

Izabela Pietkun-Greber i Ryszard M. Janka

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

ANALIZA SKUTKÓW ODDZIAŁYWANIA WODORU NA METALE I STOPY

ANALYSIS OF HYDROGEN INTERACTION ON METALS AND ALLOYS

Abstrakt: W pracy przedstawiono zarówno pozytywne, jak i negatywne skutki oddziaływania wodoru na właściwości użytkowe metali i stopów. Omówiono możliwości wykorzystania wodoru jako nośnika energii w ogniwach paliwowych oraz dokonano charakterystyki podstawowych typów ogniw paliwowych, a także możliwości ich zastosowania.

Słowa kluczowe: wodór, właściwości mechaniczne i chemiczne stali, ogniwa paliwowe, wodorki metali

Abstract: The paper presents both positive and negative effects of hydrogen on the properties of metals and alloys utility. The possibility of using hydrogen as an energy carrier in fuel cells was discussed and the characterization was made of basic types of fuel cells, and their applicability.

Keywords: hydrogen, mechanical and chemical properties of steel, fuel cells, metal hydrides

Wodór pochłaniany z mediów technologicznych ma szczególnie niekorzystny, a nawet katastrofalny wpływ na właściwości wielu metali i stopów. Rozpuszczony w ich strukturze powoduje uszkodzenie, które może przejawiać się w postaci pęknięć, w powstawaniu pęcherzy wodorowych czy utracie właściwości nośnych konstrukcji wykonanych z tych metali i stopów. Z drugiej strony, wodór może w sposób pozytywny oddziaływać na mikrostrukturę metali i stopów, może też być nośnikiem energii w ogniwach paliwowych.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono w sposób syntetyczny najnowsze poglądy i wyniki badań obrazujące wpływ wodoru na metale i stopy ze szczególnym uwzględnieniem skutków jego oddziaływania na metale i stopy, a także uwypukleniem możliwości wykorzystania tego pierwiastka w technice.

Wodór

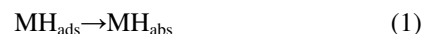
Atom wodoru jest najlżejszym i najprostszym spośród atomów wszystkich pierwiastków układu okresowego. W stanie wolnym wodór występuje w postaci trwałych cząsteczek dwuatomowych H_2 . Dysocjacja jego cząsteczek na atomy jest procesem silnie endotermicznym i stąd też wodór w niskich temperaturach jest mało aktywny. Wodór występuje w przyrodzie w postaci izotopów, a mianowicie: zwykłego wodoru 1H , deuteru $^2H(D)$ oraz

promieniotwórczego trytu $^3H(T)$. Izotopy wodoru w przeciwieństwie do izotopów innych pierwiastków znacznie różnią się między sobą właściwościami fizycznymi przy bardzo bliskich właściwościach chemicznych.

Wodór jest zdolny do tworzenia z większością pierwiastków związków nazywanych wodorkami. Ze względu na ich położenie w układzie okresowym można je podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- wodorki jonowe - tworzone przez litowce i ciężkie berylowce;
- wodorki kowalencyjne - tworzone przez pierwiastki z grup głównych od 13 (IIIA) do 17 (VIIA);
- wodorki metaliczne - tworzą je metale przejściowe oraz stopy.

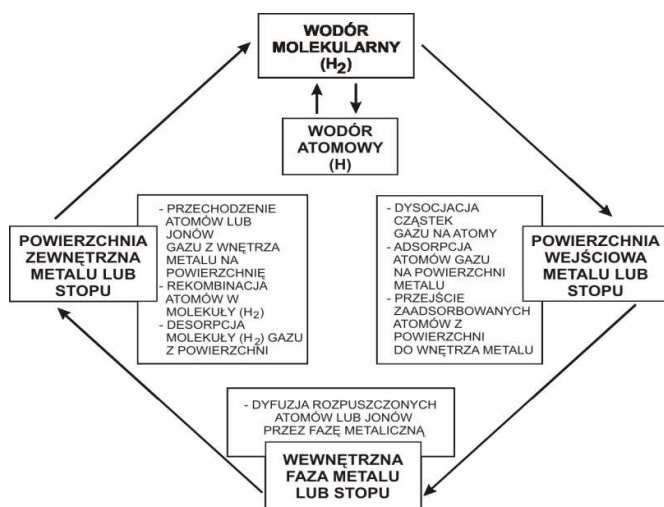
Powszechnie uważa się, że wodór, aby mógł wnikać do wnętrza metalu lub stopu, musi przedtem zostać zaadsorbowany na jego powierzchni (rys. 1). Proces wnikania wodoru w sposób ogólny można przedstawić poniższym równaniem:



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

Zaabsorbowany tuż pod powierzchnią metalu lub stopu wodór dyfunduje w głąb struktury, gdzie w wyniku oddziaływania z defektami struktury może zostać odwracalnie bądź nieodwracalnie pułapkowany. Atomy

wodoru nieujęzione w pułapkach po pewnym czasie dyfundują w kierunku powierzchni zewnętrznej, na której następuje proces jego rekombinacji, a następnie desorpcji.



Rys. 1. Schemat przenikania wodoru przez metale i stopy

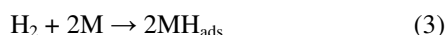
Fig. 1. Diagram of hydrogen permeation through metals and alloys

Wodór do wnętrza metalu może być wprowadzany z fazy gazowej, w wyniku wyładowań elektrycznych w gazie rozrzedzonym, elektrochemicznie, a także w wyniku bombardowania protonami. Wnikanie wodoru z fazy gazowej musi być poprzedzone dysocjacją jego molekuł



w warunkach występowania wysokiej temperatury i ciśnienia zgodnie z prawem Sivertsa. Niewielkie ilości wodoru atomowego występują także w normalnych warunkach ciśnienia i temperatur.

Wnikanie wodoru z fazy gazowej do metali i stopów można przedstawić równaniem

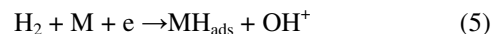


Przyjmuje się, że wnikanie wodoru z fazy gazowej do metali i stopów jest prawdopodobnie główną przyczyną kruchości m.in. stali o wysokiej wytrzymałości w środowiskach zawierających siarkowodór oraz wodę. Występuje to m.in. przy eksploatacji gazu ziemnego i ropy naftowej oraz w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym [1-3].

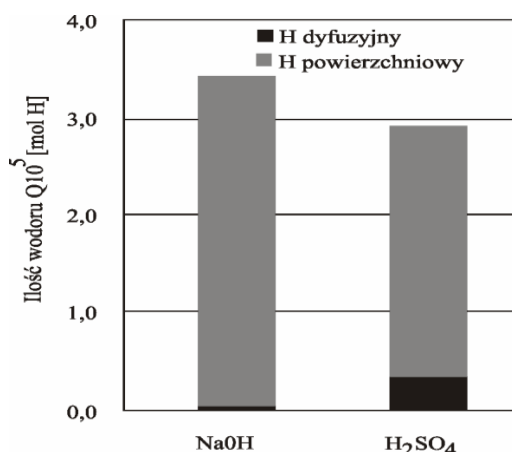
Nawodorowanie metali i ich stopów wodorem wydzielanym elektrolitycznie ma miejsce zarówno w warunkach elektrolitycznego nakładania powłok galwanicznych, oczyszczania powierzchni metalu ze zgorzeli lub rdzy (trawienie metali w kwasach), jak i podczas przebiegu procesów korozyjnych (korozja z depolaryzacją wodorową lub mieszaną), a także przy stosowaniu ochrony katodowej metalu. Zaadsorbowane na powierzchni metalu atomy wodoru mogą w ww. procesach pochodzić z roztworów kwaśnych, w których przebiega proces zobojętnienia jonów wodorowych zgodnie z równaniem



względnie proces ich adsorpcji może być efektem dyfuzji molekuł wodoru (5) z roztworów zasadowych lub obojętnych



Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika [4, 5], że podczas przeprowadzania katodowej polaryzacji stali Cr₂₃Ni₅Mo₃ w roztworach zasadowych wraz z upływem czasu wnika do niej więcej wodoru aniżeli z roztworów kwaśnych (rys. 1). Z kolei pochłanianie wodoru przez metal w roztworach kwaśnych jest intensywniejsze niż w roztworach obojętnych i zasadowych. Zaobserwowane różnice w ilości pochłanianego wodoru są spowodowane prawdopodobnie różnymi stanami aktywacji powierzchni próbek do wnikania wodoru. Przyczynia się to do występowania różnic w ilości wodoru zaadsorbowanego na powierzchni i w warstwach podpowierzchniowych oraz przenikającego do struktury stali, tj. tzw. wodoru dyfuzyjnego (rys. 2).



Rys. 2. Bilans wodoru pochłoniętego przez próbki ze stali Cr₂₃Ni₅Mo₃ w wyniku długotrwałej polaryzacji w roztworach alkalicznym i kwaśnym (oprac. wg [6])

Fig. 2. The balance of hydrogen absorbed by steel samples as a result of long-term Cr₂₃Ni₅Mo₃ polarization in alkaline and acidic solution (ed. acc. [6])

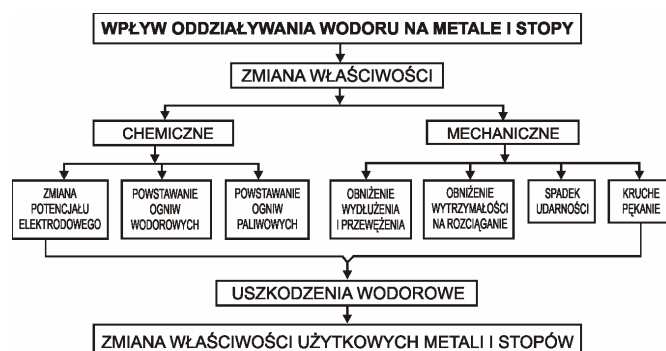
Niezależnie od rodzaju środowiska, z którego wodór wnika do metalu lub stopu (roztwory gazowe, wodne lub niewodne), oraz wartości pH środowiska korozyjnego powoduje on różne zmiany ich właściwości użytkowych zarówno w sensie pozytywnym, jak i negatywnym.

Negatywne skutki oddziaływania wodoru na metale i stopy

Wodór pochłaniany przez metale i stopy zmienia ich właściwości użytkowe wskutek zmian zarówno ich właściwości mechanicznych (wytrzymałościowych i plastycznych), jak i chemicznych (rys. 3). Stopień zmian właściwości mechaniczno-chemicznych stali i stopów pod wpływem wodoru w dużej mierze uzależniony jest od ich składu chemicznego [1, 7]. W składzie chemicznym stali można wyróżnić dwie grupy pierwiastków, które w odmienny sposób oddziałują z wodorem, a mianowicie

pierwiastki zmniejszające (chrom, miedź, nikiel i złoto) oraz zwiększające sorpcję wodoru (mangan, siarka, fosfor i krzem). Zmiana właściwości mechaniczno-chemicznych metali i stopów pod wpływem wodoru w istotny sposób zależy od mikrostruktury, stopnia zanieczyszczenia, liczby, rodzaju i rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych, a także rodzaju zastosowanej obróbki cieplnej i/lub mechanicznej (poziomu odkształcenia plastycznego), któremu zostały poddane.

Ze wzrostem zawartości wodoru w metalach i stopach występuje zjawisko degradacji ich właściwości mechanicznych przejawiające się przede wszystkim obniżeniem charakterystyk wytrzymałościowych (wytrzymałości na rozciąganie, udarności) i plastycznych (spadek wydłużenia i przewężenia), przy czym spadek tych ostatnich właściwości przyczynia się do występowania tzw. zjawiska opóźnionego pęknięcia. Niezależnie od tego zjawiska wodór jest przyczyną zwiększonej podatności materiałów konstrukcyjnych na pęknięcie, wywołane korozją naprężeniową, powstające w wyniku wytworzenia się galwanicznych ogniw wodorowych [7] czy też wytwarzania się wżerów.



Rys. 3. Mechanizm zmiany właściwości użytkowych metali i stopów

Fig. 3. The mechanism of changes in the performance of metals and alloys

Także wodór pochłaniany przez metale zarówno w temperaturach pokojowej, jak i podwyższonej jest przyczyną niekorzystnych zmian ich właściwości elektrochemicznych. Badania przeprowadzone w ostatnich kilku latach wykazały [8-10], że elektrochemiczne wodorowanie metali i stopów powoduje silne zdefektowanie ich powierzchni, a tym samym znaczne zmniejszenie odporności korozyjnej badanych stali. Oddziaływanie wodoru wytwarza w strukturze metali i stopów miejsca przywilejowane dla inicjacji wżerów korozyjnych. Dotyczy to mikrobiżniaków oraz samoistnych pęknięć powstających w stalach ferrytycznych.

Wraz z występowaniem szczelin w metalach i stopach przy jednoczesnym oddziaływaniu wodoru i naprężeń rozciągających (korozja naprężeniowa) powstaje w nich galwaniczne ogniwo wodorowe. Spowodowane to jest zróżnicowaniem ilości pochłoniętego wodoru przez wierzchołek i ścianki szczeliny [7, 11]. Ogniwo to odgrywa ważną rolę w przyroście długości szczeliny, co jest zjawiskiem niekorzystnym dla trwałości danego obciążonego elementu konstrukcyjnego.

Przydatność wodoru w procesach technologicznych

W niektórych procesach technologicznych (wysokotemperaturowa obróbka wodorowa) wodór jest wykorzystywany do polepszenia lub zmiany właściwości plastycznych, m.in. dwufazowych stopów tytanu, miedzi, stopów chromowo-niklowych, a także do rozdrobnienia ich ziarna i składników mikrostruktury. Obróbka ta może być stosowana m.in. przy wytwarzaniu i tzw. formowaniu kształtowym elementów konstrukcyjnych [12]. Efektem wysokotemperaturowej obróbki stopów w atmosferze wodoru jest powstawanie ultradrobnziarnistej mikrostruktury o średniej średnicy ziarna poniżej 1 μm , podatnej na odkształcenia nadplastyczne, tworzącej się podczas odwodorowania, będącej równocześnie wyzarchaniem rekrytalizującym.

Wodór jako źródło energii

Konieczność ochrony środowiska oraz wyczerpujące się zasoby paliw kopalnianych zmuszają do poszukiwania nowych bardziej wydajnych, ekonomicznych źródeł energii. Wodór ze względu na dużą gęstość energii jest najczęściej wykorzystywanym paliwem w większości ogniw paliwowych [13-15]. Wykorzystanie wodoru w ogniwach paliwowych nie wiąże się z emisją CO_2 jak w przypadku spalania innych paliw. Produktem ubocznym pracy ogniwa paliwowego jest para wodna. Obecnie trwają intensywne badania nad nowymi ogniwami paliwowymi, w których wykorzystuje się metanol (CH_3OH) i węgiel, metan (CH_4), kwas mrówkowy (HCOOH) czy też hydrazynę (N_2H_4) i amoniak (NH_3). W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę obecnie stosowanych i badanych ogniw paliwowych.

Tabela 1. Charakterystyka podstawowych ogniw paliwowych (oprac. wg [13-15])

Table 1. Fundamental characteristics of fuel cells (ed. acc. [13-15])

Rodzaj ogniwa paliwowego	Elektrolit	Rodzaj paliwa	Sprawność elektryczna [%]	Temperatura pracy [°C]
Z elektrolitem alkalicznym (AFC)	roztwór KOH	wodór	50	70÷220
Z elektrolitem polimerowym (PEMFC)	polimerowa membrana	wodór, metanol	40÷50	80÷100
Z kwasem fosforowym jako elektrolitem (PAFC)	wodny roztwór H_3PO_4	wodór	40	150÷210
Ze stopionymi węglanami (MCFC)	stopione węglany Li i K	wodór, CO	45÷55	650
Ze stałymi tlenkami (SOFC)	ceramiczny ZrO_2 stabilizowany itrem	wodór, CO	50÷60	600÷1000

Podstawowymi zaletami ogniw paliwowych są: wysoka sprawność wytwarzania energii elektrycznej (tab. 1), cicha i efektywna praca, wysoka trwałość, niewielkie rozmiary oraz, jak już wspomniano, nieuciążliwość dla środowiska naturalnego. Obecnie panuje pogląd, że paliwem przyszłości będzie wodór otrzymywany z wodoroków metali, stopów

i związków międzymetalicznych. Obecnie tzw. akumulatory wodoru niklowo-wodorkowe i litowe [15] służą do magazynowania i transportu nośnika energii potrzebnego w pojazdach samochodowych o napędzie elektrycznym i/lub hybrydowym. Ogniwa paliwowe wykorzystywane są też jako źródło zasilania w promach kosmicznych i łodziach podwodnych (AFC), w stacjonarnych i przenośnych generatorach energii (PEMFC). Ponadto ogniwa paliwowe mają zastosowanie w elektrowniach małej i średniej mocy (MCFC) oraz przy budowie systemów kogeneracji energii elektrycznej i ciepła (PAFC).

Podsumowanie

Małe rozmiary i prosta struktura elektronowa atomu wodoru sprawiają, że pierwiastek ten z dużą łatwością wnika do wnętrza wielu metali i stopów. Jego obecność w metalu z jednej strony jest przyczyną wielu awarii maszyn, urządzeń czy rurociągów transportujących produkty ropopochodne, natomiast z drugiej strony przy stosowaniu go np. w procesach technologicznych obróbki stopów tytanu poprawia ich plastyczność oraz zmienia rozdrobnienie ziarna i składników mikrostruktury. W przypadku eksploatacji urządzeń w warunkach oddziaływania wodoru należy szczególną uwagę zwrócić na zmianę ich właściwości chemiczno-mechanicznych. Taka zmiana może doprowadzić do pogorszenia ich właściwości użytkowych. Niezależnie od skutków oddziaływania wodoru na metale i stopy w niedalekiej przyszłości wodór może być także głównym, mało uciążliwym dla środowiska nośnikiem energii, co całkowicie uniezależni społeczeństwo od stosowania nieodwracalnych źródeł energii (węgla, ropy naftowej, gazu ziemnego).

Literatura

- [1] Śmiałowski M.: Wodór w stali. WNT, Warszawa 1961.
- [2] Zakroczyński T.: *Wodorowe niszczenie stali*. Ochrona przed Korozją, 1997, (7), 198-202.
- [3] Flis J.: Wodorowe i korozyjne niszczenie metali. PWN, Warszawa 1979.
- [4] Gajek A. i Zakroczyński T.: *Wpływ pH i długotrwałej polaryzacji katodowej na wnikanie wodoru do żelaza*. VII Ogólnopolska Konferencja Korozja 2002, 457-478.
- [5] Zakroczyński T. i Głowacka A.: *Absorpcja wodoru i kruchość wodorowa stali duplex*. Ochrona przed Korozją, 2005, (11s/A), 80-85.
- [6] Zakroczyński T., Głowacka A. i Świątnicki W.: *Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel*. Corros. Sci., 1992, **47**, 1403-1414.
- [7] Pietrov L. i Janka R.M.: *Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach*. Inż. Mater., 2009, (4), 249-255.
- [8] Janka R.M., Pietkun-Greber I., Pietrov L. i Pietrzak R.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozyjne własności stali*. Zesz. Nauk. Uniw. Opolskiego, Nauki Techn., Ser. Inż. Proc. Ochr. Środow., 2006, **23**, 95-101.
- [9] Włodarczyk P., Gawdzik A. i Pietrov L.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozję elektrochemiczną stopów glinu*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 183-184.
- [10] Szummer A. i Lublińska K.: *Wpływ wodoru na odporność korozyjną chromowych stali ferrytycznych*. Ochrona przed Korozją, 2002, 465-469.
- [11] Pietrov L., Kiczma B. i Biliński W.: *Ogniwa galwaniczne i rozwój szczelin w korozji naprężeniowej*. XVII Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Opole-Otmuchów 1999, 122-129.
- [12] Sozańska M., Szkliniarz W. i Kościelna A.: *Oddziaływanie wodoru w stopach tytanu*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 179-182.
- [13] Czerwiński A.: Akumulatory, baterie, ogniwa. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 2005.
- [14] Surygała J.: Wodór jako paliwo. WNT, Warszawa 2008.
- [15] Czerwiński A., Rogulski Z., Dłubak J., Gumkowska A. i Karwowska M.: *Perspektywy ogniwa wodorkowych (Ni-MH)*. Przem. Chem., 2009, **88**(6), 642-648.