

## **WODOROWANIE PRÓBEK MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH**

*W artykule przedstawiono wpływ wodorowania na mikrostrukturę materiałów konstrukcyjnych oraz wykorzystanie tego procesu podczas określania przydatności eksploatacyjnej tych materiałów.*

### **1. Wstęp**

Wodorowanie jest procesem polegającym na nasycaniu badanych próbek wodorem. Wykonywane jest w celu badania wpływu wodoru na zachowanie się metalowych materiałów konstrukcyjnych. Służy także do wytwarzania wad materiałowych w próbkach będących przedmiotem badań mających na celu opracowanie metod oceny stanu technicznego elementów wykonanych z tych materiałów.

Wpływ wodoru na zmiany materiałów konstrukcyjnych jest różny i zależy od rodzaju materiału oraz szeregu czynników np. termicznych, strukturalnych, mechanicznych. Intensywność tego procesu uzależniona jest od prędkości dyfuzji wodoru w metalu oraz od rozpuszczalności wodoru w danym materiale. Na przykład stale martenzytyczne i ferrytyczne charakteryzują się większą przepuszczalnością wodoru od stali austenitycznych. Istotny jest także fakt, że wodór może przenikać poprzez granice ziaren oraz przemieszczać się wraz z dyslokacjami. Wzrost temperatury wpływa na przyspieszenie procesu.

W przypadku stali nasycanie wodorem może powodować opóźnione pękanie wodorowe, obniżenie plastyczności, zmiany mikrostruktury oraz tworzenie pęcherzy i pęknięć wodorowych.

W stopach Al wodór występował w międzykrystalicznych uszkodzeniach korozyjnych próbek przejawiających kruchość, co świadczy o ważnej roli wodoru w rozwoju uszkodzeń. Prawdopodobnie następuje to wskutek przyciągania atomów wodoru przez dyslokacje i ułatwionego jego ruchu wzdłuż ich linii, co przyczynia się do zwiększenia jego ruchliwości. Dla stopów  $T_i$  korozja naprężeniowa następuje w wyniku oddziaływania wodoru wchłoniętego przez metal z odkształcającą się siecią krystaliczną.

### **2. Wpływ wodoru na stalowe materiały konstrukcyjne**

Próby wodorowania przeprowadzono we współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Przedmiotem badań były próbki wykonane ze stali 30HGSA pobrane z badanych w WITU kulistych zbiorników wysokociśnieniowych. Przed badaniem została usunięta z nich powłoka malarska oraz zostały dokładnie przemyte acetonem. Na przekrojach poprzecznych wykonano szlify metalograficzne.

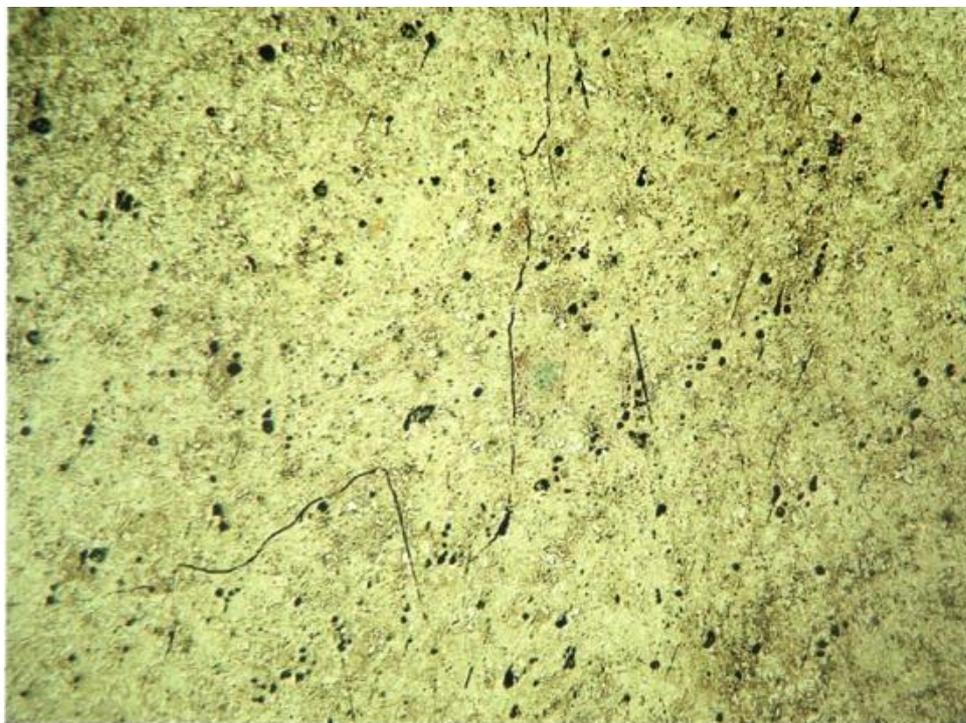
Wodorowanie próbek przeprowadzono w temperaturze pokojowej w 1N kwasie siarkowym ( $H_2SO_4$ ) z dodatkiem  $1mg/dm^3$  promotora wnikania wodoru  $As_2O_3$ . Próbki stanowiły katodę, anoda była wykonana z platyny. Gęstość prądu wynosiła

50 mA/cm<sup>2</sup>. Czas wodorowania wynosił 3 godziny. Ten sposób nasycania wodorem stosunkowo dobrze oddaje proces naturalnego starzenia się materiałów w warunkach ich długotrwałej eksploatacji.

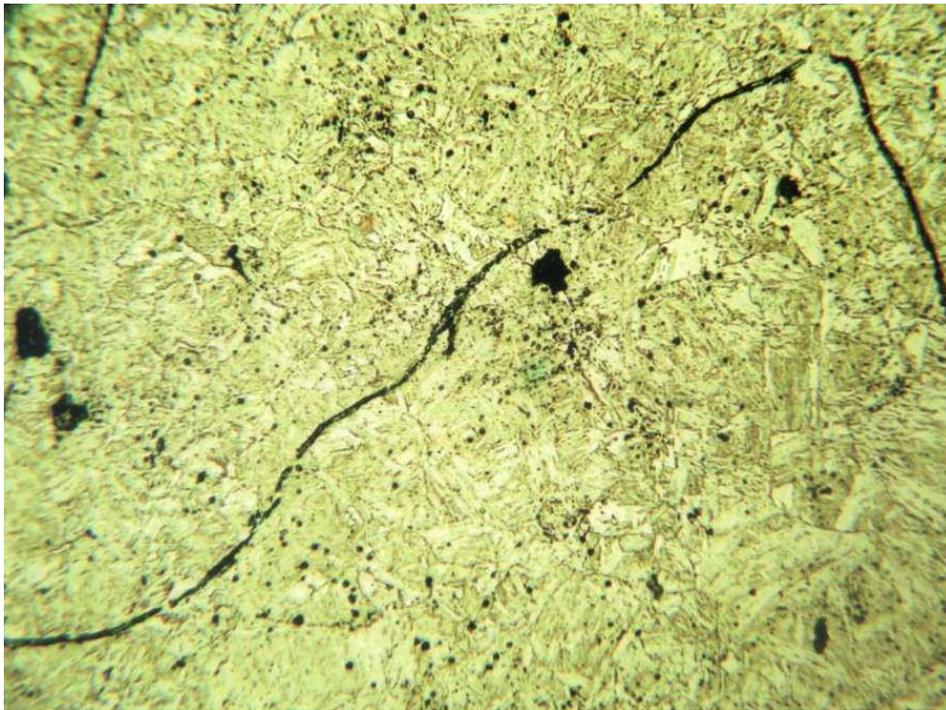
Mikrostrukturę próbek po wodorowaniu badano wykorzystując mikroskop metalograficzny REICHERTA MF2. Obserwacji dokonano zarówno na szlifach poprzecznych wykonanych przed wodorowaniem, jak i na szlifach wykonanych na przekrojach poprzecznych próbek przeciętych po wodorowaniu.

Badania metalograficzne wykazały, że w badanych próbkach pod wpływem wodoru katodowego następują trwałe zmiany w warstwie powierzchniowej oraz w głębszych warstwach materiału. W warstwie powierzchniowej występują liczne pęcherze wodorowe, pęknięcia i mikropęknięcia. W przekrojach poprzecznych także stwierdzono uszkodzenia w postaci pęcherzy wodorowych, szczelin i mikropęknięć.

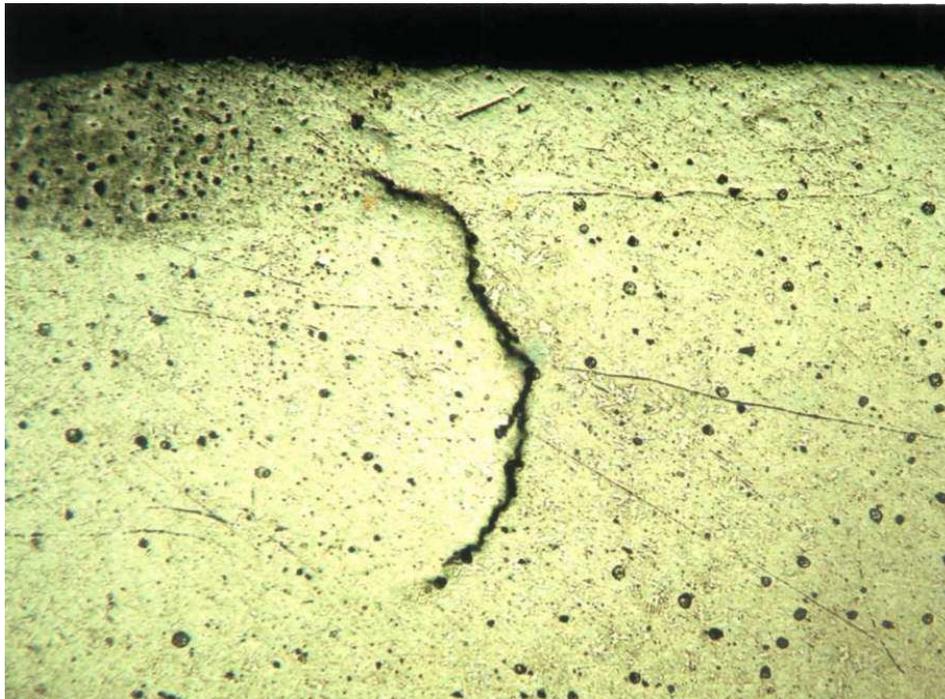
Stwierdzono, że badane próbki ulegają uszkodzeniom poprzez zarodkowanie i wzrost mikropęcherzy i mikropęknięć w wyniku działania wodoru w miejscach wad chemicznych lub fizycznych materiału, szczególnie na granicach wtrąceń i ziaren. Przykłady takich wad przedstawiono na zdjęciach metalograficznych widocznych na rysunkach 1-6.



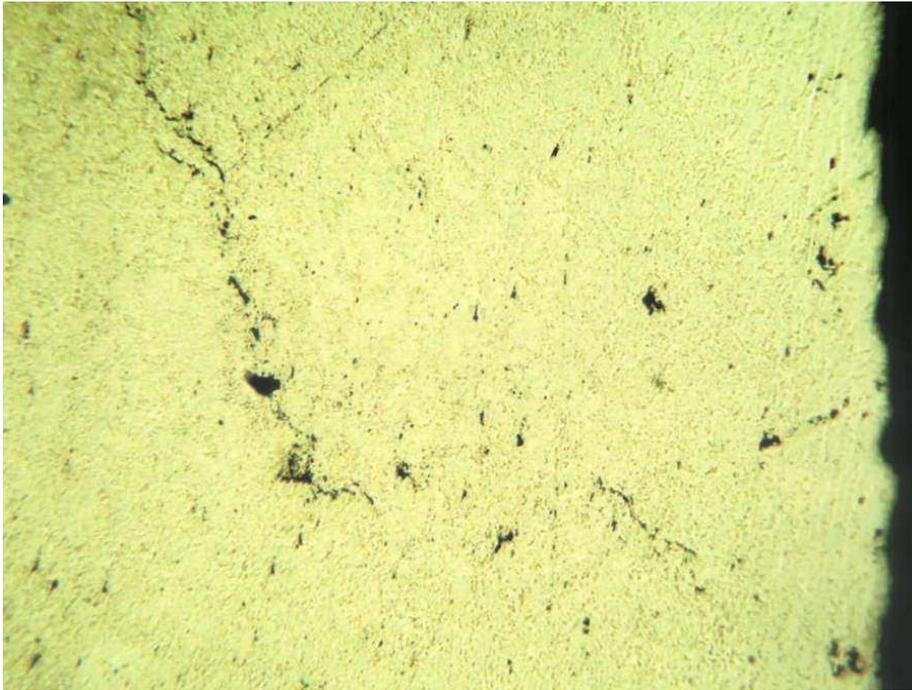
**Rys.1. Pęknięcia spowodowane wodorem katodowym w stali 30HGSA. Próbka trawiona nitałem. Szlif metalograficzny wykonano przed nawodorowaniem. Pow. 90x.**



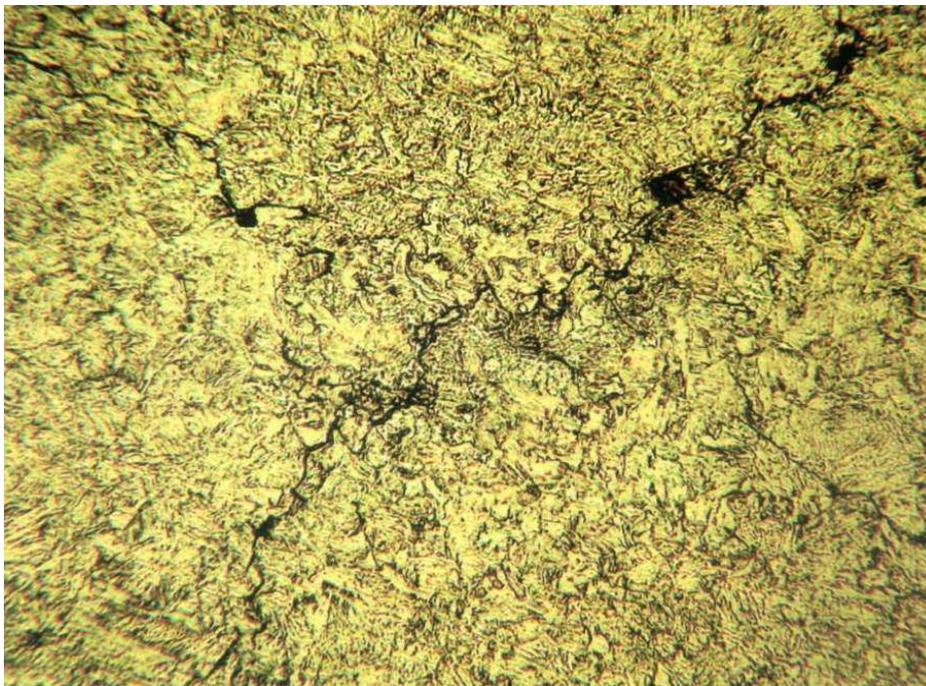
**Rys. 2. Fragment pęknięcia widocznego na Rys.1. Pow. 450x**



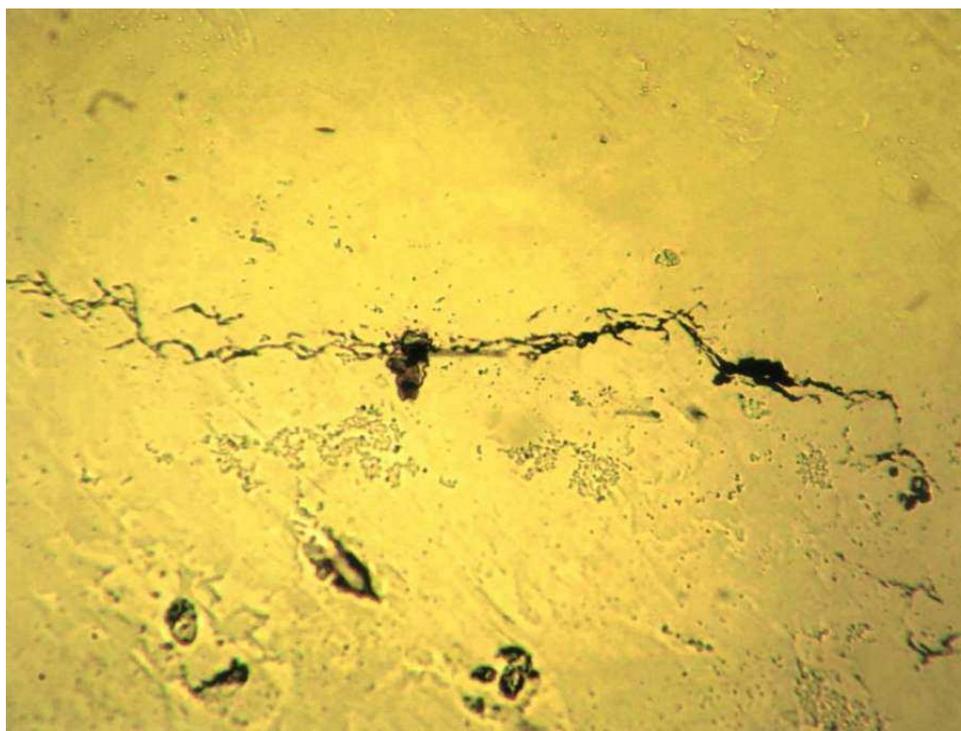
**Rys. 3. Pęcherz wodorowy z pęknięciem w stali 30HGSA powstały pod wpływem wodorowania katodowego. Próbkę trawiona nitałem. Szlif metalograficzny wykonano przed wodorowaniem. Pow. 90x.**



**Rys. 4. Przekrój poprzeczny próbki ze stali 30HGSA. Widoczne pęknięcia wywołane wnikaniem wodoru. Przekrój i szlif metalograficzny wykonano po wodorowaniu. Próbka trawiona nitałem. Pow. 170x.**



**Rys. 5. Jak na rys. 4. Widoczne krzyżujące się pęknięcia wodorowe. Pow. 450x.**



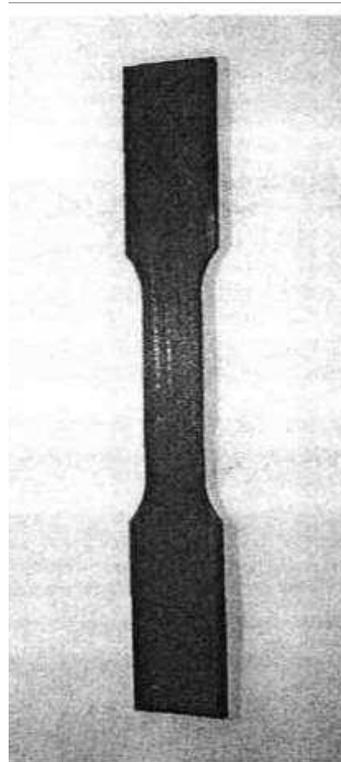
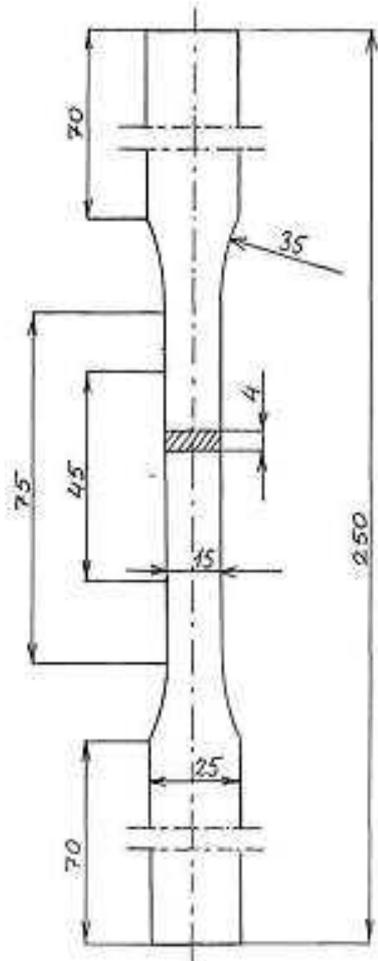
**Rys. 6. Jak na rys. 4. Mikropęknięcia wodorowe widoczne pod dużym powiększeniem.  
Pow. 900x.**

Powstawanie pęcherzy i pęknięć wodorowych zmienia właściwości stali w sposób nieodwracalny, powodując znaczny spadek jej wytrzymałości. Podczas badań związanych z przedłużaniem okresu eksploatacji urządzeń latających po przekroczeniu okresu gwarantowanego przez producenta, wykorzystano to zjawisko jako metodę przyspieszonego starzenia oraz sposób wprowadzania sztucznych wad materiałowych w badanych elementach konstrukcyjnych.

Badania przygotowanych metodą wodorowania próbek przeprowadza się metodami nieniszczącymi np. metodą emisji akustycznej, ultradźwiękową lub emisji akustycznej.

### **3. Badanie sygnałów EA towarzyszących próbie rozciągania próbek stalowych.**

Badania przeprowadzono na płaskich próbkach stali gat. 30HGSA, kształt badanych próbek przedstawiono na Rys. 7.



**Rys. 7. Kształt i wymiary próbek do rozciągania**

Próbki poddane zostały hartowaniu w oleju w temperaturze 880° C oraz odpuszczaniu w wodzie w temperaturze 600° C.

Wodorowanie próbek do rozciągania przeprowadzono w 1 N kwasie siarkowym z dodatkiem promotora wnikania wodoru. Próbki stanowiły katodę, anoda była wykonana z platyny. Gęstość prądu wynosiła 100 lub 50 mA/cm<sup>2</sup>. Czas wodorowania wynosił 2 godziny.

Ten sposób obróbki stosunkowo dobrze oddaje proces naturalnego starzenia się materiałów w warunkach ich długotrwałej eksploatacji.

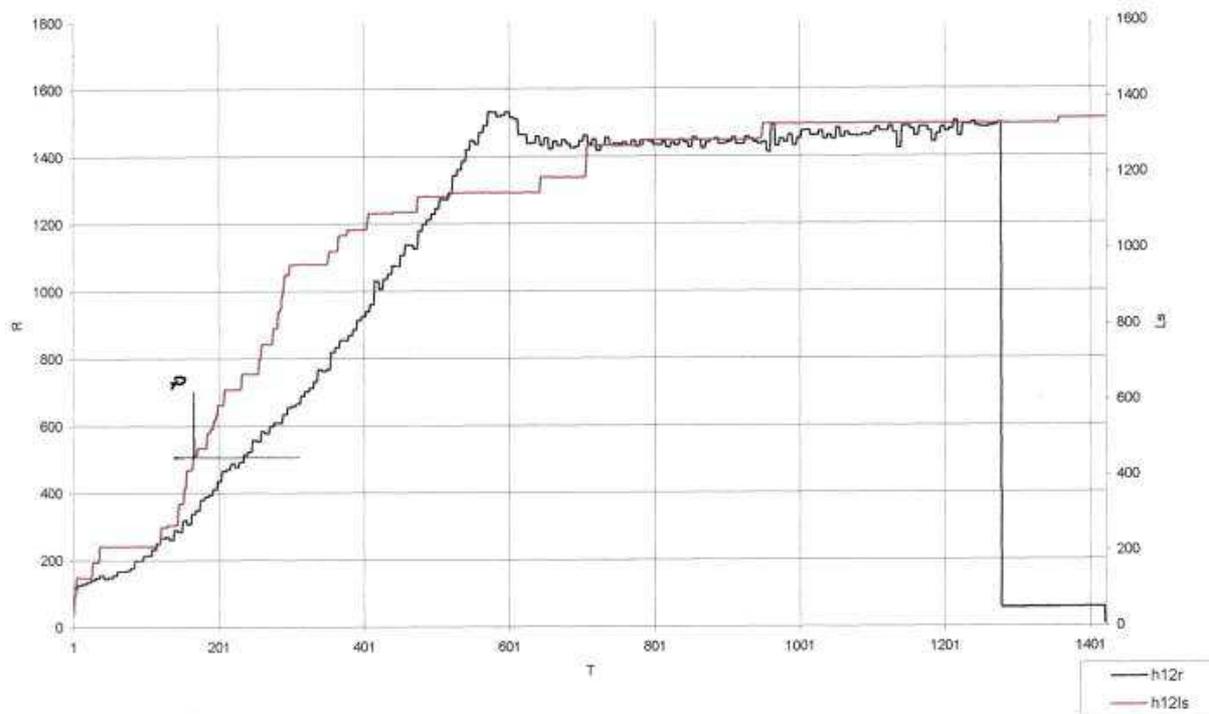
Do pomiarów EA zastosowano przetwornik szerokopasmowy prod. PHYSICAL ACOUSTIS CORP., typ WD o wysokiej czułości i paśmie przenoszenia sygnału EA: 100 - 1000 kHz. W paśmie tym amplituda sygnału jest tłumiona nie więcej niż 10 dB.

Obróbka sygnału została dokonana za pomocą analizatora EA SIGNAL CONDITIONER produkcji EA SYSTEM. Wartość skuteczna napięcia szumów odniesiona do wejścia analizatora wynosiła 10 μV. Całkowite wzmocnienie sygnału w analizatorze wynosiło 74 dB.

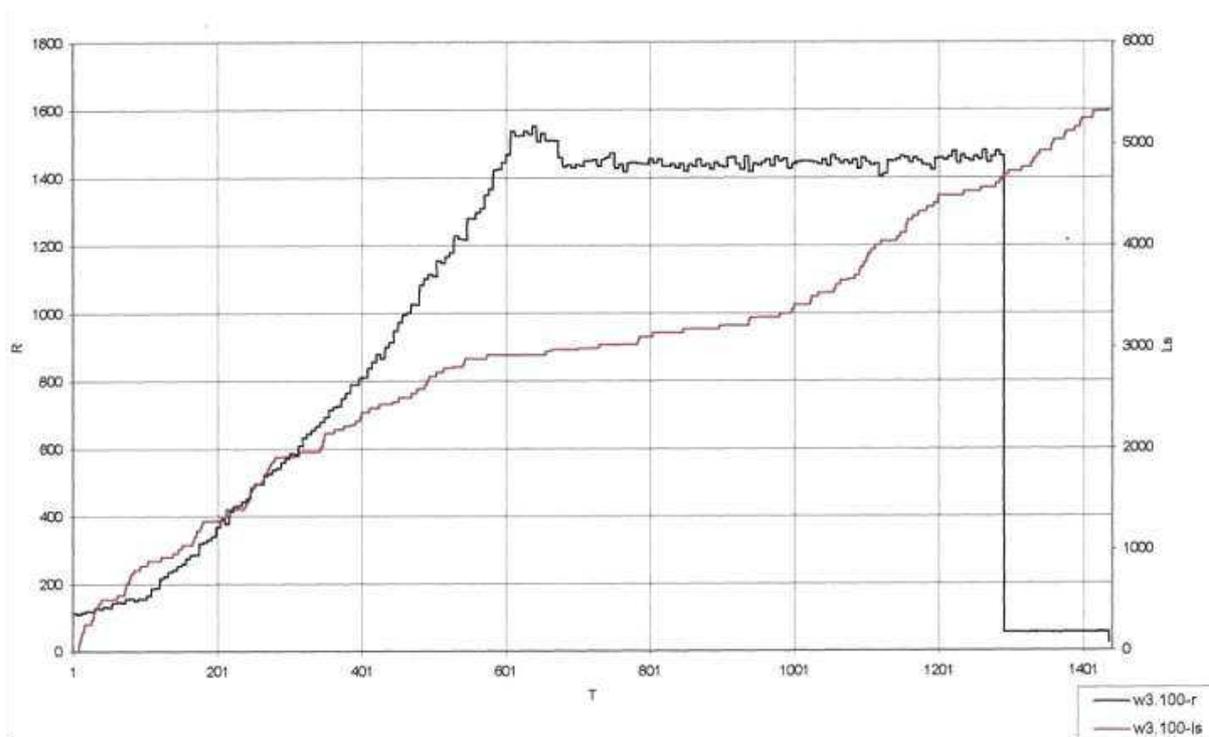
Zastosowano zapis za pośrednictwem wejścia liniowego karty dźwiękowej komputera IBM THINKPAD 370. Częstotliwość próbkowania rejestrowanego sygnału wynosiła 11.025 kHz, a zatem każde zdarzenie EA o czasie trwania dłuższym od 100μs było rejestrowane.

Próby rozciągania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy INSTRON o zakresie 100 00 N, z napędem mechanicznym. Na poniższych rysunkach

przedstawiono przykładowe przebiegi skumulowanej amplitudy sygnałów  $L_s$  na tle siły rozciągania dla próbki hartowanej (Rys.8) oraz wodorowanej (Rys.9).



Rys. 8. Wykres sygnału EA dla próbki hartowanej.



Rys. 9. Wykres sygnału EA dla próbki wodorowanej.

- Aktywność akustyczna próbek hartowanych podczas procesu obciążania ma dwie fazy:
- Obszar I: intensywnej aktywności akustycznej o charakterze zanikającym, kończący się przed umowną granicą plastyczności;
  - Obszar II: aktywność akustyczna na stałym poziomie trwająca w całym zakresie plastycznej deformacji próbki.

W przypadku próbek poddanych wodorowaniu aktywność akustyczna utrzymywała się na podobnym, wysokim poziomie przez cały czas ich obciążania, natomiast przebieg  $L_s$  wskazuje na wcześniejszy punkt przegięcia niż dla próbek nie wodorowanych.

Parametry aktywności akustycznej próbek przedstawiono poniżej. Ich określenie było możliwe dzięki wykorzystaniu specjalnie zaprojektowanego programu pod nazwą „OBLICZ” oraz „Eaenerg”.

W poniższej tabeli przedstawiano wartości skumulowanej energii sygnału EA.

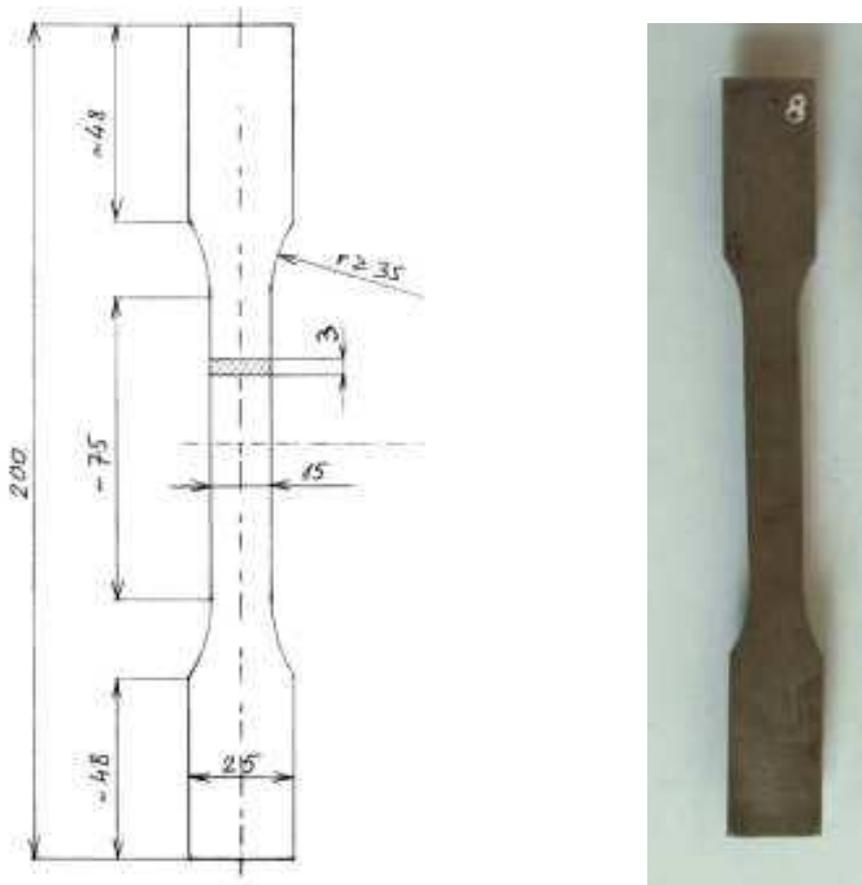
Typ próbki	Skumulowana energia sygnału EA
Hartowana	998700
Wodorowana	3452600

Powyższe wyniki wskazują na to, że próbki poddane wodorowaniu charakteryzują się podwyższoną wartością skumulowanej energii sygnału EA. Jej analiza w funkcji czasu wskazuje, że dla próbek nie poddanych wodorowaniu aktywność akustyczna zmniejsza się po przekroczeniu umownej granicy plastyczności. Natomiast w przypadku próbek poddanych wodorowaniu aktywność akustyczna w trakcie całego procesu obciążania próbki utrzymuje się na stałym, wysokim poziomie.

#### **4. Badanie metodą Magnetycznej Pamięci Metalu elementów konstrukcyjnych poddanych próbie rozciągania.**

Metoda Magnetycznej Pamięci Metalu (MPM) może być wykorzystywana jako szybka, przeglądowa metoda badania naprężeń i odkształceń materiału, pozwalająca na diagnostykę stalowych elementów maszyn i instalacji. Opiera się na znanym zjawisku rozproszenia strumienia magnetycznego na obszarach materiału o odmiennej przenikalności magnetycznej.

Badania przeprowadzono na płaskich próbkach o grubości 3 mm ze stali gat. 20HGS wg PN, kształt badanych próbek przedstawiono na Rys.10.



**Rys. 10. Kształt i wymiary próbek do rozciągania**

Wszystkie próbki do rozciągania poddano hartowaniu i niskiemu odpuszczaniu,

- temperatura hartowania – 880°C, chłodzenie w wodzie;
- temperatura odpuszczania – 240°C, chłodzenie na powietrzu.

-

W celu wprowadzenia defektów do rozciąganych próbek poddano je elektrolitycznemu nawodorowaniu. Wodór wydzielany katodowo powoduje powstawanie w stali mikropeknięć i pęcherzy wodorowych, które w czasie próby rozciągania poszerzają się powodując osłabienie materiału. Wodorowanie próbek do rozciągania przeprowadzono w 1N kwasie siarkowym z dodatkiem promotora wnikania wodoru. Próbki stanowiły katodę, anoda była wykonana z platyny. Gęstość prądu wynosiła 50 mA/cm<sup>2</sup>. Czas wodorowania wynosił 90 min.

Pomiary twardości próbek do rozciągania po hartowaniu i niskim odpuszczaniu oraz po hartowaniu, niskim odpuszczaniu i wodorowaniu, wykonano metodą Rockwella przy wykorzystaniu skali C (HRC). Wyniki pomiarów oraz przeliczone wartości twardości HB zamieszczone są w tabeli.

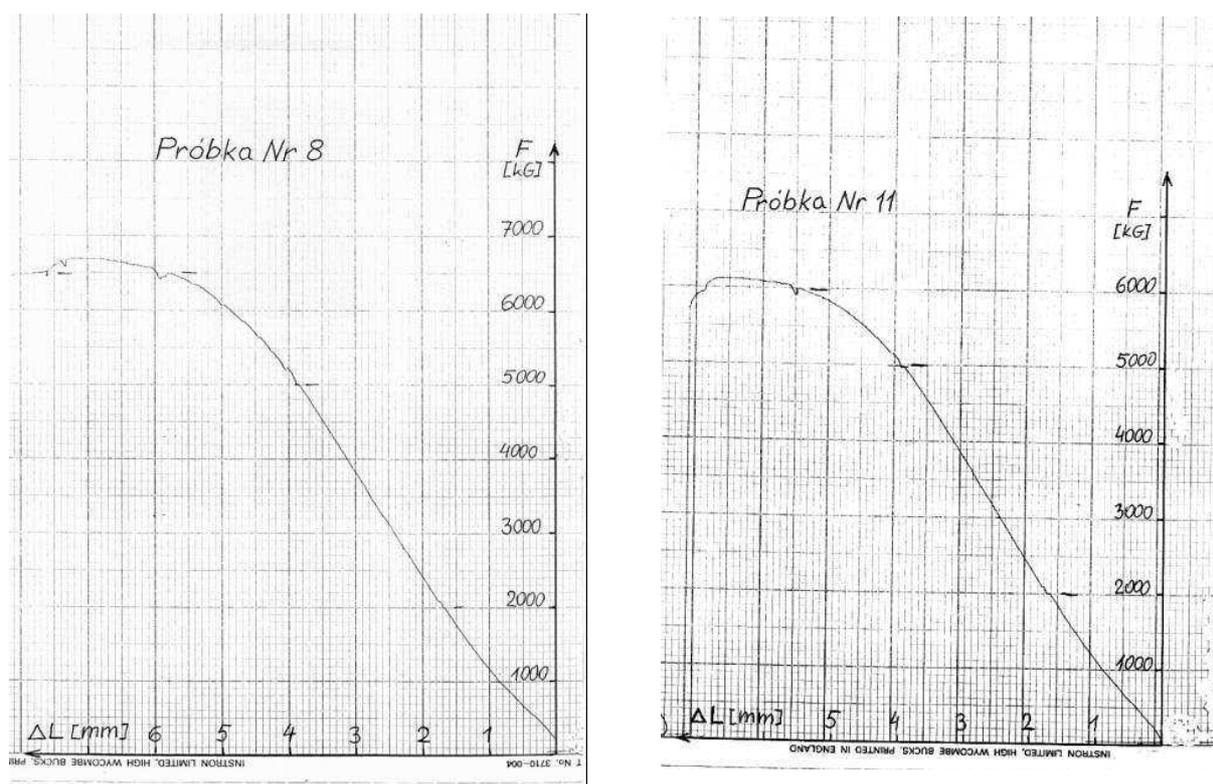
Rodzaj próbki	HRC	HRC śr.	HB
Próbka hartowana i odpuszczana	44	44	420
	45		
	43,5		
Próbka hartowana, odpuszczana i wodorowana	38	39	363
	39		
	40		

Twardość próbki wodorowanej jest niższa niż próbki niewodorowanej.

Próby rozciągania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej INSTRON o zakresie 100000 N, z napędem mechanicznym. Przebieg prób rozciągania rejestrowano na wykresach  $F(\Delta L)$ , gdzie:

$F$  – zakres siły w kg,  $\Delta L$  – wydłużenie (przemieszczenie trawersy) w mm.

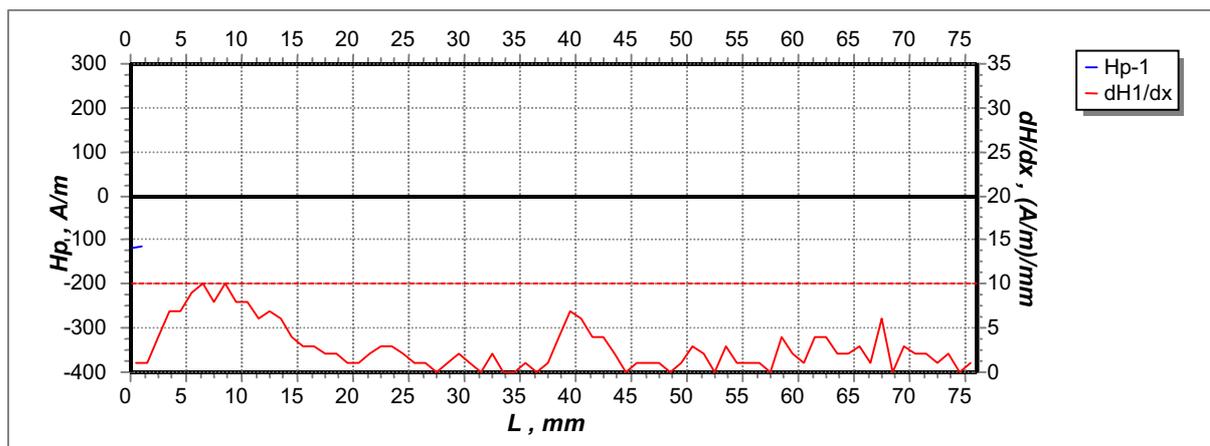
Przykładowe wykresy rozciągania próbek hartowanych i wodorowanych przedstawiono na Rys.11.



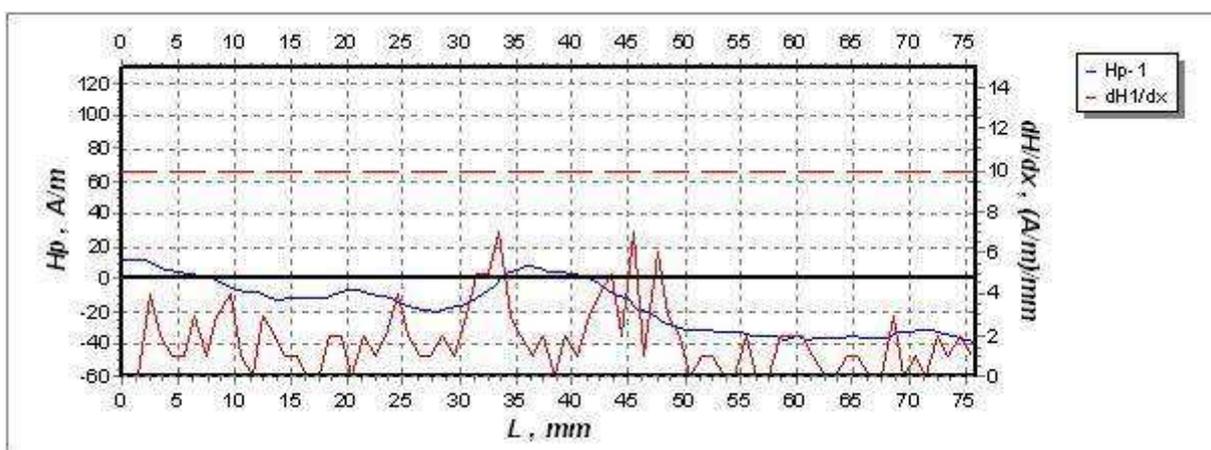
**Rys. 11. Wykresy rozciągania badanych próbek (nr 8 – hartowana, nr 11 wodorowana).**

Próbka wodorowana (Nr 11) wykazuje mniejszą wytrzymałość na rozciąganie, aniżeli próbka niewodorowana (Nr 8).

Wyniki badania próbek hartowanych i wodorowanych, metodą pamięci magnetycznej, po obróbce cieplnej przed próbami rozciągania oraz w trakcie prób rozciągania przy różnych obciążeniach przedstawiono poniżej.

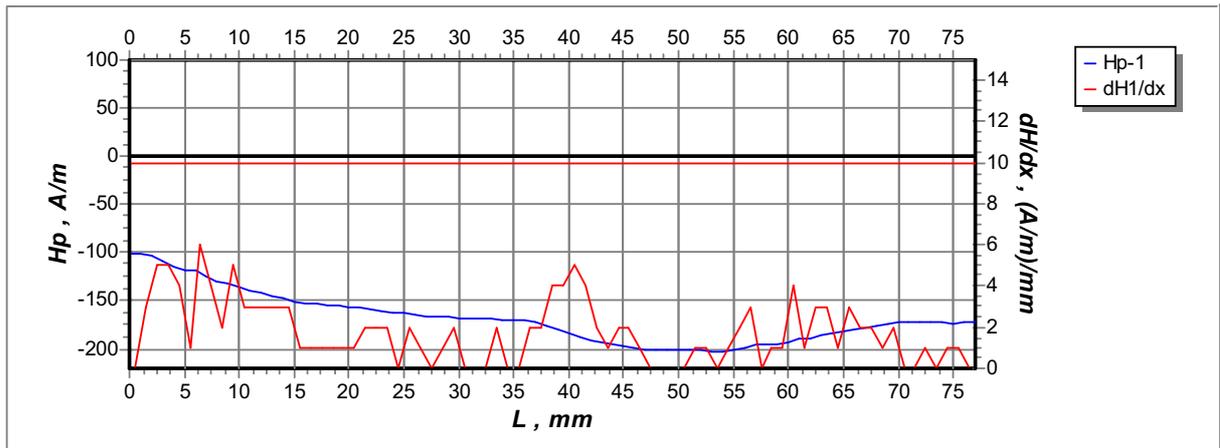


**Próbka nr 8 hartowana**

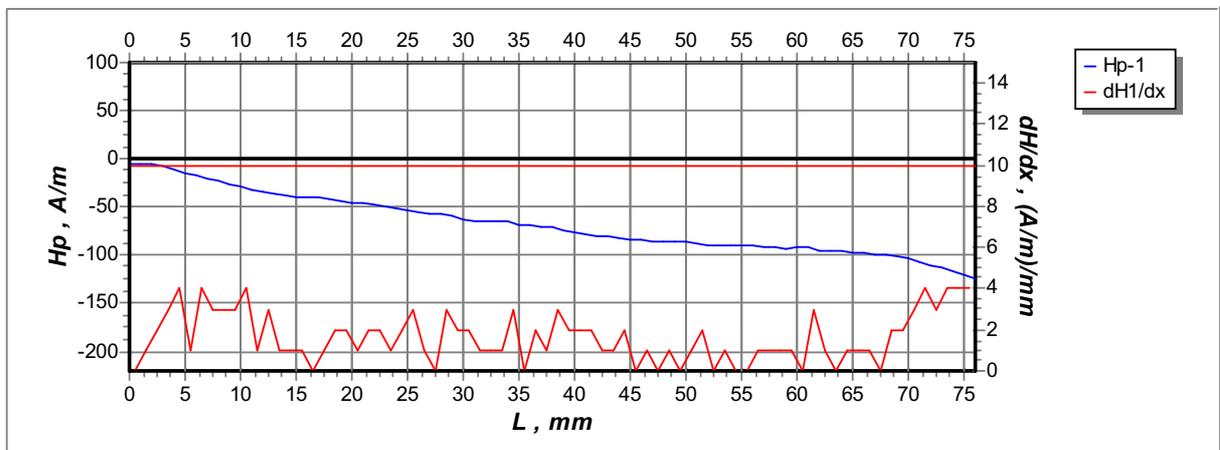


**Próbka nr 11 wodorowana**

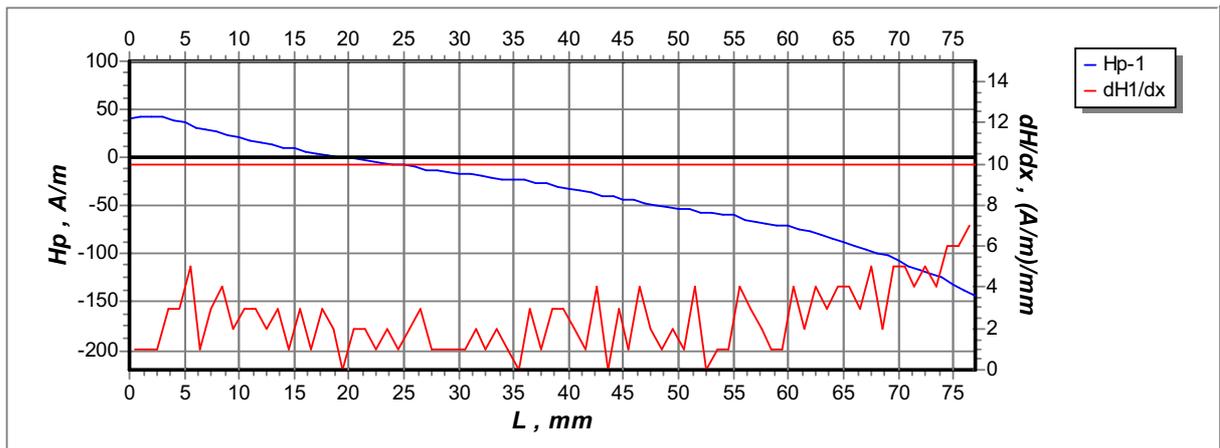
**Rys. 12. Próbki w maszynie bez obciążenia.**



linia 3, 2000 Kg

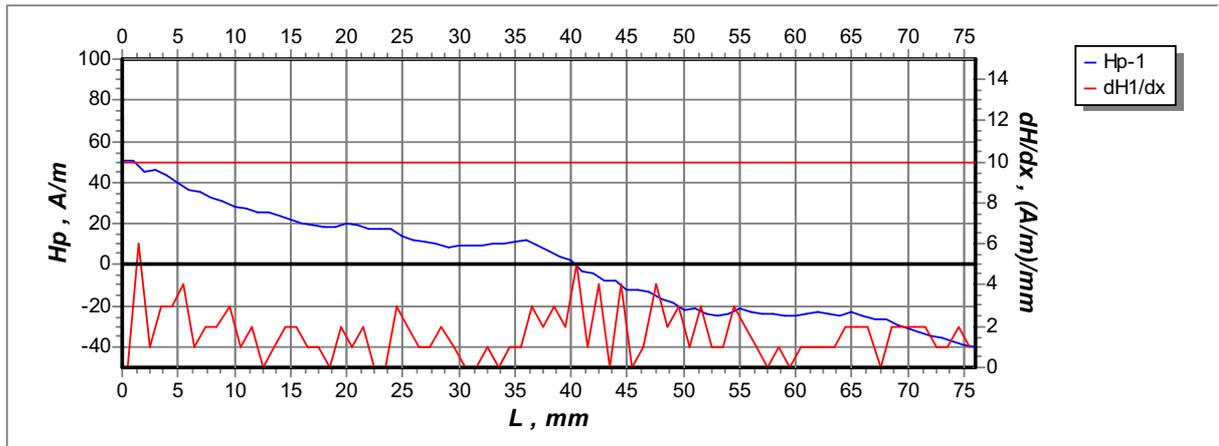


linia 3, 5000 Kg

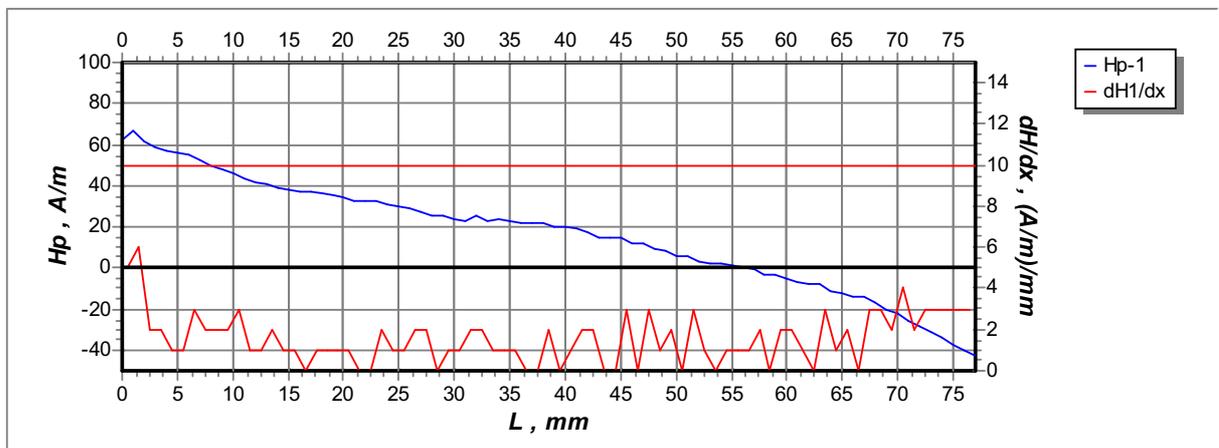


linia 3, 6500 Kg

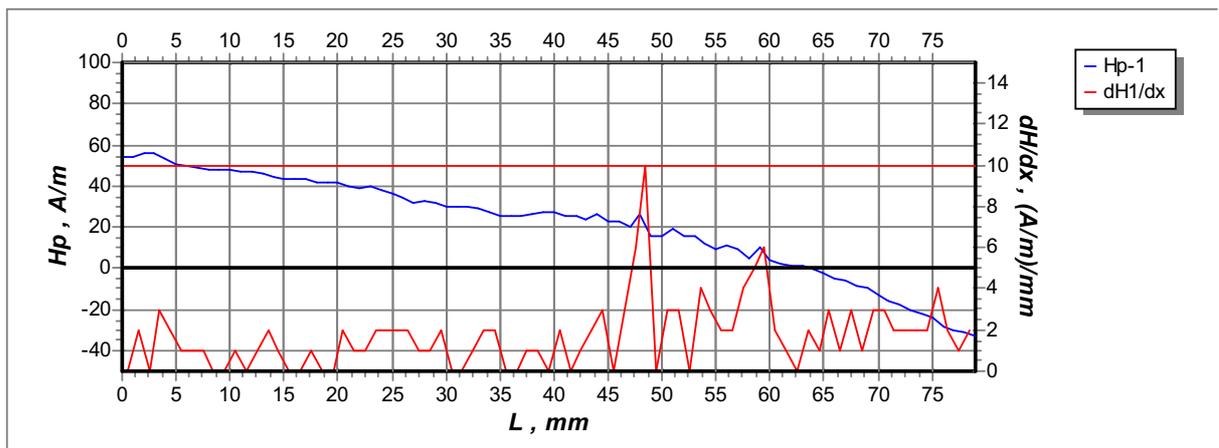
Rys.13. Próbką Nr 8 w stanie obciążanym.



Linia 3, 2000Kg



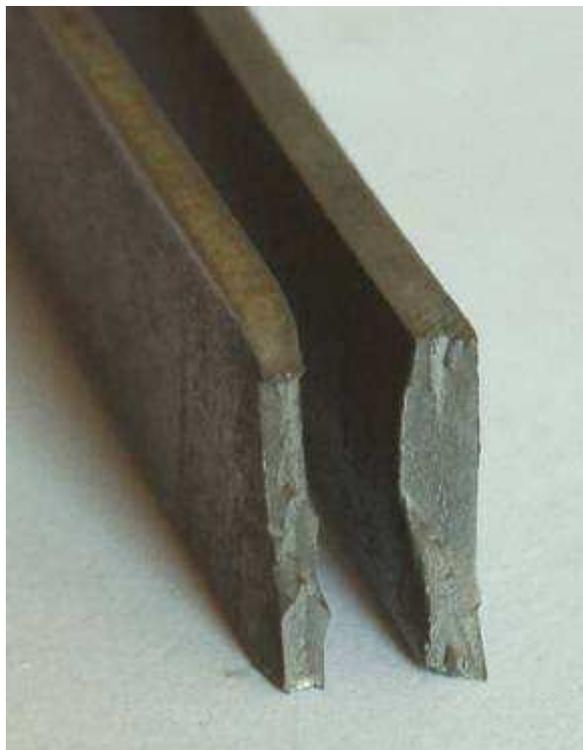
Linia 3, 5000kg



linia 3, 6000kG

Rys.14. Próbkę Nr 11 w stanie obciążonym.

Porównanie przełomów po próbie rozciągania próbek niewodorowanych oraz wodorowanych (Rys.15) wykazuje istotne różnice pomiędzy nimi. W przypadku próbek wodorowanych na przełomie widoczne są defekty spowodowane nawodorowaniem w postaci mikropęknięć i szczelin, które są prawdopodobnie otwartymi pęcherzami wodorowymi. Ponadto próbki wodorowane wykazują znacznie mniejsze przewężenie aniżeli niewodorowane.



**Rys. 15. Porównanie wyglądu przełomu próbki nie wodorowanej (po lewej stronie) i wodorowanej (po prawej stronie). W próbce wodorowanej na przełomie widoczne są szczeliny i pęknięcia spowodowane nawodorowaniem. Próbka wodorowana wykazuje znacznie mniejsze przewężenie niż próbka nie wodorowana. Pow.4,0x**

Badanie powyższych próbek Metodą Pamięci Magnetycznej Metalu w trakcie rozciągania wskazuje na znaczne różnice w ich namagnesowaniu wraz ze wzrostem obciążenia, w stosunku do próbek nie obciążonych. Przemieszczanie się miejsca zerowania parametru  $H_p$  wskazuje na lokalizację jej przyszłego pęknięcia.

## **5. Wnioski końcowe**

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają postawioną tezę, że zmiany mikrostruktury materiałów konstrukcyjnych spowodowane nawodorowaniem umożliwiają zastosowanie procesu wodorowania anodowego jako metody przyspieszonego starzenia elementów konstrukcji. Daje to możliwość przeprowadzania badań tak przygotowanych próbek i zastosowania uzyskanych wyników w celu prognozowania przydatności technicznej badanych podzespołów.

## Literatura

- [1] Śmiałowski M., Wodór w stali, WNT, Warszawa, (1961)
- [2] Szumer A., Lublińska K., Ochrona przed Korozją, XLII, 1999, 482-486
- [3] Lublińska K., Paradowski K., Zagórski A., Kurzydłowski K.J., Mikrostrukturalne aspekty degradacji stali niskostopowych i stalowych blach platerowanych w technologiach wodorowych, materiały z konferencji „Energia Odnawialna”, Solina 2006
- [4] Emisja akustyczna; KBN, Warszawa 1994
- [5] Określanie parametrów akustycznych materiałów konstrukcyjnych; KBN, WITU Zielonka 2001
- [6] Sprawozdanie z pracy nt. „Przeprowadzenie badań zjawiska emisji akustycznej towarzyszącej rozciąganiu próbek stalowych”; IPPT 2001.
- [7] Sprawozdanie z pracy nt. „Badanie zjawiska emisji akustycznej w trakcie prób rozciągania przygotowanych próbek ze stali 30HGS”; PW Wydział Inżynierii Materiałowej 2001
- [8] Dubov A.A. Diagnostyka wytrzymałości oprzyrządowania i konstrukcji z wykorzystaniem Magnetycznej Pamięci Metalu; Dozór Techniczny 2, 2002, 14 – 18 i Dozór Techniczny 1, 2002, 37-40
- [9] Deputat J. Podstawy metody magnetycznej pamięci metalu; Dozór Techniczny 5, 2002, 97-105
- [10] Morrish A.H. Fizyczne podstawy magnetyzmu; Warszawa 1970, PWN