

Izabela PIETKUN-GREBER<sup>1</sup>, Ryszard M. JANKA<sup>1</sup>, Joanna LIŚKIEWICZ<sup>2</sup>  
i Matusz ULAŃCZYK<sup>2</sup>

## ZMIANA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH STALI NISKOWĘGLOWYCH POD WPLYWEM ZAABSORBOWANEGO WODORU\*

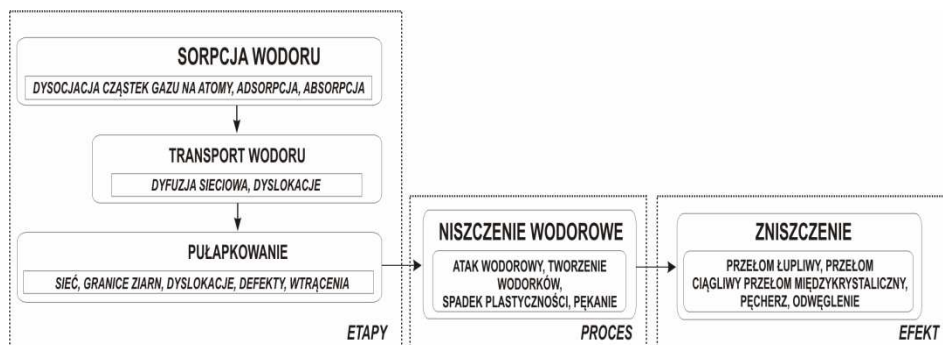
### CHANGING THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES LOW-CARBON STEEL UPON ABSORPTION OF HYDROGEN

**Abstrakt:** W artykule przedstawiono ocenę podatności stali DC01 i S235 w stanie dostawy na niszczenie wodorowe. Ocenę badanych gatunków stali niskowęglowych przeprowadzono na podstawie przebiegu zmian wartości potencjałów elektrodowych oraz wartości SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych w funkcji czasu. Stwierdzono, że stal S235 w stanie dostawy wykazuje większą skłonność do niszczenia wodorowego aniżeli stal DC01.

**Słowa kluczowe:** elektrolityczne wodorowanie, potencjał korozyjny, galwaniczne ogniwo wodorowe

#### Wstęp

Metalowe materiały konstrukcyjne poddawane procesowi oddziaływania wodoru - wskutek jego sorpcji oraz transportu i pułapkowania w całej objętości - po pewnym okresie czasu ulegają destrukcji (rys. 1).



Rys. 1. Procesy wpływające na zniszczenie metali i stopów pod wpływem wodoru

Fig. 1. The processes affecting the destruction of metals and alloys under the influence of hydrogen

Wodór znajdujący się w strukturze metalu zmienia zarówno jego właściwości mechaniczne [1-3], jak i elektrochemiczne [4, 5], a także zwiększa podatność tych tworzyw

<sup>1</sup> Zakład Sozotechniki i Sterowania Środowiskiem, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 66 80, email: ipietkun.greber@gazeta.pl, rjanka@uni.opole.pl

<sup>2</sup> Student, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, email: liskiewicz.joanna@gmail.com, ulanczyk@gmail.com

\*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

na pękanie wywołane korozją naprężeniową (galwaniczne ogniwo wodorowe) [6]. Pod wpływem zaabsorbowanego wodoru metale stają się zarówno kruche, jak i ulegają przyspieszonym procesom korozyjnym. Uwzględniając fakt, że różnego typu urządzenia podczas budowy, a także eksploatacji narażone są na wnikanie wodoru, zachodzi konieczność zbadania wpływu wodorowania na zmianę właściwości elektrochemicznych różnych gatunków stali. Biorąc to pod uwagę, w tej pracy przedstawiono wyniki wpływu elektrolitycznego wodorowania na zmianę właściwości elektrochemicznych wybranych stali niskowęglowych.

### Badane materiały

Do badań zastosowano dwa gatunki stali w stanie dostawy bez obróbki cieplnej: niestopową stal jakościową DC01 oraz niestopową konstrukcyjną ogólnego przeznaczenia S235. Skład chemiczny obu badanych gatunków stali charakteryzuje się różną zawartością przede wszystkim manganu, jak również węgla (tab. 1). Zawartość dodatków stopowych (Cu, Cr, Ni) w obu gatunkach stali jest na podobnym poziomie. Ich skład chemiczny oznaczono na emisyjnym spektrometrze optycznym.

Tabela 1

Skład chemiczny badanych stali w stanie dostawy

The chemical composition of examined in the state of the delivery

Table 1

Gatunek stali	Skład chemiczny stali [%]							
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni
DC01	0,04	0,19	0,01	0,008	0,006	0,03	0,02	0,03
S235	0,13	0,38	0,014	0,013	0,015	0,02	0,03	0,02

### Metodyka badań

Oceny oddziaływania wodoru na właściwości elektrochemiczne badanych stali węglowych dokonano w oparciu o pomiary zmian wartości potencjałów elektrodowych (korozyjnych ( $E$ )) próbek przed i po nawodorowaniu oraz zmiany wartości siły elektromotorycznej (SEM) tworzonych galwanicznych ogniw wodorowych. Pomiary zmian  $E$  i SEM w funkcji czasu przeprowadzono bez zewnętrznej polaryzacji.

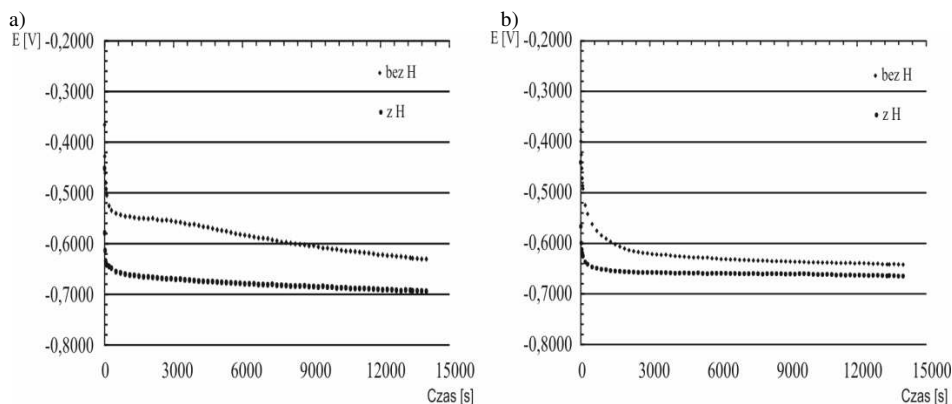
Proces elektrolitycznego wodorowania badanych materiałów przeprowadzono w elektrolizerze wypełnionym 0,1 n roztworem kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem 2 mg/dm<sup>3</sup> tlenku arsenu(III) (promotora wnikania wodoru) w celu uzyskania wysokiego stopnia nawodorowania próbek. W trakcie elektrolizy trwającej 180 minut przez utworzony układ pomiarowy przepływał prąd o gęstości 50 mA/cm<sup>2</sup>.

W celu oceny zdolności badanych materiałów do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych utworzono z nich odpowiednie zestawy pomiarowe, składające się z nienawodorowanych i nawodorowanych próbek. Pomiary potencjałów elektrodowych  $E$  stali i sił elektromotorycznych SEM ogniw utworzonych z badanych materiałów przeprowadzono w temperaturze 21-23°C w 3% wodnym roztworze NaCl o pH  $\approx$  6,0, tj. stosowanym do oceny oddziaływania wody morskiej i kopalnianej. Jako elektrody porównawczej użyto półogniwa kalomelowego z nasyconym roztworem KCl. Wartość wyjściowa potencjału ( $E$ ) nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) w temperaturze 298 K

w stosunku do standardowego półogniwa wodorowego wynosi 0,242 V. Badania zmiany wartości  $E$  i SEM analizowanych materiałów przeprowadzono przy użyciu multimetru typu UT71E.

### Wyniki badań i ich omówienie

Dla obu badanych w stanie wyjściowym gatunków stali niskowęglowych pod wpływem zaabsorbowanego wodoru występuje zjawisko przesuwania się wartości ich potencjałów elektrodowych w stronę ujemną. W przypadku stali DC01 zaabsorbowany wodór powoduje wzrost jej wyjściowego (początkowego) potencjału elektrodowego z poziomu  $-0,3759$  V do  $-0,4407$  V, tj. o ok. 0,06 V, a natomiast w przypadku stali S235 (rys. 2b) podwyższenie jej potencjału elektrodowego z poziomu  $-0,3661$  V do wartości  $-0,4523$  V, tj. o ok. 0,08 V.



Rys. 2. Przebieg zmian wartości potencjału elektrodowego stali S235 i DC01 nienawodorowanej i nawodorowanej w 3% roztworze NaCl

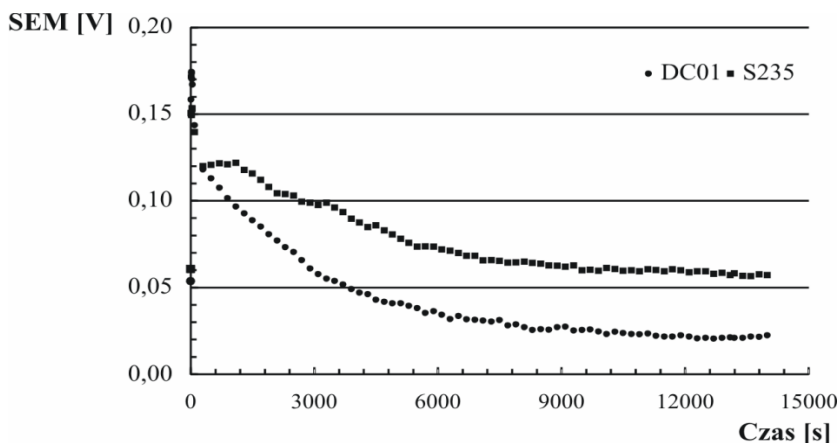
Fig. 2. Changes in potential values of S235 and DC01 unhydrogenated and hydrogenated steel in 3% NaCl solution

Z analizy przebiegu zmian wartości potencjału elektrodowego w funkcji czasu (rys. 2) wynika, że dla obu badanych gatunków stali po nawodorowaniu oprócz początkowego wzrostu potencjału wraz z upływem czasu występuje dalsza zamiana - wzrost wartości ich potencjałów elektrodowych. Poziom oraz przebieg tych zmian są różne dla obu gatunków stali. Po upływie ok. 4000 s dla stali DC01 następuje stabilizacja wartości potencjału elektrodowego na poziomie  $-0,660$  V, natomiast w przypadku stali niestopowej konstrukcyjnej ogólnego przeznaczenia S235 zjawisko to występuje po znacznie dłuższym okresie czasu, bo ok. 10 000 s. W tym ostatnim przypadku stabilizacja potencjału elektrodowego następuje na poziomie 688 mV. Różnica w wartościach potencjału elektrodowego nawodorowanych stali DC01 i S235 pomiędzy pierwszym punktem pomiarowym a punktem, w którym następuje stabilizacja wartości potencjału, wynosi odpowiednio 218 i 235 mV. Stwierdzone różnice w szybkości obniżania się wartości potencjałów elektrodowych badanych stali wraz z upływem czasu, jak również w okresie czasu, po jakim następuje stabilizacja wartości potencjałów elektrodowych, mogą

świadczą o różnej głębokości penetracji wodoru w ich mikrostrukturach oraz o różnych ilościach wodoru pochłoniętego przez ich warstwy powierzchniowe i podpowierzchniowe. Skutkiem występowania tego efektu będzie istotna zmiana ich dotychczasowej odporności korozyjnej.

Podobne jakościowo zjawisko do opisanego występuje również w przypadku badania zmian wartości sił elektromotorycznych SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych (rys. 3). Różnice w ilości wodoru zaabsorbowanego przez stalowe elektrody niskowęglowe powoduje powstawanie galwanicznych ogniw wodorowych o dość znacznych, lecz różnych wartościach.

Galwaniczne ogniwo wodorowe zanurzone w 3% wodnym roztworze NaCl wykonane ze stali DC01 osiąga maksymalną wartość, wynoszącą ok. 174 mV, a ze stali S235 - 153 mV. Niższa wartość ogniwa galwanicznego utworzonego ze stali S235 w porównaniu do stali DC01 świadczy o głębszej penetracji wodoru w głąb jej struktury oraz znacznie mniejszej ilości wodoru zaabsorbowanego powierzchniowo w stosunku do ilości tzw. wodoru sieciowego. Dla obu badanych gatunków stali niskowęglowych wartości SEM galwanicznych ogniw wodorowych ulegają obniżeniu po upływie ok. 20-30 sekund od momentu utworzenia. Proces stabilizacji SEM ogniw wodorowych utworzonych z badanych stali DC01 i S235 następuje na bardzo niskim poziomie, tj. odpowiednio 20 i 60 mV po upływie 10 000 sekund. Spowodowane jest to ich odmienną podatnością do pochłaniania wodoru.



Rys. 3. Przebieg zmian wartości SEM galwanicznych ogniw wodorowych utworzonych ze stali DC01 i S235 w 3% roztworze NaCl

Fig. 3. Course of change of SEM values of hydrogen galvanic cells created from DC01 i S235 steel in 3% NaCl solution

Oceny zmian właściwości elektrochemicznych badanych stali pod wpływem zaabsorbowanego wodoru dokonano z uwzględnieniem przebiegów wartości wskaźników elektrochemicznej wrażliwości (1)-(3) utworzonych w oparciu o wartości potencjałów elektrodowych zmierzonych w pierwszej i 14 000 s oraz maksymalnej wartości SEM

występującej w początkowym okresie czasu powstania ogniwa i po jego względnym ustabilizowaniu się, tj. po 14 000 s.

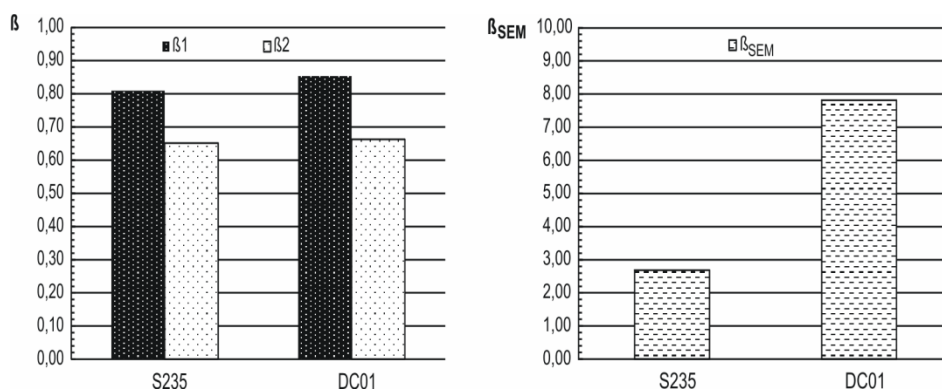
$$\beta_1 = \frac{E_{(1)}}{E_{H(1)}} \quad (1)$$

$$\beta_2 = \frac{E_{H(1)}}{E_{H(14000)}} \quad (2)$$

$$\beta_{SEM} = \frac{SEM_{(max)}}{SEM_{(14000)}} \quad (3)$$

gdzie:  $E_{(1)}$ ,  $E_{H(1)}$  - wartość potencjału elektrodowego stali odpowiednio nienawodorowanej i nawodorowanej występująca w 1 sekundzie,  $E_{H(14000)}$  - wartości potencjału elektrodowego stali po nawodorowaniu zmierzona w 14 000 sekundzie pomiaru,  $SEM_{(max)}$ ,  $SEM_{(14000)}$  - wartość SEM galwanicznego ogniwa wodorowego odpowiednio maksymalna i występująca w 14 000 sekundzie pomiaru.

Im mniejsza jest dla danej stali wartość wskaźnika elektrochemicznej wrażliwości, tym większa jest jego wrażliwość na działanie wodoru, a tym samym mniejsza odporność na działanie wodoru.



Rys. 4. Wartość wskaźników elektrochemicznej wrażliwości na działanie wodoru dla badanych stali

Fig. 4. Values of electrochemical sensitivity indicators on hydrogen influence on the studied steels

Z analizy przebiegu zmian wartości wskaźników elektrochemicznej wrażliwości badanych stali wynika (rys. 4), że wodor powoduje istotną zmianę ich właściwości elektrochemicznych. Badania te wykazały ponadto, że stal DC01 w stanie dostawy jest mniej wrażliwa na działanie wodoru w porównaniu do stali S235.

### Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że wodorowanie stali niskowęglowych DC01 i S235 w stanie dostawy powoduje istotną zmianę ich właściwości elektrochemicznych.

Zaabsorbowany wodór powoduje podwyższenie wartości ich potencjałów elektrodowych. Różnica w ilości wodoru pochłoniętego przez poszczególne obszary powierzchni badanych stali przyczynia się do powstawania silnych galwanicznych ogni wodorowych. Przeprowadzone badania wykazały ponadto, że w stanach dostawy stal S235 jest bardziej wrażliwa na działanie wodoru aniżeli stal DC01. Ma to istotne znaczenie przy doborze tych stali na elementy konstrukcyjne pracujące w warunkach oddziaływania wodoru.

### Literatura

- [1] Siddiqui RA, Abdullah HA. Hydrogen embrittlement in 0.31% carbon steel used for petrochemical applications. *J Mater Process Technol.* 2005;170:430-435. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.05.024.
- [2] Dong CF, Liu ZY, Li XG, Cheng YF. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *Int J Hyd Energy.* 2009;34:9879-9884. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.090.
- [3] Zhang FC, Zheng CL, Lv B, Wang TS, Li M, Zhang M. Effects of hydrogen on the properties of bainitic steel crossing. *Eng Fail Anal.* 2009;16:1461-1467. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2008.09.019.
- [4] Pietkun-Greber I, Janka RM. Wpływ wodoru na właściwości elektrochemiczne wybranych gatunków stali. *Proc ECOpole.* 2011;5(2):575-580.
- [5] Pietkun-Greber I, Janka RM. Ocena oddziaływania wodoru na własności mechaniczno-chemiczne stali węglowych. *Ochr przed Kor.* 2012;5:208-211.
- [6] Pietrov L, Janka RM. Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach. *Inż Mater.* 2009;4:249-255.

## CHANGING THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES LOW-CARBON STEEL UPON ABSORPTION OF HYDROGEN

An Independent Department of Process Engineering, Opole University

**Abstract:** The article presents an assessment of the susceptibility of steel DC01 and S235 able to supply the destruction of hydrogen. The evaluation of the species tested low carbon steel was based on the courses of changes in the electrode potentials and SEM values of galvanic cells formed hydrogen as a function of time. It was concluded that steel S235 in the delivery condition is more prone to hydrogen degradation than steel DC01.

**Keywords:** hydrogen degradation, corrosion potential, hydrogen galvanic cell