

Izabela PIETKUN-GREBER¹ i Ryszard M. JANKA¹

ODDZIAŁYWANIE WODORU NA METALE I STOPY

EFFECT OF HYDROGEN ON METALS AND ALLOYS

Abstrakt: Przeanalizowano zagadnienia dotyczące wnikania oraz dyfuzji wodoru przez metale i stopy. Zwrócono szczególną uwagę na oddziaływanie wodoru na właściwości mechaniczno-elektrochemiczne metali i stopów oraz wywołane procesy destrukcyjne. Przedstawiono także usystematyzowany wykaz rodzajów uszkodzeń metali i stopów spowodowanych przez sorbowany wodór.

Słowa kluczowe: korozja wodorowa, dyfuzja wodoru, wnikanie wodoru

Częstą formą degradacji metalowych materiałów konstrukcyjnych jest ich niszczenie przez wodór. Uszkodzenia te powodują znaczne straty w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, energetyce jądrowej, podczas wydobywania gazu, oraz w procesie przeróbki ropy naftowej. Wodór pochłaniany przez metale (metale czyste, stopy i stale) zarówno w temperaturze podwyższonej, jak i pokojowej powoduje niekorzystne zmiany w ich właściwościach mechanicznych i elektrochemicznych [1], a także zwiększa podatność tych tworzyw na pękanie wywołane korozją naprężeniową (galwaniczne ogniwo wodorowe) [2]. Pod wpływem zaabsorbowanego wodoru metale stają się nie tylko kruche, ale również ulegają przyspieszonym procesom korozyjnym.

Obecnie są prowadzone szeroko zakrojone badania dotyczące wpływu wodoru na właściwości mechaniczno-użytkowe metali i stopów. Jednakże wielopostaciowość zjawisk występujących pod wpływem oddziaływania wodoru na metale oraz niejednoznaczność terminologii stosowanej do ich opisu utrudnia ich przedstawienie i interpretację. W artykule dokonano analizy zjawisk dotyczących wnikania wodoru do metali, jego dyfuzji i przenikania, a także dokonano usystematyzowania rodzajów uszkodzeń powstających w metalach pod wpływem sorbowanego wodoru.

Wnikanie wodoru do metali

W normalnych warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz temperatury powietrza stopień dysocjacji molekuł wodoru (H_2) w płynach jest tak mały, że wodór gazowy praktycznie nie wnika do metalu. Natomiast może wnikać do metalu w postaci atomowej w wyniku reakcji elektrochemicznej zachodzącej zarówno w roztworze kwaśnym, jak i zasadowym. Warunkiem koniecznym wnikania wodoru do metalu jest, by miała miejsce jego adsorpcja na powierzchni metalu. Proces wnikania wodoru do metalu można zapisać w postaci równania:



gdzie: MH_{ads} - atom wodoru zaadsorbowany na powierzchni metalu, MH_{abs} - atom zaabsorbowany tuż pod powierzchnią metalu.

¹ 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

Zaadsorbowane na powierzchni metalu atomy wodoru mogą pochodzić z roztworów kwaśnych, w których przebiega proces zobojętniania jonów wodorowych zgodnie z równaniem:



lub poprzez dyfuzję molekuł wodoru znajdujących się w roztworach zasadowych i obojętnych:



Procesy te mogą zachodzić podczas korozji elektrochemicznej, korozji z depolaryzacją wodorową lub mieszaną czy też podczas trawienia metali w kwasach (oczyszczania powierzchni metali ze zgorzelin lub rdzy). Zjawiska te mogą także mieć miejsce podczas ochrony katodowej metali, hydrolizy wody, a także elektrolitycznego nakładania powłok metalicznych na powierzchnie metali [3].

Wnikanie katodowego wodoru do żelaza i stali zależy między innymi od potencjału granicy faz elektrolit - metal, gęstości prądu wydzielania wodoru, pH elektrolitu, jego składu oraz obecności pewnych substancji - promotorów i inhibitorów.

Powszechnie panuje pogląd, iż pochłanianie wodoru przez metal w roztworach kwaśnych jest intensywniejsze aniżeli w roztworach obojętnych i zasadowych. Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika [4], że jeśli katodowa polaryzacja w roztworach zasadowych prowadzona jest przez długi czas, wówczas powierzchnia metalu pod wpływem wydzielającego się wodoru ulega modyfikacji i staje się bardziej aktywna, ułatwiając wnikanie wodoru. W tym przypadku wnikanie wodoru z roztworu alkalicznego - mierzonego natężeniem prądu odnoszonego do jednostki powierzchni membrany [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] - w początkowym okresie czasu jest niewielkie i zaczyna rosnąć wraz z upływem czasu, osiągając znacznie wyższy poziom aniżeli w roztworach kwaśnych [4].

Dotychczas przeprowadzone badania wykazały, że promotory wnikania obecne w elektrolitach nawet w niewielkich ilościach mogą znacznie przyspieszać wnikanie wodoru do metalu. Najbardziej efektywnymi promotorami są związki utworzone z niektórych pierwiastków grup VA (P, As, Sb) i VIA (S, Se, Te) układu okresowego oraz cyjanki i siarkocyjanki. Oprócz wymienionych związków niepożądane są również w roztworach substancje, które mogą ulegać na katodzie stalowej redukcji do wodoroków, takich jak arsenu(III), fosforu(III), selenu(IV), siarki(IV), oraz niektóre organiczne związki siarki, np. tiomocznik. Z tego samego względu należy unikać stosowania do budowy różnego rodzaju urządzeń i aparatury chemicznej stali, w której składnikami - zanieczyszczeniami są siarka i/ lub fosfor.

W przeciwieństwie do promotorów, występujące w środowisku substancje zwane inhibitorami mogą w znacznym stopniu zmniejszać wnikanie wodoru do metalu. Inhibitorami wnikania wodoru są wieloskładnikowe mieszaniny zawierające w swym składzie tlen, azot oraz siarkę [5]. Inhibitorami korozji są najczęściej polarne związki organiczne, silnie absorbujące się na powierzchni metalu. Najczęściej inhibitory korozji zmniejszają szybkość zachodzącej korozji elektrochemicznej, a w przypadku korozji z depolaryzacją wodorową również zmniejszają szybkość wydzielania się wodoru. Nie wszystkie inhibitory korozji zmniejszają wnikanie wodoru. W niektórych środowiskach może dochodzić do wzmożonego pochłaniania wodoru w obecności inhibitorów.

Przeprowadzone w ostatnich latach badania wykazały, że zmniejszenie wnikania wodoru do metalu można także osiągnąć poprzez modyfikację składu chemicznego

materiałów konstrukcyjnych - stali [6]. Dodatek niklu, platyny bądź kobaltu w znacznym stopniu zmniejsza sorpcję wodoru w stali węglowej. Obniżeniu nawodorowywania stali sprzyja także dodatek chromu w ilości $0,2 \div 0,7\%$ w zależności od ilości molibdenu w składzie chemicznym stali oraz dodatek powyżej $0,02\%$ złota lub miedzi [6].

Proces wnikania wodoru do metali ulega wydatnemu zmniejszeniu także w wyniku modyfikacji ich warstwy powierzchniowej. Modyfikacja powierzchni metali powoduje hamowanie wnikania wodoru do ich zmodyfikowanej powierzchni (tzw. efekt powierzchniowy) oraz utrudnia transport wodoru do podłoża właściwego metalu (efekt transportowy) [7]. Zarówno miedź osadzona elektrolitycznie na powierzchni stali, jak również warstwa niklu wytworzona elektrolitycznie lub w procesie bezprądowym, zmniejsza przenikanie wodoru [8]. Stosowane powszechnie do ochrony stali przed korozją anodowe kadmowe i cynkowe powłoki powierzchniowe także zmniejszają szybkość dyfuzji wodoru w tych tworzywach. Najbardziej efektywne pod względem zmniejszenia szybkości przebiegu korozji stali i stopów oraz przenikania wodoru są powłoki Zn-Ni-Cd otrzymywane z alkalicznych kąpeli siarczanowych w warunkach stałego potencjału [8]. Korzystnymi właściwościami mechanicznymi, w tym podwyższającymi odporność metali na korozję, a także na niszczące działanie wodoru, charakteryzują się warstwy powierzchniowe otrzymywane w różnorodnych procesach azotowania [3, 4, 7].

Rozpuszczalność i dyfuzja wodoru

Rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie (Fe) podlega prawu Sievertsa [9] i uzależniona jest od temperatury, ciśnienia parcjalego wodoru nad kąpielą metalową oraz pierwiastków wchodzących w skład metalu. Pierwiastki te mogą zarówno zmniejszać rozpuszczalność wodoru, np. aluminium, krzem, węgiel, jak i zwiększać jego rozpuszczalność, np. mangan, chrom, nikiel itd. [9]. Rozpuszczalność wodoru w danych warunkach jest zwykle większa w metalach i stopach o ściennie centrowanej sieci kubicznej (żelazo γ , nikiel, stal austenityczna) aniżeli w sieci wewnątrznie centrowanej (żelazo α i δ , chrom, stal ferrytyczna) [10].

Wodór ze względu na małą średnicę atomu łatwo dyfunduje w strukturach krystalicznych żelaza nawet w temperaturze pokojowej. Jak wykazały dotychczas przeprowadzone badania, przenikanie i dyfuzja wodoru w dużej mierze uzależniona jest od: struktury metalu, strumienia przenikania wodoru, temperatury, ciśnienia, stanu powierzchni, pierwiastków chemicznych znajdujących się w strukturze stali, stanu naprężenia, a także obecności tzw. trucizn katalitycznych [10-14].

Wodór oddziałuje z defektami struktury, takimi jak wakanse i ich aglomeracje, dyslokacje i ich skupiska, granice ziarn i faz oraz wtrącenia niemetaliczne. Oddziaływanie to, nazywane od mechanizmu działania, jako pułapkowanie, w znacznym stopniu modyfikuje transport wodoru i wpływa na przebieg niszczenia wodorowego metali. Wśród pułapek wodorowych można wyróżnić pułapki odwracalne - zmniejszające ruchliwość wodoru w metalu, a zarazem hamujące jego transport do miejsc zarodkowania nieciągłości struktury, oraz pułapki nieodwracalne, które, akumulując wodór, przyczyniają się tym samym do zarodkowania pęknięć i rozwarstwień metali. Liczba i efektywność pułapek w stalach uzależniona jest od jej mikrostruktury. W stalach o strukturze ferrytyczno-perlitycznej dominującymi pułapkami są zarówno siarczki (MnS), węgliki i azotki, jak również granice ziaren i faz (feryt-feryt, feryt-perlit). W strukturze

bainityczno-martenzytycznej pułapkami są granice węglików, faza martenzytyczna oraz granice austenitu [15]. Uaktywnienie poszczególnych pułapek wodorowych może zależeć od warunków nawodorowywania metalu, a mianowicie od pH roztworu, gęstości prądu katodowego oraz obecności trucizn katalitycznych. Oprócz pułapek wodorowych duży wpływ na osiąganą wartość współczynnika dyfuzji wodoru w danej stali ma jej skład chemiczny. Przeprowadzone dotychczas badania [16] wykazały, iż stale o małej zawartości węgla, manganu i krzemu charakteryzują się większym współczynnikiem dyfuzji wodoru w porównaniu ze stalami o większych zawartościach węgla i manganu.

Wpływ wodoru na własności mechaniczno-użytkowe metali

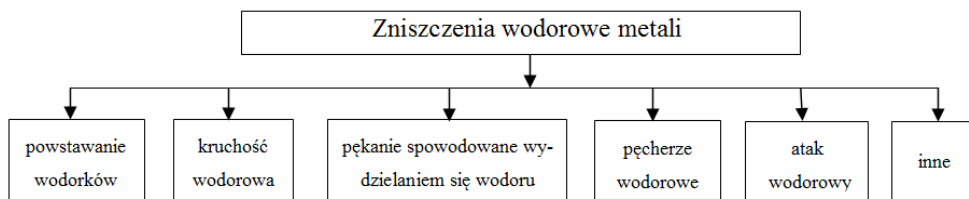
Wodór, który przeniknął do stali, w znacznym stopniu zmienia jej właściwości mechaniczno-użytkowe. Stopień tej zmian uzależniony jest od składu chemicznego stali, mikrostruktury, stopnia zanieczyszczenia, liczby, rodzaju i rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych, a także od rodzaju zastosowanej obróbki cieplnej i mechanicznej (odkształcenia plastycznego), któremu została poddana. Nawodorowanie wywiera największy wpływ na jej właściwości wytrzymałościowe i plastyczne (wydłużenie i przewężenie), przy czym te ostatnie silnie zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości wodoru w metalu, przyczyniając się do występowania tzw. zjawiska opóźnionego pęknięcia oraz pęknięcia naprężeniowo-siarczkowego.

Dotychczas sądzi się, iż występująca kruchość wodorowa stali zależy nie tylko od ilości zaadsorbowanego wodoru przez metal, ale również od stanu naprężenia - występowania naprężeń rozciągających. Nie uwzględnia się dotychczas wpływu odkształcenia stali na występowanie kruchości pęknięcia. Do chwili obecnej brak jest jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, który z tych czynników, a mianowicie poziom naprężenia czy też odkształcenia i w jakim stopniu decyduje o występowaniu kruchości wodorowej. Z analizy dotychczas wstępnie przeprowadzonych badań nad kruchością wodorową zarówno żelaza Armco, jak i stali wysokowytrzymałej AISI 1095 wynika [17], iż ich kruchość wykazuje silną zależność od metody wywoływania w metalach odkształcenia plastycznego. Pod wpływem dynamicznego, lecz powolnie narastającego odkształcenia plastycznego rośnie kruchość metali.

Rodzaje zniszczeń metali

Uszkodzenia metali mogą być spowodowane zarówno wodorem pochodzącym z zasilania zewnętrznego źródła (np. wodór gazowy, ładowanie elektrochemiczne, chemisorpcja dysocjacyjna) oraz z wewnętrznego (np. wodoru znajdującego się w pułapkach). Niszczenie metali pod wpływem wodoru może mieć charakter zarówno odwracalny (gdy zachodzi w obecności wodoru, a po jego desorpcji zanika), jak i nieodwracalny, gdy metal nie odzyskuje pierwotnych właściwości mechanicznych, nawet po całkowitym usunięciu z metalu. Pod wpływem oddziaływania wodoru w metalach wskutek różnych mechanizmów mogą powstawać różnie uzewnętrzniające się typy uszkodzeń, np. pęknięcia spowodowane wydzielaniem się wodoru (tzw. rybce oczyszczenia), zniszczenia wywołane oddziaływaniem (atakami) wodoru, czy wywołane tzw. kruchością wodorową (do których można zaliczyć opóźnione pęknięcie, pęknięcie naprężeniowo-siarczkowe i zniszczenia spowodowane zmniejszeniem plastyczności metali). Konceptję klasyfikacji zniszczeń wywołanych oddziaływaniem wodoru na metale

obrazuje rysunek 1. Powstawanie różnego rodzaju uszkodzeń metali pod wpływem wodoru omawiane jest m.in. w pracach [10, 18-26] i będzie stanowiło przedmiot następnego opracowania.



Rys. 1. Rodzaje uszkodzeń metali pod wpływem wodoru

Fig. 1. The types of failures of metal under the influence of hydrogen

Podsumowanie

Obecność wodoru w metalach i stopach powoduje niekorzystny wpływ na ich właściwości fizyczne, mechaniczne i elektrochemiczne, objawiające się m.in. zmniejszoną wytrzymałością mechaniczną i zwiększoną kruchością. Niezależnie od tych zjawisk wodor intensyfikuje przebieg procesów korozji stali i stopów. Pod wpływem oddziaływania wodoru w różny sposób przebiegają też procesy ich niszczenia. Uwzględniając powyższe, konieczne jest opracowanie uogólnionej koncepcji mechaniczno-elektrochemicznego rozwoju zniszczeń wywoływanych oddziaływaniem wodoru na metale i stopy. Niezbędne jest także dokonanie ilościowej oceny wpływu naprężenia i odkształcenia na występowanie kruchej pęknięcia. Konieczne jest ponadto opracowanie wskaźnika materiałowego umożliwiającego ocenę oraz klasyfikację metali i stopów pod względem podatności do pochłaniania wodoru. Na podstawie tego wskaźnika można by w sposób prawidłowy dobierać metale na elementy konstrukcyjne, pracujące w warunkach oddziaływania wodoru.

Literatura

- [1] Janka R.M., Pietkun I., Pietrov L. i Pietrzak R.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozyjne właściwości stali*. Zesz. Nauk. Uniwersytetu Opolskiego, Nauki techniczne, Ser. Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska, 2006, **23**, 95-101.
- [2] Pietrov L. i Janka R.M.: *Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach*. Inż. Mater., 2009, (4), 249-255.
- [3] Flis J.: *Wnikanie wodoru do stali ze zmodyfikowaną warstwą wierzchnią*. Ochrona przed Korozją, 2000, (7), 177-179.
- [4] Zakroczyński T.: *Metody zapobiegania absorpcji wodoru przez metale*. Ochrona przed Korozją, 2005, (4), 90-93.
- [5] Szklarska-Śmiałowska Z.: *Inhibitory korozji*. WNT, Warszawa 1971.
- [6] Łunarska E.: *Korozja wodorowa w instalacjach i rurociągach przemysłowych. Jej monitorowanie i zapobieganie*. Mater. IV Krajowej Konferencji Korozyjnej KOROZJA'93. IChF PAN, Warszawa 1993, 8-13.
- [7] Zakroczyński T.: *Modyfikacja powierzchni metali w celu zapobiegania korozji wodorowej*. Ochrona przed Korozją, 2006, (4), 99-102.
- [8] Chen J.N. i Wu J.K.: *Corr. Sci.*, 1992, **33**, 657-666.
- [9] Lis T.: *Metalurgia stali o wysokiej czystości*. Wyd. Polit. Śląskiej, Gliwice 2009.
- [10] Śmiałowski M.: *Wodór w stali*. WNT, Warszawa 1961.

- [11] Zakroczyński T.: *Dyfuzja i rozpuszczalność wodoru w austenitycznej stali chromowo-niklowej*. Ochrona przed Korozją (Wyd. specjal.), 1999, **XLII**, 457-461.
- [12] Wolarek Z. i Zakroczyński T.: *Wpływ azotu na dyfuzję wodoru w żelazie*. VII Ogólnopol. Konf. Korozja 2002, Problemy nowego tysiąclecia. Kraków 17-21.06.2002, 470-474.
- [13] Wolarek Z. i Zakroczyński T.: *Analiza wodoru dyfuzyjnego w azotowanym żelazie*. Ochrona przed Korozją, 2002, (11A), 236-240.
- [14] Lublińska K., Szummer A., Szpila K. i Kurzydłowska K.: *Wpływ obróbki cieplnej na dyfuzję wodoru w stali austenitycznej 316L w stalowych blachach platerowanych wybuchowo*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 167-170.
- [15] Łunarska E., Nikiforow K., Zieliński A., Domzałicki P. i Sitko E.: *Nawodorowanie jakościowych stali w syntetycznej wodzie morskiej*. Ochrona przed Korozją (Wyd. specjal.), 1999, **XLII**, 462-466.
- [16] Gąsior E. i Wala A.: *Wpływ składu chemicznego i struktury stali na współczynnik dyfuzji wodoru*. Arch. Nauki o Mater., 1989, **10**(3-4), 225-236.
- [17] Hadam U. i Zakroczyński T.: *Naprężenie a odkształcenie w kruchości wodorowej metali*. Ochrona przed Korozją, 2010, (4-5), 239-241.
- [18] Opiela M. i Krukiewicz W.: *Kruchość wodorowa złączy spawanych blach grubych ze stali XABO 960 do ulepszenia cieplnego*. Ochrona przed Korozją, 2008, (11), 406-410.
- [19] Adamiec P. i Dziubiński J.: *Pękanie wodorowe w stalowych rurach spawanych*. Przegl. Spawaln., 2000, (4), 5-11.
- [20] Michalska J. i Lublińska K.: *Niszczenie wodorowe stali w środowisku wilgotnego H_2S* . Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 171-174.
- [21] Gąsior E. i Wala A.: *Kinetyka opóźnionego pęknięcia zawierającej wodór stali węglowej o różnej strukturze*. Arch. Nauki o Mater., 1987, **8**(4), 219-234.
- [22] Ziewiec A. i Tasak E.: *Pękanie stali i spoin eksploatowanych w atmosferze wilgotnego siarkowodoru i wodoru w podwyższonych temperaturach*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 2009, (11), 804-813.
- [23] Staliński B. i Terpiłowski J.: *Wodór i wodorki*. WNT, Warszawa 1987.
- [24] Blicharski M.: *Inżynieria materiałowa*. WNT, Warszawa 2004.
- [25] Blicharski M.: *Inżynieria powierzchni*. WNT, Warszawa 2009.
- [26] Baszkiewicz J. i Kamiński M.: *Podstawy korozji materiałów*. Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 1997.

EFFECT OF HYDROGEN ON METALS AND ALLOYS

Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: The paper analyzes the issues of penetration and of hydrogen by metals and alloys. Special attention was paid to the influence of hydrogen on mechanical and electrochemical properties of metals and alloys, and due to the destructive processes. Also presents a systematic list of types of damage to metals and alloys caused by hydrogen absorption.

Keywords: hydrogen corrosion, hydrogen diffusion, hydrogen entry