

Izabela PIETKUN-GREBER¹ i Ryszard M. JANKA¹

WPLYW WODORU NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE WYBRANYCH GATUNKÓW STALI

INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED TYPES OF STEELS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu elektrolitycznego wodorowania na zmiany odporności korozyjnej wybranych gatunków stali oraz podatności do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych. Wykazano, że elektrolityczne wodorowanie stali węglowych C45 i DC01 w stanie dostawy powoduje nie tylko zmianę wartości ich potencjałów elektrodowych, ale także przyczynia się do powstawania silnych galwanicznych ogniw wodorowych.

Słowa kluczowe: wodór, galwaniczne ogniwo wodorowe, potencjał elektrodowy stali, wodorowanie

Uszkodzenia spowodowane przez wodór generują znaczne straty w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym, petrochemicznym oraz procesie przeróbki ropy naftowej. Skutki oddziaływania wodoru na stale są bardzo groźne, a rutynowa kontrola konstrukcji i urządzeń nie oddaje w pełni charakteru powstających w nich zniszczeń. O niszczącym działaniu wodoru na materiały konstrukcyjne świadczą najczęściej powstające w nich nieodwracalne uszkodzenia oraz podlegające zmianie własności mechaniczno-chemiczne.

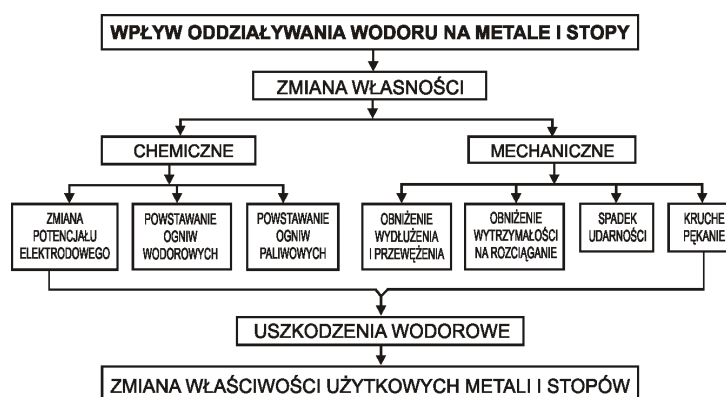
Niezależnie od rodzaju środowiska (gazowego, roztworów wodnych i niewodnych), z którego wodór wnika do wnętrza metalu lub stopu, oraz jego pH obecność wodoru w strukturze metali lub stopów jest przyczyną nie tylko niekorzystnych zmian ich własności mechaniczno-chemicznych, ale także, co jest istotne właściwości użytkowych wykonanych z nich konstrukcji czy urządzeń (rys. 1).

Degradacja właściwości mechanicznych pod wpływem zwiększonej zawartości wodoru w strukturach metali i stopów objawia się przede wszystkim obniżeniem ich właściwości wytrzymałościowych i plastycznych (wydłużenia i przewężenia). Zawarty w metalach lub stopach wodór jest przyczyną występowania tzw. zjawiska opóźnionego pęknięcia oraz zwiększa ich podatność na pęknięcie wywołane korozją naprężeniową. Elektrochemiczne wodorowanie (rys. 1) powoduje ponadto m.in. obniżenie odporności korozyjnej metali i stopów oraz silne zdefektowanie ich powierzchni, co skutkuje obniżeniem własności ochronnych warstw pasywnych, tworzących się na powierzchniach stali [1-3]. Ponadto indukowane przez wodór w strukturze metali mikrołbźniaki oraz pęknięcia w stalach ferrytycznych mogą być miejscem powstawania wżerów korozyjnych [4].

Obniżenie odporności korozyjnej metali i stopów może potęgować się w sytuacji występowania w metalach szczelin i pęknięć. W tych przypadkach może występować różnicowanie w ilości wodoru pochłoniętego przez obszary usytuowane w okolicach

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

wierzchołka oraz wzdłuż szczeliny [1]. Różnica w ilości pochłoniętego wodoru między wierzchołkiem a ściankami szczeliny wg przedstawionej w ostatnich latach zmodyfikowanej koncepcji mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach [5] może być przyczyną powstawania wodorowego ogniwa galwanicznego. Uwzględniając powyższe, w pracy przedstawiono wyniki badań wpływu elektrolitycznego wodorowania na zmiany potencjału elektrodowego wybranych gatunków stali, jak również ich podatności do pochłaniania wodoru oraz zdolności do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych.



Rys. 1. Mechanizm zmiany właściwości użytkowych metali i stopów

Fig. 1. The mechanism of changes in the performance of metals and alloys

Badane materiały i metodyka badań

Do badań zastosowano dwa różne gatunki stali węglowych, a mianowicie stal DC01 oraz stal C45, których skład chemiczny i własności mechaniczne zestawiono w tabeli 1.

Skład chemiczny i własności wytrzymałościowe badanych stali w stanie dostawy

Tabela 1

Table 1

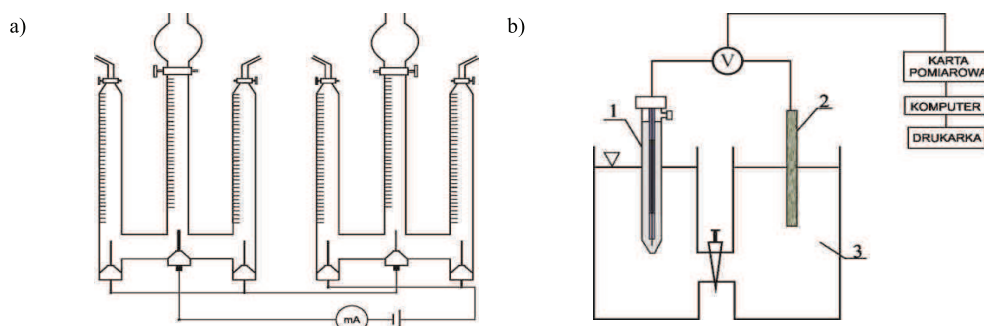
The chemical composition and endurance ownerships of examined steels in the state of the delivery

Oznaczenie stali	Skład chemiczny stali [%]								Właściwości mechaniczne [MPa]	
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Rm	Re
DC01	0,04	0,19	0,01	0,008	0,006	0,03	0,02	0,03	298	178
C45	0,43	0,635	0,215	0,014	0,002	0,27	0,17	0,11	500	369

Ocenę oddziaływania wodoru na właściwości elektrochemiczne badanych stali węglowych dokonano na podstawie pomiarów zmian wartości potencjałów elektrodowych próbek przed i po nawodorowaniu oraz zmiany wartości siły elektromotorycznej (SEM) w czasie utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych (GOW).

Próbki przeszlifowane i odfuszczone poddano elektrolitycznemu wodorowaniu. Do elektrolitycznego wodorowania próbek zastosowano dwa połączone szeregowo aparaty

Hoffmana (rys. 2a), wypełnione 0,1 N roztworem kwasu siarkowego(IV). W trakcie elektrolizy przez utworzony układ pomiarowy przepływał prąd o natężeniu 20 mA. Pomiary potencjału elektrodowego metali po nawodorowaniu przeprowadzono na stanowisku, którego budowę przedstawiono na rysunku 2b. Przeprowadzono je w temperaturze $21 \div 23^\circ\text{C}$ w 3% wodnym roztworze NaCl o $\text{pH} \approx 6,0$, tj. stosowanym do badań korozyjno-mechanicznych. Do oceny właściwości elektrochemicznych badanych materiałów użyto elektrody kalomelowej wypełnionej 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. Pomiary zmian wartości napięcia badanych materiałów przeprowadzono zarówno przed, jak i po procesie nawodorowania próbek przy użyciu multimetru typu M-3270. Wyniki pomiarów rejestrowano w komputerze przy użyciu programu pomiarowego BS85x Date Logging System V.5.1.0.4.



Rys. 2. Schemat aparatu Hoffmana (rys. a) i stanowiska do pomiaru potencjału elektrodowego nawodorowanej stali (rys. b): 1 - nasycona elektroda kalomelowa (NEK), 2 - badana próbka, 3 - 3% roztwór NaCl

Fig. 2. Diagram of Hoffman Apparatus (fig. a) and position for measuring electrode potential of hydrogenated steel (fig. b): 1 - saturated mercurous chloride 2 - tested sample, 3 - 3% NaCl solution

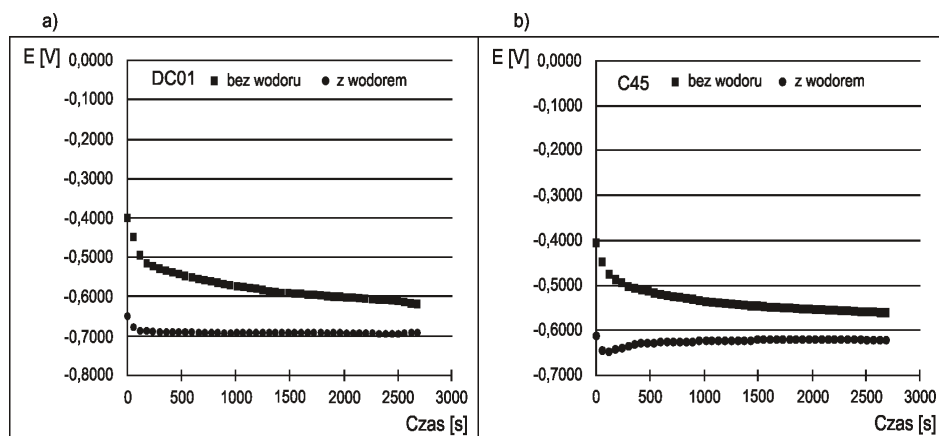
Wyniki badań i ich omówienie

Z analizy przebiegu zmian wartości potencjału elektrodowego w funkcji czasu badanej stali DC01 w stanie dostawy (rys. 3a) wynika, że zaabsorbowany wodór powoduje zmianę jej wyjściowego - początkowego potencjału elektrodowego z poziomu $-0,395$ V do wartości $-0,645$ V, tj. o 63%.

Analogiczne zjawisko zaobserwowano przy badaniu w stanie wyjściowym stali węglowej C45 przeznaczonej do ulepszenia cieplnego (rys. 3b). W tym przypadku wartość potencjału elektrodowego tej stali po nawodorowaniu wzrastała z poziomu $-0,4128$ V do $-0,6188$ V, tj. o ok. 50%. Występowanie dla obu badanych gatunków stali węglowych zjawiska przesuwania się wartości ich potencjałów elektrodowych w stronę ujemną pod wpływem zaabsorbowanego wodoru powodować będzie istotną zmianę ich dotychczasowej odporności korozyjnej. Zwiększy się też szybkość ich korozji.

Dla obu badanych gatunków stali po okresie nawodorowania występuje spadek ich wartości potencjałów elektrodowych wraz z upływem czasu w wyniku samorzutnej desorpcji wodoru. Po upływie ok. 500 s zarówno dla stali DC01 (rys. 3a), jak i C45 (rys.

3b) następuje stabilizacja wartości ich potencjałów elektrodowych na zbliżonym do siebie poziomie odpowiednio ok. $-0,68$ i $-0,63$ V.



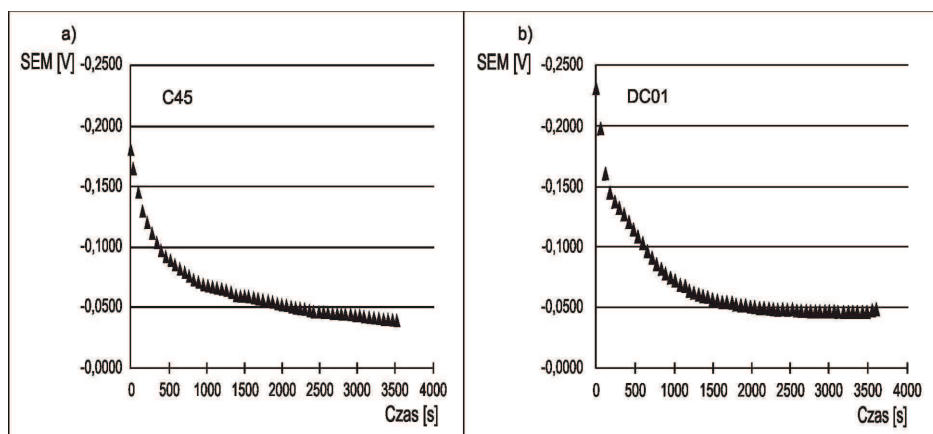
Rys. 3. Przebieg zmian wartości potencjału stali DC01 i C45 nienawodorowanej i nawodorowanej w 3% roztworze NaCl

Fig. 3. Course of change in potential values of DC01 and C45 unhydrogenated and hydrogenated steel in 3% NaCl solution

Różnica w ilości wodoru pochłoniętego przez poszczególne obszary badanych próbek (rys. 3a i b) może być czynnikiem sprawczym, powodującym powstawanie galwanicznych ogniw wodorowych (GOW). W takim ogniwie anodę będzie stanowił elektroda nawodorowana, a katodę nienawodorowana [1]. Przeprowadzone teoretyczne obliczenia wartości SEM dla galwanicznego ogniwa wodorowego utworzonego ze stali DC01, tj. stalowej elektrody nawodorowanej i nienawodorowanej, do których wykorzystano przedstawione powyżej wyniki pomiarów potencjałów elektrodowych, wykazały, że podczas procesu absorpcji wodoru można wytworzyć ogniwo o napięciu rzędu około 250 mV. W przypadku stali C45 wartość napięcia tak utworzonego galwanicznego ogniwa wodorowego może osiągać z kolei poziom około 200 mV.

W celu sprawdzenia teoretycznych obliczeń osiąganego poziomu SEM GOW przeprowadzono odpowiednie badania eksperymentalne. Wyniki wpływu elektrolitycznego wodorowania stali na zdolność do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych przedstawiono na rysunkach 4a i b. Badania te wykazały, że różnica w ilości wodoru zaabsorbowanego przez stalowe elektrody powoduje powstawanie bardzo silnych galwanicznych ogniw wodorowych. W przypadku stali C45 (rys. 4a) galwaniczne ogniwo wodorowe zanurzone w 3% wodnym roztworze NaCl w początkowym okresie czasu osiąga wartość 0,182 V, a z kolei wykonane ze stali DC01 (rys. 4b) powoduje powstawanie jeszcze znacznie wyższego napięcia, bo rzędu 0,233 V. Wyniki przeprowadzonych badań są więc zbliżone do wyników obliczeń uzyskanych na drodze teoretycznej. Różnica ta jest rzędu $\pm 10\%$.

Dla obu badanych gatunków stali wraz z upływem czasu następuje spadek wartości SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych spowodowany desorpcją wodoru.



Rys. 4. Przebieg zmian wartości SEM galwanicznego ogniwa wodorowego utworzonego ze stali C45 (rys. a) i stali DC01 (rys. b) w 3% roztworze NaCl

Fig. 4. Course of change of SEM values of hydrogen galvanic cells created from C45 (fig. a) and DC01 (fig. b) steel in 3% NaCl solution

W przypadku ogniwa wodorowego utworzonego z próbek wykonanych ze stali DC01 po okresie spadku siły elektromotorycznej (rys. 4b) zauważalna jest bardzo szybka jej stabilizacja na poziomie około 50 mV po upływie około 1500 sekund. Z kolei w ogniwie wodorowym zbudowanym ze stali C45 (rys. 4a) stabilizacja wartości SEM następuje dopiero po upływie ok. 2600 sekund. Świadczy to o wolniejszym w porównaniu do stali C45 procesie desorpcji wodoru. Różnice w przebiegach zmian wartości potencjałów elektrodowych nawodorowanych stali wraz z upływem czasu, jak i osiągniętych poziomów potencjałów (rys. 3) oraz różnice w przebiegach zmian wartości SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych wynikają z odmiennych składów chemicznych i mikrostruktur, a także różnych stopni uszkodzenia wierzchnich warstw pasywnych, a prawdopodobnie również możliwości pułapkowania i lokalizacji wodoru w strukturach wewnętrznych. Niezależnie od tych czynników zarejestrowane różnice w wartościach poziomów SEM badanych stali mogą być też spowodowane szybkością budowy ich warstw pasywnych oraz blokadami tworzącymi się przy desorpcji wodoru, a powstającymi zarówno wewnątrz, jak i na zewnętrznych warstwach tych stopów.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że elektrolityczne nawodorowanie stali węglowych DC01 i C45 powoduje znaczne podwyższenie ich potencjałów elektrodowych w stosunku do poziomów wyjściowych. Zjawisko podwyższenia potencjałów elektrodowych badanych stali pod wpływem zaabsorbowanego wodoru skutkuje istotną zmianą ich odporności korozyjnej. Wykazano także, że mogą powstawać galwaniczne ogniwa wodorowe wskutek występowania różnic w ilości pochłoniętego przez badane stale. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować wniosek, że konstrukcje wykonane z badanych gatunków stali eksploatowanych w środowiskach zawierających

wodór będą ulegały przyspieszonej korozji, powodując tym samym wzrost kosztów ich użytkowania.

Literatura

- [1] Janka R.M., Pietkun-Greber I., Pietrov L. i Pietrzak R.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozyjne własności stali*. Zesz. Nauk. Uniwersytetu Opolskiego, Nauki Techniczne, Seria Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska, 2006, **23**, 95-101.
- [2] Włodarczyk P., Gawdzik A. i Pietrov L.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozje elektrochemiczną stopów glinu*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 183-184.
- [3] Gawdzik A., Pietrov L. i Biliński W.: *Korozyjne ogniwa galwaniczne wodorowe*. Didmattech, 2003, 77-79.
- [4] Lublińska K. i Szummer A.: *Wpływ wodoru na odporność korozyjną chromowych stali ferrytycznych*. Ochrona przed Korozją, 2002, 465-469.
- [5] Pietrov L. i Janka R.M.: *Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach*. Inż. Mater., 2009, (4), 249-255.

INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED TYPES OF STEELS

An Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: It was demonstrated, that electrolytic hydrogenation of C45 carbon steels and DC01 in the state of the delivery causes not only a change of the value of their electrode potentials, but also is contributing to coming into existence of strong galvanic hydrogen cells.

Keywords: hydrogen, galvanic hydrogen cell, electrode potential of steel, hydrogenation