepte van het waterstof groot. De verhoging van de bulkconcentratie is echter gering. Bij lage reksnelheid is indringdiepte gering maar kan door trapping van waterstof door dislocaties een hoge oppervlakteconcentratie opgebouwd worden.

Uit figuur 5.b blijkt dat bij een relatief hoge bulkconcentratie de bijdrage van waterstoftransport door mobiele dislocaties verwaarloosbaar is. Het transport van waterstof wordt in dit geval hoofdzakelijk verzorgd door diffusie [45]. Bij een hoge bulkconcentratie is het effect van getrapte waterstof in mobiele dislocaties minder belangrijk.

Uit het bovenstaande blijkt dat dislocatietransport alleen belangrijk is als de bulkconcentratie laag is, zodat het merendeel van het waterstof ingevangen is door dislocaties. In gebieden met een lage waterstofconcentratie kan waterstoftransport door dislocaties leiden tot grote opeenhopingen van waterstof aan en nabij grensvlakken zoals is bediscussieerd door Tien en andere [59-61]. Over de bijdrage van het transport van waterstof aan de interne drukopbouw en de groei van microholtes bestaan veel discussiepunten [62]. Waarnemingen van Hirth [63] suggereren dat drukopbouw in microholtes ten gevolge van waterstoftransport door dislocaties van minder groot belang is. Wel belangrijk is het effect van het transport voor de aanvoer van waterstof naar traps, in het bijzonder naar grensvlakken van carbides [4,64].

Bij de aangepaste vergelijking 2 wordt het transport door mobiele dislocaties buiten beschouwing gelaten. In dit opzicht is ook vergelijking 2 in aangepaste vorm dus niet volledig en kan niet toegepast worden voor de beschrijving van het transport tijdens plastische deformatie. Het model is wel toepasbaar voor situaties waarbij dislocatietransport geen rol speelt of waarbij de invloed verwaarloosbaar is. Het model kan dus gebruikt worden voor materialen met een zekere voordeformatie. Ook geeft het model een benadering voor materialen met een hoge waterstofconcentratie.

Bij een lage waterstofconcentratie dient ook het transport door mobiele dislocaties in rekening worden gebracht. Hiertoe heeft Hashimoto vergelijking 2 opnieuw aangepast, waarbij de waterstofflux ten gevolge van het transport door mobiele dislocaties (J_{\perp}) is benaderd door $J_{\perp}=C \cdot V$. Hierin is *C* de waterstofconcentratie die aan de dislocatie gebonden is en V de snelheid van de dislocatiebeweging. Na aanpassing wordt vergelijking 2:

$$\frac{\partial U_L}{\partial \tau} + \frac{\partial U^{m+}}{\partial \tau} + \frac{\partial U^{m-}}{\partial \tau} + \frac{\partial U^s}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U_L}{\partial x^2} - v^+ \cdot \frac{\partial U^{m+}}{\partial x} + v^- \cdot \frac{\partial U^{m-}}{\partial x}$$
(3)

met:

$$\frac{\partial U^{m+}}{\partial \tau} = \lambda^{+} \cdot U_{L} - \mu \cdot U^{m+} - \upsilon \cdot U_{L} \cdot U^{m+} - v^{+} \cdot \frac{\partial U^{m+}}{\partial x}$$
$$\frac{\partial U^{m-}}{\partial \tau} = \lambda^{-} \cdot U_{L} - \mu \cdot U^{m-} - \upsilon \cdot U_{L} \cdot U^{m-} + v^{-} \cdot \frac{\partial U^{m-}}{\partial x}$$
$$\frac{\partial U^{s}}{\partial \tau} = \lambda^{s} \cdot U_{L} - \mu \cdot U_{L} - \upsilon \cdot U_{L} \cdot U^{s}$$

Hierin is:

 U_L = genormaliseerde waterstofconcentratie in het rooster;

- U^S = genormaliseerde waterstofconcentratie in een stationaire trap;
- U^{m+}= genormaliseerde waterstofconcentratie in mobiele trap bewegende in de positieve richting;
- *U^{m-}* = genormaliseerde waterstofconcentratie in mobiele trap bewegende in de negatieve richting;
- v = genormaliseerde snelheid = $V \cdot a/D$;

(De overige symbolen hebben dezelfde betekenis als in de vorige vergelijking).

Bij het afleiden van deze vergelijkingen zijn de volgende aannames gemaakt:

- 1. alle overtollige waterstof kan door bewegende dislocaties worden getransporteerd.
- 2. D = constant.
- 3. de bewegende en immobiele traps zijn van hetzelfde soort.
- CL/NL<<1, met CL is de waterstofconcentratie in het rooster [aantal H-atomen/m³ materiaal] en NL is het totaal aantal interstitiële roosterplaatsen per m³ materiaal. Dit is in het algemeen een goede benadering.
- 5. de snelheid kan afhankelijk zijn van de tijd maar niet van de plaats.
- 6. de dichtheid van de mobiele traps is over een eindig interval constant.
- 7. k en p zijn gelijk voor alle traps.

Deze algemene vergelijkingen beschrijven het waterstoftransport tijdens plastische deformatie. De tweede en de derde term vanaf de linker zijde en de laatste twee termen beschrijven respectievelijk de bijdrage van het dynamisch trapping en het transport door bewegende dislokaties aan het waterstoftransport. Als deze factoren worden verwaarloosd dan reduceert deze vergelijking tot de vergelijking van McNabb en Foster (vergelijking 2).

Voor het oplossen van vergelijking 3 is één randvoorwaarde voor elk type mobiele dislocatie noodzakelijk. Bij de afleiding van dit model is aangenomen dat nieuw gevormde dislocaties geen waterstof bevatten. Voor mobiele dislocaties die aan het intree-oppervlak (x=0) van een membraan gevormd worden en bewegen in de positieve richting geldt dus de randvoorwaarde $U^{m+}(x=0)=0$. Hetzelfde geldt voor dislocaties die aan het uitree-oppervlak gevormd worden en in negatieve richting bewegen. In dit geval wordt de randvoorwaarde dus $U^{m-}(x=1)=0$. Ter illustratie is in figuur 6 het waterstoftransport door een eenzijdig beladen membraan (Armco ijzer), berekend met het bovenstaande model. Uit de figuur blijkt dat dislocatietransport leidt tot een verhoging van het transport, terwijl het dynamisch trapping effect het tegengestelde effect heeft. Netto neemt ten gevolge van trapping de transportsnelheid af in de tijd. Ook figuur 5 is met de bovenstaande vergelijkingen berekend.

2.3. Invloed van deformatiesnelheid op waterstofverbrossing

Een opmerkelijk kenmerk van waterstofverbrossing is de sterke afhankelijkheid van de temperatuur en de deformatiesnelheid [5,65,66]. In figuur 7 [67] is de invloed van deze parameters op de verbrossing weergegeven zoals die voor vele soorten koolstofstaal en laaggelegeerd staal wordt waargenomen. Uit deze figuur blijkt dat de verbrossingsgraad het grootst is nabij kamertemperatuur en dat beneden een kritische snelheid [66] de verbrossing toeneemt met afnemende deformatiesnelheid.

In de vorige paragraaf is beschreven dat het transport van waterstof een belangrijke rol speelt bij het opbouwen van locale waterstofconcentraties en dus bij waterstofverbrossing. Het optreden van maximale verbrossing rond kamertemperatuur en lage reksnelheden kunnen daarom een weergave zijn van de kinetische aspecten van het transport van waterstof naar de kritische locaties [68]. Bij hoge reksnelheden en/of lage temperaturen is het transport onvoldoende om in ernstige mate verbrossing te veroorzaken. De reksnelheidsafhankelijkheid heeft dus waarschijnlijk een sterk verband met de snelheidsbepalende stap of combinatie van stappen in het waterstofverbrossingsproces [4]. De fundamentele deelprocessen van het waterstofverbrossingsproces zijn schematisch weergegeven in figuur 8.

Het is mogelijk dat de waargenomen reksnelheidsgevoeligheid is gerelateerd aan de snelheid waarmee waterstof geabsorbeerd wordt [69-71]. Deze wordt in belangrijke mate bepaald door de aanvoersnelheid van waterstof door het milieu naar het oppervlak (stap 1) en de kinetiek van de oppervlaktereacties (stap 2). Het is echter aangetoond dat de aanvoersnelheid van waterstof naar het oppervlak voldoende snel verloopt en de absorptiesnelheid geheel bepaald wordt door de kinetiek van de oppervlaktereacties [7,72-75]. De absorptiesnelheid kan bij kathodische belading een belangrijke rol spelen. Ook in materialen die zijn voorbeladen met waterstof is de reksnelheidsgevoeligheid van de verbrossing waargenomen. In dit geval speelt alleen de snelheid van het transport door het materiaal een rol [10,45]. De invloed van de reksnelheid op waterstofverbrossing is te verklaren op basis van de invloed van dislocaties op het waterstoftransport. Dit is in overeenstemming met waarnemingen van [76,77] dat voor het optreden van waterstofverbrossing enige plastische deformatie vereist is. De kinetische aspecten van waterstofverbrossing kunnen verklaard worden op basis van het dynamisch trapping effect. Bij de laagste reksnelheden is de aanvoer van waterstof groot genoeg om de nieuw gevormde dislocaties over de gehele dwarsdoorsnede met waterstof te vullen. Bij lage reksnelheden wordt dan ook een sterke mate van aantasting waargenomen. Bij de hoogste reksnelheid daarentegen, is de tijd voor het opbouwen van een concentratie rondom een dislocatie veel korter. Hierdoor worden alleen dislocaties nabij het uitwendige oppervlak met waterstof gevuld. Doordat bij hogere reksnelheden minder dislocaties waterstof bevatten is de waterstofconcentratie die door dislocaties kan worden getransporteerd laag (zie figuur 4), waardoor er minder verbrossing plaatsvindt. Het voorgaande is geïllustreerd in figuur 9. Ook kan de invloed van de reksnelheid op waterstofverbrossing op basis van het waterstoftransport in het materiaal verklaard kunnen worden [45,78]. Uit de vorige paragraaf is gebleken dat hierbij het transport van waterstof door mobiele dislocaties een belangrijke rol kan spelen. Bij lage temperatuur is de diffusiesnelheid laag waardoor waterstofatomen rondom dislocaties de dislocaties niet kunnen volgen en dus de bijdrage aan het transport gering is. Bij hogere temperaturen is de diffusiesnelheid weliswaar hoog genoeg maar neemt de hoeveelheid waterstof die door een dislocatie meegesleept kan worden af [45]. Maximale verbrossing treedt daarom op rond kamertemperatuur. Dit is in overeenstemming met figuur 7.

2.4. Onderzoek van waterstofverbrossing met trekproeven

2.4.1. De trekproef

Het voordeel van de trekproef is dat de gevoeligheid van een materiaal voor waterstofverbrossing in een bepaald milieu snel kan worden bepaald [79]. De trekproef wordt daarom veelvuldig gebruikt bij het rangschikken van de gevoeligheid van diverse materialen voor waterstofverbrossing [80]. Richtlijnen hiervoor zijn beschreven in referenties [79-81]. Voor het onderzoek van het mechanisme van waterstofverbrossing is deze methode echter minder geschikt [9]. Hiervoor is in-situ TEM-onderzoek tijdens trekproeven beter geschikt.

Bij de trekproeven wordt meestal gebruik gemaakt van niet-gekerfde trekstaafjes die worden blootgesteld aan een waterstofhoudend milieu. In veel gevallen worden de staafjes door middel van kathodisch polarisatie met waterstof beladen. De trekstaafjes worden gerekt tot breuk met een constante verplaatsingssnelheid van de crosshead. Bij dezelfde initiële reksnelheid worden de effecten van waterstof op de taaiheid bepaald. Daarbij kunnen één of meer van de volgende parameters toegepast worden om de verandering van de taaiheid ten gevolge van waterstof uit te drukken: breukrek (ɛfr), reductie van het oppervlak van de dwarsdoorsnede (RA), tijd tot breuk, de maximale spanning en arbeid bij breuk. De plastische parameters zoals breukrek en de reductie van het oppervlak worden in belangrijke mate beïnvloed door waterstof en worden daarom het meest gebruikt. In tegenstelling tot de RA-waarde geeft de breukrek ook de invloed van waterstof op de elastische eigenschappen weer. De insnoering is daardoor in principe een betere maat voor de taaiheid van het materiaal. Echter, op macroscopische schaal worden de elastische eigenschappen nauwelijks door waterstof beïnvloed. Hierdoor is de bijdrage van de verandering in de elastische rek op de totale verbrossing verwaarloosbaar.

2.4.2. Invloed van waterstof op de spanning/rek-relatie

Het effect van waterstof op plastische deformatie en breuk is uitgebreid onderzocht [9]. Er is waargenomen dat waterstof de spanning voor dislocatiebeweging en zodoende de spanning voor dislocatiegeneratie verlaagd [31-34,36,82--84]. Verhoogde dislocatiesnelheden zijn waargenomen voor zowel schroef, rand als gemengde dislocaties. Deze effecten zijn waargenomen in fcc, bcc en hcp kristalstructuren van zowel legeringen als zuivere metalen. In Fe en Ni worden het effect van waterstof versterkt door kleine hoeveelheden opgelost atomen zoals C [31,36]. Het mechanisme dat verantwoordelijk is voor de verhoging van de dislocatiesnelheid is niet bekend [9]. Opmerkelijk is de algemene geldigheid van het verschijnsel, hetgeen suggereert dat het mechanisme dat verhoogde dislocatiebeweging voor de verhoogde dislocatiebeweging door waterstof zal daarom gezocht moeten worden in algemene termen, zoals de elastische interactie tussen dislocaties en opgeloste waterstofatomen. Een mogelijke verklaring is dat waterstof de lijnenergie van een dislocatie verlaagd [85,86]

In de paragraaf 2.3 is reeds opgemerkt dat de verhoogde mobiliteit van dislocaties ten gevolge van opgelost waterstof leidt tot een verlaging van de vloeigrens van laagkoolstofstaal [87]. Zeer grote verlagingen zijn waargenomen na kathodisch beladen van ijzer met hoge zuiverheid [24-26]. Echter er is ook veelvuldig een verhoging van de vloeigrens waargenomen bij trekproeven met kathodische belading [9,88,89]. Bij relatief hoge kathodische potentialen wordt door de hoge waterstofconcentratie net onder het oppervlak een hoge dislocatiedichtheid gevormd. Door deze grote dislocatiedichtheid vindt versteviging plaats en ontstaat een harde oppervlaktelaag [85,86,90]. Door de optredende versteviging wordt macroscopisch een verhoogde vloeigrens waargenomen. Bij lagere kathodische potentialen daarentegen ontstaat een lagere oppervlakteconcentratie en daardoor een minder hoge dislocatiedichtheid. Als gevolg van de oppervlakteharding speelt de oppervlakte-volumeverhouding, dus de diameter van het staafje, een belangrijke rol [59]. Bij een grote diameter is het effect van oppervlakteharding minder groot. Het optreden van oppervlakteharding kan het onderzoek van het intrinsieke effect van waterstof op het materiaal verstoren. Dit effect moet bij trekproeven dan ook worden vermeden. Hiervoor dient de belading beperkt te blijven tot lage overpotentialen en bij temperaturen waarbij de diffusiesnelheid van waterstof voldoende hoog is. In het algemeen zal bij kathodische belading niet aan deze eis voldaan worden [9] en dient er met dit effect rekening gehouden te worden.

Na het passeren van de vloeigrens worden Lüdersbanden gevormd. Tijdens dit proces neemt de dislocatiedichtheid en dus de trapdichtheid snel toe [91]. In figuur 10 is de toename van de trapdichtheid in Armco ijzer, N_T , weergegeven als functie van de rek [45].

De vorming en propagatie van de Lüdersbanden is een locaal optredend proces, zodat N_T afhankelijk is van de plaats op het staafje en de aard van de propagatie van de Lüdersbanden. De rechte lijn geeft daarom ook de gemiddelde toename van de trapdichtheid over de gehele meetlengte weer [45]. Boven een gegeven rek (ϵ_L) is de dislocatiedichtheid zodanig toegenomen dat de dislocaties elkaar gaan hinderen waardoor versteviging optreedt. Het effect van waterstof op de versteviging tijdens uniforme plastische deformatie is gering. De spanning/rek-relaties van staal met en zonder waterstof vallen in dit deel van de curve dan ook grotendeels over elkaar (zie figuur 11). In dit gedeelte neemt de trapdichtheid evenredig toe met de rek (zie figuur 3) [45].

Na het overschrijden van de maximale belasting vindt plastische instabiliteit plaats hetgeen resulteert in het insnoeren van het trekstaafje. Dit uit zich als een daling van de spanning/rek-relatie. Na het overschrijden van de maximale belasting is de invloed van waterstof op de plastische eigenschappen zeer groot. Dit blijkt uit de sterke daling van de spanning/rek-curve onder invloed van waterstof. Tevens verschuift het instabiliteitspunt naar lage waarden. Dit is geïllustreerd in figuur 11.

Door Hirth [63] is op basis van de HELP-theorie een model opgesteld dat een mogelijke verklaring geeft voor de invloed van waterstof op plastische instabiliteit. Dit model gaat ervan uit dat door het invangen van waterstof in een holte aan het grensvlak van een carbide of een insluitsel locaal een hogere waterstofconcentratie wordt opgebouwd, waardoor de mobiliteit en de generatie van dislocaties locaal wordt bevorderd [43,92-97]. Hierdoor neemt de dislocatiedichtheid toe en vindt er locale versteviging plaats [97]. Door de verhoogde dislocatiedichtheid kan de waterstofconcentratie verder toenemen en vervolgens leiden tot locale verlaging van de vloeigrens. De vloeispanning van de locale spanning/rek-relatie verschuift daardoor naar spanningen die lager zijn dan de vloeispanning van de macroscopische spanning/rek-relatie. Hierdoor is locaal instabiliteit mogelijk bij een lagere rek en spanning dan het instabiliteitspunt van de macroscopische spanning/rek-relatie [4,98-105]. Dit is in de macroscopische spanning/rek-curve te zien als een verschuiving van het instabiliteitspunt naar lagere waarden terwijl de spanning/rek-relatie daardoor nauwelijks wordt beïnvloed. Vanwege de incompatibiliteit die door het optreden van locale plastische deformatie ontstaat worden microholtes gevormd [4,96]. In deze holtes kan waterstof worden ingevangen dat vervolgens verdere localisatie van afschuiving bevorderd, etc. Hierdoor ontstaat een proces dat zichzelf versneld. Dit uit zich in een sterke daling van de spanning/rek-relatie na overschrijden van het instabiliteitspunt.

2.4.3. Reksnelheid bij trekproeven

In paragraaf 2.3 is beschreven dat de verbrossing bij lage reksnelheden het grootst is. Dit zou betekenen dat de trekproeven ten behoeve van onderzoek van waterstofverbrossing dus bij zeer lage reksnelheden uitgevoerd zouden moeten worden. Naast de lange testduur kleeft ook nog een ander bezwaar aan het beproeven bij zeer lage reksnelheden: een materiaal dat in zure milieus onder bedrijfsomstandigheden niet gevoelig is voor waterstofverbrossing, kan onder invloed van de relatief hoge spanningen en de plastische deformatie tijdens een trekproef wel een sterk taaiheidsverlies vertonen. Lage reksnelheden versterken dit effect, hetgeen leidt tot kleine verschillen in verbrossing tussen zeer gevoelige en minder gevoelige materialen. Vanwege het onderscheidingsvermogen tussen gevoelige en minder gevoelige materialen, mag de reksnelheid daarom niet te laag zijn. De reksnelheid waarbij de trekproeven moeten worden uitgevoerd zal dus een compromis moeten zijn tussen voldoende verbrossingseffect en het onderscheidingsvermogen tussen materialen met verschillende verbrossingsgevoeligheid [106].

Het probleem is dat in de meeste normen en standaarden geen concrete reksnelheid voorgeschreven wordt voor het onderzoek van waterstofverbrossing. Men beperkt zich veelal tot de vermelding dat "trekproeven voor het onderzoek van waterstofverbrossing uitgevoerd dienen te worden met een lage reksnelheid" [79]. De ASTM STP 962 standaard [106] is op dit moment de enige standaard die een richtlijn voor de reksnelheid geeft. Volgens deze standaard wordt voor ongelegeerd en laaggelegeerd staal een reksnelheid voorgeschreven van ongeveer $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, terwijl hoger gelegeerde corrosiebestendige staalsoorten getest moeten worden bij lagere reksnelheden (ca. $4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) [106].

Voor onderzoek van de gevoeligheid van een gegeven materiaal voor waterstofverbrossing onder bepaalde condities hoeft echter niet met een minimale reksnelheid rekening worden gehouden. Wel ontstaat het probleem als men de resultaten wil vergelijken met de resultaten van andere testen.

2.5. Fractografie van waterstofverbrossing

Op grond van de verschillende theorieën voor het mechanisme van waterstofverbrossing (§ 2.1.) worden verschillende breukvlakken verwacht. In deze paragraaf zullen de verschillende karakteristieken worden beschreven.

Op grond van de decohesietheorie zou verwacht worden dat transkristallijne breuk langs de splijtvlakken optreedt. Door segregatie van waterstof aan externe oppervlakken [107] en aan korrelgrenzen [108], kunnen locale concentratieverhogingen optreden. Het is aangetoond dat hierdoor de locale waterstofconcentratie op kan lopen tot ca. 100 tot 1000 maal de bulkconcentratie [108]. Uit berekeningen is echter gebleken dat hierdoor de decohesie van korrelgrenzen (interkristallijne breuk) bij lagere spanningen op kan treden dan het splijten van de roostervlakken (transkristallijne breuk) [9,109,110]. Ook kan hierdoor delaminatie van ferriet/perlietbanen optreden. Het optreden van transkristallijne breuk is daarom onwaarschijnlijk en derhalve zou decohesie langs korrelgrenzen moeten optreden. Bij onderzoek in het verleden, veelal uitgevoerd met optische microscoop of SEM bij lage vergrotingen, werden de waargenomen breukvlakken als "interkristallijne breuk" aangeduid. Echter bij in-situ TEM-onderzoeken zijn bij hoge vergrotingen glijlijnen en andere fractografische kenmerken zichtbaar, die corresponderen met scheurgroei langs glijvlakken nabij korrelgrenzen en niet met scheuruitbreiding langs korrelgrenzen zelf. De afschuiving vindt plaats langs glijvlakken op een geringe afstand van de korrelgrens [9,111]. Hierbij wordt regelmatig de korrelgrens overschreden en breidt de scheur zich uit langs een glijvlak in de naburige korrel [9,112]. Met behulp van TEM-onderzoek is aangetoond dat de afschuivingsprocessen nabij de korrelgrens worden bevorderd door waterstof [112]. Op basis van deze waarnemingen is het concept van korrelgrensdecohesie nauwelijks aanvaardbaar. Korrelgrensdecohesie kan wel optreden als er ook andere verbrossende bestanddelen, zoals zwavel en fosfor, aan de korrelgrenzen zijn gesegregeerd. Het is aangetoond dat deze segregaties het effect van aan de korrelgrenzen gesegregeerd waterstof versterkt [111]. Zo bevordert de aanwezigheid van gesegregeerd zwavel een sterke verlaging van de kritische waterstofconcentratie die vereist is voor breuk [113-115]. Het aantal glijlijnen neemt daarbij af en de hoeveelheid decohesie neemt toe met toenemende verontreiniging [116]. Dit suggereert dat segregatie van zwavel de decohesie van korrelgrenzen bevorderd. Waterstof dat bij kathodische belading segregeert naar korrelgrenzen vertoont grote overeenkomsten met gesegregeerd zwavel [117,118]. Ook door hogere kathodische potentialen wordt interkristallijne breuk bevorderd. De transportsnelheid van waterstof kan een belangrijke rol spelen bij segregatie van waterstof tijdens kathodische belading naar bijvoorbeeld korrelgrenzen en insluitsels. Bij het gelijktijdig optreden van segregatie van waterstof en kathodische belading [113,114] moet men er rekening mee houden dat tijdens trekproeven met lage reksnelheden er herverdeling van waterstof mogelijk is, terwijl bij hogere reksnelheden dit effect niet of slechts gedeeltelijk kan optreden. Hierdoor kan bij lage reksnelheden in sterkere mate korrelgrenssegregatie optreden, waardoor meer verbrossing verwacht mag worden. Hier is in het verleden geen rekening mee gehouden, waardoor de resultaten vaak verkeerd geïnterpreteerd zijn [119-121].

Vanwege de locaal optredende afschuiving (HELP-theorie) wordt verwacht dat op microscopische (en macroscopische) schaal taaie (afschuif)breuk optreedt in de richting van de grootste schuifspanning [20,122]. In het algemeen is dat in het glijvlak dat een hoek van 45 graden met de trekas maakt. In gevallen waar hoofdzakelijk meerdere slipsystemen optreden (bijvoorbeeld in bcc-materialen) of waar bijzondere deformatie optreedt ten gevolge van de spanningstoestand kan dit afwijken [3,123,124]. Het macroscopisch gemiddelde glijvlak kan dan door de spanningstoestand worden gedwongen een bepaalde richting te volgen. Op microscopische schaal echter zal de scheuruitbreiding de actieve glijvlakken volgen [9]. Ten gevolge van de complexiteit door de vele operatieve glijsystemen worden bij bcc-materialen de SEM-resultaten soms verkeerd geïnterpreteerd. Zo werd de zaagtandvorm of gekartelde vorm van een breukvlak [125] in het verleden vaak geïnterpreteerd als discontinue scheuruitbreiding. Recente waarnemingen hebben aangetoond dat deze mogelijk ontstaan door continue uitbreiding van taaie breuk langs wisselende glijvlakken [9].

In-situ TEM-onderzoek in H-houdend milieu heeft aangetoond dat ten gevolge van de locale plasticiteit vlak voor de scheurtip er microholtes gevormd worden langs de meest actieve slipvlakken [31,32,34,83]. Scheuruitbreiding vindt vervolgens plaats door het verbinden van de gevormde microholtes met de scheurtip door taaie breukprocessen. Ten gevolge van de optredende afschuiving langs ontstaan langgerekte ondiepe microholtes met een parabolische vorm aan [20] de breukvlakken. De open zijde van de uitgerekte microholtes wijzen in de richting van scheuruitbreiding. De plastische zone en de grootte van de microholtes zijn bij aanwezigheid van waterstof aanzienlijk kleiner dan bij experimenten in lucht. Deze ondiepe zijn daarom met SEM slechts waar te nemen bij zeer grote vergrotingen [9]. In het verleden werden deze relatief vlakke breukvlakken daarom in het verleden ten onrechte aangeduid als 'brosse breuk'.

In de vorige paragraaf is reeds vermeld dat bij kleine vergrotingen het breukvlak lijkt op interkristallijne breuk. In werkelijkheid is er echter sprake van taaie breuk langs glijvlakken op en geringe afstand van de korrelgrenzen. Boven een kritische concentratie waterstof dat gesegregeerd is aan de korrelgrens, vindt zeer locaal verhoging van de beweeglijkheid van dislocaties plaats, hetgeen leidt tot locale afschuiving [4]. De waargenomen geringe hoeveelheid deformatie die daarmee gepaard gaat, is consistent met de HELP-theorie.

17

3. EXPERIMENTELE PROCEDURE

Om de invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrossing te onderzoeken zijn bij kamertemperatuur trekproeven uitgevoerd op X56-staal dat door middel van kathodische polarisatie met waterstof wordt beladen. De trekproeven zijn uitgevoerd bij verschillende reksnelheden en potentialen (zie tabel 1). De proefopstelling die daarbij gebruikt is, is schematisch weergegeven in figuur 12.

Staafjes/materiaal

De trekstaafjes zijn vervaardigd uit een naadloos gevormde pijp (MC materiaal code: 92.2.010) die voldoet aan de API-5L-X56-standaard. De pijp heeft een diameter van 620 mm (24") en heeft een wanddikte van 25,4 mm (1"). De trekstaafjes zijn in de omtreksrichting van de pijp gehaald. In figuur 13 is een trekstaafje en de oorspronkelijke locatie van het staafje in de pijpwand weergegeven. De meetlengte, l₀ van de staafjes bedraagt 27 mm. De diameter van de trekstaafjes is ongeveer 5 mm. De uiteinden van de trekstaafjes zijn voorzien van schroefdraad waarmee het staafje in de trekbank bevestigd kan worden. Tevens zijn op de trekstaafjes kraagjes aangebracht waarop een extensometer gemonteerd kan worden. Door gebruik te maken van een extensometer kan de rekopnemer buiten de elektrolytoplossing geplaatst worden (zie figuur 12). De trekstang en de extensometer zijn voorzien van een laklaag om elektrisch contact van de trekbank met het elektrolyt te voorkomen. Daarnaast zijn de ophangpunten van de trekstang elektrisch geïsoleerd zodat geen elektrisch contact bestaat tussen trekstaafje en trekbank.

De staafjes zijn ter plaatse van de meetlengte geschuurd tot grid 1200 om de draaigroeven en de deformatielaag ten gevolge van verspaning te verwijderen. Tevens is het staafje door middel van schuren in het midden voorzien van een verjonging van enkele micrometers om breuk in het midden van het staafje te forceren. Na het schuren zijn de staafjes ontvet met aceton. De diameter van de staafjes voor de trekproef zijn gemeten met een meetmicroscoop tot op 0,001 mm. Voor elk staafje is de diameter gemeten op 5 mm vanaf beide kragen en ter plaatse van de verjonging. Per locatie zijn twee metingen verricht in loodrecht op elkaar staande richtingen.

Belading

Ten behoeve van de belading worden de trekproeven uitgevoerd in een elektrolytoplossing bestaande uit $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en $10^{-4} \text{ M As}_2\text{O}_3$ opgelost in demiwater (pH \approx 1). Het arseentrioxide is aan het elektrolyt toegevoegd om de opname van waterstof te bevorderen. Voor het gebruik van de elektrolyt is gedurende 24 uur stikstof door de oplossing geleid om de zuurstof te verwijderen.

Met een potentiostaat wordt het trekstaafje kathodisch gepolariseerd met een gegeven potentiaal ten opzicht van een Ag/AgCl referentie elektrode. Deze is geplaatst op ca. 2 mm vanaf het oppervlak van het staafje (zie figuur 12). Ten gevolge van de kathodische polarisatie treedt aan het oppervlak van het trekstaafje dissociatie van water op. Het atomaire waterstof dat hierbij gevormd wordt, kan het materiaal indiffunderen of recombineren tot waterstofmoleculen. Om het kleven van gasbelletjes aan het oppervlak tegen te gaan en de verversing van het elektrolyt te bevorderen wordt tijdens het beladen stikstof rondom het trekstaafje geborreld. Hiervoor is een ringvormig buisje met gaatjes rond het trekstaafje aangebracht (zie figuur 12).

Enige tijd na de start van de belading zal er een evenwicht ontstaan tussen de opname van atomair waterstof en de diffusie van waterstof uit het materiaal. Hierdoor zal de waterstofconcentratie in het staafje niet verder toenemen en er ontstaat een gegeven evenwichtsconcentratie. Met behulp van de time-lag methode [126] is op basis van een diffusiecoëfficiënt van 1.10-7 cm2/s berekend dat voor deze testen na ca. 13 uur 99 % van de evenwichtsconcentratie bereikt wordt. Door de staafjes voor de aanvang van de trekproef minimaal 15 uur voor te beladen worden de proefstaafjes voorzien van een gegeven waterstofconcentratie. De hoogte van de evenwichtsconcentratie zal in het algemeen toenemen naarmate een hogere kathodische (dus een negatievere) potentiaal wordt opgelegd [76,113,114], Door de proefstaafjes bij verschillende kathodische potentialen te beladen is het mogelijk trekproeven uit te voeren op materiaal met verschillende waterstofconcentraties. Om een daling van de waterstofconcentratie ten gevolge van diffusie van waterstof uit het staafje te voorkomen, wordt gedurende de trekproeven de belading gehandhaafd. Tijdens het beladen worden de opgelegde kathodische potentiaal, stroomsterkte, temperatuur en tijd gemeten en opgeslagen met behulp van het 'Measure for Lotus* ' data acquisitie programma.

Trekproef

De trekstaafjes zijn beproefd met een conventionele trekbank, die geschikt is voor langzame, constante crosshead verplaatsingssnelheden. Voor gebruik is de trekbank uitgelijnd en is de meetapparatuur gecalibreerd. De trekproeven zijn uitgevoerd met verplaatsingssnelheden van de vrije crosshead in het bereik van $1,55 \cdot 10^{-3}$ mm/s tot $1,5 \cdot 10^{-6}$ mm/s. De bijbehorende reksnelheden (berekend op basis van de initiële meetlengte) bedragen respectievelijk $5,74 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ en $5,56 \cdot 10^{-8}$ s⁻¹. Vanwege de lange duur zijn geen proeven bij nog lagere reksnelheden uitgevoerd. Het uitvoeren van testen met hogere snelheid is op deze bank niet mogelijk.

^{*} Lotus Development Corporation, Austin, Texas, USA (1989).

Tijdens de trekproef wordt met behulp van het 'Labtech Notebook** ' data acquisitie programma de tijd, verplaatsing en de opgelegde kracht gemeten en opgeslagen. Hiermee wordt achteraf de spanning/rek-relaties van de desbetreffende testen geconstrueerd. Uit deze spanning/rek-relaties worden een aantal grootheden bepaald die kenmerkend zijn voor taaiheid en sterkte van het materiaal, zoals de breukrek, breukspanning en vloeigrens. Deze grootheden moeten inzicht geven in de verandering van de taaiheid en sterkte bij verschillende waterstofconcentraties en reksnelheden. Bij de evaluatie van de resultaten zal vooral gekeken worden naar de invloed van waterstof op de sterkte en de taaiheid van het X56-staal.

Waterstofanalyse

Na breuk worden onder aanhoudende kathodische belading de beide delen van de trekstaafjes gedemonteerd. Om corrosie van het breukvlak te voorkomen worden de staafjes na demontage goed afgespoeld met demiwater en aceton. Vervolgens worden de trekstaafjes in vloeibare stikstof bewaard om diffusie van waterstof uit het staafje te beperken. Om nauwkeurigere bepaling van de waterstofconcentratie aan het breukvlak mogelijk te maken, worden voor de waterstofmeting het kraagje en de kop met het schroefdraad verwijderd. Dit kan eenvoudig gebeuren door met behulp van een hamer en een beitel het met vloeibare stikstof gekoelde staafje net voor de kraag bros te breken. Van het cilindrische gedeelte van het staafje met het breukvlak wordt de waterstofconcentratie bepaald volgens de methode beschreven in Appendix A. Ook is voor een aantal staafjes de concentratie in de schroefdraadeinden gemeten.

Breukvlakonderzoek

Nadat de waterstofconcentratie van een staafje is bepaald, wordt de diameter ter plaatse van de grootste insnoering in twee onderlinge loodrechte richtingen opgemeten. Met behulp van de diameters voor en na de trekproef wordt de reductie van het oppervlak (RA) berekend. Vervolgens zijn de breukvlakken met SEM onderzocht om de scheurgroei ten gevolge van verbrossing nader te kunnen onderzoeken. Ook is gezocht naar specifieke kenmerken die aan kunnen geven welk mechanisme voor de verbrossing verantwoordelijk zou kunnen zijn. Aanvullend op het SEM-onderzoek is met de optische microscoop onderzoek van het buitenoppervlak van het staafje uitgevoerd. Vervolgens zijn een aantal staafjes loodrecht op de walsrichting van de pijp, in de lengterichting doorgezaagd en is structuuronderzoek uitgevoerd.

^{**} Laboratory Technologies Corporation, Wilmington, Massachusetts, USA (1991).

Aanvullend onderzoek

Test A

Verwacht wordt dat de belading op zich geen invloed heeft op de spanning/rek-relatie van het materiaal. Om dit te verifiëren zijn een tweetal trekstaafjes volgens de normale procedure beladen bij -680 mV en -800 mV. Ter controle van de belading is de waterstofconcentratie van het gehele staafje (dus inclusief schroefdraad) bepaald. Daarna is het resterende waterstof verwijderd door de staafjes gedurende 24 uur bij 100 °C te bewaren. Met de staafjes is vervolgens in lucht een trekproef uitgevoerd met een crossheadsnelheid van 1,55-10⁻³ mm/s.

Test B

De invloed van de voorbeladingstijd op waterstofverbrossing is onderzocht door een trekstaafje gedurende 7 dagen voor te beladen bij -650 mV en vervolgens een trekproef uit te voeren met een crossheadsnelheid van 1,55 10⁻³ mm/s. Indien de voorbeladingstijd van minimaal 15 uur niet voldoende is, is het waarschijnlijk dat tijdens deze test een hogere verbrossing gemeten wordt.

Test C

In deze test is de waterstofverdeling in het staafje na het voorbeladen onderzocht. Hiertoe is een staafje gemonteerd in de proefopstelling en voorbeladen volgens de normale beladingsprocedure. Na de voorbeladingstijd is het staafje goed gespoeld met aceton en gedroogd in een luchtstroom. Om het verlies van waterstof te beperken moet dit binnen 30 seconden uitgevoerd worden. Het trekstaafje is daarna voorzichtig in een bak met glycol (ca. 20 °C) gelegd. Door diffusie van waterstof uit het staafje worden gasbelletjes gevormd aan het oppervlak die vervolgens opstijgen. Het aantal belletjes dat zich op een bepaald deel van het staafje ontwikkeld is een maat voor de locale waterstofconcentratie. De ontwikkeling van het bellenpatroon is op verschillende tijden door middel van foto's vastgelegd.

Test D

De invloed van plastische deformatie op de waterstofconcentratie is in deze test nader onderzocht. Hiervoor zijn 4 trekstaafjes geschuurd tot grid 1200 en ontvet met aceton. Hiervan zijn 3 staafjes onder atmosferische omstandigheden voorzien van respectievelijk 4 %, 8 % en 12 % rek. Eén staafjes worden niet gedeformeerd (0 % rek) en dient als referentie. De staafje wordt vervolgens gelijktijdig in een H₂S milieu (0,3 bar H₂S) beladen met waterstof. Voor dit milieu is gekozen vanwege de gelijke beladingsomstandigheden voor alle staafjes. Na 15 dagen worden de staafjes uit de oplossing verwijderd, gespoeld met achtereenvolgens demiwater en aceton en gedroogd. De staafjes worden vervolgens in vloeibare stikstof bewaard. De gehele handeling van het verwijderen van de staafjes tot aan het koelen van de staafjes duurt ca. 2 minuten. Als de staafjes voldoende gekoeld zijn dan wordt door middel van brosse breuk de schroefdraadeinden en de kraagjes verwijderd. De corrosielaag wordt verwijderd door middel van schuren met grid 400 in koude toestand. Hierbij wordt tussentijds gekoeld om overmatige diffusie van waterstof uit het staafje te voorkomen. De waterstofconcentratie in het cilindrische gedeelte van de afzonderlijke staafjes wordt bepaald met de H-mat 2500 waterstofanalyser (meting gedurende 1 uur bij 800 °C).

4. RESULTATEN

Materiaalkarakterisatie en structuuronderzoek

De chemische samenstelling van het beproefde X56-staal is gegeven in tabel 2. Het pijpmateriaal heeft een enigszins gelaagde ferriet/perliet structuur (zie figuur 14). De structuur bestaat uit ca. 80 % ferriet en 20 % perliet [127]. Het de ASTM nummers voor de korrelgrootte van ferriet en perliet bedragen respectievelijk 7 en 8. Dit komt overeen met korrelgroottes van 27 μ m en 20 μ m. Het materiaal bevat langgerekte MnS-insluitsels die evenwijdig aan de gelaagde structuur zijn georiënteerd. De lengterichting van de insluitsels wijst daarbij in de richting loodrecht op de trekrichting. De maximale lengte van de insluitsels bedraagt ca. 0,26 mm [128]. Vaak wordt een rij van vele kleine, dicht bij elkaar gelegen insluitsels waargenomen. Wordt zo'n rij van insluitsels die elk minder dan 25 μ m van elkaar liggen (arbitrair gekozen criterium) gezien als één grote insluitsel, dan heeft het grootste insluitsel een lengte van 0,7 mm [128].

Belading van trekstaafjes

Een representatief voorbeeld van het stroomsterkteverloop tijdens het beladen is afgebeeld in figuur 15. Direct na het opleggen van de kathodische potentiaal neemt de stroomsterkte af en bereikt na 3 tot 5 uur een stabiele waarde. Tijdens de trekproef neemt de stroomsterkte enigszins toe. Breuk van het staafje gaat gepaard met een plotselinge toename van de stroomsterkte, die vervolgens opnieuw afneemt tot een stabiele waarde.

Een overzicht van de gemeten concentraties diffundeerbare waterstof is gegeven in Appendix B. In figuur 16 is de waterstofconcentratie weergegeven als functie van de opgelegde potentiaal versus een Ag/AgCl referentie elektrode. De meetfout bedraagt ongeveer 4 μ molH/cm³. Uit de figuur blijkt dat de waterstofconcentratie toeneemt naarmate de opgelegde kathodische potentiaal hoger is en boven een gegeven kathodische potentiaal niet verder toeneemt. Tevens is te zien dat de waterstofconcentratie in de staafjes die bij gelijke potentialen beproefd zijn, bij lage reksnelheid een hogere concentratie vertonen dan bij de testen met hogere reksnelheden. Bij testen die uitgevoerd zijn met een reksnelheid van 1,55 $\cdot 10^{-3}$ mm/s bedraagt de maximale concentratie circa 43 μ molH/cm³. De maximale concentratie van de testen uitgevoerd met reksnelheden van 6,26 $\cdot 10^{-6}$ en 1,5 $\cdot 10^{-6}$ mm/s is 116 μ molH/cm³.

De resultaten van test C laten zien dat het waterstof niet uniform over het trekstaafje verdeeld is (zie figuur 17). Deze figuren laten zien dat ter plaatse van de delen van het staafje die niet in direct contact met het elektrolyt staan (schroefdraadeinden en de kraagjes), er weinig waterstof uit het materiaal diffundeert. Deze waarnemingen komen overeen met de beduidend lagere waterstofconcentraties in de uiteinden van de staafjes ten opzicht van het cilindrische gedeelte (zie Appendix B). Ook blijkt uit de figuren dat de waterstofconcentratie over de meetlengte van het staafje niet constant is, maar in het midden van de meetlengte hoger is dan nabij de kraagjes.

De resultaten van test D zijn weergegeven in figuur 18. Hieruit blijkt dat de concentratie ongeveer lineair toeneemt met de aangebrachte rek.

Trekproeven

De spanning/rek-relaties van de testen uitgevoerd bij verschillende reksnelheden en opgelegde potentialen zijn weergegeven in figuur 19.a t/m 19.e. In figuur 19.a zijn de resultaten van testen A en B aangegeven met respectievelijk 'A' en 'B'. Uit de figuren blijkt dat binnen de nauwkeurigheid van de testen, de vorm van de spanning/rek-relaties tot aan de maximale belasting niet of nauwelijks wordt beïnvloed door de opgelegde potentiaal. Met behulp van de spanning/rek-relaties zijn een aantal mechanische grootheden bepaald, waaronder de breukrek, de spanning en rek bij instabiliteit en de vloeispanning. Een overzicht van deze resultaten is gegeven in Appendix B. In figuur 20 zijn de spanning/rek-relaties bij verschillende reksnelheden, bij dezelfde potentiaal (-800 mV) weergegeven. Hieruit blijkt de invloed van de reksnelheid op de spanning/rek-relatie.

De *breukrek* als functie van de opgelegde potentiaal bij verschillende testsnelheden is weergegeven in figuur 21.a. In deze figuur is te zien dat tot ca. -800 mV de breukrek afneemt naarmate een hogere kathodische (negatievere) potentiaal wordt opgelegd. Bij potentialen negatiever dan -800 mV lijkt de verbrossing zicht te stabiliseren. Uit deze figuur blijkt duidelijk de invloed van de reksnelheid op de verbrossing: Bij een gegeven potentiaal vertonen de testen die uitgevoerd zijn met een hoge reksnelheid een minder grote verbrossing dan de testen bij lage reksnelheden. De *reductie van het oppervlak* (RA) als functie van de kathodische potentiaal (figuur 21.b) vertoont hetzelfde verloop als figuur 21.a. Ook is in deze figuur de invloed van de reksnelheid waarneembaar.

De breukrek en de RA-waarde uitgezet als functie van de waterstofconcentratie zijn weergegeven in respectievelijk figuur 22.a en 22.b. Hieruit blijkt dat zowel de breukrek als de reductie van het oppervlak afnemen naarmate de waterstofconcentratie hoger is. De verbrossing neemt dus toe bij hogere waterstofconcentraties. Echter, volgens deze figuren bestaat er geen aantoonbare invloed van de reksnelheid op de verbrossing.

De invloed van waterstof en de opgelegde potentiaal op het *vloeigedrag* is weergegeven in figuur 23. Door de grote spreiding moet dit figuur met voorzichtigheid geïnterpreteerd worden. Uit figuur 23 blijkt dat de vloeigrens hoger is bij toenemende reksnelheid. De figuren tonen ook aan dat een geringe hoeveelheid waterstof (lage kathodische potentiaal) een verhoging van de bovenste vloeigrens veroorzaakt, maar dat vervolgens de bovenste vloeigrens afneemt met toenemende kathodische potentiaal. Dit effect is geïllustreerd in

figuur 24. Ook het onderste vloeipunt vertoont een verlaging maar deze is veel kleiner dan voor de bovenste vloeigrens. Bij een voldoende lage potentiaal is het vloeigebied geheel verdwenen.

Uit de spanning/rek-reaties (figuur 19) blijkt tevens dat het *instabiliteitspunt* langs de curve verschuift naar lagere waarden naarmate de potentiaal lager is. Dit betekent dat plastische instabiliteit bij lagere rek begint (zie § 2.4.2.). Dit is weergegeven in figuur 25. Uit deze figuur blijkt ook dat de instabiliteitsrek lager is bij lagere reksnelheid en dat bij potentialen van -800 mV en negatiever de instabiliteitsrek niet of nauwelijks verandert.

Breukvlakonderzoek

De breukvlakken van de trekstaafjes zijn met SEM onderzocht. Het breukvlak van een trekproef in lucht geeft een taaie breuk. De breukvlakken worden gekenmerkt door een cupcone-breuk (figuur 26a en b). In deze figuren is goed te zien dat breuk gepaard gaat met een grote insnoering. Ook is de gelaagde structuur van het materiaal aan het breukvlak zichtbaar. Evenwijdig aan deze lagen zijn delaminaties zichtbaar. Figuur 26.c toont aan dat de delaminaties waarschijnlijk initiëren ter plaatse van langwerpige (MnS)-insluitsels.

Een representatief breukvlak van een staafje met waterstofverbrossing is gegeven in figuur 27. In deze figuur is te zien dat slechts weinig plastische deformatie optreedt aan het breukvlak. Op de meeste staafjes zijn aan het breukvlak en tweetal gebieden te herkennen met een sterk verschillend breukuiterlijk. Dit zijn de gebiedjes die overwegend loodrecht op de trekrichting staan (aangegeven met A) en gebieden die ongeveer een hoek van ongeveer 45 graden maken met de trekrichting (B). De gebieden met breukvlakken loodrecht op de trekrichting bevinden zich voornamelijk aan de rand van het trekstaafje. Deze gebieden worden gekenmerkt door een bros karakter (zie figuur 27.c). Het breukmechanisme is waarschijnlijk quasi-cleavage. Aan de breukvlakken van de gebieden die een hoek van ongeveer 45° maken met de trekas zijn uitgerekte microholten met een parabolische vorm zichtbaar (zie figuur 27.d). Deze duiden op taaie (rest)breuk door afschuiving.

Ook bij de beladen staafjes zijn de gelaagde structuur en delaminaties zichtbaar. Deze worden waargenomen op zowel de vlakke als de schuine breukvlakken. Opgemerkt moet worden dat de delaminatie vooral optreedt in de loodrechte gebieden aan de rand van het proefstuk. De mate van delaminatie lijkt te worden bevorderd door een hoge kathodische potentiaal en een lage reksnelheid (zie figuur 28). Bij grotere vergrotingen is te zien dat scheuruitbreiding rond een delaminatie in alle richtingen in het breukvlak plaatsvindt (figuur 29). Dit suggereert dat de delaminaties op kunnen treden als plaatsen voor scheurinitiatiepunten.

Secundaire scheuren

Met uitzondering van de testen die in lucht zijn uitgevoerd, vertonen alle beproefde staafjes in meer of mindere mate secundaire scheuren aan het buitenoppervlak. De meeste scheuren zijn waargenomen in een zone van enkele millimeters vanaf het breukvlak. Het is moeilijk de mate waarin secundaire scheuren optreed te kwantificeren, waardoor het moeilijk is hierover een uitspraak te doen. Wel zijn, met enige voorzichtigheid, enkele trends aan te geven. Zo lijkt de hoeveelheid secundaire scheuren toe te nemen naarmate de opgelegde kathodische potentiaal en de reksnelheid lager zijn. Er dient hierbij opgemerkt te worden dat een aantal staafjes die beproefd zijn bij lage potentialen en lage reksnelheid opmerkelijk weinig secundaire scheuren vertonen. Daarnaast is waargenomen dat de scheuren bij beproeving bij lage kathodische potentialen en bij grote reksnelheid verder open staan dan bij lagere snelheden.

Ook zijn bij een aantal staafjes blaren aan het oppervlak waargenomen (figuur 30). De blaarvorming schijnt echter alleen op te treden boven een bepaalde kathodische potentiaal. Deze potentiaal lijkt toe te nemen naarmate de testen uitgevoerd zijn met een hogere reksnelheid

Met behulp van een optische microscoop zijn de delaminaties, blaren en secundaire scheuren nader onderzocht. Hiervoor zijn een aantal trekstaafjes in de lengterichting, loodrecht op de gelaagde structuur doorgezaagd. De vlakke kanten zijn geschuurd en vervolgens gepolijst met diamantpasta van 1 µm. In ongeëtste toestand zijn de staafjes onderzocht. Hieruit blijkt dat scheuruitbreiding van secundaire scheuren plaatsvindt loodrecht op de trekrichting (zie figuur 31), terwijl bij de vorming van blaren scheurgroei in de trekrichting optreedt. Tevens blijkt dat de initiatie van scheuren hoofdzakelijk plaatsvindt aan insluitsels. Liggen deze insluitsels dicht bij het oppervlak dan kan dit leiden tot blaarvorming of tot initiatie van scheuren die uitgroeien tot aan het oppervlak.

Vervolgens zijn de staafjes geëtst met Nital en opnieuw onderzocht. Dit onderzoek heeft uitgewezen dat de secundaire scheuren zich hoofdzakelijk transkristallijn uitbreiden (zie figuur 32) terwijl delaminatie hoofdzakelijk plaatsvind op het grensvlak tussen de ferrieten perlietbanen.

5. DISCUSSIE

In dit hoofdstuk worden de resultaten besproken. In eerste instantie worden de belading en de invloed van de belading op de spanning/rek-relatie besproken. Daarbij zal ook de invloed van de reksnelheid verklaard worden in termen van het transport van waterstof naar kritieke gebieden. Vervolgens wordt geprobeerd aan de hand van de resultaten van het fractografisch onderzoek het optreden van breuk te verklaren en een uitspraak te toen over het verbrossingsmechanisme. Daarna wordt ingegaan op de reksnelheden waarmee trekproeven moeten worden uitgevoerd. Het laatste deel van dit hoofdstuk worden de resultaten van de breukmechanicatesten geïnterpreteerd aan de hand van de resultaten van dit onderzoek.

Belading

Figuur 15 illustreert de opname van waterstof tijdens de trekproef. Direct na het opleggen van de kathodische potentiaal wordt er waterstof door het staal geabsorbeerd. Hierdoor zal er in het staafje een waterstofconcentratie opgebouwd worden. Bij een bepaalde waterstofconcentratie is de absorptie van waterstof in evenwicht met de desorbtie. In deze evenwichtssituatie is de stroomsterkte dan ook constant. De grootte van deze zogenaamde 'steady state' stroomsterkte is afhankelijk van opgelegde potentiaal en het aanwezige milieu. De steady state stroomsterkte neemt toe naarmate de potentiaal hoger is. Tijdens de trekproef neemt de stroomsterkte toe. Dit is te verklaren door het feit dat de trapdichtheid tijdens plastische deformatie toeneemt. Ten gevolge van trapping kan er dan een extra hoeveelheid waterstof worden geabsorbeerd. De toename van de absorptie in de tijd betekent dat, bij een constante crossheadsnelheid, de waterstofconcentratie toeneemt met de rek. Dit is geheel in overeenstemming met de waargenomen toename van de concentratie in test D (zie figuur 18). Er dient echter opgemerkt te worden dat de toename van de stroomsterkte tijdens de trekproef voor een groot aantal testen niet zo duidelijk is als deze figuur suggereert.

Bij breuk neemt de stroomsterkte plotseling sterk toe. Dit is te verklaren door de vergroting van het uitwendig oppervlak waaraan de oppervlaktereactie plaatsvinden. Ook zal de trapdichtheid bij (rest)breuk toenemen. Vanwege de geringe plastische deformatie die met brosse breuk gepaard gaat is de toename hierdoor waarschijnlijk beperkt. Nadat de nieuw gevormde traps verzadigd zijn, neemt de stroomsterkte opnieuw een (hogere) constante waarde aan. Het staafje is dan verzadigd met waterstof. De verzadigingsconcentratie is dus hoger dan de waterstofconcentratie op het moment van breuk. Om de waterstofconcentratie op het moment van breuk. Om de nabeladingstijd moet zo kort mogelijk zijn. Dit is echter tijdens dit onderzoek niet altijd het geval zodat de gemeten waterstofconcentratie afwijkt van de concentratie op het moment van breuk.

Daarnaast kunnen de verschillen in nabeladingstijden leiden tot spreiding in de gemeten waterstofconcentraties.

Het verschil tussen de gemeten waterstofconcentratie en de werkelijke concentratie aan het breukvlak wordt ook veroorzaakt door de inhomogene waterstofverdeling in het staafje (zie test C). Ten gevolge van de inklemming in de extensometer en in de trekstang staan de kraagjes en het schroefdraadeinden niet in contact met het elektrolyt. De oppervlaktereactie en dus de waterstofvorming kan op deze plaatsen niet optreden. Wel kan waterstof aangevoerd worden door diffusie vanaf gedeelten van de staaf die wel in direct contact staan met het elektrolyt. Verwacht wordt dan ook dat de gemiddelde waterstofconcentratie aan de uiteinden van het staafje lager is dan in de rest van het staafje. Dit blijkt ook uit figuur 17. Uit deze figuur blijkt tevens dat de hoogste waterstofconcentratie gevonden wordt in een band met een breedte die ongeveer gelijk is aan de breedte van de tegenelektrode. De afstand tussen tegenelektrode en staafje en daardoor ook de elektrische weerstand is voor dit gebied het kleinst. De stroomsterkte zal in dit gebied het grootst zijn. Het is daarom waarschijnlijk dat vooral in dit gebied waterstofbelading plaatsvindt met het gevolg dat in deze zone de waterstofconcentratie hoger is dan in de rest van het staafje. Dit effect zou echter verminderd kunnen worden door gebruik te maken van een bredere tegenelektrode.

Ook localisatie van plastische deformatie kan verschillen in waterstofconcentratie over de meetlengte veroorzaken. Tijdens de insnoering mag vanwege de hoge dislocatiedichtheid en het grote aantal microholtes [97] ter plaatse van het insnoergebied een verhoogde waterstofconcentratie verwacht worden. Daarnaast ontstaat door insnoering een hydrostatische spanningstoestand waardoor een verhoogde concentratie verwacht mag worden. Dit laatste effect is waarschijnlijk minder groot dan de verhoging van de waterstofconcentratie ten gevolge van trapping [38].

Bij de interpretatie van de resultaten van de waterstofconcentratiemeting moet zeer zeker rekening gehouden worden met de niet-uniforme verdeling van de waterstof. Doordat bij de meting van de waterstofconcentratie volgens de methode beschreven in Appendix A de gemiddelde waterstofconcentratie over het gehele preparaatje gemeten wordt, zal de concentratie nabij het breukvlak afwijken van de gemeten concentratie. Voor een nauwkeurige meting van de concentratie nabij het breukvlak mag het staafje dus niet te lang zijn. Door het kraagje en het draadeinden voor de te analyse verwijderen wordt de afwijking ten gevolge van de niet-uniforme waterstofverdeling aanzienlijk verkleind. Het te analyseren gedeelte mag echter ook niet te klein zijn omdat dan het te meten waterstofvolume beneden de detectiegrens (0,01 cm³) valt. Dit geldt vooral bij proeven die uitgevoerd zijn bij een lage kathodische potentialen. Zijn hierdoor practisch niet mogelijk.

De meeste trekstaafjes zijn gebroken nabij het midden van de meetlengte. Dit is te verwachten vanwege de aangebrachte verjonging en de hogere waterstofconcentratie (zie figuur 17). In een aantal gevallen echter is het staafje op een andere locatie gebroken. Vanwege de niet-uniforme concentratieverdeling is de plaats van breuk direct van invloed op de waterstofconcentratie aan het breukvlak. Doordat de breuk niet altijd op dezelfde plaats optreed, ontstaan er bovendien verschillen in de lengte van de proefstaafjes die voor de bepaling van de waterstofconcentratie worden aangeboden. Dit heeft gevolgen voor de gemeten (gemiddelde) waterstofconcentratie. Immers, in lange proefstaafjes zal de gemiddelde waterstofconcentratie waarschijnlijk sterker afwijken van de werkelijke concentratie in trekstaafjes die op moment van breuk dezelfde concentratie aan het breukvlak hebben, kunnen door verschillende plaatsen van breuk verschillende resultaten geven.

Daarnaast dient men rekening te houden met het feit dat bij de gebruikte waterstofconcentratiemeting (Appendix A) slechts de diffundeerbare waterstof en waterstof in reversibele traps gemeten wordt. Waterstof dat is ingevangen in irreversibele traps, dat wel bijdraagt aan verbrossing, kan met deze methode niet worden gemeten.

Uit de voorgaande discussie blijkt dat de locale waterstofconcentratie ter plaatse van het breukvlak op het moment van breuk niet te bepalen is. De representatie van de waterstofverbrossing als functie de gemeten waterstofconcentratie geeft daarom geen nauwkeurige resultaten. Het is daarom beter om de verbrossing weer te geven als functie van de opgelegde potentiaal. De gemeten concentratie kan echter wel gebruikt worden voor een kwalitatieve beschrijving van de concentratie aan het breukvlak doordat de gemeten waterstofconcentratie direct gerelateerd is aan de waterstofconcentratie ter plaatse van het breukvlak. Immers hoe hoger de concentratie aan het breukvlak des te hoger de gemeten (gemiddelde) concentratie.

In figuur 16 is de gemeten waterstofconcentratie weergegeven als functie van de opgelegde potentiaal. In deze figuur is te zien dat de waterstofconcentratie toeneemt naarmate de kathodische potentiaal hoger wordt. Omdat in het algemeen aangenomen wordt dat de waterstofconcentratie in reversibele traps in evenwicht is met de concentratie in het rooster, zal de toename van de waterstofconcentratie een weergave zijn van zowel de stijging van de bulkconcentratie als de waterstofconcentratie in traps. Bij een gegeven potentiaal zullen zowel de traps als het rooster verzadigd zijn en draagt een verdere verhoging van de kathodische potentiaal niet of nauwelijks bij aan de toename van de waterstofconcentratie [129].

Uit deze figuur blijkt ook dat de maximale waterstofconcentratie toeneemt naarmate de reksnelheid lager is. De toename van de waterstofconcentratie met afnemende reksnelheid

kan verklaard worden op grond van de verschillende tijd tot breuk voor de verschillende reksnelheden (zie figuur 33). Vanwege de grote spreiding in de resultaten bij kathodische potentialen hoger dan -800 mV zijn deze in deze figuur buiten beschouwing gelaten. Dit figuur toont aan dat de tijd tot breuk toeneemt naarmate de testen met een lagere snelheid zijn uitgevoerd. Als de reksnelheid hoog is kunnen een grote hoeveelheid dislocaties per tijdseenheid gevormd worden. Maar door een te kleine aanvoersnelheid van waterstof blijven deze voor een groot deel ongevuld. De waterstofconcentratie is in dit geval ook maar een beetje hoger dan de verzadigingsconcentratie van een niet-gedeformeerd staafje (zie figuur 18).

Bij lage reksnelheid is meer tijd voor het transport en het invangen van waterstof. De waterstofconcentratie is bij lagere reksnelheden daardoor relatief hoog. Het geringe verschil in waterstofconcentratie bij crossheadsnelheden van 6,26.10⁻⁶ als 1,5.10⁻⁶ mm/s (zie figuur 16) suggereert dat bij deze snelheden de aanvoersnelheid van waterstof voldoende hoog is om nieuw gevormde traps te verzadigen. Tegenstrijdig hiermee lijkt de hogere concentratie die voor een tweetal proefstaafjes is gemeten. Dit suggereert immers dat de verzadiging ook bij deze reksnelheden niet wordt bereikt. Echter in deze testen zijn de gedeeltes van de staafjes waarvan de waterstofconcentratie bepaald is aanmerkelijk korter dan bij de overige testen. Zoals eerder is beschreven kan dit leiden tot een hogere gemeten concentratie. De werkelijke concentratie aan het breukvlak is waarschijnlijk lager dan de gemeten waterstofconcentratie doet suggereren. Dit blijkt uit de resultaten van de trekproeven: op grond van de hoge waterstofconcentratie wordt ook een grotere mate van verbrossing verwacht. Figuur 21 laat echter zien dat dit niet het geval is. Bovenstaande illustreert nogmaals dat de gemeten concentratie als maat voor de werkelijke waterstofconcentratie aan het breukvlak met grote voorzichtigheid geïnterpreteerd moet worden.

Trekproeven

De gevonden verlaging van de vloeigrens ten gevolge van waterstof is overeenkomstig met de verhoging van de mobiliteit en generatie van dislocaties door waterstof [31-34,36,82-84]. Doordat hogere kathodische potentialen en lagere reksnelheden een hoge bulkconcentratie bevorderen treedt bij deze omstandigheden een grotere daling van de vloeigrens op en kan bij voldoende hoge waterstofconcentratie de vloeigrens geheel zijn verdwenen. Opvallend is echter dat de vloeigrens hoger is dan in lucht (figuur 23). Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat het interstitieel oplossen van een geringe hoeveelheid waterstof net als C en N het ontstaan van een vloeigebied bevorderd. Adair en Hook [130] hebben aangetoond dat dit echter alleen optreedt bij lage temperaturen. De waargenomen toename van de vloeigrens kan hierdoor niet verklaard worden. Deze wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de vorming van een hoge waterstofconcentratie aan het oppervlak van het staafje ten gevolge van de kathodische belading. Onder invloed van de hoge waterstofconcentratie neemt de dislocatiedichtheid in een smalle zone aan de rand van het staafje toe en treedt er versteviging op [85,86]. Ook zal bij het vervaardigen en bij het schuren van het proefstaafje aan het oppervlak een deformatielaag gevormd worden. In de oppervlaktelaag neemt daardoor de spanning waarbij plastische deformatie begint toe. Hierdoor neemt dus ook de spanning toe waarbij plastische deformatie van het gehele staafje begint. Dit wordt waargenomen als een stijging van de vloeigrens in de macroscopische spanning/rek-relatie ten opzicht van de situatie in lucht. Als aangenomen wordt dat bij toenemende kathodische potentiaal de waterstofconcentratie over de gehele dwarsdoorsnede van het staafje toeneemt, maar onvoldoende is om versteviging te veroorzaken, dan zal door verhoogde mobiliteit van dislocaties in het midden van het staafje een verlaging van de vloeigrens plaatsvinden. Omdat de bijdrage van de rand relatief klein is ten opzichte van de rest van het staafje zal reeds bij een lage kathodische potentiaal de verlaging van de vloeigrens groter zijn dan de toename. Er treedt dan netto een verlaging van de vloeigrens op. Dit zou daling van de vloeigrens boven een gegeven kathodische potentiaal (zie figuur 23) kunnen verklaren. Ook zou dit de hogere vloeigrens bij hogere reksnelheden kunnen verklaren. Hoewel voor veel materialen in lucht een toename van de vloeispanning bij hogere reksnelheden wordt waargenomen, moet de hogere vloeigrens daar waarschijnlijk niet aan worden toegeschreven. Dit effect is immers alleen van belang bij relatief hoge reksnelheden. Bij de lage reksnelheden die in dit onderzoek gebruikt zijn, is de invloed van de reksnelheid op de vloeispanning slechts van een ondergeschikt belang. Dit blijkt ook uit het geringe verschil in de vloeispanning bij de verschillende reksnelheden in lucht (zie figuur 23).

De vorming van een dunne, harde oppervlaktelaag zou de oorzaak kunnen zijn van de lagere breukrek van de trekstaafjes uit test A ten opzichte van de trekstaafjes die in lucht beproefd zijn (zie figuur 21.a). Ook zou het verschil veroorzaakt kunnen zijn door onregelmatigheden aan het oppervlak of een combinatie van beide factoren. Opmerkelijk is dat de RA-waarde nauwelijks verschilt van de testen in lucht (figuur 21.b). Dit kan het gevolg zijn van een minder grote gevoeligheid van deze parameter voor oppervlakteverschijnselen en/of de aanwezigheid van een dunne harde oppervlaktelaag. Dit suggereert tevens dat de lagere breukrek niet verklaard kan worden op grond van een kleine hoeveelheid waterstof die in het staafje is achtergebleven

Uit de spanning/rek-relaties (figuur 19) blijkt dat het effect van waterstof op de mechanische eigenschappen en taaiheid tot aan de maximale belasting is gering. Hieruit kan worden geconcludeerd dat het verstevigingsgedrag van het materiaal niet of nauwelijks wordt beïnvloedt door de aanwezigheid van waterstof. Na de maximale belasting vindt ten gevolge van het optreden van plastische instabiliteit insnoering van het staafje plaats. Dit resulteert in een daling van de spanning/rek-relatie. Uit de sterke daling van de spanning/rek-relaties na het overschrijden van het instabiliteitspunt blijkt de grote invloed van waterstof op plastische deformatie. Daarnaast verschuift onder invloed van waterstof het instabiliteitspunt naar lagere waarden. In paragraaf 2.4.2. is het model van Hirth [63] beschreven dat de invloed van waterstof op het instabiliteitspunt kan verklaren. Dit model gaat ervan uit dat waterstof de localisatie van de plastische instabiliteit bevorderd en daardoor leidt tot verlaging van de macroscopische taaiheid. Recent onderzoek heeft bevestigd dat waterstof het optreden van locale plastische instabiliteit bevorderd [85,86].

Uit de experimenten blijkt dat het instabiliteitspunt bij hogere kathodische potentialen en lagere reksnelheden verschuift naar lagere waarden. Eerder is gebleken dat onder deze condities hoge waterstofconcentraties in het materiaal opgebouwd kunnen worden. Dit suggereert dat plastische instabiliteit optreedt als een kritische waterstofconcentratie bereikt wordt. De invloed van de kathodische potentiaal en de reksnelheid op de plastische instabiliteit kan verklaard worden op grond van de tijd die nodig is om deze kritische concentratie te bereiken.

Uit eerdere discussie is gebleken dat de waterstofconcentratie na het voorbeladen toeneemt bij hogere kathodische potentialen. Bij hogere kathodische potentialen is daardoor een minder grote verhoging van de waterstofconcentratie nodig om de kritische concentratie te bereiken. Bij een gegeven aanvoersnelheid is dan een kortere tijd nodig om locale plastische instabiliteit te veroorzaken. Bij een gegeven reksnelheid neemt daarom de rek waarbij plastische instabiliteit begint af naarmate een hogere kathodische potentiaal is opgelegd (zie figuur 25).

Omdat bij een lage reksnelheid er voldoende tijd is om de nieuw gevormde traps te vullen, zullen er minder traps en zal er dus minder plastische deformatie nodig zijn voordat de kritische waterstofconcentratie bereikt wordt dan voor een hoge reksnelheid. De instabiliteitsrek neemt dus af bij lagere reksnelheden. Bovendien is de tijd die nodig is voor het bereiken van de kritische waterstofconcentratie bij een lage reksnelheid en lage bulkconcentratie waarschijnlijk korter vanwege de relatief grote bijdrage van het waterstoftransport door dislocaties.

Na het instabiliteitspunt vertoont de spanning/rek-relatie een sterkere daling naarmate de reksnelheid lager is. Deze daling lijkt bij een bepaalde reksnelheid onafhankelijk te zijn van de opgelegde potentiaal. Ook dit effect is te verklaren op basis van de aanvoersnelheid van waterstof. Immers voordat de microholtes die tijdens plastische instabiliteit ontstaan, kunnen bijdragen aan instabiliteit zal locaal de kritische concentratie bereikt moeten worden. Dus voor het handhaven van het instabiliteitsproces is continue aanvoer en/of herverdeling van waterstof noodzakelijk. Zoals hiervoor is bediscussieerd gaat het plastische instabiliteitsproces bij hoge kathodische potentialen en lage reksnelheden gepaard met een kleinere rektoename, hetgeen in de spanning/rek-relatie als een sneller verval van de curve
wordt waargenomen. Vanwege de lagere rek tijdens plastische instabiliteit zal dus ook minder insnoering plaatsvinden. Dit is consistent met de waargenomen lagere RA-waarde bij hogere waterstofconcentraties. Ook verschuift de rek waarbij instabiliteit begint (ε_i) langs de curve naar lagere waarden. De lagere instabiliteitsrek in combinatie met een lagere rek na insnoering is overeenkomstig met de daling van de breukrek bij hogere waterstofconcentraties.

Uit eerdere discussie is gebleken dat de gemeten waterstofconcentratie in sterke mate kan verschillen van de concentratie aan het breukvlak op het moment van breuk. Omdat dit verschil in sterke mate afhankelijk is van de plaats van breuk en de lengte van een trekstaafje is figuur 22.a geen goede weergave van de verbrossingsgevoeligheid van dit materiaal. Uit dit figuur mag daarom ook geen kwantitatieve betekenis worden ontleend. Wel kan belangrijke kwalitatieve informatie van waterstofverbrossing uit dit figuur gehaald worden. Zo is in figuur 22.a te zien dat, onafhankelijk van de reksnelheid, de verbrossing toeneemt naarmate de waterstofconcentratie hoger is. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de mate van verbrossing slechts bepaald wordt door de waterstofconcentratie.

Uit figuur 16 blijkt dat bij een gegeven potentiaal de waterstofconcentratie bij testen met een hoge reksnelheid relatief laag is. Dit betekent volgens figuur 22.a dat er weinig verbrossing optreedt. Bij lage reksnelheid daarentegen is de waterstofconcentratie bij breuk hoog en treedt ernstige verbrossing op. Dit verklaart het verschil in verbrossing als de breukrek uitgezet wordt tegen de potentiaal (figuur 21.a). Overeenkomstig resultaten werden verkregen door Hinton en Procter tijdens trekproeven uitgevoerd op X-65 pijpleidingstaal in een chloridehoudende milieu.

Omdat zowel de reductie van het oppervlak (RA) als breukrek beide een maat zijn voor de taaiheid, kunnen de figuren 21.b en 22.b op dezelfde wijze verklaard worden.

Fractografie

Op grond van figuur 22 mag verwacht worden dat ter plaatse van de hoge waterstofconcentratie de verbrossing hoog is terwijl op plaatsen met lage concentratie geringe verbrossing zal optreden. De mate van verbrossing representeert dus de grootte van de waterstofconcentratie. De relatie tussen verbrossing en waterstofconcentratie blijkt ook uit de resultaten van het fractografisch onderzoek.

Uit voorgaande discussie is gebleken dat de opgelegde kathodische potentiaal de hoogte van de waterstofconcentratie na het voorbeladen bepaald. Bij hogere kathodische potentialen wordt dus een grotere verbrossing verwacht. Dit is in overeenstemming met de grotere delaminatie die is waargenomen aan breukvlakken van staafjes die beproefd zijn met hoge kathodische potentiaal. Ook lijkt de hoeveelheid secundaire scheuren toe te nemen met de waterstofconcentratie. Daarnaast bevinden de secundaire scheuren zich hoofdzakelijk in een beperkte zone nabij het breukvlak. Uit eerdere discussie is gebleken dat de waterstofconcentratie rondom het breukvlak maximaal is. Dat secundaire scheuren hoofdzakelijk optreden nabij het breukvlak is dus te verwachten.

Zoals eerder is opgemerkt en is geïllustreerd in figuur 9 heeft de reksnelheid grote invloed op de herverdeling van waterstof en het ontstaan van locaal verhoogde waterstofconcentraties. Bij lage reksnelheden is de concentratie over de gehele dwarsdoorsnede bijna even hoog als aan de rand. De waterstofconcentratie is in het midden van het staafje voldoende hoog -vooral bij hoge kathodische potentialen- om belangrijke delaminatie te kunnen veroorzaken. Tevens is er bij een lage reksnelheid voldoende tijd voor de segregatie van waterstof naar korrelgrenzen, hetgeen delaminatie bevorderd. Bij hoge snelheid is de transportsnelheid te klein en bevindt zich de hoogste concentratie nabij de rand van het staafje. Ook de hoge dislocatiedichtheid ten gevolge van verspaning en het schuren van het staafje kan hieraan bijdragen. De verbrossing zal daardoor waarschijnlijk voornamelijk aan de rand plaatsvinden.

Onder invloed van hoge waterstofconcentratie ontstaan secundaire scheuren [131,132]. Het optreden van secundaire breuk wordt veelvuldig waargenomen bij kathodisch beladen staal [76,106]. De vorming van secundaire scheuren waargenomen bij het kathodisch beladen van duplex RVS zelfs in afwezigheid van externe spanningen [133]. Voor een aantal trekstaafjes die opmerkelijk weinig secundaire scheuren vertonen, is de breukrek hoger dan voor andere trekstaafjes. Hieruit valt af te leiden dat de initiatie van secundaire scheuren de verbrossing bevordert. Immers door de secundaire scheuren neemt het buitenoppervlak toe en wordt de transportafstand tot het midden van het staafje kleiner. Daarnaast neemt door de secundaire scheuren de spanningsintensiteit toe. Waterstof kan hierdoor eenvoudiger worden geabsorbeerd en kan dieper het staafje binnendringen.

De initiatie van locale plasticiteit zal daarbij waarschijnlijk worden bevorderd door onregelmatigheden aan het oppervlak. Het in meer of in mindere mate aanwezig zijn van deze onregelmatigheden kan mogelijk de spreiding in de breukmechanicaresultaten verklaren. Het is echter ook mogelijk dat secundaire scheuren initiëren aan insluitsels net onder het buitenoppervlak en vervolgens uitgroeien naar het oppervlak (zie figuur 32).

Vanwege de hoge waterstofconcentratie zal ook plastische instabiliteit bij voorkeur plaatsvinden aan het buitenoppervlak van het staafje. De initiatie en de groei van de secundaire scheuren zou daarom kunnen samenhangen met het optreden van locale plastische instabiliteit en kan dus mogelijk verklaard kunnen worden met het model van Hirth.

Onder invloed van de waterstofconcentratie en de mechanische spanning vindt vervolgens transkristallijne scheuruitbreiding plaats. De secundaire scheuren manifesteren zich als (schijnbare) brosse breukzones op het breukvlak [106]. Het breukmechanisme is echter niet geheel bros, immers er vindt ook een geringe hoeveelheid plastische deformatie plaats. Dit type breuk wordt aangeduid met quasi-cleavage. Het brosse breukuiterlijk tezamen met de geringe hoeveelheid plastische deformatie zouden het resultaat kunnen zijn van het zeer locaal optreden van de plasticiteit. Daar de scheur groeit in de richting van de afnemende waterstofconcentratie, zal de waterstofconcentratie aan de scheurtip beneden de kritische concentratie komen en de scheur zal stoppen. De scheur kan pas verder groeien als aan de tip opnieuw de kritische concentratie bereikt wordt. Er is echter een zekere tijd nodig voordat er voldoende waterstof naar de scheurtip is getransporteerd. Hierdoor vindt stabiele scheurgroei plaats. Deze vorm van scheurgroei is door Derhaag [134] aangeduid met 'Hydrogen Induced Stable Crackgrowth (HISC)'.

Bij een gegeven scheurlengte van de secundaire scheuren is het effectieve oppervlak zodanig afgenomen dat restbreuk van de ligamenten optreedt. Dit vindt in veel gevallen plaats door afschuiving van het ligament onder hoek van ongeveer 45° met de trekas. Dit is macroscopisch de richting van de grootste schuifspanning. Bij een lage waterstofconcentratie (lage potentiaal en hoge reksnelheid) is de verbrossing in het midden van het staafje gering en zal restbreuk gepaard gaan met relatief veel plastische deformatie. Dit kan het ver open staan van de secundaire scheuren bij lage potentialen en hoge reksnelheden verklaren. Doordat tijdens dit onderzoek de staafjes zijn voorbeladen met waterstof treedt ook in het midden van het staafje enige verbrossing op. Bij de restbreuk zal de hoeveelheid plastische deformatie kleiner zijn dan bij normale taaie breuk. Dit blijkt uit de kleine en ondiepe microholtes die tijdens de afschuiving van het ligament ontstaan (figuur 27.d) terwijl bij taaie breuk (figuur 26.c) de microholtes veel groter en dieper zijn.

Uit het bovenstaande blijkt dat onder invloed van waterstof secundaire scheuren aan het oppervlak geïnitieerd worden en vervolgens 'bros' uitgroeien naar het midden van het staafje. Bij breuk van de staafjes in lucht daarentegen vindt initiate plaats in het midden van het staafje en breidt de scheur zich uit richting het buitenoppervlak door het samengroeien van microholtes. Door de belading met waterstof vindt dus breuk plaats door een ander mechanisme.

Het optreden van breuk onder een hoek van ongeveer 45° met de trekas is ook waargenomen door Li en Bakker bij trekstaafjes van een geëxtrudeerde aluminiumlegering die in lucht zijn beproefd [135,136]. Ook werd in dit materiaal en sterke mate van delaminatie waargenomen. Een verklaring die zij voor het optreden van de 45°-breuk geven is gebaseerd op het optreden van delaminatie van een zwak grensvlak. Nadat enige insnoering heeft plaatsgevonden zal in het insnoergebied een triaxiale spanningstoestand ontstaan. Bij een voldoend hoge contractie kan de spanning loodrecht op de trekas hoog genoeg zijn om de relatief zwakke binding van het grensvlak te verbreken. Hierdoor treedt delaminatie op. Het optreden van delaminatie wordt bevordert door de aanwezigheid van kerven die een triaxiale spanningstoestand creëren. Het trekstaafje is vervolgens te beschouwen als een laminaat van individuele dunne plaatvormige trekstaafjes. De spanningssituatie in deze afzonderlijke ligamenten benadert waarschijnlijk de vlakke spanningstoestand. Deze bevordert breuk door afschuiving, dus onder een hoek van 45° met de trekas.

De sterke gelaagde structuur van het breukvlak suggereert dat in het beproefde X56-staal delaminatie van het ferriet/perliet-grensvlak optreedt. Dit blijkt ook uit figuur 26 waarin ten gevolge van insnoering zelfs in afwezigheid van waterstof delaminatie optreedt. In de staafjes die kathodisch zijn beladen is de insnoering weliswaar veel kleiner maar wordt de delaminatie bevorderd door segregatie van waterstof op ferriet/perliet-grensvlak en de daar aanwezige MnS insluitsels. Ook is het waarschijnlijk dat drukopbouw hieraan bijdraagt. Verwacht mag worden dat door kerfwerking de secundaire scheuren delaminatie bevordert. Dat zowel de mate van secundaire scheuren als de delaminatie toenemen met de waterstofconcentratie kan daarvoor een aanwijzing zijn.

Het karakteristieke trapsgewijze breukvlak dat in veel gevallen is waargenomen (zie figuur 27.a en b) ontstaat mogelijk doordat de secundaire scheuren op verschillende niveaus breken. Hierdoor kan de macroscopische hoek afwijken van de macroscopische richting van de grootste afschuiving. De oriëntatie en verdeling van insluitsels kan daarbij een belangrijke rol spelen.

Het resultaat van het fractografische onderzoek toont nogmaals aan dat de meeste verbrossing optreedt ter plaatse van de grootste waterstofconcentratie en dat de aanvoersnelheid een zeer belangrijke rol speelt voor de herverdeling van waterstof.

Mechanisme van waterstofverbrossing

Uit de voorgaande discussie is gebleken dat dislocaties een belangrijke rol spelen bij de verbrossing. Dit wordt bevestigd doordat de resultaten goed te beschrijven zijn op basis van locale plasticiteit. Het mechanisme van waterstofverbrossing zou dus verklaard kunnen worden met de HELP-theorie.

De brosse gebieden aan het breukvlak die veroorzaakt worden door transkristallijne uitbreiding van secundaire scheuren vertonen een quasi-cleavage-achtig breukmechanisme. Dit duidt er op dat het breukmechanisme dat de verbrossing veroorzaakt, gepaard gaat met enige plastische deformatie. Ook de ondiepe microholtes die tijdens restbreuk van de ligamenten gevormd worden, duiden op het optreden van plastische deformatie in een zeer dunne laag an het breukvlak. Ook de resultaten van het breukvlakonderzoek duiden op het optreden van locale plasticiteit en ondersteunen daardoor de HELP-theorie.

Door het optreden van plastische deformatie en door de transkristallijne uitbreiding van secundaire scheuren is de decohesietheorie waarschijnlijk niet geschikt is om waterstofverbrossing te verklaren. Echter de decohesietheorie kan wel van toepassing zijn bij de delaminatie van het ferriet/perliet-grensvlak en decohesie van insluitsels. Dit kan afgeleid worden uit het feit dat de delaminatie toeneemt bij hogere kathodische potentialen en lagere reksnelheden, met ander woorden: met hogere waterstofconcentratie. Bij de delaminatie en decohesie speelt waarschijnlijk ook de drukopbouw een belangrijke rol.

Voorschrift reksnelheid voor trekproeven

Uit figuur 21 blijkt dat de invloed van de reksnelheid het grootst is bij lage kathodische potentialen. Bij hoge kathodische potentialen is het verschil aanmerkelijk kleiner. Dit suggereert dat het transport door dislocaties bij hogere kathodische potentialen een minder grote rol speelt. Dit is in overeenstemming met de resultaten van de berekeningen van Hashimoto (zie figuur 5). Proeven waarbij de invloed van de reksnelheid als storend effect beschouwd wordt, kan men dus het best uitvoeren met materiaal dat verzadigd is met waterstof. Deze situatie benadert de verbrossing door interne waterstof.

In de theorie is reeds besproken dat de transportsnelheid van waterstof door het materiaal sterk afhankelijk is van diffusiesnelheid en de aanwezigheid van traps. Deze factoren zijn in sterke mate afhankelijk van het soort materiaal en de historie van het materiaal. Daarnaast is de transportsnelheid ook sterk afhankelijk van de geometrie van het proefstaafje. Als aangenomen wordt dat de concentratie aan de rand van het staafje in evenwicht is met de concentratie geadsorbeerde waterstof aan het oppervlak, dan is de waterstofaanvoer vanaf het milieu in het staafje evenredig met de grootte van het buitenoppervlak van het staafje. Dus de aanvoersnelheid van waterstof vanuit het milieu naar het inwendige van het materiaal is evenredig met de straal van het staafje. Als vervolgens aangenomen wordt dat het invangen van waterstof door dislocaties snel verloopt, dan is de snelheid waarmee waterstof wordt ingevangen evenredig met de snelheid van de toename van de dislocatiedichtheid, dus met de reksnelheid. Als de toename van de dislocatiedichtheid over het staafje uniform is, dan is deze evenredig met de het volume. Dus de trapdichtheid neemt evenredig toe met de straal in het kwadraat. Met andere woorden: de snelheid waarmee de concentratie kan toenemen is evenredig met de straal in het kwadraat. Dit betekent dat de aanvoer bij dikkere staafjes onvoldoende is om de kern te verzadigen met waterstof. Bij gelijke reksnelheid is dus de concentratie in het midden van het staafje voor dunnere staafjes groter dan voor dikke staafjes. Het is daarom aan te raden om zoveel mogelijk gebruik te maken van gestandaardiseerde trekstaafjes met een voorgeschreven diameter.

Uit de voorgaande discussie blijkt dat de invloed van de reksnelheid voor een gegeven materiaal niet zonder meer gegeven kan worden. Standaardisatie van de experimenten is daarom noodzakelijk.

Interpretatie van de breukmechanicatesten

In figuur 1 is de invloed van de deformatiesnelheid op de breukweerstand bij scheurinitiatie (J_{lc}) van AISI 410 roestvast staal weergegeven. De J_{lc} -waarde representeert de taaiheid van het materiaal. De afname van de J_{lc} -waarde bij lagere testsnelheden is in overeenstemming met de verlaging van de breukrek en de RA-waarde die in dit onderzoek is waargenomen (figuur 21). De waterstofconcentratie in het materiaal is gemeten met behulp van een permeatiemeting en bedraagt ongeveer 10 µmolH/cm³. De resultaten zouden daarom mogelijk vergeleken kunnen worden met de trekproeven die uitgevoerd zijn bij een lage kathodische potentiaal. Uit de resultaten van figuur 1 blijkt dat bij een lage waterstofconcentratie de verbrossing zeer sterk toeneemt met afnemende deformatiesnelheid. Hetzelfde is waargenomen bij de trekproeven die uitgevoerd zijn bij een relatief lage kathodische potentiaal (zie figuur 21).

Uit de breukmechanicatesten die zijn weergegeven in figuur 2 blijkt dat voor X56-staal de J_{lc} -waarde nauwelijks toeneemt bij afnemende deformatiesnelheid. Deze testen zijn uitgevoerd met een relatief hoge H₂S-partiaaldruk (0,3 bar), waardoor een hoge waterstofconcentratie verwacht mag worden. Het grote verschil tussen de J_{lc}-waarde van de testen in waterstofmilieu en lucht duidt op het optreden van ernstige verbrossing. Tevens blijkt uit figuur 2 dat bij een hoge waterstofconcentratie de invloed van de deformatiesnelheid op de verbrossing klein is. Dezelfde trends zijn waargenomen bij trekproeven uitgevoerd met hoge kathodische potentialen (figuur 21).

Uit het voorgaande blijkt dat de trends die zijn waargenomen bij de breukmechanicatesten overeenkomen met de resultaten van de trekproeven uit dit onderzoek. Dit suggereert dat de invloed van de deformatiesnelheid op het verbrossingsgedrag bij de breukmechanicatesten op analoge wijze verklaard kan worden, dus in termen van aanvoer van waterstof naar kritieke plaatsen (in dit geval de scheurtip) en het opbouwen van een locaal hoge waterstofconcentratie. Bij een toenemende deformatiesnelheid zal de aanvoer van waterstof onvoldoende zijn en zal de verbrossing beperkt zijn.

Men moet echter rekening houden met het feit dat AISI 410 een geheel ander verbrossingsgedrag kan vertonen dan X56-staal. Hierdoor kan het zijn dat een verklaring van de invloed van de deformatiesnelheid op de verbrosing van AISI 410 op basis van de resultaten van dit onderzoek niet geoorloofd is. Het uitvoeren van trekproeven met dit materiaal kan hierover uitsluitsel geven. Daarnaast moet rekening gehouden worden met het feit dat een breukmechanicatest een andere testmethode is dan de trekproef. Bovendien zijn de breukmechanicatesten uitgevoerd met voorvermoeide proefstaafjes met een rechthoekige geometrie terwijl bij de trekproef gladde cilindrische trekstaafjes zijn gebruikt. De aanwezigheid van de vermoeïngsscheur in de proefstaafjes kan de gevoeligheid voor waterstofverbrossing sterk bevorderen [79-81]. Daarnaast zijn de diffusie en de oplosbaarheid van waterstof materiaalafhankelijk. Zoals eerder is opgemerkt bepalen deze

factoren de mate waarin de deformatiesnelheid de verbrossing beïnvloed. Dus ook de resultaten van de breukmechanicatesten op X56-staal zouden mogelijk daardoor niet met de resultaten uit dit onderzoek verklaard mogen worden. Echter door het algemene karakter van de verklaring is dit minder waarschijnlijk.

6. CONCLUSIES

Het doel van dit onderzoek is het verklaren van de invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrosing van X56-staal. Naar aanleiding van de resultaten van dit onderzoek kan het volgende geconcludeerd worden:

- 1. De waterstofverbrossing neemt toe naarmate de opgelegde kathodische potentiaal hoger is.
- 2. De waterstofverbrossing is groter naarmate een trekproef bij lagere snelheid wordt uitgevoerd.
- 3. De invloed van de reksnelheid op de waterstofverbrossing is kwalitatief goed te beschrijven in termen van transportsnelheid van waterstof naar kritische gebieden en de tijd die nodig is voor het opbouwen van een kritische waterstofconcentratie.
- 4. De verbrossing wordt mogelijk veroorzaakt door localisatie van plastische instabiliteit ten gevolge van waterstof en kan daardoor mogelijk verklaard worden met de HELP-theorie.
- 5. Via delaminatie kunnen ook decohesie en drukopbouw bijdragen aan de waterstofverbrossing.
- 6. Plastische deformatie kan zowel het transport van waterstof als de vorming van hoge waterstofconcentraties in sterke mate bevorderen en kan daardoor een grote bijdrage leveren aan het optreden van verbrossing.
- 7 De kritische waterstofconcentratie kan door de niet-uniforme waterstofverdeling met de in Appendix A beschreven methode niet gemeten worden.

7. AANBEVELINGEN VOOR VERVOLGONDERZOEK

Bij het voorspellen van waterstofverbrossing is kennis van de kritische waterstofconcentratie van groot belang. Deze is met de methode uit Appendix A niet te meten, waardoor een kwantitatieve beschrijving van de verbrossing met de resultaten van dit onderzoek niet mogelijk is. Hiervoor is men waarschijnlijk aangewezen op de berekening van waterstofconcentraties door middel van diffusiemodellen. Voor de berekening van waterstofverdeling tijdens dynamische proeven, zoals de trekproef, vormen de vergelijking 3 mogelijk een goede basis omdat deze rekening houden met het dynamische trapping gedrag van het materiaal beschreven te worden in de vorm van de parameters λ, μ, ν .

Een andere mogelijkheid om beter de invloed van de waterstofconcentratie te bepalen is door de trekstaafjes in lucht te voorzien van een bepaalde rek en vervolgens te beladen met waterstof. Hierdoor neemt de verzadigingsconcentratie in het materiaal toe (zie figuur 18). Daarna wordt een trekproef uitgevoerd met een relatief hoge snelheid (bv. 1,55·10⁻³ mm/s). Zowel de hoge reksnelheid als de hoge concentratie zorgen er voor dat de invloed van het waterstoftransport door plastische deformatie klein is. Door de hoge reksnelheid zal de testduur kort zijn (<1 uur), waardoor verwacht mag worden dat ook de bijdrage van diffusie aan de herverdeling van waterstof klein is. Verwacht wordt dat op deze wijze een homogenere waterstofverdeling in het materiaal verkregen wordt en dat daardoor de gemeten waterstofconcentratie minder afwijkt dan de concentratie aan het breukvlak op het moment van breuk. Door de proef uit te voeren bij verschillende rekken kan de invloed van waterstof op de verbrossing bepaald kunnen worden.

De interpretatie van de breukmechanicatesten met behulp van de resultaten van dit ondezoek wordt onder andere bemoeilijkt door de aanwezigheid van de vermoeïngsscheur in de breukmechanicastaafjes. Om een betere vergelijking tussen de breukmechanicatesten en de trekproeven mogelijk te maken zouden trekproeven uitgevoerd kunnen worden met trekstaafjes die zijn voorzien van een vermoeïngsscheur.

REFERENTIES

- 1 M.J. Robinson, C.H.J. Parker en K.J. Seal: "The Influence of SRB's on Hydrogen Absorbtion of Cathodically Protected Steel", *Conference Proceedings: UK-Corrosion* '87, Brighton-UK Oktober (1987) p.26.
- 2 H.K. Birnbaum e.a., in *Hydrogen in Metals*, door M. Bernstein en A. Thompson, A.S.M. Metals Park, Ohio (1973), p. 303.
- 3 S.P. Lynch, Acta Metall., 36 (1988), p.2639.
- 4 J.P. Hirth, Metal. Trans. A., 11A (1980), 6, p.861
- 5 R.A. Oriani: "Hydrogen The Versatile Embrittler", *Corrosion*, 43 (1987) 7, pp.390-397.
- 6 H.K. Birnbaum: "Mechanics of Hydrogen-Related Fracture of Metals", *Environment-Induced Cracking of Metals*, door R.P. Gangloff en M.B. Ives, NACE, Houston (1990) p.21.
- 7 A. Turnbull, Corr. Sci., 34 (1990) 6, p.921
- 8 M.R. Louthan Jr. en R.P. McNitt, in *Effect of Hydrogen Behaviour of Materials*, door A.W. Thompson en I.M. Bernstein, Met. Soc. AIME, New York (1975) p.496.
- 9 H.K. Birnbaum, in *Hydrogen Effects on Materials Behaviour*, door N.T. Moody en A.W. Thompson, The Minerals, Metals en Materials Society, New York (1990) p.639.
- 10 P.M. Withagen: "Waterstofverbrossing van lage- en hoge-sterktestaal", TU Delft (1993).
- 11 E.A. Steigerwald, F.W. Schaller en A.R. Troiano, *Trans. Metal. Soc. AIME*, 218 (1960) p.832.
- 12 R.A. Oriani en P.H. Josephic, Acta Metall., 22 (1974) p.1065.
- 13 R.A. Oriani en P.H. Josephic, Acta Metall., 25 (1977) p.979.
- 14 R.A. Oriani, in *Environment-Induced Cracking of Metals*, door R.P. Gangloff en M.B. Ives, NACE, Houston (1990) p.439.
- 15 M.S. Daw en M.I. Baskes, Phys. Rev. B, 29 (1984) p.6443.
- 16 M.S. Daw, M.I. Baskes, C.L. Bisson, W.G. Wolfer, in *Modelling Environmental Effects* on *Crack Growth Processes*, door R.H. Jones en W.W. Gerbrich, TMS, Warrendale PA (1986) p.99.
- 17 M.Y.B. Zakaria en T.J. Davies: "Formation and Analysis of Stack Cracks in a Pipeline Steel", *J. of Mat. Sci.*, 28 (1993) p.3322.
- 18 H.H. Johnson, "Hydrogen Gas Embrittlement", International Conference: *Hydrogen in Metals*, ASM (1974) p.35.
- 19 C.D. Beachem, Metall. Trans. , 3 (1972) p.437.
- 20 S.P. Lynch, *Jnl. Mater. Science*, 21 (1986) p.692.
- 21 S.M. Meyers e.a., Rev. Mod. Phys., 64 (1992) p.559.
- 22 E. Sirois, P. Sofronis en H.K Birnbaum, in *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, door S.M. Bruemmer e.a., The Minerals, Metals en Materials Society, New York (1992) p.173.
- 23 J.C.M. Li, R.A. Oriani en L.S. Darken, *Zeits. Physik. Chemie. Neue Folge*, 49 (1966) p.271.
- H. Matsui, H. Kimura en S. Moriya, Mat. Science and Eng., 40 (1979) p.207.
- 25 S. Moriya, H. Matsui en H. Kimura, Mat. Science and Eng., 40 (1979) p.217.

- 26 H. Matsui, H. Kimura en A. Kimura, Mat. Science and Eng., 40 (1979) p.227.
- 27 J. Eastman, F. Heubaum, T. Matsumoto, H.K. Birnbaum, *Acta Metall.*, 30 (1982) p.1579.
- 28 A. Kimura en H.K. Birnbaum, Scripta Metall., 21 (1987) p.53.
- 29 A. Kimura en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 35, (1987), p.1077.
- 30 H.E. Deve e.a., Scripta Metall., 23 (1989) p.389.
- 31 T. Tabata en H.K. Birnbaum, Scripta metall., 18 (1984) p.231.
- 32 I.M. Robertson en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 34 (1986) p.353.
- 33 G. Bond e.a., Acta Metall., 36 (1988) p.2193.
- 34 G. Bond e.a., Acta Metall., 36 (1988) p.2289.
- 35 P. Rozenak, I.M Robertson en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 38 (1990) p.2031.
- 36 T. Tabata en H.K. Birnbaum, Scripta Metall., 17 (1983) p.947.
- 37 J. Eastman e.a., in *Hydrogen in Metals*, door I.M. Bernstein en A.W. Thompson, TMS, New York (1980) p.397.
- P. Sofronis en R.M. McMeeking, Jnl. Mech. Phys. Solids, 37 (1983) 3 p.317.
- 39 G.M Pressouyre en I.M. Bernstein, Met. Trans., 9A (1978) p.1571.
- 40 M. lino, Acta Metall., 30 (1982) p.367.
- 41 Tyuen D. Le en M. Bernstein, Scripta Metall., 20 (1986) p.1025.
- 42 Tyuen D. Le, PhD Thesis, Carnegie Mellon Univ., Pittsburgh (1987).
- 43 C. Hwang en I.M. Bernstein, Acta Metall., 34 (1986) p.1011.
- 44 J.K. Tien e.a., Metall. Trans. , 7A (1976) p.145.
- 45 M. Hashimoto, "Hydrogen Transport during Plastic Deformation of Iron", *Ph.D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology (1984).
- 46 R.D.K. Misra en P. Rama Rao, Acta Metall. mater., 40 (1992) 6, p.1223.
- 47 J.R. Scully en P.J. Moran, "The Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Ferrous Alloys, The Influence of Strain on Hydrogen Entry and Transport", *Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control, ASTM STP 962*, door L. Raymond, ASTM, Philadelphia (1988) p.387.
- 48 K. Ono en M. Meshii, Acta Metall. Mater., 40 (1992) 6, p.1357.
- 49 R.B. McLellan en C.G. Harkins, Mat. Sci. and Eng., 18 (1975) p.5.
- 50 C.A. Wert, in *Hydrogen in Metals II*, door G. Alefeld en J. Volkl, Springer-Verlag (1978) p.305.
- 51 L.S. Darken en R.P Smith, Corrosion, 5 (1949) p.1.
- 52 R. Dus en M. Smialowski, Acta Metall., 15 (1967) p.33.
- 53 A.K. Kumnick en H.H. Johnson, Acta metall., 28 (1980) p.33.
- 54 J.P. Laurent, G. Lapasset, M. Aucourier, P. Lacombe, in *Hydrogen in Metals*, door I.M. Bernstein en A.W. Thompson, ASM (1974) p.559.
- 55 W.M. Robertson, Met. Trans., 9A (1978) p.1571.
- 56 D.M. Allen-Booth en J. Hewitt, Acta Metall., 22 (1974) p.171.
- 57 A. McNabb en P.K. Foster, Trans. AIME, 227 (1963) p.618.
- 58 C. Hwang, Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh (1984).
- 59 J.K. Tien e.a., Metall. Trans. , 7A (1976) p.821.

- 60 J.K. Tien, in *Effects of Hydrogen on the Behaviour of Metals*, door A.W. Thompson en I.M. Bernstein, AIME, New York (1976) p.496.
- 61 J.K. Tien, R.J. Richards, O. Butt, H.L. Marcus, Scripta Met., 9 (1975) p.1097.
- 62 R.M. Latanision en J.R. Pickens, Atomics of Fracture, Plenum, New York (1981).
- 63 J.P. Hirth: "Hydrogen Influenced Plastic Instability and Ductile Fracture in Steels", *Hydrogen Effects on Material Behaviour*, door N.T. Moody en A.W. Thompson, The Minerals, Metals and Materials Society, New York (1990) p.677.
- 64 I.M. Bernstein en G.M. Pressouyre, in *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, door R.A. Oriani, J.P. Hirth en M. Smialowski, Noyes, Park Ridge, New Jersey (1985) p.641.
- 65 D.N. Williams: "The Embrittlement of Ti Alloys", *J. of the Inst. of Met.*, 91 (1962-63) p.147.
- 66 C.D. Kim en B.E. Wilde: "A Review of the Constant Strain Rate Stress Corrosion Cracking Test", *Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain-Rate Technique*, ASTM STP 665, Philadelphia, p.97.
- 67 J.T. Brown en W.M. Baldwin, *Trans. AIME*, 200 (1954) p.298.
- 68 H.K. Birnbaum, in *Atomics of Fracture*, door R.M. Latanision en J.R. Pickens Plenum, New York (1981)
- 69 G.W. Simmons, P.S. Pao en R.P Wei, Metall. Trans., 9A (1978) p.1147.
- 70 G.E. Kerns en R.W. Staehle, Scripta Metall., 6 (1972) p.631.
- 71 H.G. Nelson, D.P. Wiliams en A.S. Tetelman, Metall. Trans., 2 (1971) p.953.
- 72 L. Pecora en P.J. Ficalora, Met. Trans. A., 8A (1977) p.1841.
- 73 C.M. Ransom en P.J. Ficalora, Met. Trans. A., 11A (1980) p.801.
- 74 M. lino: "Hydrogen-Induced Blistering Cracking of Linepipe Steel", Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, door R.A. Oriani, J.P. Hirth en M. Schmialowski, Noyes, Park Ridge, New Jersey (1985) p.737.
- 75 P. McIntyre: "Hydrogen Effects in High Strength Steel", *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, door R.A. Oriani, J.P. Hirth en M. Schmialowski, Noyes, Park Ridge, New Jersey (1985) p.763.
- 76 B.R.W. Hinton en R.P.M. Procter, Corrosion Science, 23 (1983) p.101.
- 77 J.G. Erlings, H.W. de Groot en J. Nauta, Corrosion Science, 27 (1987) p.1153.
- 78 H.J. Maier en H. Kaesche: "Aspects of Hydrogen Effects on Fracture Processes in Low Alloy Steel", *Hydrogen Effects on Material Behaviour*, door N.T. Moody en A.W. Thompson, The Minerals, Metals and Materials Society, New York (1990) p.733.
- 79 L. Raymond: "Tests for Hydrogen Embritlement", *Metals Handbook*, 8, ASM, Metals Park, Ohio (1985) p.537.
- 80 *Hydrogen Embrittlement Testing, ASTM STP 543*, door L. Raymond, ASTM, Philadelphia (1972).
- 81 Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control, ASTM STP 962, door L. Raymond, ASTM, Philadelphia (1988).
- 82 T. Matsumoto, J. Eastman en H.K. Birnbaum, Scripta Metall., 15 (1981) p.1033.
- 83 T. Tabata en H.K. Birnbaum, Japan Inst. of Metals, 24 (1985) p.485.
- 84 D. Shih en H.K. Birnbaum, in *Modelling Environmental Effects on Crack Growth Processes*, door R.H. Jones en W. Gerbrich, T.M.S., Warrendale, New York (1986) p.355.
- 85 H.K. Birnbaum en P. Sofronis, Mat. Sci. and Eng., A176 (1994) p.191.
- 86 H.K. Birnbaum, Scripta Metall., 31 (1994) p.149.

- 87 H. Kimura, Trans. Japan Inst. Met., 26, p.527.
- 88 I.M. Bernstein, Scripta Metall., 8 (1974) p.343.
- 89 M. Cornet en S. Talbot-Besnard, Proc. of Int. Sympos. on Hyd. in Metals, Trans. Japan Inst. of Metall., Suppl.21, (1980), p.545.
- 90 M. Smialowski, Scripta Metall., 13 (1979) p.393.
- 91 V.S. Ananthan en E.O. Hall, Acta Metall. Mat., 39 (1991) p.3153.
- 92 I.G. Park:, Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh (1987).
- 93 F.J. Humphreys en B.P. Hirsch, Proc. Roy. Soc. , A318, Londen (1970) p.73.
- 94 I.M. Bernstein, J.P. Hirth en C. Hwang, Scripta Metall., sept. (1989).
- 95 I.R. Kramer en J.P. Hirth, 18 (1984) p.539.
- J.F. Knott, in Advances in Fracture Research, door K. Salama e.a., Pergamon (1989)
 1, p.125.
- 97 T.D. Le en I.M. Bernstein, Acta Metall., 39 (1991) p.363.
- 98 T.D. Lee, T. Goldenberg en J.P. Hirth, *Fracture 1977*, 2, ICF4, Waterloo, Canada (1977) p. 243.
- 99 T.D. Lee, T. Goldenberg en J.P. Hirth, Metall. Trans., 10A, (1979), p.99.
- 100 T.D. Lee, T. Goldenberg en J.P. Hirth, Acta metall., 39 (1991) p.439.
- 101 T.D. Lee, T. Goldenberg en J.P. Hirth, proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals (1980) p.431.
- 102 T.D. Lee, T. Goldenberg en J.P. Hirth, Metall. Trans. 9A (1978) p.1663.
- 103 S.C. Chang, Ph.D. thesis, Ohio State Univ. (1982).
- 104 S.C. Chang en J.P. Hirth, Metall. Trans. A, 16A (1985) p.1417.
- 105 C.G. Park e.a., Scripta Metall., 14 (1980) p.279.
- 106 D.R. McIntyre: "Ranking Materials for Extreme Sour Gas Service Using the Slow Strain Rate Method", *Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control, ASTM STP 962*, door L. Raymond, ASTM, Philadelphia (1988) p.178.
- 107 R.H. Jones en D.R. Baer, Scripta Metall., 20 (1986) p.927.
- 108 H. Fukushima en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 32 (1984) p.851.
- 109 C.L. Briant en R.P. Messmer, Acta Metall., 30 (1982) p.457.
- 110 M.E. Eberhart, K.H. Johnson en R.M. Latanision, Acta Metall., 32 (1984) p.955.
- 111 R.H. Jones: "Hydrogen- and Impurity-Induced Intergrannular Crack Growth", *Hydrogen Effects on Material Behaviour*, door N.T. Moody en A.W. Thompson, The Minerals, Metals and Materials Society, New York (1990) p.817.
- 112 I.M. Robertson e.a., Scripta Metall., 18 (1984) p.841.
- 113 R.H. Jones, S.M. Breummer, M.T. Thomas, D.R. Baer, *Met. Trans. A*, 14A (1983) p.1729.
- 114 S.M. Breummer, R.H. Jones, M.T. Thomas, D.R. Baer, *Met. Trans. A*, 14A (1983) p.223.
- 115 K.S. Shin en M. Meshii, Acta Metall., 31 (1983) p.1559.
- 116 D.H. Lassila en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 35 (1987) p.1815.
- 117 K. Yoshino en C.J. McMahon, Jr. Met. Transf., 5 (1974) p.363.
- 118 R.H. Jones e.a., Scripta Metall., 18 (1984) p.47.
- 119 D. Lassila en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 34 (1986) p.1237.
- 120 D. Lassila en H.K. Birnbaum, Acta Metall., 36 (1988) p.2821.

- 121 D. Lassila en H.K. Birnbaum, in *Modelling Environmental Effects on Crack Growth Processes*, door R.H. Jones en W. Gerbrich, T.M.S., Warrendale, New York (1986) p.259.
- 122 T. Matsumoto en H.K. Birnbaum, Trans. Japan Inst. of Metals, 21 (1980) p.493.
- 123 H. Vehoff en W. Rothe, Acta Metall., 31 (1983) p.1781.
- 124 H. Vehoff e.a., Acta Metall., 35 (1987) p.2877.
- 125 P.G. McCormick, Acta Metall., 36 (1988) p.3061.
- 126 Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, door H. Mehrer, 26, Springer Verlag, Berlijn (1990).
- 127 G.van den Handel, Technical Note MC/93/58, Shell Research, Arnhem ((1993)).
- 128 M.M. Festen, W.E. Liek en P.D. Gilbert: "The Risk of HIC and Influence of Cathodic Protection on Hydrogen Charging of Dunlin Alpha Oil Risers", Billiton Research, Arnhem (1990), ARGR.89.100.
- 129 B.S. Chadhari en T.P. Radhakrihnan, Mat. Trans. JIM, 34 (1993) 5, p.443.
- 130 A.M. Adair en R.E. Hook: , Acta Metall., 10 (1962) 741.
- 131 V.J. Gadgil en H.M. Geijselaers, Scripta Metall., 28 (1993) p.1489.
- 132 D. Eliezer e.a., Met. Trans. A, 10A (1979) p.935.
- 133 W. Prager, An Introduction to Plasticity, Addison-Wesley, Reading(Mass.) (1959).
- 134 J. Derhaag: "Hydrogen Embrittlement: Influence of Hydrogen on Fracture Behaviour of Low Alloy Steels and its Weldments", *Technical Note MC/89/02*, Shell Research, Arnhem (1989).
- 135 D.M. Li en A. Bakker, *Scripta Metall.*, 30 (1994) p.343.
- 136 D.M. Li en A. Bakker, Wordt nog gepubliceerd.

FIGUREN



Figuur 1

De scheurweerstand bij scheurinitiatie (J_{lc}) van AISI 410 RVS bij verschillende deformatiesnelheden. De testen zijn uitgevoerd in milieu met 70 mbar H₂S-partiaaldruk. De waterstofconcentratie is ongeveer 10 μ mol/cm³.



Figuur 2

De scheurweerstand bij scheurinitiatie (J_{lc}) van X56-staal bij verschillende deformatiesnelheden. De testen zijn uitgevoerd in milieu met 0,3 bar H₂S-partiaaldruk. De waterstofconcentratie is niet bekend.



Figuur 3 De trapdichtheid als functie van de plastische rek in Armco ijzer [45].



Waterstofconcentratie rond een randdislocatie als functie van de snelheid. De figuur is berekend voor de evenwichtstoestand in Armco [45]. (s komt overeen met de sprongafstand in het diffusieproces en komt overeen met de gemiddelde afstand tussen de tetraederholtes. Bij dit figuur is uitgegaan van s=0,125 nm).



Gecombineerd effect van waterstoftransport door diffusie en dislocatietransport bij verschillende reksnelheden en waterstofconcentraties in een membraan van Armco ijzer [45]. De figuur geeft de concentratieverdelingen bij $\tau = 0, 1$.



Genormaliseerde tijd, $\tau = t \cdot D/a^2$

Relatieve bijdragen van diffusie en waterstoftransport door dislocaties aan het waterstoftransport bij verschillende tijden. De figuur is berekend met de aangepaste McNabb-Foster vergelijking (vgl. 3). Daarbij zijn de volgende parameters aangenomen: $\mu=\nu=100$ in alle gevallen

bijdrage van bewegende dislocaties: $\lambda + = \lambda = 300$ $v^+ = v^- = 1$ bijdrage van dynamisch trapping: $\lambda = 600+100 \cdot \tau$ v=0combinatie van beide bijdragen: $\lambda + = \lambda = 300+50 \cdot \tau$ $v^+ = v^- = 3/(3+0,5\cdot \tau)$



Figuur 7

Invloed van reksnelheid en temperatuur op de taaiheid van staal zonder waterstof (a) en met waterstof (b) [67]



Figuur 8

Illustratie van de deelprocessen van het waterstofverbrossingsproces.

Toenemende Reksnelheid



Figuur 9

Samenvatting van de invloed van de kathodische potentiaal en de reksnelheid op de waterstofverdeling.



(b)

Figuur 10

De spanning (a) en de trapdichtheid (b) als functie van de rek in Armco ijzer [45]. Dit figuur illustreert dat de toename van de trapdichtheid tijdens de trekproef niet constant is.



Figuur 11 Illustratie van de invloed van waterstof op de spanning/rek-relatie.

Potentiaal	Verplaatsingssnelheid van crosshead in vrije toestand										
vs. Ag/AgCl	1,55E-3 mm/s	1,12E-4 mm/s	1,74E-5 mm/s	6,26E-6 mm/s	1,5E-6 mm/s						
lucht	DUN-C01 DUN-C02 Test A1 Test A2		DUN-C03								
-610 mV	DUN-C23		DUN-C24	DUN-C44	DUN-C45						
-620 mV	DUN-C22 DUN-C43		DUN-C29	DUN-C21 DUN-C35 DUN-C38							
-650 mV	DUN-C25 DUN-C27 Test B		DUN-C19	DUN-C34	DUN-C40						
-680 mV	DUN-C26 DUN-C31			DUN-C20							
-710 mV	DUN-C32			DUN-C16							
-800 mV	DUN-C33 DUN-C42	DUN-C48	DUN-C49	DUN-C15	DUN-C14						
-900 mV	DUN-C37										
-1000 mV	DUN-C36 DUN-C39			DUN-C12	DUN-C11 DUN-C13						

Tabel 1: Overzicht van de testparameters.



Figuur 12 Schematische weergave van de proefopstelling.





Detail kraagje.

Figuur 13

- (a) De oorspronkelijke plaats van een trekstaafje ten opzichte in de pijpwand.
- (b) De afmetingen van het trekstaafje.

Element	С	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Cu	Мо	V	AI
% (m/m)	0,16	1,35	0,018	0,012	0,32	0,03	0,02	0,03	0,005	0,06	0,051

Tabel 2: Chemische samenstelling van het gebruikte X56-staal.



Š

Figuur 14

Structuur van het gebruikte X56-staal (etsmiddel 3% nital, V=100x)

(a) in de longitudinale richting van de pijp.

(b) in omtreksrichting van de pijp.



Verloop van de stroomsterkte tijdens trekproef. De trekproef is uitgevoerd met een crossheadsnelheid van 6,26.10⁻⁶ mm/s en een kathodische potentiaal van -800 mV.



Figuur 16

De concentratie diffundeerbare waterstof als functie van de opgelegde kathodische potentiaal en bij verschillende reksnelheden.



Waterstofverdeling in een trekstaafje na voorbelading. Een grote dichtheid gasbelletjes komt overeen met een hoge waterstofconcentratie in het staafje. De opnamen zijn gemaakt 4 minuten (a) en 13 minuten (b) nadat het trekstaafje is ondergedompeld in glycerol (T=20 °C).









(b)

Figuur 19

De invloed van de kathodische potentiaal op de spanning/rek-relatie bij een crossheadsnelheid van (a) 1,55·10⁻³ mm/s en (b) 1,12·10⁻⁴ mm/s.





(Vervolg figuur 19) (c) 1.74.10⁻⁵ mm/s en (d) 6,26.10⁻⁶ mm/s.



(e)







Invloed van reksnelheid op de spanning/rek-relaties bij potentiaal van -800 mV.







Invloed van de opgelegde potentiaal op respectievelijk de breukrek (a) en reductie van het oppervlak (RA) (b). De lijnen geven de trends aan.



(b)

Figuur 22

Invloed van de concentratie diffundeerbare waterstof van de breukrek (a) en reductie van het oppervlak (RA) (b). De lijnen geven de trends aan.



Invloed van de opgelegde potentiaal op respectievelijk de bovenste vloeigrens (a) en de onderste vloeigrens (b).



Illustratie van de verandering van het vloeipunt ten gevolge van waterstof. De figuur geeft een detail van een aantal spanning/rek-relaties van figuur 19.d.





Invloed van de opgelegde potentiaal op de instabiliteitsrek. De lijnen geven de trends aan.


(b)

(a)

Figuur 26

Breukvlak van een trekstaafje na een experiment uitgevoerd in lucht en met een crossheadsnelheid van $1,55 \cdot 10^{-3}$ mm/s. (a) overzicht breukvlak (V=15x), (b) overzicht breukvlak (V=15x, tilt=45°).

69



(C)

(Vervolg figuur 26) (c) detail delaminatie (V=200x).



(b)

(a)

Figuur 27

Breukvlak van een trekstaafje na experiment uitgevoerd met een potentiaal van -1000 mV en met crossheadsnelheid van $6,26\cdot10^{-6}$ mm/s. (a) overzicht breukvlak (V=15x). (b) overzicht breukvlak (V=15x, tilt=45°). 'A' is een bros gebied met het breukvlak loodrecht op de trekrichting en 'B' is een taai gebied onder een hoek van ongeveer 45° met trekrichting.



(d)

(c)

(Vervolg figuur 27) (c) detail van een gebied met het breukvlak loodrecht op de trekrichting (V=500x), (d) detail van een gebied waarvan het breukvlak ongeveer 45° maakt met de trekrichting (V=500x).



Figuur 28

(b)

Illustratie van de invloed van reksnelheid en kathodische potentiaal op de mate van delaminatie. Voor beide foto's geldt V=15x. Testcondities:
(a) 1,74·10⁻⁵ mm/s, -620 mV.
(b) 1,5·10⁻⁶ mm/s, -1000 mV.

(a)



Figuur 29 Detail delaminatie (V=1000x). Testcondities: -650 mV en 1,55 $\cdot 10^{-3}$ mm/s .



Figuur 30

Blaarvorming bij trekstaafje na experiment uitgevoerd met een potentiaal van -1000 mV en met crossheadsnelheid van $6,26 \cdot 10^{-6}$ mm/s. (etsmiddel 3% nital, V=500x).



Figuur 31

Dwarsdoorsnede van een secundaire scheur (Ongeëtst, V=500x). Testcondities: -1000 mV en 6,26 $\cdot 10^{-6}$ mm/s.



Figuur 32

Transkristallijne scheur net onder het buitenoppervlak van een trekstaafje (etsmiddel 3% nital, V=500x). Testcondities: -1000 mV en 6,26·10⁻⁶ mm/s.



Figuur 33

Invloed van de reksnelheid op de tijd tot breuk van verzadigd materiaal.

APPENDIX A

Meting van de concentratie diffundeerbare waterstof

De waterstofconcentratie van de preparaatjes zijn bepaald bij het TNO-Metaalinstituut. De concentratiemeting is uitgevoerd met een gaschromatograaf.

De voorbehandeling van de preparaatjes is analoog aan de ISO 3690 standaard. De preparaatjes wordt uit de vloeibare stikstof gehaald en opgewarmd in demiwater gedurende ca. 15 seconden. Dit is ter voorkoming van ijsafzetting aan het oppervlak dat de meting kan verstoren. Vervolgens wordt het preparaatje goed gespoeld met alcohol en gedroogd met perslucht.

Het staafje wordt in een meetcapsule geplaatst, die vervolgens wordt afgesloten. De capsule wordt gedurende 1 minuut gespoeld met argon om de aanwezige lucht te verdrijven. Een tweede capsule wordt gespoeld met argon (1 minuut) en dient als referentie bij de analyse.

De meetcapsule met het proefstukje wordt in een oven geplaatst. Bij 45 °C laat men gedurende 72 uur het waterstof uit het preparaatje diffunderen. Er dient opgemerkt te worden dat gedurende deze periode alleen het diffundeerbare waterstof uit het preparaat zal treden. Het ingevangen waterstof zal achterblijven. Uit testen is gebleken dat onder deze omstandigheden voor X56-staal ca. 90 % van de totale hoeveelheid diffundeerbare waterstof uit het materiaal treedt.

Na de voorgeschreven 72 uur wordt de gaschromatograaf gekalibreerd met de referentiecapsule. Daarna wordt de meetcapsule met het preparaat op het apparaat aangesloten en wordt het volume H₂ in de capsule gemeten. Het kleinste waterstofvolume dat gemeten kan worden en de nauwkeurigheid van de meting bedragen 0,01 cm³. Het gemeten waterstofvolume wordt vervolgens omgerekend naar het volume bij standaardomstandigheden (0 °C en 1 bar) en wordt gerapporteerd. Met behulp van de massa van het preparaat kan het gestandaardiseerde volume volgens onderstaande formule omgerekend in een concentratie diffundeerbare waterstof dat in atomaire vorm in het materiaal aanwezig was.

$$C_{H} = \frac{V_{H_{2}} \cdot 7,87}{22400 \cdot m} \triangleq 702.68 \cdot \frac{V_{H_{2}}}{m} \mu mol H / cm^{3} Fe$$
$$\triangleq 89.29 \cdot \frac{V_{H_{2}}}{m} ppm$$

Hierin zijn: C_H = concentratie diffundeerbare waterstof [µmolH/cm³ Fe en ppm]. V_{H_2} = gemeten waterstofvolume [ml].

m = massa van het preparaatje [g]

Tabel B1: Overzicht van resultaten belading.

		F	ESULTA	ATEN BE	LADING			
		1,55E-03	mm/s					
							H-concentr.	H-concentr.
Test	potentiaal	voorbelading	trekproef	nabeladen	totale tijd	I steady state	cilinder	schroefdraad
nr.	(-mV)	(uur)	(uur)	(uur)	(uur)	(A)	(µmolH/cm ³)	(µmolH/cm ³)
DUN-C01	lucht	-	-	-	-	-	0	**
DUN-C02	lucht	-	-	-	-	*	0	**
TEST A1	lucht	20,00	-	-	20,00	1,00E-08	0,82 ***	**
TEST A2	lucht	20,00	-	-	20,00	1,00E-08	0	**
DUN-C23	610	19,05	1,25	0,10	20,40	7,50E-05	2,36	1,0
DUN-C22	620	22,20	1,35	0,10	23,65	7,50E-05	2,20	1,0
DUN-C43	620	22,60	1,25	0,00	23,85	7,50E-05	-, *	**
DUN-C25	650	20,70	1,10	0,20	22,00	2,00E-04	12,67	3,1
DUN-C27	650	21,57	1,27	0,06	22,90	1,50E-04	9,60	1,0
TEST B	650	141,23	1,23	0,00	162,13	5,50E-04	29,67	**
DUN-C26	680	21,52	1,11	0,06	22,70	4,30E-04	30,30	
DUN-C31	680	15,49	1,23	0,00	16,72	4,90E-04	11,65	2,0
DUN-C32	710	20,96	0,91	0,00	21,87	9,30E-04	23,22	1,2
DUN-C33	800	21,45	0,60	0,00	22,05	2,58E-03	47,46	3,2
DUN-C42	800	17,00	0,65	0,03	17,68	1,52E-03	43,05	5,7
DUN-C37	900	16,60	0,68	0,00	17,28	2,60E-03	45,72	5,9
DUN-C36	1000	21,45	0,78	0,02	22,25	6,28E-03	43,91	7,3
DUN-C39	1000	16,80	0,70	0,00	17,50	4,00E-03	42,10	**

		1,12E-04	mm/s					
							H-concntr.	H-concentr.
Test	potentiaal	voorbelading	trekproef	nabeladen	totale tijd	l steady state	cilinder	schroefdr.
nr.	' (mV)	(uur)	(uur)	(uur)	(uur)	(A)	(µmolH/cm ³)	(µmolH/cm ³)
DUN-C48	800	22,30	3,23	0,43	25,95	2,55E-03	85,00	**
0011010								

		1,74E-05	mm/s					
Test pr.	potentiaal (mV)	voorbelading (uur)	trekproef (uur)	nabeladen (uur)	totale tijd (uur)	l steady state (A)	H-concentr. cilinder (µmolH/cm ³)	H-concentr. schroefdr. (µmolH/cm ³)
DUN-C03	lucht	-	 	-	-	-	0	**
DUN-C24	610	22,45	41,65	29,90	94,00	1,25E-04	16,45	1,9
DUN-C29	620	18,88	37,60	34,70	91,18	2,20E-04	29,75	2,0
DUN-C19	650	26,34	38,34	4,47	69,40	1,50E-04	58,95	4,2
DUN-C49	800	18,63	14,93	9,48	43,03	3,25E-03	129,62	11,6

		6,26E-06	mm/s					
	•						H-concentr.	H-concentr.
Test	potentiaal	voorbelading	trekproef	nabeladen	totale tijd	I steady state	cilinder	schroefdr.
nr.	(mV)	(uur)	(uur)	(uur)	(uur)	(A)	(µmolH/cm ³)	(µmolH/cm ³)
DUN-C44	610	17,31	74,71	49,17	141,19	7,50E-05	- *	**
DUN-C21	620	17,87	72,53	95,85	186,25	1,50E-04	22,43	1,6
DUN-C35	620	23,30	79,70	17,10	120,10	5,00E-05	_ *	**
DUN-C38	620	20,38	76,09	22,45	118,92	7,50E-05	46,20	**
DUN-C17	650	22,42	129,09	14,14	165,67	2,50E-04	49,2	3,0
DUN-C34	650	15,58	88,81	6,78	111,17	7,50E-05	34,71	2,3
DUN-C20	680	20,13	46,67	22,80	89,60	4,30E-04	109,39	6,1
DUN-C16	710	19,43	37,89	57,25	114,58	2,00E-04	128,75	4,2
DUN-C15	800	16,53	26,76	0,74	44,03	1,50E-03	117,26	29,6
DUN-C12	1000	16,57	22,75	5,05	44,37	3,00E-02	86,67	**

		1,50E-06	mm/s					
Test nr.	potentiaal (mV)	voorbelading (uur)	trekproef (uur)	nabeladen (uur)	totale tijd (uur)	l steady state (A)	H-concentr. cilinder (µmolH/cm ³)	H-concentr. schroefdr. (µmolH/cm ³)
DUN-C45	610	15,17	160,00	7,48	182,65	1,50E-04	- *	**
DUN-C40	650	22,37	123,96	1,74	148,07	5,63E-05	34,6	1,1
DUN-C14	800	21,26	91,03	51,56	142,59	1,30E-03	116,32	9,2
DUN-C11	1000	18,41	78,07	33,85	111,92	7,00E-03	94,23	**
DUN-C13	1000	19,68	88,78	22,24	111,02	4,00E-03	114,43	23,0

* Niet bekend.

** Niet gemeten. *** Gemiddelde concentratie over het gehele staafje.

			RESU	TATEN	TREKPA	OEVEN			
<u></u>		1,55E-03	mm/s						
				upper	lower		instabili-	tijd tot	tijd tot
Test	potentiaal	Breukrek	UTS	Yieldpoint	Yieldpoint	RA	teitsrek	insnoering	breuk
nr.	(mV)	(%)	(N/mm²)	(N/mm²)	(N/mm²)	(%)	(%)	(uur)	(uur)
DUN-C01	lucht	25,0	560	431	394	65,40	12,56	0,95	1,58
DUN-C02	lucht	26,3	560	412	393	65,50	12,92	1,31	1,97
TEST A1	lucht	23,1	556	401	383	64,90	12,26	1,07	1,74
TEST A2	lucht	22,1	558	395	382	64,30	12,21	1,29	1,90
DUN-C23	610	14,2	551	446	404	23,40	10,88	1,03	1,20
DUN-C22	620	14,9	560	453	413	22,20	11,34	1,17	1,35
DUN-C43	620	10,7	558	406	401	- *	9,43	0,99	1,06
DUN-C25	650	12,9	558	442	414	20,00	10,16	0,97	1,11
DUN-C27	650	13,5	558	444	414	24,80	9,61	1,09	1,27
TEST B	650	11,5	563	449	411	- *	9,83	1,13	1,21
DUN-C26	680	8,7	559	433	408	13,00	7,64	1,01	1,07
DUN-C31	680	12,2	560	415	407	15,40	10,36	1,12	1,22
DUN-C32	710	7,3	551	418	405	9,10	6,51	0,86	0,91
DUN-C33	800	4,1	505	404	404	11,10	3,43	0,57	0,59
DUN-C42	800	5,8	519	394	393	9,20	4,94	0,61	0,65
DUN-C37	900	4,7	499	394	394	7,44	3,88	0,57	0,61
DUN-C36	1000	5,3	505	397	394	8,33	4,20	0,67	0,73
DUN-C39	1000	4,9	511	400	398	9,72	4,11	0,62	0,66
		1,12E-04	mm/s			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			F
				upper	lower		instabili-	tijd tot	tijd tot
Test	potentiaal	Breukrek	UTS	Yieldpoint	Yieldpoint	RA	teitsrek	insnoering	breuk
nr.	(mV)	(%)	(N/mm²)	(N/mm²)	(N/mm ²)	(%)	(%)	<u> (uur)</u>	(uur)
DUN-C48	800	3,0	453	390	387	9,75	2,33	2,97	3,22
	<u> </u>								
		1,74E-05	mm/s						т
	1			upper	lower		instabili-	tijd tot	tijd tot
Test	potentiaal	Breukrek	UTS	Yieldpoint	Yieldpoint	RA	teitsrek	insnoering	breuk
nr.	(mV)	(%)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(%)	(%)	(uur)	j (uur)
DUN-C03	lucht	24,8	553	429	394	66,10	12,51	47,28	77,56
DUN-C24	610	9,1	552	452	398	11,00	8,47	39,93	41,62
DUN-C29	620	7,7	553	436	401	9,90	7,31	36,80	37,58
DUN-C19	650	8,8	555	445	401	15,14	8,00	36,46	38,50
DUN-C49	800	2,8	439	388	386	5,45	2,10	14,21	14,87
23,7 3 10									

Tabel B2: Overzicht van resultaten trekproeven.

		6.26E-06	mm/s						
				upper	lower		instabili-	tijd tot	tijd tot
Test	potentiaal	Breukrek	UTS	Yieldpoint	Yieldpoint	RA	teitsrek	insnoering	breuk
nr.	(mV)	(%)	(N/mm²)	(N/mm ²)	(N/mm²)	(%)	(%)	(uur)	(uur)
DUN-C44	610	9.5	545	405	384	17,16	8,70	72,28	74,68
DUN-C21	620	8,0	543	424	398	11,00	7,45	69,86	72,43
DUN-C35	620	8,6	553	410	387	10,70	8,02	77,67	79,74
DUN-C38	620	8,6	553	446	395	12,86	7,98	73,74	76,05
DUN-C17	650	7,3	540	423	389	8,40	- *	- *	- *
DUN-C34	650	9,6	557	408	395	14,80	9,10	86,03	88,76
DUN-C20	680	1,4	409	388	385	5,20	1,34	29,52	29,76
DUN-C16	710	2,9	472	406	391	9,54	2,80	36,96	37,83
DUN-C15	800	2,2	400	376	376	5,10	1,45	25,97	26,68
DUN-C12	1000	1.6	400	- **	- **	3,00	1,18	24,72	25,43

	1,50E-06	mm/s						
			upper	lower		instabili-	tijd tot	tijd tot
notentiaal	Breukrek	UTS	Yieldpoint	Yieldpoint	RA	teitsrek	insnoering	breuk
(mV)	(%)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm²)	(%)	(%)	(uur)	(uur)
610	26	477	384	399	7,49	2,40	- *	- *
650	25	459	400	387	8,44	2,20	- *	- *
800	0,6	352	- **	- **	1,40	0,61	90,15	90,99
1000	24	449	_ **	- **	5,03	1,69	77,11	77,88
1000	0.7	346	- **	- **	4,12	0,48	86,26	87,10
	potentiaal (mV) 610 650 800 1000 1000	1,50E-06 potentiaal (mV) Breukrek (%) 610 2,6 650 2,5 800 0,6 1000 2,4 1000 0,7	1,50E-06 mm/s potentiaai Breukrek UTS (mV) (%) (N/mm²) 610 2,6 477 650 2,5 459 800 0,6 352 1000 2,4 449 1000 0,7 346	1,50E-06 mm/s potentiaal Breukrek UTS Yieldpoint (mV) (%) (N/mm²) (N/mm²) 610 2,6 477 384 650 2,5 459 400 800 0,6 352 - ** 1000 2,4 449 - **	1,50E-06 mm/s potentiaal (mV) Breukrek (%) UTS upper Yieldpoint Iower Yieldpoint 610 2,6 477 384 399 650 2,5 459 400 387 800 0,6 352 - ** - ** 1000 2,4 449 - ** - **	1,50E-06 mm/s potentiaai Breukrek UTS Yieldpoint Yieldpoint RA (mV) (%) (N/mm²) (N/mm²) (N/mm²) (%) 610 2,6 477 384 399 7,49 650 2,5 459 400 387 8,44 800 0,6 352 - ** - ** 1,40 1000 2,4 449 - ** 5,03 4,12	1,50E-06 mm/s potentiaal (mV) Breukrek UTS upper Yieldpoint Iower Yieldpoint RA (%) instabili- teitsrek (%) 610 2,6 477 384 399 7,49 2,40 650 2,5 459 400 387 8,44 2,20 800 0,6 352 - ** - ** 1,40 0,61 1000 2,4 449 - ** - ** 5,03 1,69 1000 0,7 346 - ** - ** 4,12 0,48	1,50E-06 mm/s potentiaal (mV) Breukrek (%) UTS (N/mm²) upper Yieldpoint (N/mm²) lower Yieldpoint (N/mm²) instabili- teitsrek (%) tijd tot insnoering (%) 610 2,6 477 384 399 7,49 2,40 - * 650 2,5 459 400 387 8,44 2,20 - * 800 0,6 352 - ** - ** 1,40 0,61 90,15 1000 2,4 449 - ** - ** 4,12 0,48 86,26

* Niet bekend.

** Geen vloeigrens.